

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

## **Biosynthèse et Application des Nano-composites d'Oxyde de Nickel (NiO)**

**Présenté Par :**

- 1) Mr. DJEBBOUR Taqiy Eddine
- 2) Mr. BENOUALI Mohamed Amine

**Devant le jury composé de :**

Dr. RAMDANI Nassima	M C B	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Présidente
Dr. BERRICHI Amina	M C A	UAT.B.B (Ain Temouchent )	Examinatrice
Dr. BOUSSALAM Smain	Professeur	UAT.B.B (Ain Temouchent )	Encadrant

*Année Universitaire 2020/2021*

# *Remerciement*

- ❖ *Nous tenons à remercier sincèrement et profondément en Premier lieu mon Dieux « Allah » Qui nous donne la vie.*
- ❖ *Et à Notre prophète Mohammed صلى الله عليه وسلم*
  
- ❖ *Nous tenons en premier lieu à remercier Monsieur **S.BOUSSALAM**, professeur à l'Université Belhadj Bouchaib d'Ain Temouchent, qui a encadré ce mémoire, m'a accompagné au quotidien dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral.*
  
- ❖ *Nous remercions Dr. N. **RAMDANI** MCB à l'Université Belhadj Bouchaib d'Ain Temouchent pour son soutien, sa confiance et ses conseils judicieux.*
- ❖ *Nous remercions Dr. A. **BERRICHI** MCA à l'Université Belhadj Bouchaib d'Ain Temouchent de m'avoir fait l'honneur d'accepter et d'examiner notre travail.*
  
- ❖ *Un grand merci à M. **Beldjilali** pour son aide et son encouragement.*
  
- ❖ *Nous tenons aussi à remercier tous ceux qui ont participer de près ou de loin pour réaliser ce travail.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à :*

- ❖ *Aux deux personnes les plus proches de mon âme et cœur, Mes Chères parents **Beknadil** et **Khadra** qui ont sacrifié toute leur Vie Pour me soutenir et m'encourager à réaliser mes rêves et Ambitions, qu'ils trouvent ici tout mon amour et ma gratitude.*
  
- ❖ *A mes chères sœurs; **Rahmouna**, **Khadidja**, **Amina** Et mon défunt frère **Omar** la paix soit sur lui.*
  
- ❖ *A tous ceux qui m'ont encouragé sur mon travail: **Nadir**, **chaimaa**, **Imene**, **Zahra**, **Nesrine**, **Maissa**, **Abdou**, **Samiha**, mes collègues de travail en protection civil Et à tous les étudiants de chimie d'Ain Temouchent.*
  
- ❖ *Toute Les gens qui ont participé à ce travail.*

*Amine*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à :*

- ❖ *Aux deux personnes les plus proches de mon âme et cœur, Mes Chères parents **Boudjamaa** et **Amaria** qui ont sacrifié toute leur Vie Pour me soutenir et m'encourager à réaliser mes rêves et Ambitions, qu'ils trouvent ici tout mon amour et ma gratitude.*
  
- ❖ *A mes chers frères : **Aymen, Adnane, El-chafie.***
  
- ❖ *Tous les membres de ma famille de petit à grand et mes amis.*
  
- ❖ *A toute la promotion master 2 chimie.*
  
- ❖ *Toute Les gens qui ont participé à ce travail.*

***Taqiy Eddine***

# SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

## Chapitre I : Etude bibliographique

I.	Introduction .....	04
II.	Les nanomatériaux .....	04
	1. Définition .....	04
	2. Les types des nanomatériaux .....	04
III.	Les nanoparticules.....	05
	1. Définition .....	05
	2. Les différents types des nanoparticules .....	06
	3. Stratégie de synthèse des nanoparticules .....	07
	4. La synthèse verte des nanoparticules.....	07
	5. Mécanisme de biosynthèse des NPs d'oxyde métallique .....	08
	6. Exemples des NPs avec leurs propriétés et ses applications .....	09
IV.	Les oxydes métallique .....	10
V.	Les nanoparticules d'oxyde de nickel NiO .....	10
	1. Définition .....	10
	2. Etat naturel .....	11
	3. Les propriétés de NiO .....	11
	3.1. Propriétés cristallographiques .....	11
	3.2. Propriétés électroniques .....	11
	3.3. Propriétés électrique .....	12
	3.4. Propriétés optique .....	12
	4. La biosynthèse des nanoparticules de NiO .....	13
	4.1. Synthèse des NP à l'aide des extraits de plante .....	13
	4.2. Synthèse des NP à l'aide des champignons .....	13
	4.3. Synthèse des NP à l'aide des bactéries .....	14
	5. Les applications des nanoparticules de NiO .....	15
VI.	La sépiolite .....	15
	1. Définition .....	15
	2. La structure de sépiolite .....	15
	3. Les propriétés de sépiolite .....	15
	3.1. Propriétés chimiques .....	16

3.2. Propriétés optiques .....	16
3.3. Propriétés physiques .....	16
VII. La Menthe Aquatique : <i>Mentha Aquatica L</i> .....	17
1. Définition .....	17
2. Composition chimique .....	18
3. Utilisation traditionnelle de la Menthe aquatique .....	18
4. Activités pharmacologique .....	18

## Chapitre II : Matériels et Méthodes

I. Introduction .....	21
II. Produit chimique utilisés.....	21
III. Mode opératoire .....	22
1. Préparation de l'extrait des feuilles de <i>Mentha Aquatica</i> .....	22
2. Synthèse des nano-composites NiO-Sépiolite .....	22
IV. Etude de la dégradation des colorants .....	23
1. Préparation des solutions .....	23
2. Test catalytique .....	23
V. Paramètre d'étude .....	23
VI. Techniques de caractérisations .....	24
1. La spectroscopie UV-Visible .....	24
1.1. Caractérisation par spectroscopie UV-Vis .....	24
1.2. Principe d'un spectromètre à ultraviolet .....	25
2. La spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier .....	27
2.1. Caractérisation par Infrarouge .....	27
2.2. Principe de la spectroscopie infrarouge .....	27
3. La diffraction des rayons X .....	28
3.1. Caractérisation par DRX .....	28
3.2. Principe de la diffraction des rayons X .....	29
4. La microscopie électronique à balayage .....	30
4.1. Caractérisation par MEB .....	30
4.2. Principe de la microscopie électronique à balayage .....	33

## Chapitre III : Résultats et Discussion

I.	Introduction .....	33
II.	Caractérisation des nano-composites NiO-Sépiolite par le DRX .....	33
III.	Etude de la dégradation du BM .....	34
IV.	Les effets affectant la dégradation de bleu méthylène .....	35
	1. Effet de la concentration de BM .....	35
	2. Effet de la concentration de NaBH <sub>4</sub> .....	36
	3. Effet de la masse de nano-composite NiO-Sépiolite.....	37
	4. Effet de la température .....	38
V.	Thermodynamique et cinétique de dégradation du BM .....	40
VI.	Étude comparative avec d'autres catalyseurs étudiés dans la littérature .....	42
	Conclusion générale .....	43
	Références bibliographique .....	44

## Liste des abréviations

**NPs** : nanoparticules

**NiO** : oxyde de nickel

**BM** : bleu méthylène

**NiSO<sub>4</sub>** : sulfate de nickel

**NaBH<sub>4</sub>** : tétrahydruroborate de sodium (d'agents de réduction)

**NaCl** : chlorure de sodium

**UV** : l'ultra violet

**UV-vis** : l'ultra violet et visible

**FTIR** : l'infrarouge a transformée de fourrier

**IR** : l'infrarouge

**DRX** : la diffraction des rayons X

**RX** : les rayons x

**MEB** : la microscopie électronique a balayage

**A** : l'absorbance

**K** : la constante de vitesse

**ΔS** : l'entropie d'activation

**ΔH** : l'enthalpie d'activation

**E<sub>a</sub>** : l'énergie d'activation



## Liste des figures

### Chapitre I : Etude bibliographique

<b>Figure I.1 :</b> Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques .....	05
<b>Figure I.2 :</b> Schéma illustrant les différentes techniques de synthèse des nanoparticules .....	07
<b>Figure I.3 :</b> Mécanisme de biosynthèse des nanoparticules .....	08
<b>Figure I.4 :</b> Structure cristallographique (a) du nickel (b) d'oxyde de nickel .....	11
<b>Figure I.5 :</b> Représentation des niveaux d'énergie de NiO .....	12
<b>Figure I.6 :</b> Représentation la photo et la structure de Sépiolite .....	16
<b>Figure I.7 :</b> Représentation les photos de la Menthe aquatique .....	17

### Chapitre II : Matériels et Méthodes

<b>Figure II.1:</b> Image d'un spectrophotomètre ultraviolet .....	25
<b>Figure II.2:</b> Schéma de principe d'un spectromètre à ultraviolet .....	25
<b>Figure II.3:</b> Schéma représentant l'intensité du rayonnement transmis et l'intensité du rayonnement absorbé .....	26
<b>Figure II.4 :</b> Image d'un spectrophotomètre infrarouge .....	27
<b>Figure II.5:</b> Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier .....	28
<b>Figure II.6:</b> Image de la diffraction des rayons X .....	28
<b>Figure II.7 :</b> Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l .....	29
<b>Figure II.8 :</b> Image de la microscopie électronique à balayage .....	30
<b>Figure II.9 :</b> principe de la microscopie électronique à balayage .....	31

### Chapitre III : Résultats et Discussion

<b>Figure III.1 :</b> Diffractogramme de la poudre de NiO-Sépiolite .....	33
<b>Figure III.2 :</b> La photo représenter la différence entre les tubes (Test catalytique) .....	34
<b>Figure III.3 :</b> évolution de la courbe de $\ln(A_t/A_0)$ en fonction du temps avec différentes de concentrations de BM .....	35

<b>Figure III.4 :</b> évolution de la courbe de $\ln (A_t/A_0)$ en fonction du temps avec différentes concentrations de $\text{NaBH}_4$ .....	36
<b>Figure III.5 :</b> évolution de la courbe de $\ln (A_t/A_0)$ en fonction du temps avec différentes masses .....	37
<b>Figure III.6 :</b> évolution de la courbe de $\ln (A_t/A_0)$ en fonction du temps avec différentes de température .....	38
<b>Figure III.7 :</b> évolution de la courbe de $\ln(k)$ par rapport à $1/T$ .....	39
<b>Figure III.8 :</b> évolution de la courbe de $\ln(k)/T$ par rapport à $1/T$ .....	40

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Etude bibliographique

<b>Tableau I.1</b> : Les différents types des nanoparticules .....	06
<b>Tableau I.2</b> : Exemples des nanoparticules leurs propriétés et ses applications .....	09
<b>Tableau I.3</b> : Quelques propriétés générales de NiO .....	10
<b>Tableau I.4</b> : Quelques propriétés cristallographiques de NiO .....	11
<b>Tableau I.5</b> : Quelques propriétés électriques de NiO .....	12
<b>Tableau I.6</b> : Quelques propriétés optiques de NiO .....	12
<b>Tableau I.7</b> : Les applications à partir de leurs propriétés .....	15
<b>Tableau I.8</b> : Quelques propriétés chimique de Sépiolite .....	16
<b>Tableau I.9</b> : Quelques propriétés optiques de Sépiolite .....	16
<b>Tableau I.10</b> : Quelques propriétés physiques et apparence de Sépiolite .....	17
<b>Tableau I.11</b> : Représentés les phases et les compositions de Mentha Aquatica .....	18

### Chapitre II : Matériels et Méthodes

<b>Tableau II.1</b> : Les produits chimiques qui ont été utilisés et leurs symbole et masse volumique .....	21
<b>Tableau II.2</b> : Le tableau représenter les différents paramètres .....	23

### Chapitre III : Résultats et Discussion

<b>Tableau III.1</b> : indique la valeur de $\Delta H$ et $\Delta S$ pour la réduction catalytique BM .....	40
<b>Tableau III.2</b> : les différents paramètres étudiés à savoir ; différentes quantités de catalyseur, le temps de la réaction, la constante de vitesse et la concentration de BM .....	41

# *Introduction Générale*

# Introduction générale

---

Les nanomatériaux suscitent un vif intérêt dans la communauté scientifique. La réduction de la taille des matériaux jusque l'échelle nanométrique confère à ces matériaux des propriétés particulières, utilisés notamment pour de nouvelles applications technologiques. En effet, les nanomatériaux possèdent des propriétés optiques, électroniques, catalytiques et biologiques uniques, différentes de celles du matériau à l'état massif. Un effort important a notamment été porté sur le développement et l'amélioration des méthodes de synthèse permettant l'obtention de nano-objets de tailles et de formes contrôlées. Bien que les méthodes de synthèses chimiques soient les plus utilisées, ces derniers nécessitent souvent l'utilisation des produits chimiques toxiques et non respectueux de l'environnement. La nécessité de développer un protocole de synthèse des nanoparticules non-toxiques pour l'environnement a conduit à développer des approches biologiques qui n'utilisent pas de réactifs chimiques toxiques comme sous-produits. Ainsi, il ya une demande croissante pour «la nanotechnologie verte».

Les performances catalytiques des nano-composites dépendent généralement de la composition, la taille, le volume, la surface et la forme des nanoparticules.

Le principal objectif de la recherche actuelle est non seulement de trouver un matériau et une technologie efficaces et respectueux de l'environnement pour la catalyse, mais aussi de développer des méthodes de manipulation de l'activité catalytique des NPs. Il est évident que l'efficacité de l'élimination ou de la dégradation des colorants des catalyseurs dépend grandement de l'efficacité de l'adsorption. Par conséquent, l'amélioration des propriétés d'adsorption ou de catalyse des nanoparticules d'oxyde métallique s'accompagne de modifications des propriétés optiques et structurales des petites particules par traitement thermique.

Les propriétés catalytiques d'oxyde de nickel sont connues depuis très longtemps, celles des particules de nickel métallique de façon beaucoup plus récente.

Le premier objectif de la thèse consiste à élaborer des nanoparticules d'oxyde de nickel en dispersion aqueuse par un procédé de chimie verte en utilisant l'extrait des feuilles de *Mentha Aquatica*. Le sépiolite est dopé par les nanoparticules préalablement formées afin d'obtenir un nano-composite (NiO-Sépiolite).

