

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

Intitulé du mémoire :

Élaboration d'un procédé vert de synthèse des nano matériaux et étudier leurs applicabilités dans le domaine photocatalytique et pharmaceutique

Réalisé par :

CHERIFI Nessrine

EZZRAIMI Aya

Encadré par :

Dr. MOGHNI Nassiba

Année universitaire 2023/2024

ملخص

هدف هذا العمل هو تصنيع مواد نانوية من النباتات المحلية وفحص تطبيقاتها في التحفيز الضوئي والصيدلة. أظهرت فعالية التحفيز الضوئي لمادة $TiO_2/Montemorillonite$ في تحلل الباراسيتامول والديكلوفيناك تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية كفاءة أفضل مقارنة بـ TiO_2 وحده. تحتوي مستخلصات النباتات على مجموعات فينولية متنوعة. تم تحليل المواد النانوية باستخدام تقنيات مثل حيود الأشعة السينية (DRX) والتحليل الطيفي للضوء المنبعث (PL) وطيف رامان. أظهرت المواد النانوية المصنعة من الفضة والفريتات نشاطاً مضاداً للأكسدة ومضاداً للميكروبات بشكل ملحوظ، وأظهرت الفضة قدرة على كشف النحاس بنسبة 81%.

الكلمات المفتاحية: المستخلص، الإنولا، الكركادي، شبكيات الحمضيات، المحفزات الضوئية، نشاط التحفيز الضوئي.

Résumé

Le but de ce travail est de synthétiser des nanomatériaux à partir de plantes locales et d'examiner leurs applications en photocatalyse et en pharmacie. L'activité photocatalytique de $TiO_2/Montemorillonite$ pour dégrader le paracétamol et le diclofénac sous irradiation UV a montré une meilleure efficacité que le TiO_2 seul. Les extraits de plantes contiennent divers groupes phénoliques. Les nanomatériaux ont été caractérisés par DRX, PL et Raman. L'argent et les ferrites synthétisés présentent une activité antioxydante et antimicrobienne notable, et l'argent a démontré une capacité de détection du cuivre à 81%

Mots clés: $TiO_2/Montemorillonite$, L'argent, Les ferrites, activité photocatalytiques, agent antimicrobien, nanosensor.

Abstract

The aim of this work is to synthesize nanomaterials from local plants and examine their applications in photocatalysis and pharmacy. The photocatalytic activity of $TiO_2/Montemorillonite$ for degrading paracetamol and diclofenac under UV irradiation showed better efficiency than TiO_2 alone. Plant extracts contain various phenolic groups. The nanomaterials were characterized by XRD, PL, and Raman spectroscopy. The synthesized silver and ferrites exhibited notable antioxidant and antimicrobial activity, and the silver demonstrated a copper detection capability of 81%.

Key words: TiO₂/Montemorillonite, Silver, Ferrites, photocatalytic activity, antimicrobial agent, nanosensor.

Remerciement

Après cinq années d'efforts au cours desquelles nous avons acquis de nombreuses compétences, nous voilà arrivés à l'ultime étape avant l'obtention de nos diplômes.

On remercie dieu tout puisse qui nous a donné la force et la santé, le courage et la volonté tout au long de notre travail pour qu'il soit une réussite méritée.

Nous exprimons nos profonds remerciements, notre vive reconnaissance et notre sincère gratitude au notre merveilleuse encadreuse madame MOGHNI Nassiba pour avoir accepté de nous encadrer et pour ses précieux conseils et ses justes orientations qu'elle n'a cessé de nous apporter tout au long de cette recherche.

Nous tenons à remercier profondément le président de jury, qui nous a fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Nous exprimons aussi nos profondes gratitudes aux examinateurs, pour avoir accepté de juger ce travail.

Nous sommes également reconnaissantes envers tous les enseignants de notre filière pour leur enseignement de qualité.

Enfin, on s'adresse nos plus sincères remerciements à nos familles, nos parents et tous nos proches, qui nous accompagnées, aidés, soutenus et encouragés tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Je tiens à dédier ce mémoire :

A mon cher père, à ma très chère mère En témoignage et en gratitude de leurs dévouements, de leurs soutiens permanents durant toutes mes années d'étude, leurs sacrifices illimités, leurs réconforts moraux eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation, mon instruction et pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes affectations sans limite A ceux qui la source de mon inspiration et mon courage, à qui je dois de l'amour et de la reconnaissance :

- ❖ *A mes chers frères : Ayoub, Younes.*
- ❖ *A mes chères sœurs : Selma, wissal, Amina, Bouchra.*
- ❖ *A ma promotrice : MOGHNI Nassiba*
- ❖ *Et à tous ceux qui sont dans mon cœur.*

E. aya

Dédicace

Avec tous mes sentiments de respect, avec l'expérience de ma reconnaissance, Au nom du Dieu, je dédie ma remise de diplôme et ma joie

*A mon paradis, à la prunelle de mes yeux, à la source de ma joie et mon bonheur, ma lune et le fil d'espoir qui allumer mon chemin, ma moitié, **Maman***

*À celui qui m'a fait une femme, ma source de vie, d'amour et d'affection, à mon support qui était toujours à mes côtés pour me soutenir et m'encourage, à **Mon prince papa.***

*À mon premier supporter et modèle. Ta présence constante et ton encouragement sans faille ont illuminé chaque étape de ce parcours. Merci pour ton soutien inestimable et pour avoir été mon inspiration. Cette réalisation est aussi la tienne, mon frère bien-aimé **Ismail.***

*Mon compagnon de route et source inépuisable de soutien. Mon ami depuis cinq ans et maintenant ma fiancé mon soutien, témoin de mes années de fatigue, merci pour tout le soutien, merci pour toutes les démarches que tu as faites avec moi, **Raouf***

*À ma sœur unique, **Hayet** qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études.*

*À mes grands frères (**Hamid, Houssin, Ibrahim, Mohammed, et Farouk**) merci pour l'amour qu'il me réserve.*

*Aux femmes de mes frères (**Roukaya, Fadila, et Samiha**) merci d'être dans ma vie et de partager avec moi ce beau souvenir.*

*Pour morceaux de sucre, mes neveux (**Abd el Waheb, Riyad, Meriem, Nazim et rami**), je vous aime beaucoup je vous souhaite une vie heureuse et que dieu te protèges ainsi que tes parents.*

***Rania, Hassina** sont un baume pour mes blessures et celles auprès desquelles je cherche refuge dans tous mes faux pas. Puissiez-vous toujours être des amies pour la vie et que Dieu vous bénisse de toute bonté.*

À la famille de mon fiancé, ma deuxième famille, merci de m'aimer et de partager ma joie

*À mon promotrice **Melle MOGHNI Nassiba** qui nous a encouragé et pour tous les efforts qu'elle a déployés avec nous.*

À tout ce qui ont participé à ma réussite et a tous qui m'aiment.

Nessrine

Sommaire

Résumé

Remerciements

Dédicaces

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Page

Introduction générale..... 01

Chapitre 1 : Généralité sur les nanomatériaux

1.1 Introduction 03

1.2 Définition des nanomatériaux 04

1.3 Historique des nanomatériaux 04

1.4 Différentes familles de nanomatériaux 05

1.4.1 Nano-objets 05

1.4.2 Matériaux nanostructure..... 06

1.5 Différents types de nanomatériaux..... 07

1.6 Classification des nanomatériaux 07

1.7 Propriétés des Nanomatériaux..... 08

1.8 Domaines d'application..... 08

1.9 Risques liés aux nanomatériaux 09

Chapitre 2 : Application et méthode de synthèse des nanomatériaux

2.1 Application des nanomatériaux 11

2.1.1 Application sur les eaux usées	11
2.1.2 Origine de la pollution.....	11
2.1.3 Types de polluants.....	12
2.1.4 Traitement des eaux	14
2.1.5 Méthodes classiques des traitements des eaux utilisées.....	15
2.1.6 Traitement par photocatalyse hétérogène.....	17
2.1.7 Application des nanosensors	19
2.1.8 Application d`activité comme agent antimicrobienne	19
2.2 Méthodes de synthèse des nanomatériaux	20
2.2.1 Méthodes chimique	20
2.2.2 Synthèse assistée par micro-ondes	21
2.2.3 Parcours ultrasonique	21
2.3 Synthèses des nanomatériaux couramment utilisé	22
2.3.1 Synthèses des ferrites	22
2.3.2 Zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$).....	22
2.3.3 Cuivre ferrite ($CuFe_2O_4$)	23
2.3.4 Nickel ferrite ($NiFe_2O_4$)	24
2.3.5 Cobalt ferrites ($CoFe_2O_4$).....	25
2.3.6 Argent (Ag)	26
2.3.7 Dioxyde de titane (TiO_2).....	27
2.3.8 Dioxyde de titane (TiO_2) supporté sur la Montemorillonite	27
Chapitre 3 : Matériels et méthodes	
3.1 Matériels et réactifs utilisés.....	29
3.2 Liste des polluants organiques utilisés	30
3.3 Matériel végétal	30

3.3.1 Présentation des plantes utilisée.....	30
3.4 Méthode d'extraction	31
3.4.1 Extraction par Macération à l'eau	31
3.5 Tests phytochimiques	31
3.5.1 Composés polyphénoliques.....	31
3.6 Préparation des matériaux	31
3.6.1 Synthèse de photocatalyseur ferrite de cuivre (CuFe_2O_4).....	32
3.6.2 Synthèse de photocatalyseur ferrite de c zinc (ZnFe_2O_4), ferrite de nickel (NiFe_2O_4), ferrite de cobalt (CoFe_2O_4)	32
3.6.3 Synthèse de des nanoparticules d'agent	32
3.6.4 Synthèse de photocatalyseur de TiO_2 /Argile	33
3.7 Caractérisation des nanomatériaux.....	33
3.7.1 Diffraction des rayons X (DRX)	33
3.7.2 Spectroscopie Raman	33
3.7.3 Spectroscopie de réflectance diffuse UV-Visible (DRS).....	33
3.7.4 Photoluminescence (PL)	34
3.8 Applications des nanomatériaux	35
3.8.2 Evaluation de l'activité antioxydant des catalyseurs (Ag et les ferrites) étudiées avec DPPH	38
3.8.3 Activité antibactérienne.....	40
3.8.4 Détection des métaux lourds par les nanosensors	41
3.8.5 Formulation d'un gel.....	58
Chapitre 4 : Résultat et discussions	
4.1 Analyse phytochimique.....	43
4.2 Caractérisation des nanomatériaux.....	44
4.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	44

4.2.2	Spectroscopie Raman	45
4.2.3	Spectroscopie de réflectance diffuse UV-Visible(DRS).....	46
4.2.4	Photoluminescence (PL)	47
4.2.5	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	47
4.3	Applications étudiées des nanomatériaux	50
4.3.1	Evaluation de l'activité photocatalytique	50
4.3.3	Mesure de l'activité antioxydant	56
4.3.4	Evaluation de l'activité antimicrobienne.....	59
4.3.5	Application de l'argent synthèse autant qu'un nanosensor.....	62
4.3.6	Propriétés du gel formulé	63
	Conclusion.....	64
	Références bibliographique	

Liste des figures

	Page
Figure 1.1 : Illustration de la définition des nanomatériaux dans le domaine nanométrique	3
Figure 1.2 : Classification des nanomatériaux selon ISO	4
Figure 1.3 : effet de la structure des nanomatériaux	6
Figure 2.1: Traitement des rejets liquides.	14
Figure 2.2 : Principe de base de photocatalyse.	17
Figure 3.1 : Structure chimique de la molécule du paracétamol	34
Figure 3.2 : Structure chimique de la molécule de diclofenac.	35
Figure 3.3: Mise en place d'une expérience utilisant des ultraviolets (UV).	36
Figure 3.4 : Réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH.	38
Figure 4.1 : Défractogramme de Ag microonde et Ag classique.	45
Figure 4.2 : Défractogramme des différentes ferrites synthétisées.	46
Figure 4.3 : Raman de $ZnFe_2O_4$ en fonction de nombre d'onde	46
Figure 4.4 : Spectres d'absorption et bandes gaps des nanoparticules d'argent	48
Figure 4.5 : Spectre PL de $NiFe_2O_4$ en fonction de longueur d'onde	49
Figure 4.6 : Spectre PL de $CoFe_2O_4$ en fonction de longueur d'onde	50
Figure 4.7 : Spectre PL de Ag classique en fonction de longueur d'onde	51
Figure 4.8 : Spectre PL de Ag micro-onde en fonction de longueur d'onde	51
Figure 4.9: comparaison des spectres FTIRS des extraits	52
Figure 4.10: Comparaison des spectres FTIRS de Ag classique et Ag microonde avec l'extrait inula	53
Figure 4.11: Comparaison des spectres FTIRS de Ag classique et Ag microonde	54
Figure 4.12: Comparaison des Spectre infrarouge de $ZnFe_2O_4$ avec l'extrait de mandarine	55
Figure 4.13: Comparaison des Spectre infrarouge de $CoFe_2O_4$ avec l'extrait de Karkadie	56

Figure 4.14 : Comparaison des Spectre infrarouge de NiFe ₂ O ₄ avec l'extrait de Karkadie	57
Figure 4.15 : Comparaison des Spectre infrarouge de CuFe ₂ O ₄ avec l'extrait de mandarine	58
Figure 4.16 : Absorbance du paracétamol en fonction de concentration.	59
Figure 4.17 : Absorbance de diclofénac en fonction de concentration.	59
Figure 4.18: Concentration relative de paracétamol et diclofénac en fonction de temps.	62
Figure 4.19 : Cinétique de photodégradation de paracétamol et diclofénac en fonction de temps	62
Figure 4.20 : Pourcentage d'inhabitation du DPPH en fonction des différentes concentrations des ferrites et acide ascorbique	63
Figure 4.21 : Pourcentage d'inhabitation du DPPH en fonction des différentes concentrations des Ag classique et acide ascorbique	64
Figure 4.22 : Pourcentage d'inhabitation du DPPH en fonction des différentes concentrations des Ag microonde et acide ascorbique	64
Figure 4.23: Pourcentage d'inhabitation du DPPH en fonction des différentes concentrations d'Ag micro-onde et d'Ag classique	65
Figure 4.24 : Pourcentage d'inhabitation du DPPH en fonction des différentes concentrations d'argent et acide ascorbique	65
Figure 4.25: Zone d'inhibition d'Ag classique avec deux souches après 24h d'incubation à 37°C	67
Figure 4.26 : Zone d'inhibition d'Ag microonde avec deux souches après 24h d'incubation à 37°C	67
Figure 4.27 : Zone d'inhibition de ZnFe ₂ O ₄ avec deux souches après 24h d'incubation à 37°C	68
Figure 4.28 : Zone d'inhibition de CuFe ₂ O ₄ de deux souches après 24h d'incubation à 37°C	68
Figure 4. 29 : Sensibilité des nanoparticules d'argent envers différents éléments	69
Figure 4. 30 : Variation de Ag en fonction de concentration de cuivre utilisée.	70
Figure 4. 31 : Comportement viscoélastique de gel 1% de différentes températures	71
Figure 4. 32 : Comportement viscoélastique de gel 1% de température à 20°C.	72
Figure 4. 33 : Comportement viscoélastique de gel 0.5% de différentes températures.	73
Figure 4. 34 : Comportement viscoélastique de gel 0.5% de température à 20°C	74
Figure 4. 35 : Comportement viscoélastique de comparaison gel 0.5% et 1% avec zetta à température à 20°C.	75

Liste des tableaux

	Page
Tableau 1.1 : Exemples d'application des nanomatériaux selon le domaine.	7
Tableau 2.1 : Avantages et inconvénients de la photocatalyse	18
Tableau 3.1 : Produits utilisés.	28
Tableau 3.2 : Polluants utilisés.	29
Tableau 3.3 : Propriétés physicochimiques du paracétamol.	34
Tableau 3.4 : Propriétés physicochimiques de diclofénac.	35
Tableau 3.5 : Caractéristiques des différentes espèces bactérienne	40
Tableau 4.1 : Résultats des tests phytochimiques sur les extraits.	44
Tableau 4.2 : Résultats d'un test de photolyse après 3 heures d'irradiation pour diclofénac et Paracétamol.	60
Tableau 4.3 : Résultats d'études sur la photolyse et l'adsorption pour TiO_2 et $\text{TiO}_2/\text{Montemorillonite}$.	60
Tableau 4.4 : Dégradations photocatalytiques de paracétamol et diclofénac en utilisant le TiO_2 .	61
Tableau 4.5 : Dégradations photocatalytiques de paracétamol et diclofénac en utilisant le $\text{TiO}_2/\text{Montemorillonite}$.	62
Tableau 4.6 : Estimation de la présence et l'absence de la croissance micro bactérienne	67

Liste des abréviations

ATCC : American Type Culture Collection

Abs : Absorbance

Cm : centimètre

DPPH : 2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle

DRX : Diffraction des rayons X

g : gramme

H₂O : molécule d'eau

Min : minute

ml : millilitre

m : mètre

Mg : milligrammes

Nm : nanomètre

N₂ : Diazote

O₂ : l'oxygène

OH : Hydroxyle

PL : Photoluminescence

ppm : partie par million

R² : coefficient de corrélation

TiO₂ : dioxyde de titane

UV : Ultraviolet

Vis : Visible

µl : microlitre

% : pourcent

°C : degré celsius

t : le temps

Introduction générale

Les nanomatériaux, avec leurs propriétés uniques à l'échelle nanométrique, offrent un potentiel immense pour une variété d'applications, allant de la catalyse à la médecine. Cependant, leur synthèse traditionnelle peut souvent impliquer l'utilisation de produits chimiques toxiques et la production de déchets nocifs, soulevant des préoccupations environnementales et de sécurité. Dans ce contexte, l'adoption de procédés verts de synthèse devient impérative. Ces approches mettent l'accent sur des méthodes respectueuses de l'environnement, utilisant des solvants non toxiques, des sources d'énergie renouvelables et des conditions de réaction douces. L'objectif est de réduire l'empreinte écologique tout en maintenant, voire en améliorant, l'efficacité et la fonctionnalité des nanomatériaux obtenus.

La recherche dans ce domaine comprend souvent deux volets principaux : d'abord, l'élaboration de méthodes de synthèse novatrices et respectueuses de l'environnement pour la production de nanomatériaux, et ensuite, l'évaluation de leurs performances dans des applications spécifiques, telles que la photocatalyse et la pharmacologie.