Le nano-composite (NiO-Sépiolite) sera également étudiée pour la dégradation de polluant organique comme le bleu de méthylène BM.

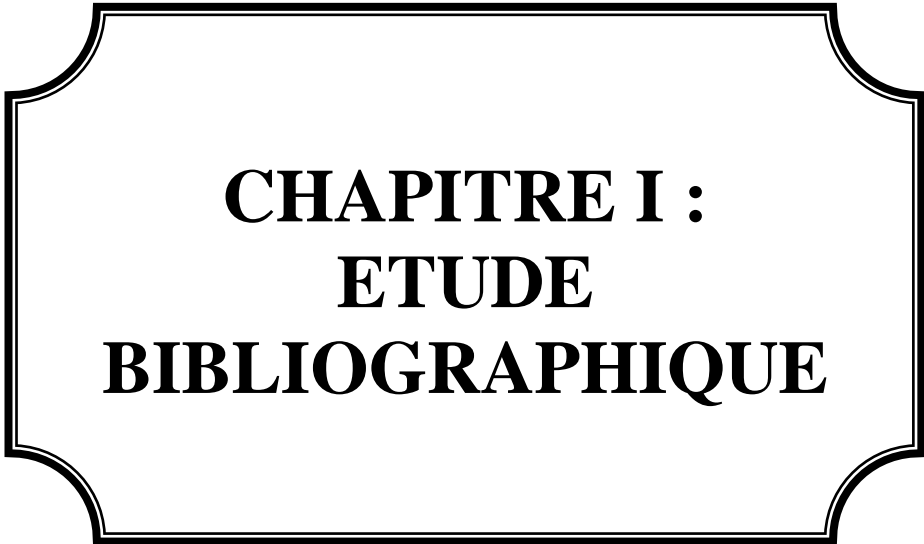
Le premier chapitre de ce mémoire consistera a une étude bibliographique sur les voies de synthèse des nanoparticules d'oxyde de nickel. Dans cette partie, on s'attachera à décrire les stratégies vertes actuellement développées pour la préparation des nanoparticules. Une attention particulière sera également portée à la mise en évidence des facteurs influençant la synthèse.

## Introduction générale

---

Le chapitre II est consacré à la description des différents réactifs et matériaux utilisés ainsi que nos protocoles de synthèse et de formation des nanoparticules d'oxyde de nickel en utilisant l'extrait des feuilles de *Mentha Aquatica* et les nano-composites (NiO-Sépiolite). Nous décrirons enfin les différentes techniques et méthodologies utilisées pour caractériser des nano-composites (NiO-Sépiolite).

Le chapitre III s'intéresse à l'application de nano-composites (NiO-Sépiolite) sur la dégradation de polluant le bleu méthylène. Les propriétés catalytiques des nano-composites seront également abordées dans cette partie.



**CHAPITRE I :  
ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE**

## I. Introduction

Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement impliquant la fabrication de structures, dispositifs et systèmes à partir de procédés permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres (nm). Dans le domaine des nanomatériaux, il convient de considérer également les nanoparticules, les revêtements nanostructures ainsi que les matériaux massifs denses ou encore les nano-composites (à matrice organique, inorganique ou encore métallique[1]).

De nombreuses applications industrielles et médicales se développent à très grande vitesse et sont déjà, pour certains, mises en œuvre actuellement. Ainsi, on peut considérer que l'avènement des nanosciences (nanotechnologies et nanomatériaux) constitue un tournant majeur dans le développement industriel du XXI<sup>e</sup> siècle[2].

## II. Les nanomatériaux

### 1. Définition

Il convient de définir un nanomatériau comme un matériau composé ou constitué de nano-objets (dont l'une au moins des trois dimensions physiques est comprise entre 1 et 100 nm) et présentant des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique[3].

Les nanomatériaux produits de façon intentionnelle par l'Homme à des fins d'applications précises et possédant des propriétés spécifiques sont nommés « **nanomatériaux manufacturés** »[4].

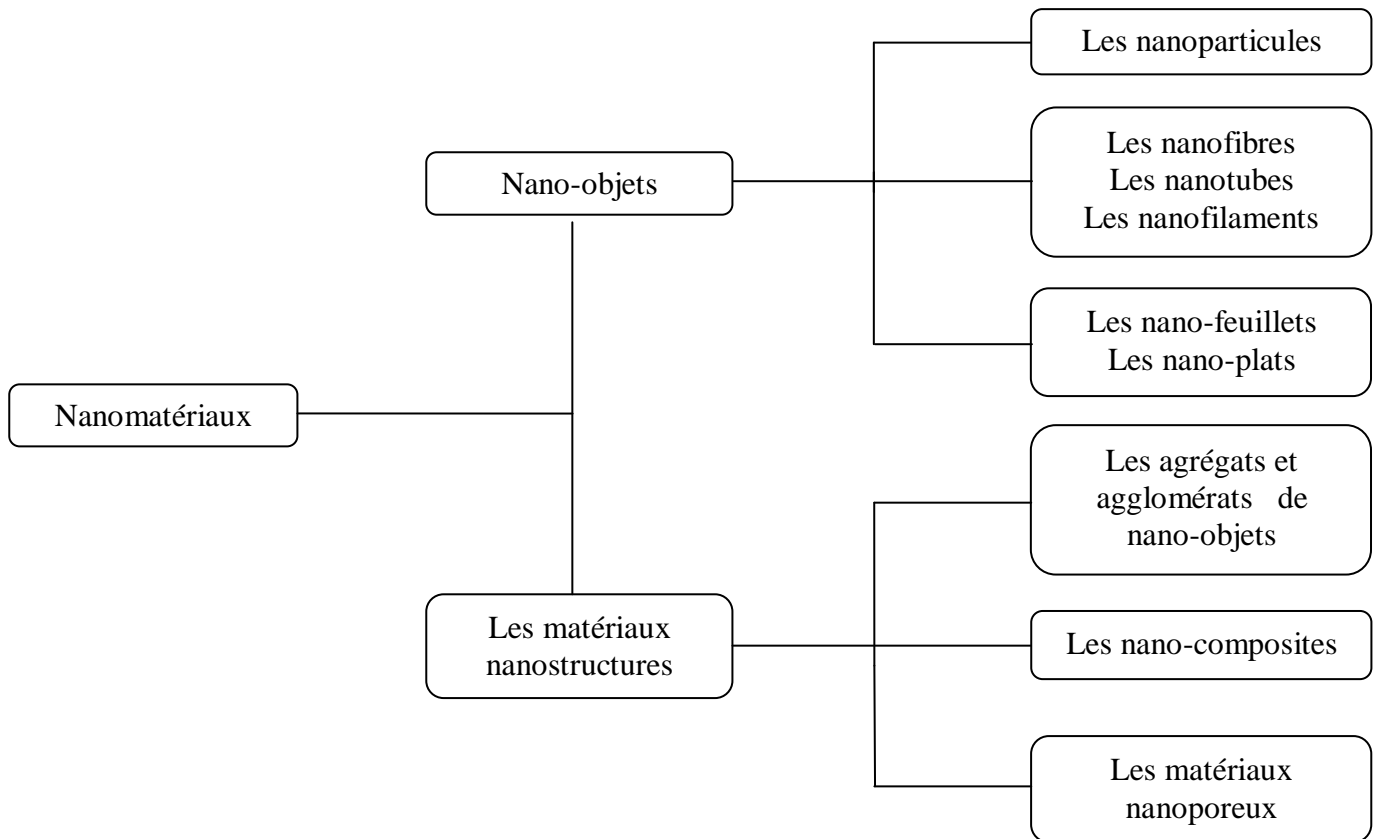
### 2. Les types de nanomatériaux

Il existe deux grands types de nanomatériaux :

**Les nano-objets** qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm.

**Les matériaux nanostructures** qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique.

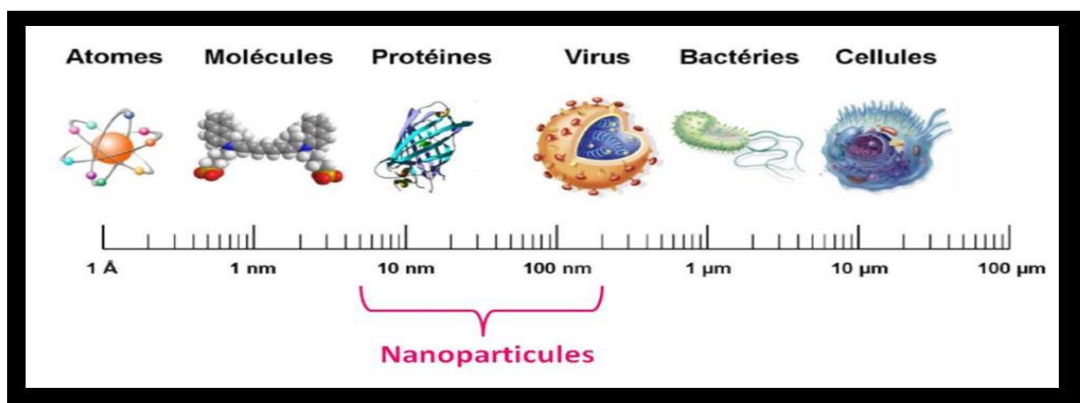




## III. Les nanoparticules

### 1. Définition

Les nanoparticules sont des amas d'atomes ayant au moins une dimension dans la gamme de taille de 1-100 nm (**Figure I.1**). En raison de leurs propriétés optiques, magnétiques, catalytiques et électriques uniques, elles ont des applications potentielles dans divers domaines. Les propriétés physico-chimiques des nanoparticules sont différentes de celles de leurs homologues en vrac en raison du fait que le rapport surface/volume augmente et que les effets quantiques deviennent dominants lorsque la taille diminue. L'augmentation du rapport surface/volume modifie les propriétés mécaniques, catalytiques et thermiques du matériau[5].



**Figure I.1** : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques[6].

# Chapitre I : Etude Bibliographique

## 2. Les différents types des nanoparticules

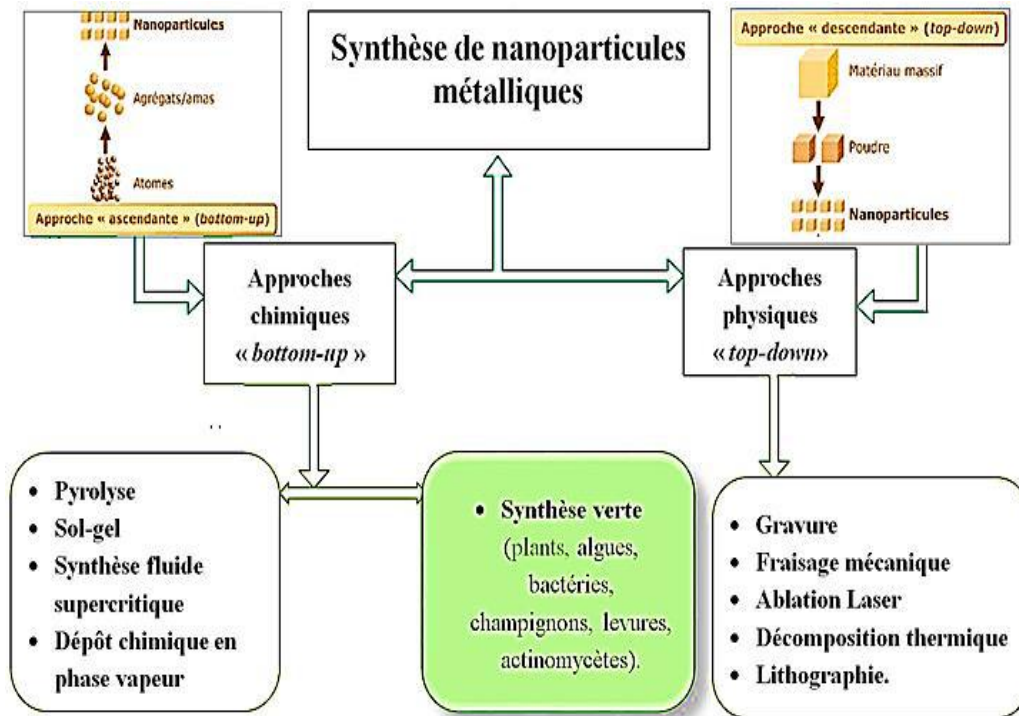
Les nanoparticules sont divisés en quatre types (**Tableau I.1**)

**Tableau I.1** : Les différents types des nanoparticules[7].

	<b>Matériaux à base de carbone</b>	<b>Matériaux à base de métaux</b>	<b>Dendrimères</b>	<b>Matériaux composites</b>
<b>Définition</b>	Matériaux à base de carbone qui ont soit une forme sphérique ou tubulaire[8].	Matériaux ayant un élément chimique métallique[9].	Polymères assemblés de façon ramifiée et aux cavités intérieures vides[10].	Matériaux résultant d'une combinaison entre des NP et un autre matériau à la nano-échelle[10, 11] .
<b>Exemples parmi les plus connus</b>	-Fullerènes. -Nanotubes de carbone à simple parois. -Nanotubes de carbone à parois multiples.	-Points quantiques. -NP d'or / d'argent. -NP de type "oxyde- métal" (dioxyde de zinc ou cérium ou titane).	-On trouvera des dendrimères dont le nombre de générations varie en fonction des couches d'unités répétées.	-NP de silice méso-poreuses jumelées à du Gadolinium ou Manganèse (pour application liée à imagerie à résonance magnétique).

## 3. Stratégies de synthèse des nanoparticules

Principalement, deux approches sont utilisées pour synthétiser les NPs, notamment une approche descendante « top-down » et une approche ascendante « bottom-up » (**Figure I.2**).