Dans le domaine de la photocatalyse, les nanomatériaux peuvent être utilisés pour catalyser des réactions chimiques sous l'influence de la lumière, offrant ainsi des solutions potentielles pour la dépollution de l'eau et de l'air, ainsi que pour la production d'énergie propre.

Dans le domaine pharmaceutique, les nanomatériaux présentent un intérêt croissant en tant que vecteurs de médicaments, permettant une administration ciblée et une libération contrôlée de médicaments, ainsi que pour l'imagerie médicale et le diagnostic.

En combinant l'innovation dans la synthèse des nanomatériaux avec une compréhension approfondie de leurs propriétés et de leurs applications, la recherche dans ce domaine vise à ouvrir de nouvelles perspectives pour des technologies plus durables et des avancées significatives dans les domaines de l'environnement et de la santé.

Le présent document est scindé en deux grandes parties. La première est consacrée à la synthèse bibliographique nécessaire à la bonne compréhension de ce travail. Elle comporte deux chapitres :

Le premier chapitre est consacré pour donner des généralités sur les nanomatériaux, leurs différentes familles et différents types, leur classification et propriétés, et les risques.

Le deuxième chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude des applications et méthode de synthèse des nanomatériaux et les nanosensors.

La partie expérimentale de ce travail est présentée dans deux chapitres. Le troisième chapitre comporte :

Le matériel et les méthodes qui ont été utilisés.

Le quatrième chapitre regroupera les résultats expérimentaux, leurs exploitations et leurs interprétations.

Enfin en conclusion, nous récapitulons les points les plus importants qui ressortent au terme de cette étude, puis nous préconisons les perspectives éventuelles de ce travail.

Chapitre 1

Généralité sur les nanomatériaux

1.1 Introduction

Pour expliquer le terme « nanomatériaux », nous discutons d'abord de sa signification.

La signification du mot « nano » tel qu'il existe sous plusieurs termes : nanoparticules, nano-objets, nanotechnologies, etc. Le préfixe « nano » fait référence à l'unité de mesure en nanomètres (nm), qui équivaut à un milliardième de mètre :

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} \quad (1.1)$$

Sur cette base, nous comprenons l'exploration de la matière à l'échelle nanométrique. Nous ne pouvons pas le voir à l'œil nu. Toutes substances organiques ou inorganiques présent dans les organismes vivants et environnementaux et mesuré par celui-ci (échelle dimensions) peuvent être spécifiés avec le préfixe « nano ». On distingue les nanomatériaux d'origine naturelle et les nanomatériaux d'origine anthropogénique [1]. Des exemples de nanomatériaux d'origine naturelle sont les virus. Ces nanomatériaux existent toujours dans notre environnement. Ceux d'origine artificielle sont divisés en deux catégories :

- ❖ Les nanomatériaux non volontairement produits qui regroupent les nanoparticules issues des moteurs à combustion, des opérations de soudage des métaux etc....
- ❖ Les nanomatériaux manufacturés par l'homme afin de les utiliser dans des applications diverses de notre vie quotidienne.

Ce premier chapitre vise à rassembler les informations disponibles dans la bibliographie ces matériaux, leur classification, leurs propriétés physico-chimiques et leurs utilisations.

1.2 Définition des nanomatériaux

Le terme "nanomatériau" est souvent utilisé pour désigner une variété de matériaux. Il fait référence à des matériaux de dimensions très petites, mesurées en nanomètres, qui ont des propriétés spéciales différentes des matériaux plus gros. Les nanomatériaux sont utilisés dans de nombreux produits technologiques innovants, y compris des produits de consommation. Cependant, leur utilisation sûre et leur impact sur la santé et l'environnement suscitent des inquiétudes croissantes [2].

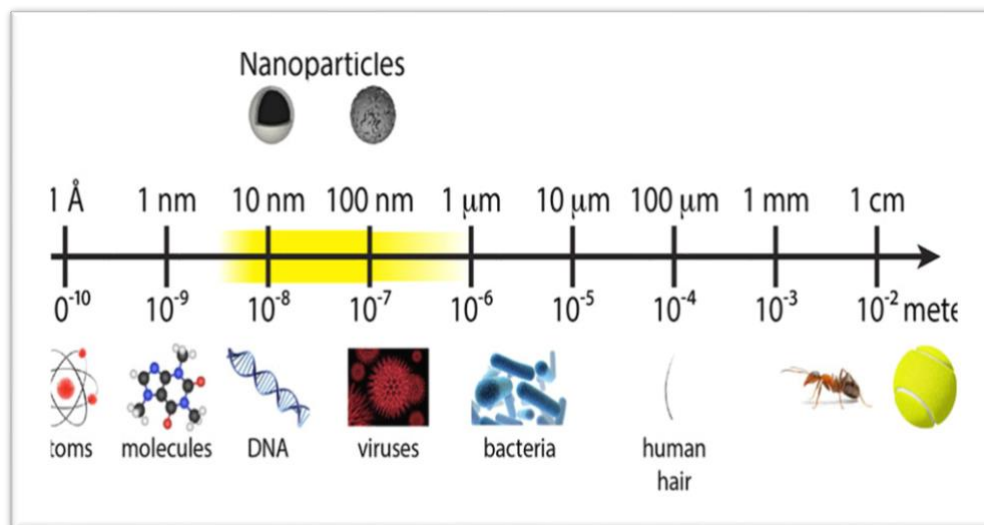


Figure 1.1 : Illustration de la définition des nanomatériaux dans le domaine nanométrique

1.3 Historique des nanomatériaux

Depuis longtemps, les scientifiques rêvaient de manipuler les atomes. En 1959. Dans les années 1970, les travaux de J-M Lehn utilisaient diverses espèces chimiques pour comprendre ou construire des édifices de taille nanométriques. En 1974, le terme " nanotechnologies " fut créé par le Japonais N. Taniguchi pour décrire la fabrication et l'utilisation de structures nanométriques. L'invention du microscope à effet tunnel (STM) par Gerd Bining et Heinrich Rohrer en 1981 permet d'observer les atomes sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices. En 1989, Donald Eigler, à l'aide du STM, réussit à manipuler 35 atomes de xénon pour dessiner les initiales d'IBM sur une surface de nickel. En 1998, le laboratoire de recherche d'IBM à Zurich observa pour la première fois une molécule en rotation, ouvrant la voie à la conception de moteurs moléculaires artificiels de dimension nanométrique. Un an plus tard, un nanomoteur de moins de 100 nm fut construit. En 2004, un premier rapport gouvernemental britannique sur les nanosciences et les nanotechnologies visait à lancer un débat public sur les opportunités et les incertitudes liées aux nano. Enfin, en 2006, le pôle Minatec, le plus grand pôle européen consacré aux micros et nanotechnologies, fut inauguré [3 ,4].

1.4 Les différentes familles de nanomatériaux

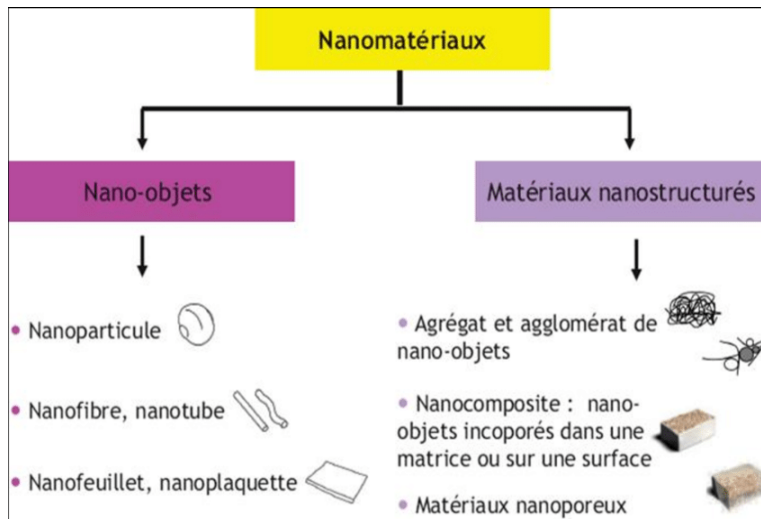


Figure 1.2 : Classification des nanomatériaux selon l'ISO

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 :

1.4.1 Les nano-objets

Les nano-objets sont des matériaux dont deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique, entre 1 et 100 nanomètres. Ils peuvent être répartis en trois catégories :

1.4.1.1 Nanoparticules ou particules ultrafines (PUF)

Il spécifie trois objets à l'échelle nanométrique dont les dimensions externes se situent sur la règle nanométrique : Nanoparticules de latex, oxyde de zinc, fer et cérium, oxyde d'aluminium [5].

1.4.1.2 Nano-fibres, nanotubes, nano-filaments ou nano-bâtonnets

Il fait référence à deux nano-objets dont les dimensions externes sont à l'échelle nanométrique, les nanotubes de carbone, les nano fibres de polyester, Des termes tels que nanotubes de bore font référence à des objets allongés à l'échelle nanométrique dont les sections transversales comprennent Entre 1 et dizaines de nanomètres, longueur entre 500 nanomètres et 10 000 nanomètres.

1.4.1.3 Nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes

Il définit des nano-objets dont les dimensions externes sont à l'échelle nanométrique, Les deux autres dimensions sont beaucoup plus grandes (flocons de nano argile, Nano feuilles de séléniure de cadmium, etc.) [6].

1.4.2 Matériaux nanostructures

En fonction des phases de la matière présente dans ces matériaux. Ils sont classés en quelques familles en fonction de leur structure interne ou de leur surface à l'échelle nanométrique [7].