**Figure I.2 :** Schéma illustrant les différentes techniques de synthèse des nanoparticules[12].

## 4. La synthèse verte des nanoparticules

Très peu de littérature est disponible sur la synthèse biologique des NP par rapport à la synthèse chimique. Les méthodes physiques et chimiques de fabrication des NP sont accompagnées de certains inconvénients tels que le coût élevé, la complexité (impliquant plusieurs étapes), l'utilisation de produits chimiques organiques nocifs et la pollution de l'environnement. Il y a donc un grand besoin de développer des méthodes de fabrication alternatives respectueuses de l'environnement et à faible coût pour les NP. La nature a mis au point de nombreux procédés de fabrication de matériaux inorganiques micro et nanométriques utilisant des biomolécules ou des micro-organismes naturels et des extraits de plantes comme réducteur. La synthèse verte des NP est un type de technique ascendante où la principale réaction en cours est la réduction / oxydation. Il y a 3 exigences de base pour la biosynthèse des NP, y compris (1) le choix du solvant approprié, (2) choix d'un réducteur respectueux de l'environnement, et (3) choix d'un agent stabilisant non toxique pour les NP.

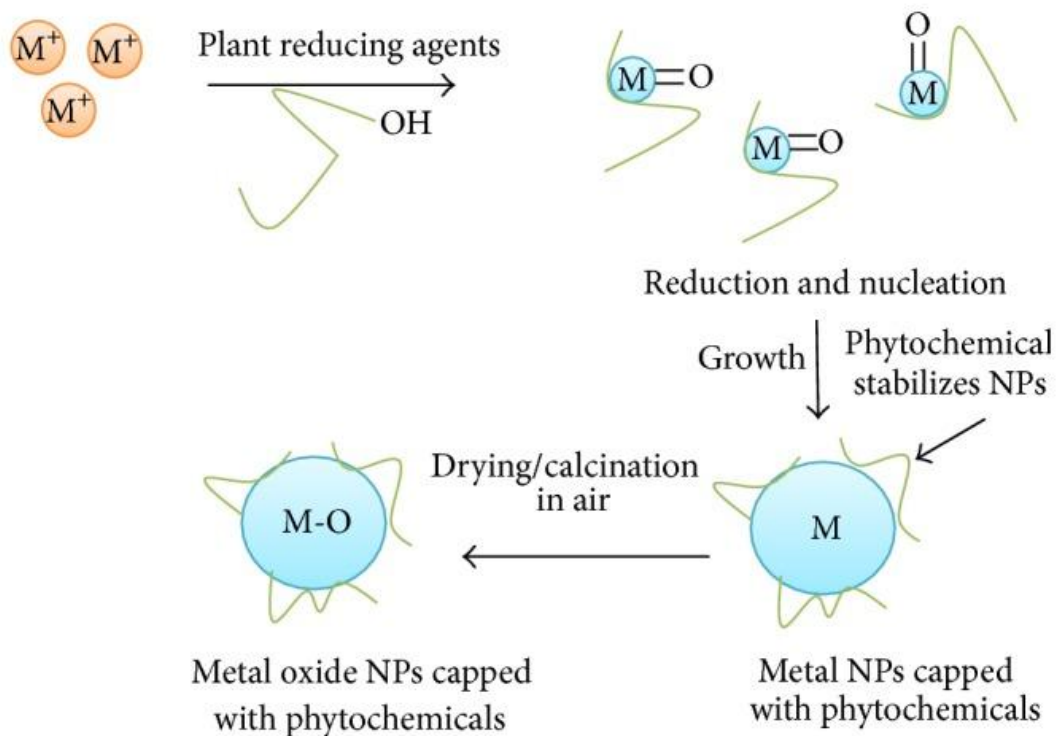
# Chapitre I : Etude Bibliographique

Ainsi, en choisissant la biosynthèse appropriée des solvants, tensioactifs et réducteurs, on obtient des NP avec une morphologie contrôlée sans produire de polluant environnemental toxique[13].

## 5. Mécanisme de biosynthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques

Les métabolites secondaires des plantes et les enzymes sont responsables de la réduction des ions métalliques en atomes métalliques. Les sels métalliques comme les nitrates, les chlorures, les oxydes et les sulfates ont un potentiel de réduction élevé en raison de la fixation du métal avec les parties chlorure, oxyde et sulfure et de leur tendance à donner des électrons. En raison de ces deux facteurs, la densité électronique sur les sels du métal augmente. Ainsi, les métaux sous leur forme ionique peuvent facilement se détacher de leur partie anionique et être réduits en une forme stable en utilisant un extrait végétal / microbien / fongique. Les métabolites secondaires de la plante, y compris les alcaloïdes, les flavonoïdes, les polyphénols et les terpénoïdes, agissent comme agent chélateur et réducteur des ions métalliques.

La plupart du temps, le groupe  $-OH$  des polyphénols et des flavonoïdes développe une coordination avec les ions métalliques, l'enzyme réductase de la paroi cellulaire bactérienne ou fongique donne des électrons pour la réduction des ions métalliques[14].



**Figure I.3:** Mécanisme de synthèse végétale de nanoparticules de métal et d'oxyde de métal[14].

## Chapitre I : Etude Bibliographique

Nous pouvons décrire le mécanisme de la synthèse des NPs par les extraits de plants en considérant les trois phases suivantes: (1) la phase d'activation. Implique la réduction des ions métalliques et les atomes métalliques; (2) la phase de croissance. Implique la coalescence spontanée de NP en NP de plus grande taille, c'est-à-dire la maturation d'Ostwald (un processus dans lequel les NP sont directement formées par nucléation et croissance hétérogènes et réduction supplémentaire des ions métalliques); ce processus améliore la stabilité thermodynamique des NP; (3) la phase de terminaison décontrôlé de la forme finale des NP. Dans le cas des NP d'oxyde métallique, le produit final est séché à l'air ou calciné à l'air pour obtenir les NP d'oxydes métalliques finaux[15].

Le diagramme schématique du mécanisme de synthèse des NP par les plantes est illustré à la (Figure I.3).

### 6. Exemples d'application de quelques Nanoparticules

*Tableau I.2 : Exemples des nanoparticules leurs propriétés et ses applications[16].*

Nanoparticules	Applications	Propriétés
<b>Argent</b>	Déodorants, dentifrices. Agents de dépollution des eaux et des sols. Encre. Habillement.	Antibactérien. Dégradation/adsorption de contaminants. Conductivité microélectronique. Antibactérien, pigment, teignabilité.
<b>Oxyde de zinc</b>	Conditionnement et emballage plastique. Crème de soin. Cellule photovoltaïque. Peinture.	Antibactérien Cicatrisant, adsorbant UV. Rendement. Matité, autonettoyant, dépollution, résistance aux UV.
<b>Argile</b>	Conditionnement et emballage plastique. Béton. Crème de soin, maquillage. Habillement.	Conservation. Résistance au feu. Matité. Teignabilité, résistance mécanique, retardateur de flamme.

## IV. Les oxydes métalliques :

Un métal est un corps simple, doué en général d'un éclat spécial dit métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire[17], il est malléable et ductile. La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique.

Un oxyde métallique en générale est un corps constitue d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ( $M_1xM_2yOz$ ), où M est le symbole chimique de l'atome de Métal considère, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles.

Exemples :

- Oxyde d'Aluminium :  $Al_2O_3$ , alumine.
- Oxyde de Zinc :  $ZnO$ .
- Oxydes de Fer :  $Fe_2O_3$ , oxyde de Fer III.

Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient sont simples ou complexes[18].

## V. La nanoparticule d'oxyde de Nickel NiO

### 1. Définition

L'oxyde de nickel est un matériau de transition et antiferromagnétique[19]. Sa température de Néel est 523K (c'est une température qui caractérise les matériaux antiferromagnétiques). Il présente une grande stabilité chimique et thermodynamique et résiste à l'oxydation[20].

Les principales propriétés générales de cet oxyde sont résumées dans le (Tableau I.3).

*Tableau I.3 : Quelques propriétés générales de NiO[21].*

<b>Numéro atomique moyen</b>	<b>18</b>
<b>Masse atomique moyen (g)</b>	<b>27.35</b>
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	<b>74.69</b>
<b>Point d'ébullition (°C)</b>	<b>&gt;2000</b>
<b>Solubilité dans l'eau (mg/L)</b>	<b>1.1 à 20°C, insoluble</b>
<b>Enthalpie de formation à 298k</b>	<b>-240KJ/mole d'atomes</b>
<b>Entropie <math>S_0</math> (J/K .mol)</b>	<b>38.00</b>

## 2. Etat naturel

L'oxyde de nickel connu sous le nom de (bunsénite) est un oxyde basique. Il se présente sous forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode de préparation, plus ou moins dense et plus moins noire. Les oxydes de nickel impurs sont les sinters de nickel et l'oxyde de nickel de type granuleux (oxyde de nickel vert)[22].

## 3. Les propriétés de NiO

### 3.1. Propriétés cristallographiques

L'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans une structure cubique de type NaCl (Rock-Salt) (Figure I.4) [23].

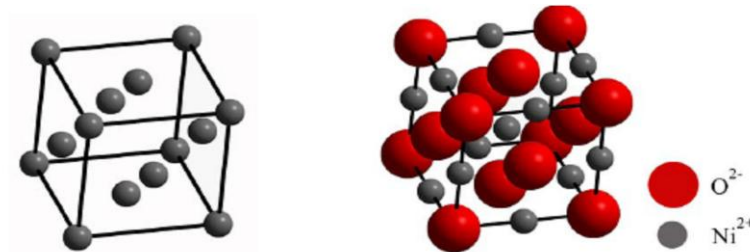


Figure I.4 : Structure cristallographique (a) du nickel (b) d'oxyde de nickel.[24]

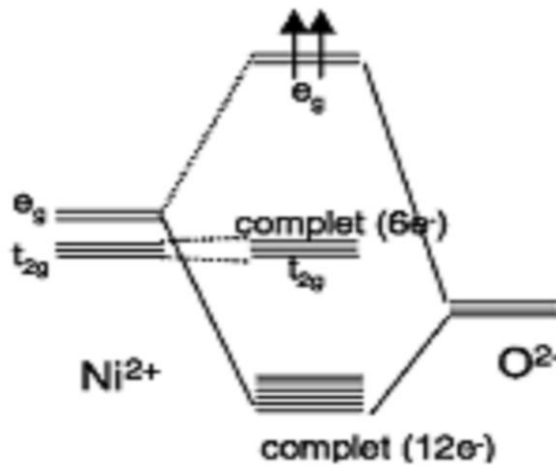
Les principales propriétés cristallographiques de cet oxyde sont résumées dans le (tableau I.4).

Tableau I.4 : Quelques propriétés cristallographiques de NiO[25].

Paramètre cristallin (Å)	a=4.177
Coordination (z)	4
Densité volumique (g/cm <sup>3</sup> )	6.67, 6.72

### 3.2. Propriétés électroniques

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bande, selon les valeurs des bandes interdites l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur. Sa propriété magnétique est dû à la présence d'une bande d'énergie dite «bande d» (Figure I.5). Les configurations électroniques de nickel et de l'oxygène sont : Ni : 3d<sup>8</sup>, O : 2p<sup>4</sup>[26].



**Figure I.5** : Représentation des niveaux d'énergie de NiO[27].

### 3.3. Propriétés électriques

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur type p , extrinsèque, ayant entre  $10^{-2}\Omega.cm^{-1}$  à 500K et  $10^{-1}\Omega.cm^{-1}$  à 30K[28]

Les principales propriétés électriques de cet oxyde sont résumées dans le (**tableau I.5**).

**Tableau I.5** : Quelques propriétés électriques de NiO[29].

<b>Conductivité <math>\sigma</math> (<math>\Omega.cm^{-1}</math>)</b>	<b>0.1-1, <math>\leq 10</math></b>
<b>Mobilité <math>\mu</math> (<math>cm^2/V.s</math>)</b>	<b>0.1-1</b>
<b>Densités électroniques N (<math>cm^3</math>)</b>	<b>10<sup>18</sup>-10<sup>19</sup></b>
<b>Energie de bande interdite <math>E_g</math> (eV)</b>	<b>3.5-4</b>
<b>Constante diélectrique</b>	<b>11.9</b>

### 3.4. Propriétés optiques

Les deux principales propriétés optiques de cet oxyde sont résumées dans le (**tableau I.6**).

**Tableau I.6** : Quelques propriétés optiques de NiO[30].

<b>Transmittance (%)</b>	<b>40%-80%</b>
<b>Indice de réfraction</b>	<b>2.33</b>



### **4. La biosynthèse des nanoparticules de NiO**

#### **4.1. Synthèse des NP de NiO à l'aide des extraits de plante**

Yuvakkumar et ses collaborateurs [31] ont synthétisé des nanocristaux de NiO en utilisant du nitrate de nickel comme précurseur et des déchets d'écorce de ramboutan comme agent réducteur et stabilisant, puis ont vérifié leur activité antibactérienne en les appliquant sur la surface d'un tissu en coton. Le mécanisme probable de synthèse des nanocristaux de NiO à partir de l'extrait d'écorce de ramboutan est la formation d'un complexe nickel-ellagate par la ligature du groupe hydroxyle phénolique et de l'atome d'oxygène de l'ester des polyphénols avec le nickel à pH 5-7. Après calcination à 450°C, le complexe se décompose et des nanocristaux de NiO sont formés.

Les composants actifs du ramboutan sont des vitamines, des polyphénols, des flavonoïdes et des alcaloïdes qui servent d'antioxydants, d'antiviraux et de piègeurs de radicaux. Parmi ces composants actifs, les polyphénols tels que l'acide ellagique, la géranine et la corilagine sont présents en grande quantité et servent d'antioxydants.

#### **4.2. Synthèse de NPs de NiO à l'aide des champignons**

La biomasse fongique vivante et morte peut être utilisée pour la fabrication de NPs. L'utilisation de la biomasse fongique morte est avantageuse car elle peut être stockée pendant une période plus longue et ne nécessite pas de nutriments ni de milieux de croissance, et sa toxicité est limitée. L'un des avantages de la synthèse verte de NPs par les champignons est qu'une grande surface peut être récupérée par une croissance optimale des mycéliums. En outre, la biomasse fongique peut tolérer la toxicité des métaux en adsorbant les espèces métalliques sur leur paroi cellulaire, qui est composée de chitosane, de chitine, de phosphates de groupes amino, de glucane, de lipides, de sulfates, de phospholipides et d'hydroxydes, etc. Ces groupes fonctionnels servent de sites de liaison pour la biosorption des métaux[32].

Ullah et ses collègues [33] ont synthétisé des NP de NiO en utilisant du nitrate de nickel hexahydraté comme précurseur et le champignon *Rhizopus nigricans* comme agent réducteur et stabilisateur. Le champignon a été obtenu à partir de pain et ses fins morceaux ont été ajoutés à la solution de précurseur. Le pH de la solution a été ajusté en utilisant une solution de NaOH 1M. La solution, après avoir été agitée pendant 5 heures, a été conservée toute la nuit, puis filtrée à l'aide d'un papier filtre Whatman. Ce filtrat a ensuite été calciné à 500°C pendant 5 heures et l'échantillon obtenu a été broyé en petites particules.

## Chapitre I : Etude Bibliographique

---

La caractérisation des NPs de NiO a révélé que les NPs sont polydispersées avec un diamètre moyen de ~40 nm. Puisque ces NPs sont polydisperses, des NPs monodisperses peuvent être obtenues en variant les conditions expérimentales comme le pH, la température et la concentration du réducteur et du précurseur.

### 4.3. Synthèse de NPs de NiO à l'aide des bactéries

Le nickel est largement utilisé dans les industries de l'acier, des batteries et de la galvanoplastie. Les ions Ni(II) rejetés par ces industries sont cancérigènes et il est donc nécessaire de réduire ou d'éliminer leur concentration dans les effluents industriels. Les méthodes conventionnelles de traitement des effluents ne sont pas efficaces car elles introduisent souvent des polluants secondaires dans l'environnement et sont coûteuses. Il y a donc un grand intérêt à développer des méthodes de traitement rentables et respectueuses de l'environnement qui peuvent soit éliminer complètement les ions Ni(II) solubles des rejets industriels, soit les convertir en une forme séparable insoluble comme le NiO qui est insoluble dans l'eau.

Sathyavathi et ses collègues [34] ont converti le NiSO<sub>4</sub> soluble présent dans les effluents rejetés par l'industrie de la galvanoplastie en NiO insoluble en utilisant des cellules de *Microbacterium* sp. MRS-1 résistantes au nickel qui ont été isolées des effluents de l'industrie de la galvanoplastie du nickel (les effluents dilués avec du chlorure de sodium ont été étalés sur de la gélose nutritive et incubés à 30°C pour la croissance de la bactérie). La biorémediation des ions Ni(II) a été réalisée en incubant la bactérie avec un effluent industriel ayant une concentration de Ni(II) de 2172 mg/L à 30°C pendant 120 h à 200 rpm, suivi d'une centrifugation de la culture bactérienne afin d'éliminer les cellules des bactéries. Les précipités vert pâle ont été obtenus au fond du flacon qui ont ensuite été collectés, lavés, séchés, puis caractérisés. La formation des NPs d'oxyde métallique est expliquée par le mécanisme d'efflux, qui implique la fabrication extracellulaire de nanomatériaux et en considérant le rôle des processus dépendants du métabolisme et biologiquement contrôlés qui jouent un rôle majeur dans la nucléation et le dépôt de particules inorganiques. Les précipités caractérisés étaient des NPs de NiO ayant une taille comprise entre 100 nm et 50 nm avec une structure en forme de fleur.

Ainsi, cette méthode fournit une voie verte pour la remédiation des ions Ni(II) toxiques solubles avec une efficacité de 95% d'élimination du nickel.

### 5. Applications

*Tableau I.7 : Quelques applications de l'oxyde de nickel[35].*

Les propriétés	Les applications
Propriétés magnétiques	Film pour les dispositifs électrochromique[35], catalyseur dans les enregistrements magnétiques à haute tension. Magnétorésistances (GMR)[36].
Propriétés optiques	Diode organique pour émettre lumière (OLED)[37].
Propriétés électriques	Cathode à pile [38] électrodes positives de piles alcalines et dans les composants électroniques et les céramique, les amortisseurs thermique[39].
Propriétés chimiques	L'oxyde de nickel sert en émaillerie, en vannerie comme colorant, en synthèse organique comme catalyseur, sonde chimique[40],sonde à gaz.

## VI. La sépiolite

### 1. Définition

La sépiolite est un minéral du groupe des argiles à structure fibreuse[41]. Le nom de ce minéral dérive d'un terme du grec "SEPION" = seiche et "LITHOS" = pierre[42]. En réalité le nom de ce minéral est assez récent (**GLOCKER, 1847**) [43].

La sépiolite est actuellement utilisée dans une grande variété de domaines qui tirent parti de la grande capacité d'absorption, du comportement rhéologique ainsi que de l'action catalytique de l'argile : toutes ces propriétés peuvent être améliorées par divers traitements[44].

Les applications sont basées sur les trois types de propriétés suivantes :

1. Propriétés sorption.
2. Propriétés rhéologiques.
3. Propriétés catalytiques.

### 2. La structure de Sépiolite

## Chapitre I : Etude Bibliographique

La structure cristalline a été étudiée par Brauner et Preisinger. C'est un phyllosilicate magnésien. Sa structure est typiquement tri-octaédrique. Elle appartient au groupe d'espace *Pnan*, avec comme paramètre de maille :  $a = 13,43 \text{ \AA}$ ,  $b = 26,88 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,281 \text{ \AA}$  [45].

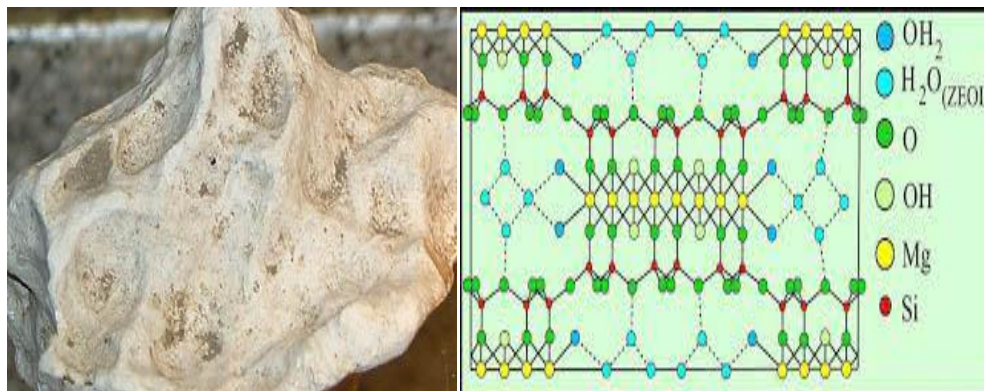


Figure I.6 : Représentation la photo et la structure de Sépiolite[46].

### 3. Les propriétés de Sépiolite

#### 3.1. Propriétés chimiques

Les principales propriétés chimiques de Sépiolite sont résumées dans le (**tableau I.8**).

*Tableau I.8 : Quelques propriétés chimique de Sépiolite[47].*

<b>Classe chimique</b>	PHYLLOSILICATES
<b>Sous-classe chimique</b>	Phyllosilicates
<b>Formule chimique</b>	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$
<b>Impuretés, traces</b>	Al; Ca; Fe; Ni

#### 3.2. Propriétés optiques

Les deux principales propriétés optiques de Sépiolite sont résumées dans le (**tableau I.9**).

*Tableau I.9 : Quelques propriétés optiques de Sépiolite[48].*

<b>Propriétés optiques</b>	Luminescent, fluorescent
<b>indice de réfraction</b>	de 1,51 à 1,52

#### 3.3. Propriétés physiques et apparence

Les principales propriétés physiques et apparence de Sépiolite sont résumées dans le (**tableau I.10**).

## Chapitre I : Etude Bibliographique

**Tableau I.10 :** Quelques propriétés physiques et apparence de Sépiolite [49].

<b>Morphologie</b>	Massif; fibreux; nodulaire; terreux; poreux; compact; argileux
<b>Dureté</b>	2,00 à 2,50
<b>Densité</b>	2,00 à 2,26
<b>Couleur</b>	blanc; grisâtre; jaunâtre; vert bleuâtre; rougeâtre; blanc gris; blanc jaunâtre; vert

### VII. La Menthe Aquatique : *Mentha aquatica* L.

#### 1. Définition

*Mentha aquatica* L., plus connue sous le nom menthe aquatique est une Plante vivace de 30- 80 cm., verte ou rougeâtre, velue-hérissée ou presque glabre, à odeur forte mais agréable ; tiges dressées ou ascendantes ; feuilles toutes assez longuement pétiolées, largement ovales ou ovales lancéolées, dentées en scie ; fleurs roses ou blanches, en verticilles peu nombreux, tous ou les supérieurs rapprochés en têtes terminales globuleuses ou ovoïdes très obtuses ; calice tubuleux, velu, à nombreuses nervures saillantes, à gorge nue, à 5 dents lancéolées-acuminées ; corolle velue en dedans ; carpelles ovoïdes, verruqueux (**Figure I.7**)[50].

Cette plante à l'odeur de berlingot fleurit de juillet à septembre. Comme les autres menthes, l'hybridation est assez fréquente et peut conduire à une variation de certaines caractéristiques botaniques[51].



**Figure I.7 :** Représentation les photos de la Menthe Aquatique [52].

# Chapitre I : Etude Bibliographique

## 2. Composition chimique

L'huile essentielle de menthe aquatique est obtenue par distillation à la vapeur d'eau des parties aériennes de la plante. L'analyse d'Andro et als [53] (sont résumées dans le **tableau I.11**) de plantes récoltées dans le sud-ouest de la Roumanie a identifié 41 substances en proportion variable suivant la phase du cycle : végétatif, floraison ou sénescence.

**Tableau I.11** : représenté les phases et les composition de *Mentha Aquatica*[54].

Phase\Composé	<u>menthofurane</u>	<u>limonène</u>	<u>trans-β-ocimène</u>	<u>β-caryophyllène</u>	ledol
<b>végétative %</b>	58,59	9,91	5,59	3,55	3,29
<b>floraison %</b>	51,6	12,06	8,10	2,92	3,01

## 3. Utilisation traditionnelle de la Menthe aquatique

Etant cité que cette plante est très utilisée dans la cuisine algérienne, le traitement à l'aide des plantes traditionnelles a procuré une bonne part à la menthe aquatique en terme d'utilisation sous forme de tisane pour le traitement des: Carminative (ballonnements, météorisme : l'action antiseptique limite les fermentations intestinales).

- ✓ Contre la grippe et le rhume.
- ✓ Stomachique (colite spasmodique, crampes digestives, douleurs épigastriques).
- ✓ Relaxante : infusion dans du lait.
- ✓ Antiseptique : infusion (voies respiratoires et digestives) ou broyée dans de l'huile et frottée sur les muqueuses du nez.

Elle peut être utilisée aussi comme un analgésique sous forme de compresse et comme un calmant pour les maux de dents (mâcher)[55].

## 4. Activité pharmacologique

La menthe aquatique fraîche (de Pologne) est riche en acide L-ascorbique (27,84 mg 100g<sup>-1</sup>) et caroténoïdes (537,73 mg kg<sup>-1</sup>) et polyphénols total (450,27 mg 100g<sup>-1</sup>) et possède donc une activité anti-oxydante[56]. Elle donne une huile essentielle qui possède une forte activité antibactérienne, en particulier contre *Esherichia coli*[57].

Par contre, l'activité anti-oxydante de l'huile mesurée par l'activité de piégeage des radicaux libres DPPHN a été évaluée à 3,28 % soit beaucoup moins que celle de *Mentha crispa* 29,78 %.

## Chapitre I : Etude Bibliographique

---

Cette activité antioxydante modérée a été retrouvée par diverses méthodes de mesure sur des plantes prélevées en Iran (l'activité de piégeage de l'oxyde nitrique (NO) ou de l'inhibition de la peroxydation, etc....[58].



**CHAPITRE II :  
MATERIELS ET  
METHODES**



## Chapitre II : Matériels et Méthodes

---

### I. Introduction

La première partie est consacrée à la préparation de l'extrait des feuilles de *Mentha aquatica* puis la formation de nano-composite (NiO-Sépiolite).

La seconde partie représente l'application de la dépollution des colorantes industrielle (bleu méthylène) avec différents paramètres comme différences concentration de BM, différences concentration d'agent réducteurs  $\text{NaBH}_4$ , différences masse de nano-composite NiO-Sépiolite et différences de température suivre par UV-Visible.

La troisième partie regroupe l'ensemble des techniques de caractérisation du produit synthétisé comme UV-visible, MEB, FTIR et DRX.

### II. Produit chimique utilisés.

Les produits chimiques utilisés sont portés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau II.1** : Liste des produits chimiques utilisés.

Produit	Symbole	Masse molaire (g/mol)
Sulfate de nickel(II)	$\text{NiSO}_4$	154,75
Sépiolite	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	647,83
Tétrahydruoborate de sodium	$\text{NaBH}_4$	37,83

#### Polluants utilisés :

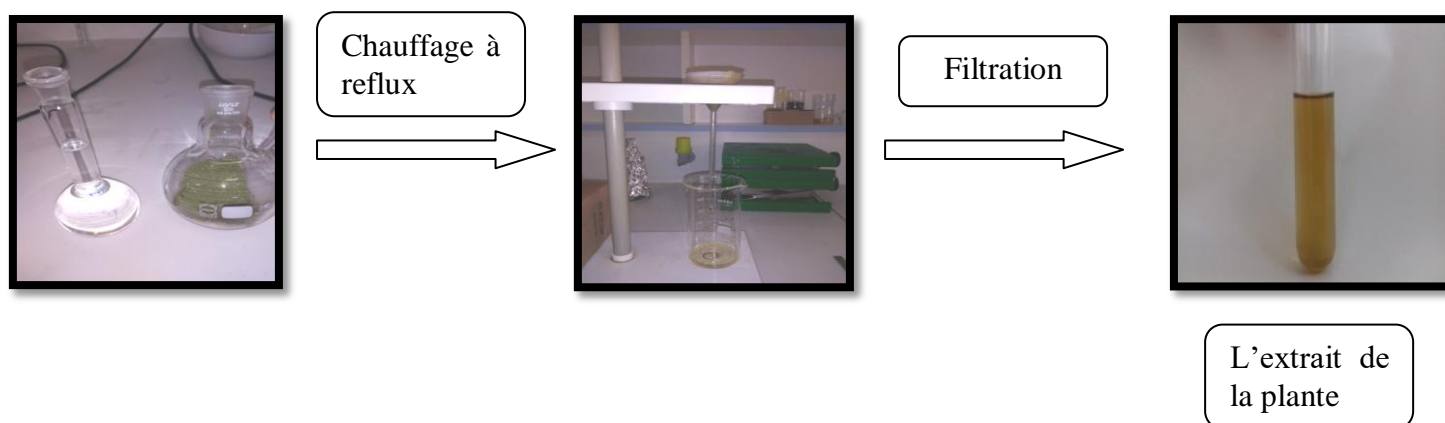
Le Bleu de méthylène : C'est un colorant qui appartient à la famille des colorants cationique. Sa formule moléculaire brute est  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$  et sa masse molaire est égale à 319,85 g/mol.