1.4.2.1 Nanocomposites

Ce sont des matériaux solides qui contiennent au moins une zone physiquement ou chimiquement distinct d'au moins une région (nanoobjet) Cela leur confère des propriétés améliorées ou spécifiques, dont la taille est à l'échelle nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou liés à la Surface pour ajouter de nouvelles fonctionnalités ou modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc., tels que : polymères

Les nanotubes de carbone sont utilisés dans le domaine des équipements sportifs pour améliorer la résistance mécanique et réduire le poids.

1.4.2.2 Les matériaux nanoporeux

Ces matériaux ont des pores nanométriques. Il y a des aérogels en silice. Des matériaux nanoporeux très isolants thermiquement.

1.4.2.3 Les agrégats et agglomérats de nano-objets

C'est un assemblage de nano-objets représenté soit individuellement, soit sous forme d'agglomérations collectives dont la taille est supérieure à 100 nm.

1.5 Différents types de nanomatériaux

Les nanoobjets peuvent se présenter sous forme de particules, de fibres ou de tubes (ce que nous appelons charges ou renforts), des couches minces ou des composants structurels.

Les nanoobjets peuvent être utilisés directement (comme catalyseurs, pour transporter des médicaments, polissage de wafers et de disques durs utilisés en microélectronique, etc.), [8].

Ces derniers peuvent être regroupés selon 3 familles de produits :

- Les matériaux nano-charges ou nano-renforcés,
- Les matériaux nanostructures en surface,
- Les matériaux nanostructures en volume.

1.6 Classification des nanomatériaux

Les matériaux nanocristallins peuvent contenir des phases cristallines, phase quasi-cristalline voire phase amorphe dont la taille est de l'ordre du nanomètre dans au moins une direction. On peut distinguer [9] .

1. **Microcristallin (3D)** : Sa structure est celle d'un nanocristal trois directions.
2. **Filament (2D)** : C'est un matériau nanostructuré des trois directions.
3. **Couches (1D)** : Ce type de cristal a la structure suivante :

Chaque couche de nanocristaux n'a donc qu'une seule orientation

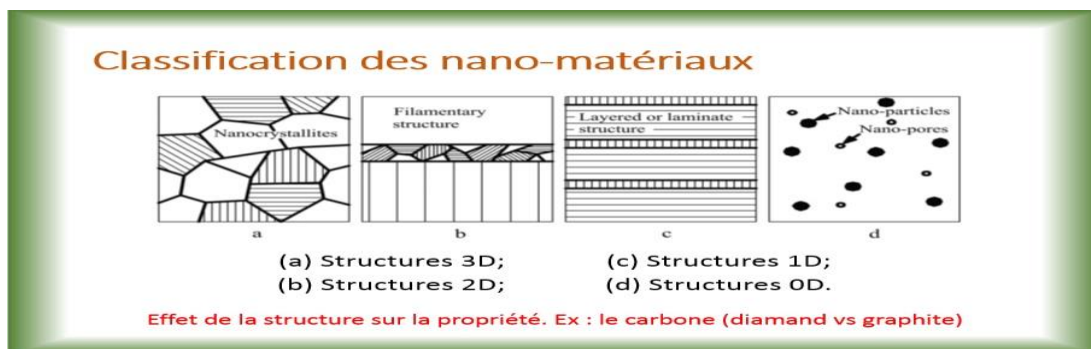


Figure 1.3 : effet de la structuré des nanomatériaux

1.7 Propriétés des Nanomatériaux

Les nanomatériaux présentent des propriétés différentes de celles des matériaux massifs en raison de :

- **Effets de surface** : La proportion élevée d'atomes en surface peut modifier des propriétés telles que la réactivité chimique et la résistance à la corrosion.
- **Effets quantiques** : À l'échelle nanométrique, des effets quantiques peuvent influencer les propriétés optiques, électroniques et magnétiques.
- **Propriétés mécaniques** : Les nanomatériaux peuvent montrer une résistance et une dureté accrues.

1.8 Domaines d'application

Le tableau suivant représente les domaines d'application des nanomatériaux :

Tableau. 1.1 : Exemples d'application des nanomatériaux selon le domaine.

Secteurs d'activité	Exemples d'applications actuelles et envisagées
Automobile aéronautique et espaces	Peinture extérieure avec effets de couleurs plus brillante, matériaux renforcés et plus légers, capteurs optimisant les performances des moteurs, détecteur de glace sur les ailes des avions, additifs pour diesel permettant une meilleure combustion.
Chimie et matériaux	Pigment, poudre céramique, inhibiteur de corrosion, textiles et revêtements antibactériens et ultrarésistants.
Energie	Matériau isolant plus efficace, nouveaux types de batteries, fenêtres intelligentes, cellules photovoltaïques de nouvelle génération.
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes, maquillages et notamment rouge à lèvres avec une meilleure tenue
	Médicaments et agents actifs, médicaments délivrés localement dans

Pharmacie, biomédical et biotechnologies	un organe donné, surfaces biocompatibles avec les implants, vaccins oraux, membranes pour dialyse, capteurs multifonctionnels, analyses d'ADN, nano-vecteur pour le transfert des gènes, propriétés antibactériennes et antifongiques
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone, analyseurs chimiques spécifiques, couche non toxique fonctionnelle pour des capteurs utilisés dans la dépollution environnementale, production d'eau ultrapure à partir de l'eau de mer.

1.9 Risques liés aux nanomatériaux

La dangerosité de ces matériaux est principalement liée à leurs tailles, pouvant pénétrer dans l'organisme avec une plus au moins grande facilité et ce par différentes voies : respiratoire, cutané et digestive. En plus, de leurs possibles toxicités intrinsèques, certains nanomatériaux peuvent être des vecteurs pour des toxines d'origine environnementale.

- Dans son rapport intitulé « Évaluation des risques liés aux nanomatériaux » publié en 2006, l'AFSSET a mis en évidence les effets des nanoparticules sur la santé humaine : effets cancérigènes, retards de croissance des anomalies ou mal formations, des troubles neurologiques, des phénomènes d'immunosuppression des réactions d'hypersensibilité et d'allergi. [10].
- Des études suggèrent que les nanoparticules induisent diverses pathologies : bronchite chronique, fibrose pulmonaire, cancer du poumon, troubles cardio-vasculaires et maladies neurodégénératives [11].

- En ce qui concerne le contact avec la peau (solvants, pesticides, crèmes) l'étude menée sur des souris indique que l'oxyde de titane induirait des dommages au niveau des chromosomes et des ruptures des brins d'ADN, pouvant augmenter le risque de développer un cancer[12].

Ces matériaux peuvent aussi entraîner des effets néfastes sur l'environnement, pouvant avoir, notamment, un effet antimicrobien sur ceux présentant une utilité pour les organismes vivants, dont l'Homme [13].

Mise à part les effets qu'ils peuvent engendrer, les nanomatériaux sont susceptibles d'être utilisés dans tous les domaines susceptibles de faire l'objet d'applications industrielles. Ils véhiculent de grands espoirs en matière d'amélioration des techniques médicales, d'économies d'énergie, d'armement, mais également au quotidien dans les textiles, les cosmétiques ou l'automobile.

Chapitre 2

Application et méthode de synthèse des nanomatériaux

Dans ce chapitre, nous allons présenter d'une manière générale les différents procédés de synthèse des nanomatériaux, ensuite nous détaillerons les applications et les méthodes de synthèse rentrent dans le cadre de notre travail.

2.1 Application des nanomatériaux

2.1.1 Application sur les eaux usées

2.1.1.1 Généralités sur les eaux usées

La pollution de l'eau s'entend comme, une modification défavorable ou nocive des propriétés physico-chimiques et biologiques, produite directement ou indirectement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établit ». Les eaux usées sont toutes les eaux des activités domestiques, agricoles et industrielles chargées en substances toxiques qui parviennent dans les canalisations d'assainissement. Les eaux usées englobent également les eaux de pluies et leur charge polluante, elles engendrent au milieu récepteur toutes sortes de pollution et de nuisance [14] .

2.1.2 Origine de la pollution

2.1.2.1 Eaux usées domestiques

Les eaux usées domestiques font référence à l'eau provenant de toutes les eaux usées de l'individu humain.

Activités quotidiennes dans des maisons, des bâtiments commerciaux, ainsi que des établissements de soins personnels et de santé. Certaines sources d'eaux usées domestiques sont les savons et shampoings, les produits de soins dentaires et cosmétiques, les assouplissants textiles et les mousses nettoyantes [15].

2.1.2.2 Eaux usées agricoles

Les eaux usées agricoles sont principalement constituées de sous-produits d'activités agricoles anthropiques comme les engrais, les produits agrochimiques et les terres agricoles. Les polluants

organiques sont produits en grandes quantités par tous les types d'activités agricoles, qui sont ensuite rejetés dans les eaux de surface et pénétrés dans les eaux souterraines. Les produits chimiques, les nutriments et les micro-organismes constituent la majorité des eaux usées agricoles, ce qui est difficile à contrôler car ces substances sont généralement rejetées. Dans les sources d'eau naturelles à proximité en cas de pluie[16].