### III. Mode opératoire :

#### 1. Préparation de l'extrait des feuilles de *Mentha aquatica*

L'extrait des feuilles de *Mentha aquatica* a été préparé par simple chauffage dans l'eau distillé d'une certaine masse des feuilles de la menthe aquatique.

L'extrait est récupéré par filtration.

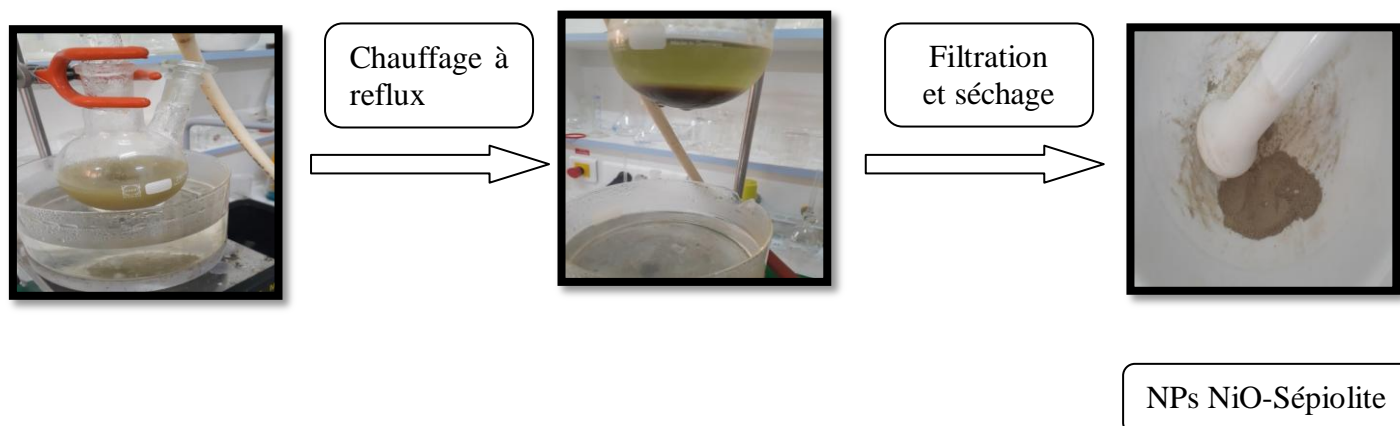


#### 2. Synthèse des nano-composite NiO-Sépiolite

Une masse de 1g de sépiolite et 1g de  $\text{NiSO}_4$  sont introduites un bécher qui contient 100 ml d'eau distillé, le mélange est agité jusqu'à dissolution totale de  $\text{NiSO}_4$ .

Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 20 minutes. On ajoute ensuite 20 ml de l'extrait des feuilles et on chauffe jusqu'à ce que la couleur devienne marron prouvant ainsi la formation des nano-composite NiO-Sépiolite.

Le produit obtenu est filtré puis séché pendant 3 jours.



### IV. Etude de la dégradation des colorants

#### 1. Préparation des solutions

Une solution du BM avec une concentration de  $5.10^{-5}$  M à été préparée en mélangeant une quantité appropriée de BM avec de l'eau distillée. Ainsi, la dégradation du bleu de méthylène (Fluka), a été étudiées sur les nanomatériaux préparés. De la même façon, nous avons aussi préparés une solution de 50 ml de  $\text{NaBH}_4$  de concentration 0,1M.

#### 2. Test catalytique :

Nous avons préparé 4 tubes :

1ère tube : 2ml de BM +1ml  $\text{NaBH}_4$  + 1mg de NiO-Sépiolite.

2ème tube : 2ml de BM +1ml  $\text{NaBH}_4$  + 1mg de Sépiolite.

3ème tube : 2ml de BM +1ml  $\text{NaBH}_4$ .

4ème tube : 2ml de BM.

### V. Paramètres d'études.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité de dégradation: le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, la température et la concentration en  $\text{NaBH}_4$  (**tableau II.2**).

*Tableau II.2 : le tableau représenter les différents paramètres.*

Les paramètres															
	Bleu méthylène (mol/l)				NaBH <sub>4</sub> (mol/l)				masse (mg)			Température (°c)			
Bleu méthylène (mol/l)	3.10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	8.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>				10 <sup>-4</sup>			10 <sup>-4</sup>			
NaBH <sub>4</sub> (mol/l)	0.1				0.1	0.15	0.25	0.3	0.1			0.1			
masse (mg)	1				1				1	2	3	1			
Température (°c)	T= 20°C											30	40	50	60

### VI. Techniques de caractérisations

#### 1. La spectroscopie UV-Visible

##### 1.1. Caractérisation par spectroscopie UV-Vis

La spectrophotométrie UV-Visible constitue une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espèces organiques et inorganiques. Cette technique nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière. Les domaines de longueurs d'onde considérés sont, pour la radiation ultraviolette (UV), compris entre 200 et 400 nm et entre 400 et 800 nm pour la radiation du visible (Vis)[59].

L'interaction de la radiation visible et ultraviolette avec la matière, en particulier avec une cellule contenant une substance sous forme moléculaire, fournit une information qualitative et quantitative sur cette substance. Celles-ci sont déduites de l'observation du spectre obtenu en portant l'absorbance et la transmission en fonction de la longueur d'onde[60].

La transmittance notée  $T$  est donnée par la relation suivante :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise ( $I$ ) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface ( $I_0$ ).

L'absorbance est définie par :

$$A = \varepsilon lc = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = -\log T$$

Avec :

$A$  : Absorbance de la solution (sans unité).

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

$c$  : Concentration de la solution (mol/L).

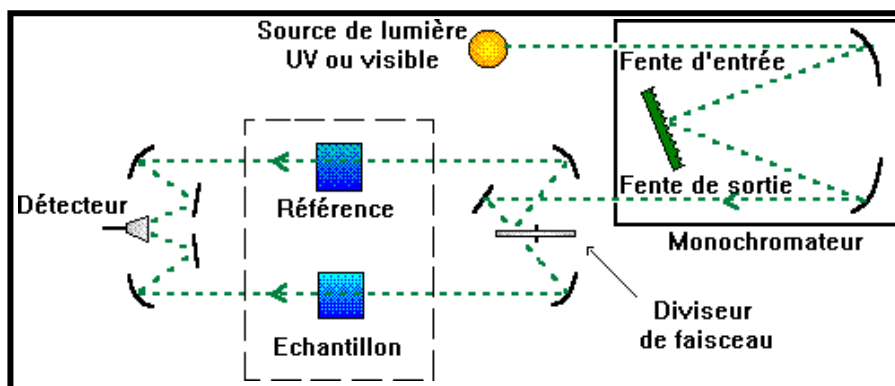
$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (L /mol.cm).



**Figure II.1:** Image d'un spectrophotomètre ultraviolet [61].

### 1.2. Principe d'un spectromètre à ultraviolet

Une source polychromatique (émettant dans l'UV ou le visible) est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur, la solution contenue dans la cuve sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique. Le diaphragme, une simple fente fine, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de faible largeur, donc de bonne qualité monochromatique, le photodétecteur mesurant quant à lui l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la solution échantillon, notée  $I_{t,\lambda}$ . D'un point de vue pratique, l'échantillon est constitué de l'édifice à étudié, dissous dans un solvant et contenu dans une cuve. Il faut donc que solvant et cuve n'interfèrent pas dans les données mesurées [62].

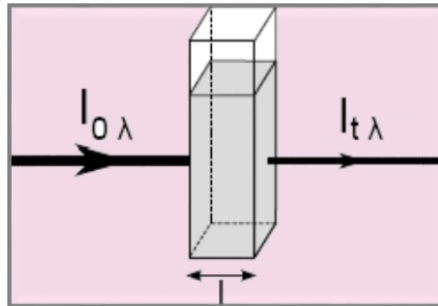


**Figure II.2:** Schéma de principe d'un spectromètre à ultraviolet [63].

## Chapitre II : Matériels et Méthodes

---

Expérimentalement, l'appareil extrait comme donnée brute l'intensité  $I_{t,\lambda}$ , obtenue après traversée de la solution. Celle-ci étant dépendante de la source, on préfère calculer deux grandeurs dérivées : l'absorbance  $A$  et la transmittance  $T$ [64].



**Figure II.3:** Schéma représente l'intensité du rayonnement transmis et l'intensité du rayonnement absorbé[65].

La transmittance  $T$  est définie par :

$$\mathbf{T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda}}$$

On l'exprime en pourcentage.

L'absorbance  $A$  se calcule par :

$$\mathbf{A = \log (I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda}) = - \log T}$$

C'est une grandeur positive.

### 2. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

#### 2.1. Caractérisation par Infrarouge

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés.

Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables fournies. La consultation des tables et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants[66].



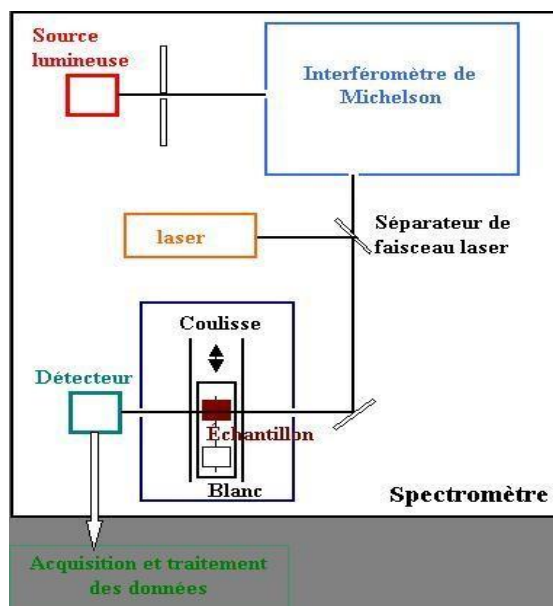
**Figure II.4** : Image d'un spectrophotomètre infrarouge[67].

#### 2.2. Principe de la spectroscopie infrarouge

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur (**Figure II.5**)[68].

## Chapitre II : Matériels et Méthodes

Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante.



**Figure II.5:** Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier[69].

### 3. La diffraction des rayons X

#### 3.1. Caractérisation par DRX

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure, la taille et la forme d'une NP. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées. Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau[70].





**Figure II.6:** Image de la diffraction des rayons X[71].

### 3.2. Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10 Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est 0.1-10Å. La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes (**Figure II.7**).

Si l'échantillon présente une structure cristalline, il peut y avoir un phénomène de diffraction selon la condition de Bragg :

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

Où  $d_{hkl}$  représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

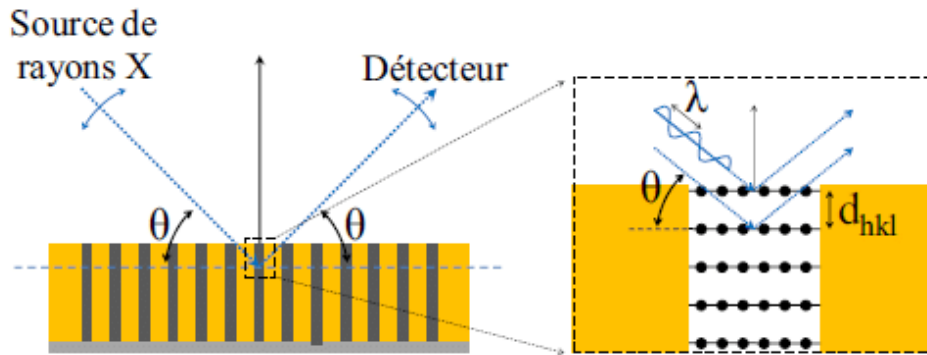
$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident.

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

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

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire.

$d_{hkl}$  est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence  $\theta$ [72].



**Figure II.7 :** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l[73].

#### 4. La microscopie électronique à balayage

##### 4.1. Caractérisation par MEB

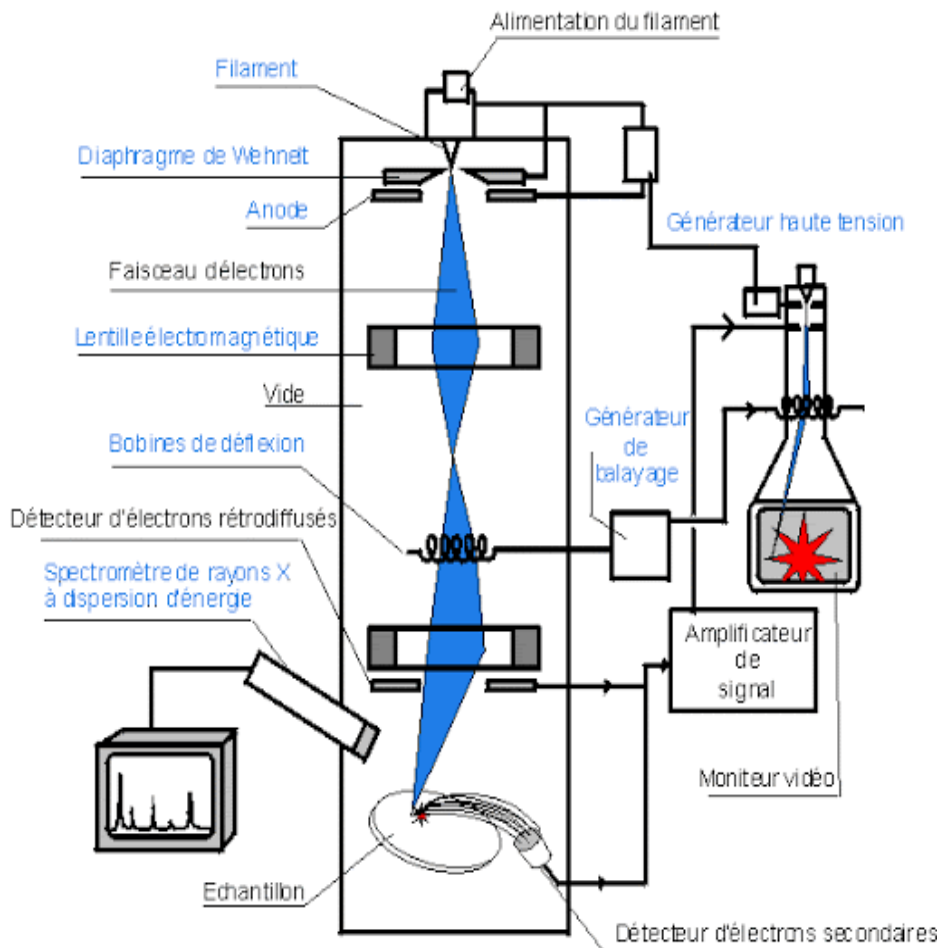
Le microscope électronique à balayage est une technique d'imagerie employée pour connaître la morphologie (forme, dimension, arrangement de particules, etc.), la topologie de surface (relief, texture, etc.), la composition chimique (ratios relatifs d'éléments chimiques) et fournir de précieuses informations cristallographiques (structure atomique). Cette technique permet d'analyser d'une multitude d'échantillons de toutes formes, compositions et tailles. Néanmoins, les échantillons étudiés doivent être stables sous vide. Pour les matériaux non conducteurs cette méthode de caractérisation est destructive, car ils doivent être recouverts d'une mince couche conductrice de carbone ou d'un alliage de palladium au besoin. Dans certains cas, l'échantillon doit être séché[74].



**Figure II.8 :** Image de la microscopie électronique à balayage[75].

### 4.2. Principe de la microscopie électronique à balayage

Le principe du MEB (**Figure. II.9**) est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction ». Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes de matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires: réémission d'électrons et de phonons, absorption d'électrons et courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibrations du réseau. Cette poire d'interaction va se traduire par une émission plus ou moins forte d'électrons qui seront captés par un détecteur placé près de l'échantillon. Au final, une image de l'échantillon est obtenue. La précision et la qualité de l'image dépendent de la taille de la poire d'interaction [76].



**Figure II.9:** principe de la microscopie électronique à balayage[77].



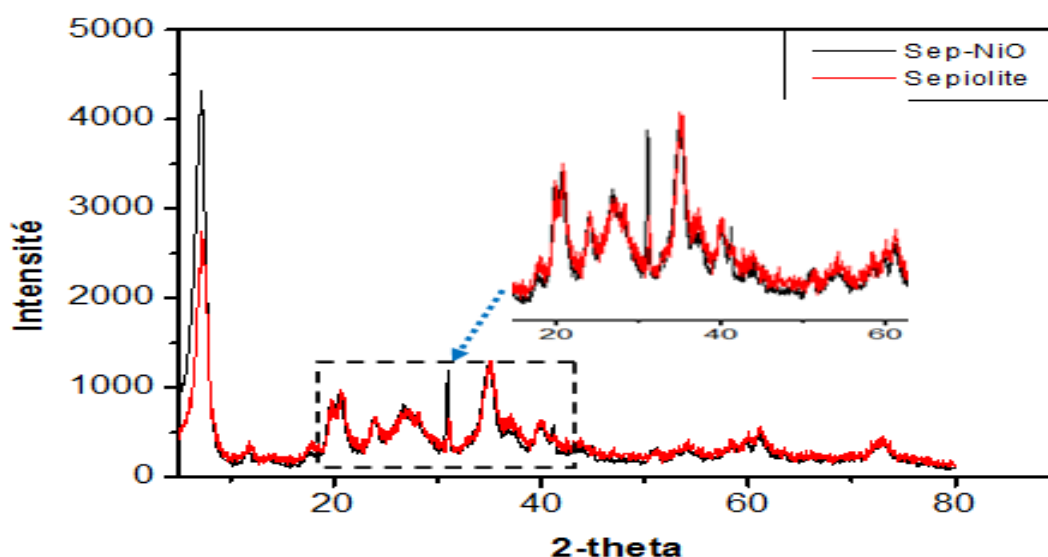
**CHAPITRE III :  
RESULTATS ET  
DISCUSSION**

### I. Introduction

Aujourd'hui, plus de 100 000 colorants commerciaux avec des structures chimiques différentes sont largement utilisés pour l'impression et la teinture et une partie est rejetée avec les eaux usées. Plusieurs méthodes telles que l'oxydation et l'adsorption avancées sont utilisées pour décolorer les eaux usées de colorant.

### II. Caractérisation des Nano-composites NiO-Sépiolite par le DRX

Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) enregistré sur la poudre des nano-composite NiO-Sépiolite est donné dans la **figure III.1**.

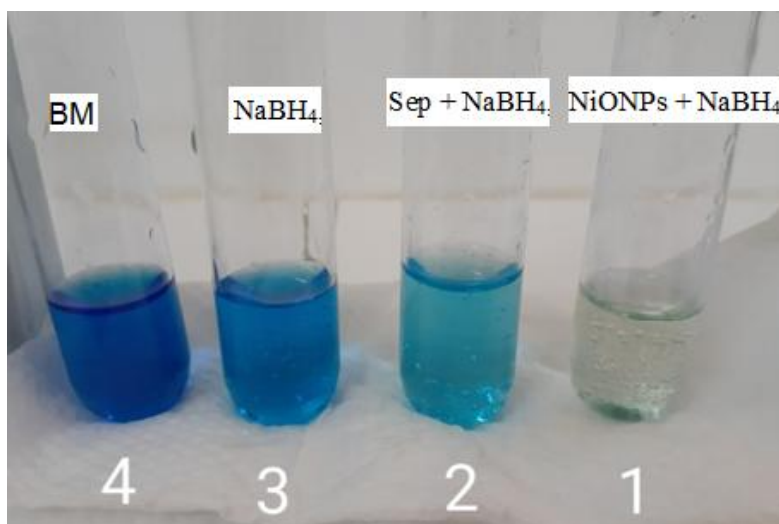


**Figure III.1** : Diffractogramme de la poudre de NiO-Sépiolite

Les informations structurales et la taille cristalline de NiO-NP ont été étudiées par DRX. La figure DRX montre plusieurs pics de diffraction à  $2\theta$  de 8, 20, 28, 37, 40, 62, 88°, 75, 24° pour sépiolite seul et les mêmes pics de diffraction a été resté avec une nouvelle pic a théta 32 pour sépiolite-NiO qui montre la présence de la structure cristalline de NiO-NP.

### III. Etude de la dégradation du BM.

Pour comparer entre les différents constituants de notre support catalytique ; nous avons représenté sur la **figure III.2** les résultats de l'étude du changement de coloration de la solution de BM en présence de :  $\text{NaBH}_4$ , Sep +  $\text{NaBH}_4$ , NiO NPs +  $\text{NaBH}_4$ .



**Figure III.2 :** La photo représenter la différence entre les tubes (Test catalytique).

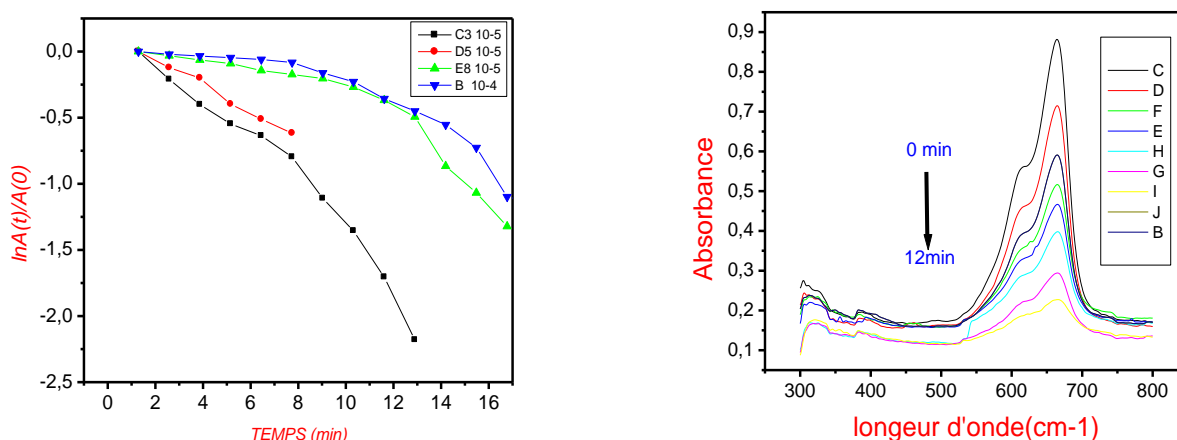
D'après la **Figure III.2**, dans le premier tube, on a testé la nanoparticule NiO supporté sur la sépiolite en présence d'un agent de réducteur  $\text{NaBH}_4$ . La réduction catalytique est totale. Dans le deuxième tube, un test d'adsorption a été mené avec la sépiolite en présence d'un agent de réducteur  $\text{NaBH}_4$ .

La réduction catalytique est à l'ordre 25%. Dans le troisième tube, un test d'adsorption a été mené avec l'agent de réducteur  $\text{NaBH}_4$  seulement, la réduction catalytique n'est dépassé pas 10% et le quatrième tube, il contient seulement le BM (comme référence).

### IV. Les effets affectant la dégradation de bleu méthylène

#### 1. Effet de la concentration de BM

Le pouvoir de réduction catalytique est fortement lié à la concentration de BM. En premier temps, une variation de la concentration de BM a été réalisée pour la réduction du colorant BM tout en maintenant les autres paramètres constants. La **figure III.3** montre le spectre de la réduction de BM. D'après la **figure III.3** on constate quand la concentration de BM diminue la réduction catalytique augmente.



**Figure III.3 :** évolution de la courbe de  $\ln (A_t/A_0)$  en fonction du temps avec quatre différentes de concentrations de bleu méthylène.

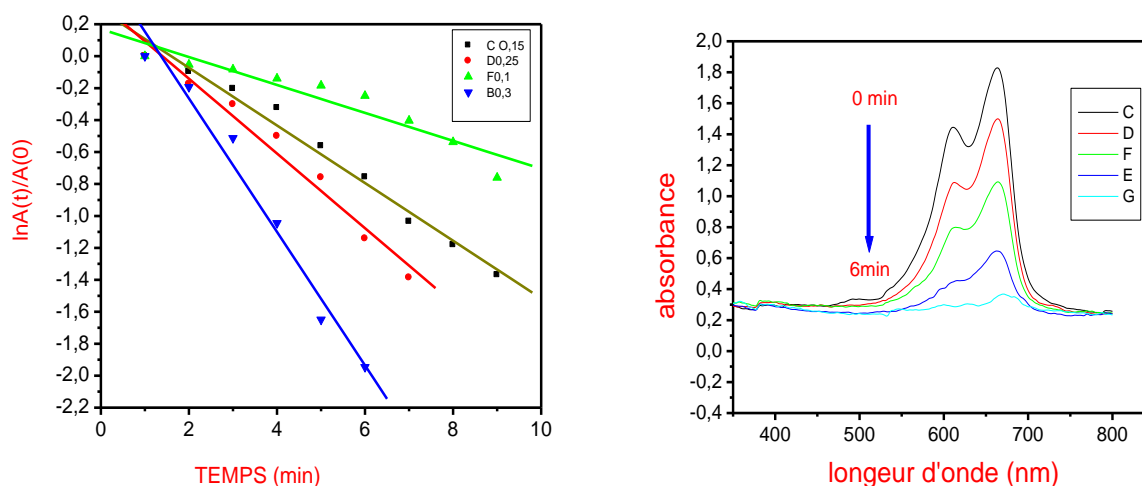
L'effet de la masse du colorant (BM) sur sa dégradation est représenté sur la **figure III.3**, on fait varier la concentration du BM de  $10^{-4}$  à  $3.10^{-5}$ M la masse du support est 1g à un pH=7, à température 20 °C, le temps de contact est 3h.

D'après la **Figure III.3**, la constante de vitesse de chaque concentration est estimée à 0.05 ; 0.07 ; 0.09 et 0.17 ( $\text{min}^{-1}$ ) pour  $10^{-4}$  ;  $8.10^{-5}$  ;  $5.10^{-5}$  et  $3.10^{-5}$ M respectivement. Pour une concentration de  $10^{-4}$  la réaction est très lente.

La réaction devient très rapide en utilisant une concentration de  $3.10^{-5}$  M. On conclut que le bleu méthylène à une faible concentration la réduction est plus rapide (12 min).

### 2. Effet de la concentration d'agents de réduction ( $\text{NaBH}_4$ )

Le pouvoir de réduction catalytique est fortement lié à la concentration de  $\text{NaBH}_4$  et de BM. En premier temps, une variation de la concentration de  $\text{NaBH}_4$  a été réalisée pour la réduction du colorant BM tout en maintenant les autres paramètres constants. Le spectre de la réduction de BM par  $\text{NaBH}_4$  en présence des nano-composites NiO-Sépiolite.



**Figure III.4 :** évolution de la courbe de  $\ln (A_t/A_0)$  en fonction du temps avec quatre différentes de concentrations de  $\text{NaBH}_4$ .