2.1.2.3 Eaux usées industrielles

Les eaux usées industrielles constituent la première source de polluants organiques. Actuellement, une grande partie des eaux usées industrielles est rejetée dans les sources d'eau par diverses industries. Selon le rapport des Nations Unies, en 2015, 80 % des eaux usées industrielles étaient rejetées dans les eaux de surface sans autre traitement. En conséquence de ce problème, de graves problèmes de pollution de l'eau sont apparus avec un impact négatif sur l'écosystème. Les polluants organiques présents dans les eaux usées industrielles proviennent d'un large éventail d'industries, notamment le raffinage du pétrole, les pesticides, les herbicides, les textiles, l'alimentation, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, le cuir, la transformation des métaux, les adhésifs, les savons, la cellulose et la fabrication du papier [17,18].

2.1.3 Types de polluants

2.1.3.1 Les détergents

Sont des composés tensioactifs synthétiques dont la présence dans les eaux est due aux rejets d'effluent urbains et industriels. Les nuisances engendrées par l'utilisation des détergents sont :

- L'apparition de goût de savon.
- La formation de mousse qui freine le processus d'épuration naturelle ou artificielle.
- Le ralentissement du transfert et de la dissolution de l'oxygène dans l'eau [19].

2.1.3.2 Les pesticides

On désigne généralement comme des produits utilisés en agriculture les conséquences néfastes dues aux pesticides sont liées aux caractères suivants :[20].

- Rémanence et stabilité chimique conduisant à une accumulation dans les chaînes alimentaires.
- Rupture de l'équilibre naturel.

2.1.3.3 Les produits pharmaceutiques

Les différentes classes pharmaceutiques détectées dans les plans d'eau sont les antiseptiques, les hormones, les anti-inflammatoires, les β -bloquants, les stéroïdes, les antidépresseurs, les bêtabloquants, les antibiotiques, les produits de contraste, les antipsychotiques, les cytostatiques, les gastro-intestinaux. Des études ont montré que plus de 200 types différents de produits chimiques pharmaceutiques ont été signalés dans divers systèmes fluviaux à travers le monde. De plus, même après traitement de l'eau, entre 15 et 20 composés pharmaceutiques ont été identifiés dans l'eau potable. Les produits pharmaceutiques se distinguent des autres contaminants organiques par les caractéristiques suivantes :

- Ils peuvent être constitués d'une variété de molécules complexes ayant des poids moléculaires, des structures, des fonctions et des formes différentes.
- Ils peuvent traverser les membranes cellulaires et, de ce fait, sont relativement persistants s'ils ne sont pas inactivés avant d'obtenir l'effet thérapeutique souhaité.
- Les médicaments comme l'érythromycine ou le naproxène et le sulfaméthoxazole peuvent persister plus d'un an dans l'environnement ; d'autres, comme l'acide clofibrique, peuvent persister plusieurs années et devenir bioactifs par accumulation.
- Ils sont lipophiles, certains d'entre eux étant relativement solubles dans l'eau.
- Ils sont constitués de molécules polaires avec plus d'un groupe ionisable, et leur degré d'ionisation est affecté, entre autres facteurs, par le pH du milieu.
- Après l'administration, les molécules adsorbées dans le corps humain subissent des changements structurels suite à des réactions métaboliques. [21,22].

2.1.3.4 Colorants

Les procédés de teinture textile reposent fortement sur des colorants synthétiques. Les colorants azoïques représentent 65 % de la production mondiale de colorants, avec plus de 100 000 colorants organiques synthétiques disponibles dans le commerce dans le monde. Le type de colorants synthétiques azoïques comprend les colorants réactifs, dispersés et acides. Bien qu'un grand nombre de colorants textiles existants soient solubles dans l'eau, certains colorants, notamment les colorants dispersés couramment utilisés pour teindre les tissus en polyester, sont hydrophobes. Les colorants

dispersés font référence à des substances aromatiques non ioniques qui contiennent un azoïne anthraquinone comme groupe chromophore.

Dans des conditions de température élevée, les colorants dispersés sont d'abord dissous et adsorbés sur la surface de la fibre, puis transférés dans la fibre synthétique. Les colorants non adsorbés, quant à eux, se combinent aux agents dispersants, qui sont des ingrédients de la liqueur de teinture résiduelle, et sont envoyés vers le système de traitement une fois le processus de teinture terminé. Il a également été observé que certains colorants dispersés ont tendance à se bioaccumuler. [23].

Ce processus a entraîné une augmentation de la présence de colorants dans les eaux usées des usines de transformation textile. Les colorants ont une structure plus complexe et plus stable, ce qui tend à les rendre plus difficiles à dégrader non seulement dans les eaux usées textiles mais également dans d'autres types de déchets industriels (pharmaceutiques, alimentaires, cosmétiques, etc.). En raison de la diversité des matières premières utilisées, les normes de rejet des eaux usées comportent beaucoup trop de paramètres [24].

2.1.4 Traitement des eaux

Selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, plusieurs niveaux de traitements sont définis : les prétraitements, le traitement primaire et le traitement secondaire. Dans certains cas, des traitements tertiaires sont nécessaires, notamment lorsque l'eau épurée doit être rejetée en milieu particulièrement sensible. Une station d'épuration comporte généralement une phase de prétraitement, pendant laquelle les éléments les plus grossiers sont éliminés par dégrillage (pour les solides de grandes tailles), puis par flottaison/décantation (pour les sables et les graisses). Vient ensuite un traitement dit primaire, une décantation plus longue, pour éliminer une partie de MES.

Des traitements physico-chimiques et/ou biologiques sont ensuite appliqués afin d'éliminer la matière organique. Ils sont généralement suivis d'une phase de clarification qui est encore une décantation. Enfin, un traitement des nitrates et des phosphates est exigé en fonction de la sensibilité du milieu récepteur. Il existe également des traitements dits extensifs, comme le lagunage, qui combinent des traitements biologiques, physiques et naturels. [25,26].

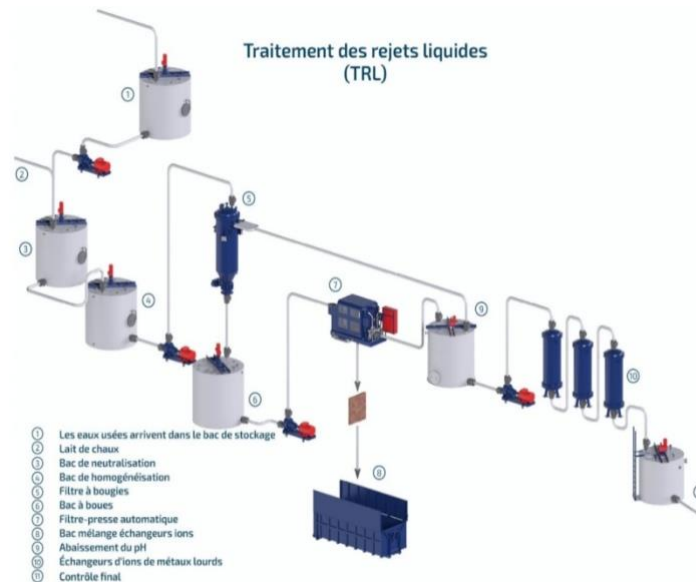


Figure 2.1: traitement des rejets liquides.

2.1.5 Les méthodes classiques des traitements des eaux utilisées

2.1.5.1 Traitement de clarification

- Coagulation-floculation : Ajout de produits chimiques (sels d'aluminium ou de fer) pour agréger les particules en suspension et ancien des flocs qui décantent.
- Décantation : Séparation des particules en suspension par gravité dans des bassins de décantation.
- Filtration : Passage de l'eau à travers des filtres (sable, membranes) pour retenir les particules.

2.1.5.2 Traitements complémentaires

- Désinfection : Utilisation de chlore, ozone ou UV pour éliminer les micro-organismes pathogènes.
- Adsorption et échange d'ions : Élimination de certains polluants par fixation sur des résines ou des matériaux adsorbants.
- Désertisation et démagnétisation : élimination du fer et du manganèse dissous.
- Décarbonatation : Élimination des carbonates pour ajuster le pH.

Ces différentes étapes permettent de traiter les eaux usées de manière physique, chimique et biologique afin de les rendre conformes aux normes de rejet dans le milieu naturel. [27].

2.1.5.3 Avantages

- Efficacité : Ces méthodes permettent d'éliminer une grande partie des polluants présents dans les eaux usées, assurant ainsi une purification significative.
- Accessibilité : Les techniques classiques sont largement utilisées et bien maîtrisées, offrant des solutions fiables pour le traitement des eaux usées.
- Élimination des matières en suspension : Ces méthodes permettent de réduire de manière significative les matières en suspension, contribuant à la clarification de l'eau.
- Traitement biologique : Le traitement secondaire, basé sur des procédés biologiques, utilise des bactéries pour décomposer les déchets organiques, offrant une approche naturelle et efficace.

2.1.5.4 Inconvénients

- Limites de purification : Les techniques classiques détruisent environ 50 à 60 % des matières en suspension, ce qui peut ne pas être suffisant pour certains types de polluants plus complexes.
- Besoin de méthodes avancées : Pour une purification plus poussée, il est souvent nécessaire d'utiliser des méthodes plus sophistiquées, dépassant les capacités des traitements classiques.
- Consommation d'énergie : Certains processus de traitement, notamment ceux impliquant des techniques physico-chimiques, peuvent nécessiter une consommation d'énergie plus importante.
- La mise en place et le maintien de ces méthodes classiques peuvent représenter des coûts significatifs, en particulier pour les installations de grande envergure.