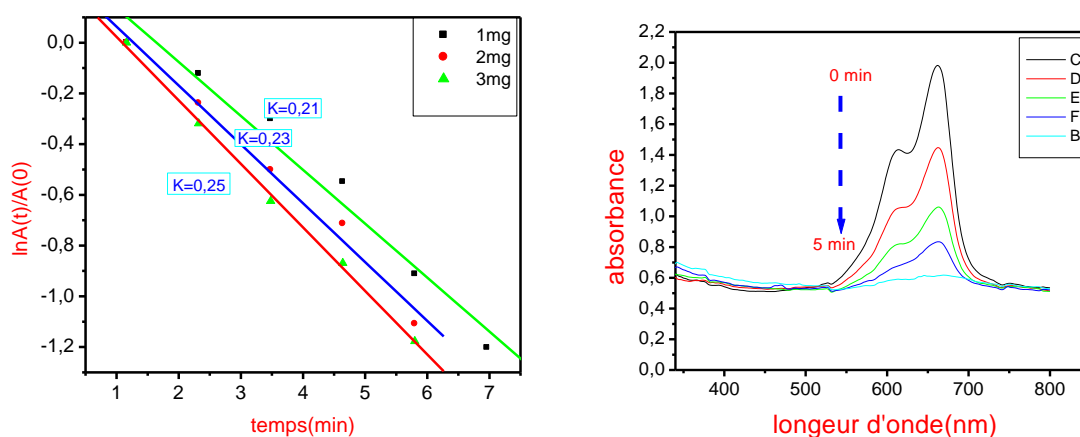
D'après la **Figure III.4**, on constate que les films nano-composite NiO-Sépiolite ont une faible capacité d'adsorption et que l'efficacité de la réduction de BM en présence de  $\text{NaBH}_4$  ne dépasse pas 10%, on a montré l'impact de la concentration de  $\text{NaBH}_4$  sur la réduction de BM **Figure III.4**.

On remarque que plus la concentration est augmenté, plus le temps de réduction diminue et plus le taux de conversion augmente. A une forte concentration en  $\text{NaBH}_4$  (0,3M), un taux de conversion de 85,7% a été obtenu pendant un temps de 7 min. Cela peut être expliqué par la réduction totale des molécules de BM. Nous avons jugé utile d'étudier la vitesse de réaction de dégradation du BM en fonction de la concentration de  $\text{NaBH}_4$ . Les résultats obtenus montrent clairement que la vitesse de réaction augmente d'une façon significative avec l'augmentation de la concentration en  $\text{NaBH}_4$  ( $k=0,41 \text{ min}^{-1}$ ). Une faible constante de vitesse a été obtenue pour la plus faible concentration de  $\text{NaBH}_4$  indiquant ainsi que la réaction est lente à faible concentrations.



### 3. Effet de la masse de nano-composite NiO-Sépiolite

Dans cette étude, différentes quantités de NiO-Sépiolite (1-3 mg) ont été testées pour évaluer l'effet de la masse du catalyseur sur la réduction catalytique. Les résultats ont montré que la réduction catalytique était suffisante avec une masse de 1 mg mais avec un temps relativement long (13 min). Cependant, on a constaté qu'au augmentant la masse du nano-composite (3 mg) le temps de la dégradation total du BM passe à 5 min.



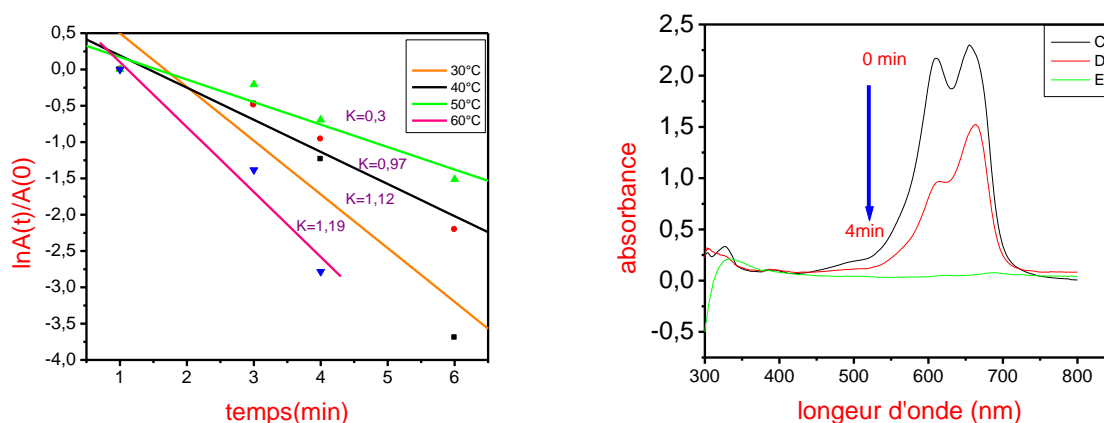
**Figure III.5 :** évolution de la courbe de  $\ln (A_t/A_0)$  en fonction du temps avec trois différentes masses.

D'après la (**Figure III.5**), la constante de vitesse de chaque masse est estimée à 0.21 ; 0.23 et 0.25 ( $\text{min}^{-1}$ ) pour 1 ; 2 et 3 mg respectivement.

Pour une masse de 1 mg, le processus de réduction atteint 96% mais la réaction est très lente. La réaction devient très rapide en utilisant une masse de 3 mg. On conclut que la constante de vitesse et les quantités nano-composite NiO-Sépiolite sont en corrélation directe.

### 4. Effet de la température

Le pouvoir de réduction catalytique est fortement lié à la température. En premier temps, une variation de température a été réalisée pour étudier la réduction du colorant BM tout en maintenant les autres paramètres constants. Les résultats ont montré que la réduction catalytique à une température de 30°C est très lente (6 min). On a constaté qu'en augmentant la température (60°C) le temps de la dégradation totale du BM passe à 4 min. Le spectre de la réduction de BM par degré de température.



**Figure III.6 :** évolution de la courbe de  $\ln (A_t/A_0)$  en fonction du temps avec quatre différentes de température.

D'après la (Figure III.6), la constante de vitesse de chaque température est estimée à 0.3; 0.97; 1.12 et 1.19 ( $\text{min}^{-1}$ ) pour 30; 40; 50 et 60°C respectivement. Pour une température de 30°C la réaction est lente. Par contre elle devient rapide à une température de 60°C.

### V. Etude thermodynamique et cinétique de dégradation du BM

Nous étudions dans cette partie la réduction catalytique du BM catalysée par les nano-composite NiO-Sépiolite à différentes températures.

L'énergie d'activation des molécules de BM a été calculée à l'aide de l'équation d'Arrhenius :

$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

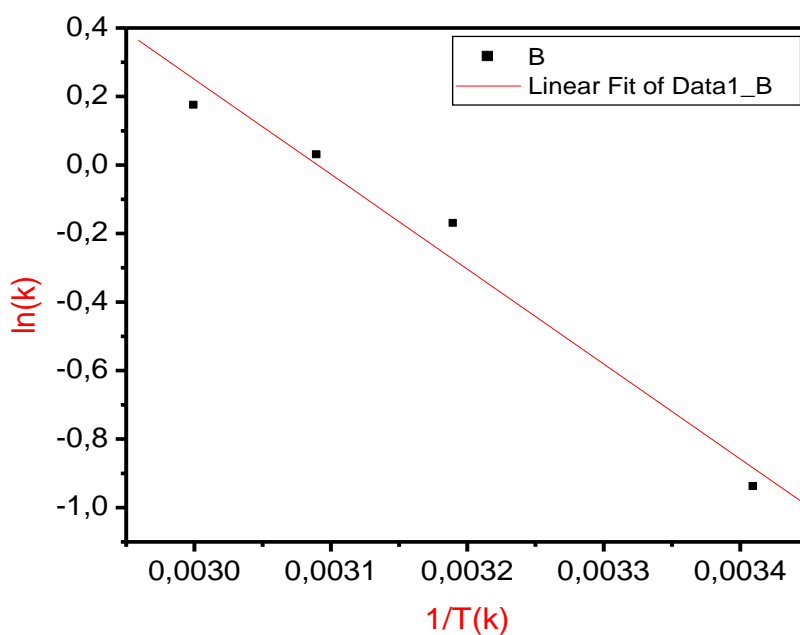
Où  $E_a$  est l'énergie d'activation.

$A$  est le facteur d'Arrhenius.

$T$  est la température.

$R$  est la constante de gaz idéale.

Pour déterminer  $E_a$ , il est nécessaire de tracer la courbe de  $\ln k$  par rapport à  $1/T$  (**Figure III.6**). L'énergie d'activation du catalyseur pour la réduction du BM à l'aide de nano-composite NiO-Sépiolite a été estimée à 23,022 J/mole.



**Figure III.7** : évolution de la courbe de  $\ln(k)$  par rapport à  $1/T$ .

## Chapitre III : Résultats et Discussion

Pour évaluer les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie d'activation ( $\Delta H$ ) et l'entropie d'activation ( $\Delta S$ ) pour la réduction catalytique du BM, ont été évalués à l'aide de l'équation d'Eyring :

$$\ln kT = (Kb/h) + \Delta S/R - \Delta H/RT$$

Où  $k$  est la constante de vitesse.

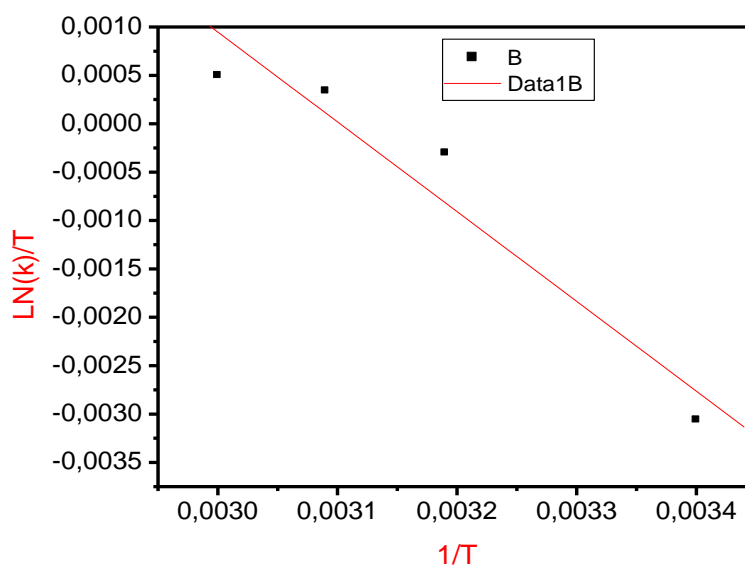
$R$  est la constante universelle des gaz.

$T$  est la température (K).

$h$  est la constante de Planck.

$Kb$  est la constante de Boltzmann.

La valeur de ( $\Delta S$ ) et ( $\Delta H$ ) a été déterminée en traçant  $\ln(k/T)$  par rapport à  $1/T$  (**Figure III.7**).



**Figure III.8** : montre l'évolution de la courbe de  $\ln(k)/T$  par rapport à  $1/T$ .

Le (**tableau III.1**) indique la valeur de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  pour la réduction catalytique BM.

Bleu méthylène	Paramètres		
	Ea (KJ/mol)	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)
	23,022	77,09	-195,41

## Chapitre III : Résultats et Discussion

La valeur positives de  $\Delta H$  d'a été trouvée indiquent que la formation du complexe activé de la réduction catalytique du BM est endothermique. Aussi, l'augmentation de la constante de vitesse en fonction de la température pour chaque molécule confirme que ce processus est endothermique. Les valeurs de ( $\Delta S$ ) du BM ont été estimée -195,41 J/mol.K respectivement, cette valeur négative indique que le complexe activé est sous une forme plus ordonnée par rapport aux réactifs.

### VI. Étude comparative avec d'autres catalyseurs étudiés dans la littérature

Le (tableau III.2) résume les différents paramètres étudiés à savoir ; différentes quantités de catalyseur, le temps de la réaction, la constante de vitesse et la concentration de BM. Les nano-composites NiO-Sépiolite ont montré une très bonne activité catalytique vis-à-vis au BM. Pour notre étude, le temps de réaction catalytique ne dépasse pas 5 minutes pour réduire le BM en leuco-BM. Les NpsCu@gélatine et Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C ont été utilisés avec 10 mg de catalyseur et le temps de réaction prend 16 et 10 minutes respectivement.

La quantité de NiO-Sépiolite utilisée dans la réduction catalytique est d'un tiers de NpsCu@gélatineet et Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C avec un temps de réaction de 5 minutes. Il est clair que la quantité de catalyseur et la concentration de BM jouent un rôle très important dans la réduction catalytique. Les nanoparticules d'oxyde de nickel incorporées dans la sépiolite ont montré une grande stabilité dans la solution.

*Tableau III.2 : les différents paramètres étudiés à savoir ; différentes quantités de catalyseur, le temps de la réaction, la constante de vitesse et la concentration de BM.*

Catalyseur	La masse de catalyseur	[MB]	Time(min)	K( min <sup>-1</sup> )	Ref
Ag NPs@Mt	2mg	0.003mM	9	1.7	[78]
CuNps@gelatine	10mg	0.01mM	16	0.5368	[79]
AgNPs	0.5mg/ml	1mM	60	0.029	[80]
Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C	10mg	0.06mM	10	0.34	[81]
AerogelMC@CA	4.8	0.6mM	5	0.17	[82]
NiO-Sépiolite	3mg	0.05mM	5	0.25	Notre travail

# *Conclusion général*

Cette présente étude avait pour objectif principal la biosynthèse d'un nano-composite à base de NiO (Sépiolite-NiO) et son application dans la dégradation du bleu de méthylène (utilisé comme colorant model).

Le support, ainsi préparé, possède une bonne aptitude à dépolluer les eaux chargées en matière colorante. En effet, l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la dégradation des colorants étudiés a permis d'optimiser les conditions du procédé. Au cours de cette étude, plusieurs résultats ont été mis en évidence :

- (i) l'ajout de  $\text{NaBH}_4$  dans la solution à une concentrations de 0.1 mol/L,
- (ii) traiter des solutions en colorant plus diluées et de concentrations plus faibles,
- (iii) augmenter la masse du support et traiter des solutions en colorant à une température de  $60^\circ\text{C}$ .

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont: de valeur positive de  $\Delta H^\circ$  qui indique un processus endothermique,  $\Delta S^\circ$  est négative, cela veut dire que le complexe activé est sous une forme plus ordonnée par rapport aux réactifs.