En résumé, bien que les méthodes classiques de traitement des eaux usées offrent une purification efficace et bien établie, elles peuvent présenter des limites en termes de purification complète et nécessiter des investissements supplémentaires pour des traitements plus avancés.[28].

2.1.6 Traitement par photocatalyse hétérogène

Le terme photocatalyse fait référence à l'accélération des vitesses de réaction induites par la lumière en présence de photocatalyseurs.

La photocatalyse hétérogène fait référence à l'excitation d'un semi-conducteur par rayonnement ; elle produit ainsi des modifications électroniques au niveau structurel, générant des radicaux libres responsables des réactions redox de différents composés adsorbés à sa surface. Les photocatalyseurs les plus courants sont : TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS . [29].

2.1.6.1 Principe de La photo-catalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique basé sur l'excitation des semi-conducteurs par un rayonnement lumineux, accélérant les réactions lumineuses en impliquant des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Le principe de la photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur avec un apport d'énergie (photons) supérieur ou égal à la bande interdite. Ces excitations lumineuses provoquent le déplacement des électrons (e^-) de la bande de valence (BV) vers des orbitales vides. La bande de conduction (BC) qui entraîne la formation de paires électron/trou.

A la surface du semi-conducteur. Les paires électron-trou peuvent se recombiner pour réagir avec les espèces adsorbées. Et h^+ Peut réagir avec H_2O ou adsorber OH pour produire des radicaux libres $\text{OH}\cdot$.

D'un autre côté, les électrons de la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène dissous et former des radicaux superoxydes O_2^- . Dans le même temps, ces anions superoxydes peuvent conduire à la formation de H_2O_2 . Le radical $\text{OH}\cdot$ est alors généré à partir de H_2O_2 . D'autre part, ces radicaux $\text{OH}\cdot$ hautement oxydants sont responsables de la dégradation des polluants organiques dans les eaux usées, formant des produits non toxiques tels que : H_2O , CO_2 et N_2 . [30].

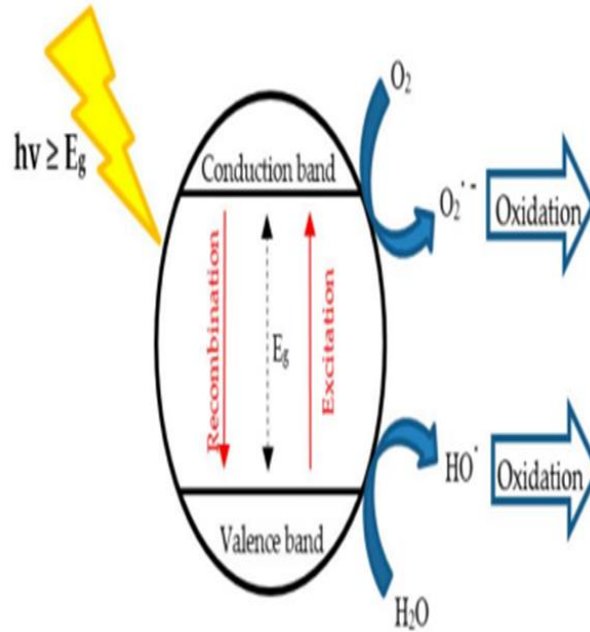


Figure 2.2 : Principe de base de photocatalyse.

2.1.6.2 Applications de la photocatalyse

La photo-catalyse trouve son application dans différents domaines en particulier :

- Dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments).
- Purification de l'eau et de l'air.
- Elimination des odeurs
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), etc

2.1.6.3 Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Les avantages et les inconvénients sont cités dans le tableau suivant :

Tableau 2.1 : Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Avantage	Inconvénient
C'est une technologie destructive et non sélective Installation simple Elle est efficace pour des faibles concentrations en polluants	Eventuelle formation de sous-produit. Nécessité d'utiliser des procédés de séparation (filtration ou centrifugation) du catalyseur en suspension peuvent augmenter Cout de traitement

2.1.7 Application des nanosensors

Les nanocapteurs sont des dispositifs dont la dimension caractéristique est de quelques nanomètres seulement. Ils fonctionnent de manière similaire aux capteurs classiques dans la mesure où ils détectent des quantités infimes et les transforment en signaux qui doivent être analysés.

Les matériaux de taille nanométrique sont récemment apparus comme des possibilités intéressantes pour les applications de détection biologique. Ils fournissent des informations uniques sur les changements en temps réel des paramètres physiologiques critiques en raison de leurs caractéristiques physicochimiques particulières dépendant de la taille.

Les nanocapteurs sont utilisés dans les systèmes de détection, de fabrication et de transport d'agents pathogènes, ainsi qu'en médecine, dans le contrôle de la pollution et dans la détection d'agents pathogènes. En détectant des caractéristiques physiques telles que le volume, le mouvement, la concentration, la vitesse, la gravité, la force magnétique, la pression, la température et l'électricité, cette technologie identifie les cellules individuelles au niveau moléculaire pour administrer des médicaments et suivre la croissance de parties particulières du corps.

2.1.8 Application d'activité comme agent antimicrobienne

Les agents antimicrobiens sont des composés naturels ou synthétiques qui inhibent la croissance microbienne, différentes classes d'agents antimicrobiens sont utilisées dans l'industrie, dont la plupart

sont biocides. L'utilisation des nanoparticules inorganiques a avancé rapidement en raison de la quantité de travail fait vers la synthèse et la modification des particules pour des applications biomédicales. Beaucoup de métaux lourds et des oxydes de métaux, soit dans leur état libre, ou dans des composés à très faible concentrations, sont toxiques pour les microorganismes.

Ces matériaux inorganiques tuent les bactéries grâce à divers mécanismes, en se liant à une protéine intracellulaire et leur inactivation, la génération d'espèces réactives de l'oxygène et par dommages directs aux parois cellulaires. L'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de cuivre (CuO), oxyde de magnésium (MgO), dioxyde de titane (TiO₂) et d'argent (Ag) sont quelques-uns des plus couramment utilisée comme des matériaux inorganiques antimicrobiens [31].

2.2 Méthodes de synthèse des nanomatériaux

Il existe de nombreuses méthodes utilisées dans la synthèse des nanomatériaux. Chaque méthode présente des degrés variables de qualité, de rapidité et de coût. Ces méthodes peuvent être incluses dans :

2.2.1 Méthodes chimiques

2.2.1.1 Méthode sol-gel

La synthèse sol-gel est une méthode de fabrication des nanomatériaux qui implique la conversion de solutions liquides (sols) en réseaux solides (gels) à l'échelle nanométrique. Ce processus offre un contrôle précis sur la composition chimique, la structure et la morphologie des nanomatériaux produits. Les étapes typiques de la synthèse sol-gel comprennent la préparation de la solution précurseur, la formation du gel par polymérisation et la post-synthèse pour obtenir les nanomatériaux finaux. [32,33].

Parmi les avantages et ses inconvénients :

- La possibilité de produire des matériaux de haute pureté, une large gamme de compositions et de structures.
- La synthèse à basse température.

Les inconvénients sont : Coût élevé des matériaux de base, Temps des recuits généralement long.

2.2.2 Synthèse assistée par micro-ondes

Le chauffage par micro-ondes dans la synthèse des nanomatériaux est un domaine en croissance rapide qui offre une alternative permettant d'économiser du temps et de l'énergie au traitement des matériaux. De plus, le chauffage par micro-ondes constitue un moyen propre, économique, économe en énergie et pratique.

Méthode de chauffage, les principaux avantages de cette méthode sont un temps de synthèse raccourci, une taille de produit uniforme et une bonne reproductibilité. Le potentiel de l'irradiation par micro-ondes pour réduire les températures de traitement tout en maintenant des structures faibles et uniformes est attribué à des taux de diffusion plus élevés et à des énergies d'activation plus faibles. Par rapport au chauffage traditionnel.

Contrairement au chauffage conventionnel, qui est lent et peut finalement créer des gradients de température au sein de l'échantillon, le chauffage par micro-ondes augmente uniformément la température dans tout l'échantillon et favorise la nucléation des cristaux de titane, ce qui entraîne une réduction du volume du produit et moins de dommages à la structure.

Pour produire le produit souhaité, les méthodes micro-ondes doivent être utilisées en combinaison avec des processus sol-gel, hydrothermaux ou solvothermiques [34].

2.2.3 Parcours ultrasonique

Les raisons de la popularité de la synthèse d'ondes ultrasoniques sont la facilité de production des phases cristallines désirées, la simplicité de l'appareil, la durée globale de la synthèse et l'absence de dépendance vis-à-vis des sources de chaleur extérieures

La synthèse sono chimique est basée essentiellement sur la formation, la diffusion et l'implosion de bulles, entraînant de fortes fluctuations de pression et de température locales. En raison de leur courte durée de vie, les changements rapides favorisent la nucléation de multiples cristallites en même temps, ce qui favorise également la formation de nanoparticules à structure poreuse. La formation et la croissance de composés chimiques peuvent être favorisées par des réactions à la suite de radicaux tels que $\bullet\text{OH}$, qui modifient la densité de charge de surface de l'espèce et abaissent la barrière énergétique pour leur formation.

Il est possible de synthétiser des hétérostructures en utilisant le rayonnement ultrasonique de diverses manières, y compris en utilisant une corne, un bain ou même un nébuliseur.

La technique des ultrasons, ainsi que l'approche micro-ondes, doit être utilisée en combinaison avec les voies de synthèse conventionnelles mentionnées précédemment. [35].

2.3 Synthèses des nanomatériaux couramment utilisés

2.3.1 Synthèses des ferrites

Les nanoferrites sont des produits chimiques obtenus sous forme de poudre de structures céramiques qui possèdent des propriétés ferrimagnétiques dues à la présence d'oxydes de fer, qui peuvent être partiellement modifiées par d'autres oxydes de métaux de transition. Selon la forme cristalline, les ferrites hexagonales ($MFe_{12}O_{19}$), grenat ($M_3Fe_9O_{12}$) et spinelle (MFe_2O_4) sont les principales catégories de ferrites. En raison de leurs propriétés, les ferrites ont été davantage étudiées. [36].

2.3.2 Le ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$)

$ZnFe_2O_4$, également connu sous le nom de ferrite de zinc, est un composé inorganique synthétique composé de zinc et de fer de formule générale $Zn_xFe_{3-x}O_4$. Il peut être synthétisé par diverses méthodes telles que l'hydrothermie, le sol-gel, la combustion, la co-précipitation et techniques thermiques.

La taille des nanoparticules de $ZnFe_2O_4$ peut être contrôlée en ajustant les paramètres de synthèse tels que le pH, la température et la concentration

Ce composé a des applications dans la détection de gaz, la photocatalyse et comme pigment en raison de sa stabilité thermique et de son opacité.

De plus, la ferrite de zinc dopée au gadolinium nanostructure (GZFO) a été utilisée pour créer une électrode flexible pour les condensateurs hybrides, présentant une capacité et une densité d'énergie élevée, ce qui la rend adaptée aux appareils électroniques portables.

La masse molaire de $ZnFe_2O_4$ est d'environ 241,0676 g/mol. [37].

Le $ZnFe_2O_4$, également connu sous le nom de ferrite de zinc, peut être synthétisé par diverses méthodes. Une méthode courante est la méthode hydrothermale, telle que décrite dans les sources

fournies. Dans cette méthode, les nanoparticules de ferrite de zinc sont synthétisées en dissolvant des matières premières comme l'acétate de zinc et le chlorure de fer dans de l'éthylène glycol avec l'ajout d'acétate de sodium. Le mélange est ensuite chauffé dans un autoclave en acier inoxydable revêtu de Téflon à 180°C pendant 24 heures. Le précipité obtenu est collecté, lavé et séché pour obtenir les échantillons sous forme de poudre. Différentes concentrations d'acétate de sodium peuvent être utilisées pour contrôler la taille des particules, ce qui donne des échantillons aux propriétés variables.

D'autres méthodes de synthèse du $ZnFe_2O_4$ incluent l'utilisation d'agents de coiffage comme le polyéthylène glycol (PEG) et le bromure de cetyltri méthyl ammonium (CTAB) dans la méthode hydrothermale, la méthode de combustion utilisant la glycine comme carburant, la méthode sol-gel et la méthode de Co précipitation avec assistance micro-ondes.

Chaque méthode offre des avantages uniques et peut produire des nanoparticules de ferrite de zinc adaptées à diverses applications. [38].

2.3.3 Le ferrite de cuivre ($CuFe_2O_4$)

La ferrite de cuivre ($CuFe_2O_4$) est une ferrite spinelle ayant des applications technologiques importantes. Il a été largement étudié pour ses propriétés structurales, électriques et catalytiques. La recherche s'est concentrée sur la synthèse de nanoparticules de $CuFe_2O_4$, sur l'exploration de leurs propriétés structurales et magnétiques et sur leurs effets catalytiques, notamment dans les processus de décomposition thermique. Des études ont montré que les nanoparticules de $CuFe_2O_4$ présentent des caractéristiques uniques telles que la stabilité thermique, le comportement magnétique et l'amélioration catalytique dans des réactions telles que la thermolyse de matériaux énergétiques. Les méthodes de synthèse, les paramètres structurels et les propriétés du $CuFe_2O_4$ ont été minutieusement analysés dans divers travaux de recherche [39].

2.3.4 Le ferrite de nickel ($NiFe_2O_4$)

Les nanoparticules d'oxyde de fer nickel ($NiFe_2O_4$) ont été largement étudiées pour leurs propriétés et leurs applications. Ces nanoparticules présentent une morphologie quasi sphérique avec une pureté de 99,99 % et une taille de 20 nm. Ils ont une densité apparente de 0,60 g/cm³ et une densité réelle de 5,368 g/cm³.

Les nanoparticules $NiFe_2O_4$ synthétisées se sont révélées séparables magnétiquement et réutilisables jusqu'à cinq cycles sans perte d'activité catalytique. Des études de diffraction des rayons

X ont confirmé la structure spinelle monophasée des nano-cristallites NiFe_2O_4 d'un diamètre moyen de 8,9 nm, indiquant leurs caractéristiques structurelles.

De plus, la synthèse et la caractérisation des nanoparticules NiFe_2O_4 ont été explorées pour leur potentiel en tant que catalyseurs réutilisables, mettant en évidence leur polyvalence et leurs applications potentielles [41]. Les nanoparticules NiFe_2O_4 (oxyde de fer nickel) peuvent être synthétisées en utilisant plusieurs méthodes :

- **Synthèse hydrothermale**

La méthode hydrothermale consiste à dissoudre le chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le chlorure de fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) dans de l'eau déminéralisée. La solution est ensuite chauffée dans un autoclave en acier inoxydable à haute température et pression sans agitation. La synthèse hydrothermale peut produire des nanoparticules NiFe_2O_4 d'un diamètre moyen de 8,9 nm et d'une structure spinelle monophasée.

- **Méthode de co-précipitation**

Dans la méthode de co-précipitation, les sels de nickel et de fer sont dissous dans l'eau puis précipités en ajoutant une base comme l'hydroxyde de sodium (NaOH). Le précipité est ensuite lavé, séché et calciné pour obtenir des nanoparticules NiFe_2O_4 . Cette méthode peut produire des nanoparticules et des nanotiges NiFe_2O_4 de différentes morphologies.

- **Synthèse du solide :**

La méthode à l'état solide consiste à mélanger et à chauffer les quantités stœchiométriques de précurseurs d'oxyde de nickel (NiO) et d'oxyde de fer (Fe_2O_3). Cette méthode peut produire des particules NiFe_2O_4 uniformes pour la recherche de ses propriétés en tant que colloïde.

- **Autres méthodes**

Les nanoparticules NiFe_2O_4 peuvent également être synthétisées à l'aide de techniques de précurseurs de citrate, d'alliage mécanique, de méthodes sol-gel, sonochimiques, de micelle inverse et de décharge par fil pulsé.

Le choix de la méthode de synthèse dépend de facteurs tels que le coût, l'évolutivité, le contrôle de la taille et de la morphologie des particules, ainsi que des propriétés souhaitées des nanoparticules NiFe_2O_4 . [42,43].

2.3.5 Le ferrite de cobalt (CoFe_2O_4)

La ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) est un matériau qui possède plusieurs propriétés et applications notables :

- **Propriétés magnétiques**

La ferrite de cobalt est un matériau magnétique dur avec une coercivité élevée et une magnétisation modérée. Ces propriétés magnétiques le rendent adapté aux applications sur supports d'enregistrement magnétiques tels que les bandes audios et vidéo. Les propriétés magnétiques peuvent être ajustées en induisant une anisotropie magnétique uniaxiale grâce à des méthodes telles que le recuit magnétique ou le frittage par plasma étincelant.

- **Applications catalytiques**

La ferrite de cobalt a été utilisée comme catalyseur hétérogène efficace de type Fenton pour le traitement des eaux usées, tirant parti de sa grande stabilité, de sa grande surface et de sa capacité à être séparée magnétiquement. Il a également été utilisé comme électro catalyseur pour la réaction de dégagement d'oxygène.

- **Stockage d'énergie**

Les réactions redox à la surface de la ferrite de cobalt lui permettent d'être utilisée comme matériau pour fabriquer des électrodes dans des condensateurs électrochimiques (super condensateurs) pour des applications de stockage d'énergie.

- **Synthèse et contrôle de la morphologie**

Les nanoparticules de ferrite de cobalt peuvent être synthétisées par diverses méthodes telles que la Co précipitation, la combustion et la synthèse de polyols. La taille, la forme et la morphologie des particules peuvent être contrôlées pour optimiser leurs propriétés pour différentes applications.[44 ,45].

La ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) peut être synthétisée par diverses méthodes, notamment :

- **Processus d'auto-combustion**

Cette méthode implique l'utilisation d'un rapport carburant/comburant pour contrôler la composition de phase et les propriétés magnétiques des nanoparticules de CoFe_2O_4 . Le processus

consiste à mélanger du nitrate de cobalt et du nitrate de fer avec un carburant comme la glycine, suivi d'un chauffage pour induire une réaction redox.

- **Méthode de ferritisation humide**

Cette méthode utilise un extrait aqueux de feuilles d'eucalyptus comme agent réducteur, chélatant et coiffant pour synthétiser le CoFe_2O_4 . Le processus consiste à mélanger des sels métalliques avec l'extrait d'eucalyptus et à contrôler le pH et la température pour faciliter la réaction de ferritisation.

- **Synthèse par combustion**

Cette méthode implique l'utilisation de pressions et de températures élevées pour dissoudre des sels métalliques et une base dans des solvants, entraînant la formation de CoFe_2O_4 et d'autres ferrites.