## Référence bibliographique

- [1] E. Gaffet, *Comptes Rendus Physique*, 12 (2011) 648.
- [2] E. Gaffet, *Actualité et dossier en santé publique*, 64 (2008) 183.
- [3] O. Witschger, O. Le Bihan, M. Reynier, C. Durand, A. Marchetto, E. Zimmermann and D. Charpentier, *Cahiers de Notes Documentaires-Hygiène et Sécurité du Travail*, (2012) 41.
- [4] S. Lanone and J. Boczkowski, *Environnement, Risques & Santé*, 4 (2005) 405.
- [5] G. Chuto and P. Chaumet-Riffaud, *Médecine Nucléaire*, 34 (2010) 370.
- [6] V. Calugaru, N. Magne, J. Herault, S. Bonvalot, C. Le Tourneau and J. Thariat, *Bulletin du cancer*, 102 (2015) 83.
- [7] S. Lanone and J. Boczkowski, *Revue française d'allergologie*, 50 (2010) 211.
- [8] P. Andujar, S. Lanone, P. Brochard and J. Boczkowski, *Revue des maladies respiratoires*, 26 (2009) 625.
- [9] F. Greco, B. Courbiere, J. Rose, T. Orsiere, I. Sari-Minodier, J.-Y. Bottero, M. Auffan and J. Perrin, *Gynécologie Obstétrique & Fertilité*, 43 (2015) 49.
- [10] B. Hamdoun, D. Ausserre, V. Cabuil and S. Joly, *Journal de Physique II*, 6 (1996) 503.
- [11] B. Hamdoun, D. Ausserre, S. Joly, Y. Gallot, V. Cabuil and C. Clinard, *Journal de Physique II*, 6 (1996) 493.
- [12] V. Lauter-Pasyuk, H. Lauter, D. Ausserre, Y. Gallot, V. Cabuil, E. Kornilov and B. Hamdoun, *Physica B: Condensed Matter*, 241 (1997) 1092.
- [13] L. Salmon and L. Catala, *Comptes Rendus Chimie*, 21 (2018) 1230.
- [14] M. Benzakour, *Étude structurale par spectroscopie d'absorption X des nanoparticules d'oxyde d'alcalinoterreux réactifs: application à la destruction de gaz polluants et toxiques*, Paris 12, 2003.
- [15] M.L. de la Chapelle, *Photoniques*, (2013) 31.
- [16] M.A. Noginov, *Solid-State Random Lasers*, (2005) 198.
- [17] T. Hamieh, M. Rageul-Lescouet, M. Nardin and J. Schultz, *Journal de chimie physique*, 93 (1996) 1332.
- [18] G. Poillerat, *Le Journal de Physique IV*, 4 (1994) C1.
- [19] C. Siad, S. Lardjani and A. Mekkaoui, *Courrier du Savoir*, (2013) 163.
- [20] J.K. Dunnick, M.R. Elwell, A.E. Radovsky, J.M. Benson, F.F. Hahn, K.J. Nikula, E.B. Barr and C.H. Hobbs, *Cancer research*, 55 (1995) 5251.
- [21] F. Barbier-Chenu, *Étude de quelques propriétés des joints de grains dans l'oxyde de nickel: diffusion, énergie et structure de dislocations*, Paris 11, 1986.



- [22] E. Lefevre, F. Philipps, H. Haikel, M. Buisson and D. Bernard, *Techniques Sciences Méthodes*, 4 (2007) 61.
- [23] H. Degraix, P. Gravelle, S. Teichner and P. Turlier, *Journal of Solid State Chemistry*, 18 (1976) 69.
- [24] A.B. Kunz, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 14 (1981) L455.
- [25] Z.-X. Shen, R. List, D. Dessau, B. Wells, O. Jepsen, A. Arko, R. Bartlett, C. Shih, F. Parmigiani and J. Huang, *Physical Review B*, 44 (1991) 3604.
- [26] S. Hüfner, *Advances in Physics*, 43 (1994) 183.
- [27] R. Lalauze and J.-C. Le Thiesse, *Journal de chimie physique*, 83 (1986) 25.
- [28] F. Stott, D. Lin and G. Wood, *Corrosion Science*, 13 (1973) 449.
- [29] C. Renard, *Synthèse et étude structurale par diffraction X et microscopie électronique de nouveaux oxydes de nickel, ruthénium et platine à valence mixte*, Lille 1, 1997.
- [30] Y. Hu, I.T. Bae, Y. Mo, D.A. Scherson and M.R. Antonio, *Canadian journal of chemistry*, 75 (1997) 1721.
- [31] Y.F. Xu, M.R. Gao, Y.R. Zheng, J. Jiang and S.H. Yu, *Angewandte Chemie*, 125 (2013) 8708.
- [32] H. Gouzi, *Extraction et caractérisation biochimique des polyphénol oxydases de champignons et leur application en biocatalyse supportée*, Paris 6, 2014.
- [33] B.E. Malayeri, *Décontamination des sols contenant des métaux lourds à l'aide de plantes et de microorganismes*, Université Henri Poincaré-Nancy 1, 1995.
- [34] I. Guillaume, H. Constant, J.-C. Lemaire, G. Valensi and J. Brisou, *Electrochimica Acta*, 15 (1970) 1445.
- [35] A.M. Huntz, B. Lefevre and F. Cassino, *Materials Science and Engineering: A*, 290 (2000) 190.
- [36] P.-P. Sun, Y.-H. Zhang, G.-X. Pan, X. Yu, Q. Shi, B. Tian, J. Gao and F.-N. Shi, *Journal of Alloys and Compounds*, 832 (2020) 154954.
- [37] S.I. Hashemi, B. Fazelabdolabadi, S. Moradi, A.M. Rashidi, A. Shahrabadi and H. Bagherzadeh, *Applied Nanoscience*, 6 (2016) 71.
- [38] A. Ahmed, S. Ahmed, R. Johari, M. Parvaz and M. Rafat, *Optik*, 179 (2019) 485.
- [39] U. Patil, R. Salunkhe, K. Gurav and C. Lokhande, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 2603.
- [40] F. Motahari, M.R. Mozdianfard, F. Soofivand and M. Salavati-Niasari, *Rsc Advances*, 4 (2014) 27654.
- [41] A. Corma, A. Mifsud and J. Perez, *Clay minerals*, 21 (1986) 69.
- [42] H. Nagata, S. Shimoda and T. Sudo, *Clays and Clay Minerals*, 22 (1974) 285.

- [43] D. Golden, J. Dixon, H. Shadfan and L. Kippenberger, *Clays and Clay Minerals*, 33 (1985) 44.
- [44] N. Güven and L.L. Carney, *Clays and Clay Minerals*, 27 (1979) 253.
- [45] R.L. Folk and E.T. Rasbury, *Carbonates and Evaporites*, 22 (2007) 113.
- [46] J. Cai, Z. Zhang and S. Guo, *Microprocessors and Microsystems*, 80 (2021) 103566.
- [47] J. Castaing and J. Noblet, *Journées de la Recherche Porcine en France*, 29 (1997) 213.
- [48] S. Caillère, *Bulletin de Minéralogie*, 59 (1936) 353.
- [49] S.e.P. M. Rautureau, Université d'Orléans, 2011.
- [50] H.T. Olsen, G.I. Stafford, J. Van Staden, S.B. Christensen and A.K. Jäger, *Journal of ethnopharmacology*, 117 (2008) 500.
- [51] R. Zurayk, B. Sukkariyah, R. Baalbaki and D. Abi Ghanem, *Water, Air, and Soil Pollution*, 139 (2002) 355.
- [52] A. Jäger, J. Almqvist, S. Vangsøe, G. Stafford, A. Adsersen and J. Van Staden, *South African Journal of Botany*, 73 (2007) 518.
- [53] A. Esmaeili, A. Rustaiyan, S. Masoudi and K. Nadji, *Journal of Essential Oil Research*, 18 (2006) 263.
- [54] I. Jerković and J. Mastelić, *Croatica Chemica Acta*, 74 (2001) 431.
- [55] T.M. Malingré and H. Maarse, *Phytochemistry*, 13 (1974) 1531.
- [56] M. Ferhat, E. Erol, K.A. Beladjila, Y. Çetintaş, M.E. Duru, M. Öztürk, A. Kabouche and Z. Kabouche, *Pharmaceutical biology*, 55 (2017) 324.
- [57] P.Y. Konda, J.Y. Egi, S. Dasari, R. Katepogu, K.K. Jaiswal and P. Nagarajan, *Comparative Clinical Pathology*, 29 (2020) 189.
- [58] W. Dhifi, M. Litaïem, N. Jelali, N. Hamdi and W. Mnif, *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 14 (2011) 320.
- [59] M.M. Giusti and R.E. Wrolstad, *Current protocols in food analytical chemistry*, (2001) F1.2.1.
- [60] P. Macheroux, *Flavoprotein protocols*, Springer, 1999, p. 1.
- [61] M. Gelus and J.-M. Bonnier, *Journal de Chimie Physique*, 64 (1967) 1602.
- [62] M. Castex, M. Monlouis and J. Romand, *Revue de Physique Appliquée*, 3 (1968) 175.
- [63] P. Kuntz, *Conception d'un système de mesure en continu des nitrates, des matières organiques et des matières en suspension dans les eaux résiduaires, traitées par spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible*, Strasbourg 1, 1995.
- [64] E. Naffrechoux, N. Mazas and O. Thomas, *Environmental technology*, 12 (1991) 325.
- [65] M. Eldin, *Journal of the West African Science Association*, 14 (1969) 17.

- [66] F. Farcas and P. Touze, Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments (in French) Bull. Lab. Ponts Chaussées, 230 (2001) 77.
- [67] M. Dubernet, V. Dubernet, S. Coulomb, M. Lerch and I. Traineu, REVUE FRANCAISE D OENOLOGIE, (2000) 18.
- [68] Y. Meyer, Séminaire Bourbaki, 662 (1985) 1985.
- [69] N. Matallah, Imagerie hyperspectrale par transformée de Fourier: limites de détection caractérisation des images et nouveaux concepts d'imagerie, Paris 11, 2011.
- [70] D. Nibou, B. Abbad and A. Azzouz, Journal de chimie physique, 88 (1991) 2371.
- [71] C.S. Bontu and E. Illidge, IEEE Communications Magazine, 47 (2009) 48.
- [72] T. Ishida and T. Yoritsune, Nuclear Engineering and Design, 215 (2002) 51.
- [73] M. Jafari and A. Najafizadeh, Materials Science and Engineering: A, 501 (2009) 16.
- [74] M. Regourd and H. Hornain, Revue des matériaux de construction, (1975).
- [75] G. Montes-Hernandez, 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.
- [76] M. Murat and G. Jeandot, Matériaux et Construction, 6 (1973) 129.
- [77] E. Vicario, M. Pitaval and G. Fontaine, Bulletin de Minéralogie, 94 (1971) 195.
- [78] P. Sanpui, A. Murugadoss, P.D. Prasad, S.S. Ghosh and A. Chattopadhyay, International journal of food microbiology, 124 (2008) 142.
- [79] S. Kapoor, D.K. Palit and T. Mukherjee, Chemical Physics Letters, 355 (2002) 383.
- [80] S. Nakamura, M. Sato, Y. Sato, N. Ando, T. Takayama, M. Fujita and M. Ishihara, International journal of molecular sciences, 20 (2019) 3620.
- [81] L. Zhang, Y.-H. Dou and H.-C. Gu, Journal of colloid and interface science, 297 (2006) 660.
- [82] X. Zhang, J. Zhao, X. He, Q. Li, C. Ao, T. Xia, W. Zhang, C. Lu and Y. Deng, Carbon, 127 (2018) 236.

## ملخص

في هذه المذكرة ، تم تحضير مركبات النانو للسيبيلولايت / أكسيد النيكل (NiO) بواسطة مسار كيميائي أخضر. في الجزء الأول، يتم تصنيع جزيئات NiO النانوية في وجود السيبيلولايت في محلول مائي عن طريق التخفيض الحيوي لكبريتات النيكل عن طريق مستخلص نبات طبي (النعناع المائي). في الجزء الثاني ، يتم استخدام المركبات النانوية المحضرة على هذا النحو كدعم محفز لتنقية المياه المحملة بصبغة كاتيونية (أزرق المثلين). تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل درجة الحرارة والكتلة ووقت التلامس.

وأظهرت دراسة الخواص الحركية كدالة للتركيز أن النسبة المئوية يزداد التخلص من المثلين الأزرق مع زيادة كتلة المحفز. توضح قيم  $\Delta G^\circ$  و  $\Delta H^\circ$  أن عملية التحلل المدروسة عفوية وممتصة للحرارة.

## Résumé:

Dans ce mémoire des nano-composites sépiolite / oxyde de nickel (NiO) ont été préparés par une voie de chimie verte. Dans une première partie, les nanoparticules NiO sont synthétisées en présence de la sépiolite en solution aqueuse par la bioréduction du sulfate de nickel par l'extrait d'une plante médicinale (la menthe aquatique). Dans la deuxième partie, les nano-composites ainsi préparés sont utilisés comme support catalytique pour la purification des eaux chargées en colorant cationique (bleu de méthylène). L'influence des différents paramètres tels que la température, la masse et le temps de contact ont été étudiés. L'étude de la cinétique en fonction de la concentration a montrée que le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène augmente lorsque la masse du catalyseur augmente. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  montrent que le processus de dégradation étudié est spontané et endothermique.

## Abstract:

In this work sepiolite / nickel oxide (NiO) nano-composites were prepared by a green method . In the first part, NiO nanoparticles are synthesized in the presence of sepiolite in aqueous solution by the bioreduction of nickel sulfate with the extract of a medicinal plant (Mantha Aquatica). In the second part, the nano-composites as prepared are used as a catalytic support for the purification of water loaded with cationic dye (methylene blue). The influence of different parameters such as temperature, mass and contact time were studied.

The study of the kinetics as a function of concentration showed that the percentage removal of methylene blue increases as the mass of the catalyst increases.

The values of  $\Delta G^\circ$  and  $\Delta H^\circ$  show that the degradation process is spontaneous and endothermic.