- **Méthode Sol-Gel**

Cette méthode implique la synthèse de CoFe_2O_4 par le processus sol-gel, où les sels métalliques sont dissous dans un solvant, puis une base est ajoutée pour induire la formation d'un gel. Le gel est ensuite chauffé pour produire le produit final.

2.3.6 L'argent (Ag)

L'argent est un métal de transition précieux et industriel, connu pour ses propriétés conductrices élevées de l'électricité et de la chaleur, ainsi que pour son pouvoir réflecteur. Il cristallise dans le système cubique et se présente sous forme d'un solide dense et léger. Sa haute conductivité thermique et électrique en fait un matériau très utilisé dans divers domaines tels que la fabrication de bijoux, de pièces de monnaie, de miroirs, de cellules photovoltaïques, de contacts électriques, d'appareils médicaux et d'industrie alimentaire. L'argent est non toxique, non corrosif, et stable chimiquement, ce qui le rend résistant aux changements chimiques externes tels que la chaleur, l'humidité et l'oxydation. Il peut également résister à des températures extrêmes et n'est pas facilement affecté par la Montemorillonite ou la graisse. L'argent est souvent associé à l'or, au cuivre, au plomb et au zinc dans la nature, et son extraction peut se faire par différentes méthodes métallurgiques en fonction de ses associations. Les principaux pays producteurs d'argent sont l'Australie, le Canada, le Chili, les États-Unis, le Mexique et le Pérou. [48].

2.3.7 Dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane (TiO₂) est le matériau le plus fréquemment utilisé dans les applications photocatalytiques en raison de son faible coût, sa stabilité, sa non toxicité, et de son inertie chimique et biologique. TiO₂ est un matériau important dans un large éventail d'applications commerciales, en tant que pigment dans certaines formulations telles que les peintures, les dentifrices et les crèmes solaires en raison de sa couleur blanche. Il est également utilisé dans diverses applications telles que le fractionnement de l'eau, l'auto-nettoyage, la stérilisation, les matériaux antibuée, la dégradation de Composés organiques, et la prévention de la corrosion des métaux.

Le dioxyde de titane existe dans la nature sous trois formes cristallines différentes, à savoir anatase, brookite et rutile, cette dernière étant la plus abondante et la plus stable du point de vue thermodynamique. Cependant, l'anatase est la plus photo active des trois formes en raison de sa plus grande mobilité des porteurs de charge et du plus grand nombre de groupes hydroxyles en surface. En effet, les propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane diffèrent selon la nature de la phase, mais aussi de la structure cristalline. Les différences de structure induisent des différences de propriétés entre les deux formes. Ainsi, la phase rutile n'absorbe pas bien l'oxygène, ne piège pas bien des électrons, d'où un nombre de recombinaisons électron-trou plus important. [49,50].

2.3.8 Dioxyde de titane (TiO₂) supporté sur la Montemorillonite

La Montemorillonite est une argile composée principalement de montmorillonite, un minéral phyllosilicate d'aluminium. Elle se forme généralement par dévitrification de cendres volcaniques ou de tuf dans un environnement marin. Sa capacité de gonflement est remarquable, pouvant atteindre jusqu'à six fois son volume initial lorsqu'elle entre en contact avec l'eau. Cette caractéristique, ainsi que ses propriétés adhésives, la rendent utile dans de nombreuses applications industrielles, médicales et du bâtiment. Les Montemorillonites sodiques sont particulièrement recherchées pour leur capacité de gonflement accrue. Parmi ses principales utilisations, on trouve les boues de forage, les fonderies, l'alimentation animale et diverses applications de génie civil comme l'étanchéité des édifices et la pose de canalisation.

Le rôle de la Montemorillonite dans la synthèse des nanocomposites TiO₂ est crucial pour plusieurs raisons :

- **Modèle pour la formation de nanoparticules de TiO₂** : la Montemorillonite sert de modèle pour la formation de nanoparticules de TiO₂ dans le nanocomposite grâce à une méthode in situ.
- **Structure de support** : La Montemorillonite fournit une structure de support pour les nanoparticules de TiO₂, contribuant ainsi à leur dispersion et à leur stabilité au sein du matériau nanocomposite.
- **Propriétés d'adsorption améliorées** : La surface spécifique élevée et la structure poreuse de la Montemorillonite améliorent les capacités d'adsorption du nanocomposite TiO₂-Montemorillonite, le rendant efficace pour des applications telles que l'élimination des colorants.
- **Polarisation** : L'analyse physique du nanocomposite TiO₂-Montemorillonite montre que la Montemorillonite facilite la polarisation du TiO₂, conduisant à des propriétés améliorées pour l'adsorption et la photocatalyse.

En résumé, la Montemorillonite joue un rôle à multiples facettes dans la synthèse des nanocomposites TiO₂, agissant comme modèle, structure de support et amplificateur des propriétés d'adsorption, contribuant ainsi à l'efficacité du matériau nanocomposite [51,52].

Chapitre 3

Matériels et méthodes

Ce chapitre englobe les techniques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail. On présente d'abord les plantes utilisées. Nous décrivons aussi le processus de synthèse des nanomatériaux ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier leurs propriétés physico-chimiques.

3.1 Matériels et réactifs utilisés

Le tableau suivant représente l'ensemble des produits utilisés :

Tableau 3.1 : Les produits utilisés.

Produit	Formule chimique	Pureté
Méthanol	CH ₄ O	≥ 99.7%
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	≥ 98%
Hydroxyde de sodium	NaOH	≥ 99%
Chlorure de fer	FeCl ₃	≥ 96%
Acide chlorhydrique	HCl	≥ 36%
Magnésium	Mg	≥ 99%
Titanium Tetraisopropoxide	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ TTIP	≥97.0%
Nitrate d'argent	AgNO ₃	≥99.0%
Nitrate de fer	FeNO ₃	≥99.0%
Nitrate de cuivre	CuNO ₃	≥99.0%
Nitrate de zinc	ZnNO ₃	≥98.0%
Nitrate de nickel	NiNO ₃	≥98.0%
Nitrate de cobalt	CoNO ₃	≥99.0%
Chloroforme	CHCl ₃	≥99.0%

3.2 Liste des polluants organiques utilisés

Le tableau suivant représente les polluants organiques utilisés :

Tableau 3.2 : Les polluants utilisés.

	Diclofénac	Paracétamol
Formule	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	C ₈ H ₉ NO ₂
Pureté	≥98%	≥98%

3.3 Matériel végétal

3.3.1 Présentation des plantes utilisée

3.3.1.1 Inula viscosa (L.)

Également appelée "Amagramane", est une plante vivace méditerranéenne de la famille des Astéracées. Les feuilles de cette plante sont souvent utilisées en décoction pour traiter différentes maladies comme la bronchite et le diabète, ainsi qu'en cataplasme pour soulager les blessures et les douleurs rhumatismales. [53].

- Inula viscosa a été cueillies à Tipaza dans la montagne de Chinwa au mois de janvier.

3.3.1.2 Citrus reticulata

Également connue sous le nom de mandarin (en) ou de mandarine. Une espèce d'arbres de la famille des Rutaceae. la mandarine, peut également être utilisée dans des préparations médicinales, en particulier dans la médecine traditionnelle chinoise[54].

3.3.1.3 Le karkadé

De son nom scientifique Hibiscus Sabdariffa, le karkadé est une plante herbacée de genre Hibiscus, appartenant à la famille des Malvaceae, utilisation de karkadé. Elle est utilisée pour traiter l'hypertension artérielle, la colibacillose, les infections urinaires [55].

3.4 Méthode d'extraction

Pour extraire efficacement les composés actifs des feuilles végétales, plusieurs méthodes peuvent être employées, dont la macération. Nous avons utilisé cette méthode pour notre étude

3.4.1 Extraction par Macération à l'eau

L'extraction par macération peut être réalisée à chaud ou à froid. Dans notre travail, il s'agit d'un simple contact entre un support solide et un solvant, suivi d'une séparation par filtration. Pour ce travail : 10 grammes de matériel végétal ont été séchés et coupés, puis trempés dans un béccher de 250 ml contenant 100 ml d'eau distillée. Le mélange a été remué et chauffé pendant 1 heure. Ensuite, le mélange a été filtré à l'aide d'un entonnoir pour récupérer le filtra.

3.5 Tests phytochimiques

L'un des objectifs fondamentaux des tests phytochimiques comprend la détection de différentes familles de métabolites secondaires présentes dans les parties végétales grâce à des réactions de caractérisation qualitative. Ces réactions reposent sur des phénomènes de précipitation ou de coloration en utilisant des réactifs spécifiques à chaque famille de composés. [56].

3.5.1 Les composés polyphénoliques

3.5.1.1 Les flavonoïdes

À certain volume de chaque extrait on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) concentré et quelques milligrammes de magnésium (Mg). La présence des flavonoïdes est confirmée par l'apparition de la couleur rouge ou orange. [57].

Ou bien : 1ml de chaque extrait on ajoute 2ml de NaOH (2%), La couleur qu'il devient après le mélange c'est jaune, puis on ajoute quelques gouttes de H₂SO₄ dilué La présence des flavonoïdes est confirmée par l'apparition de la couleur transparente.

3.5.1.2 Les tanins

Pour détecter la présence des tanins, on ajoute 5ml de chaque extrait quelques gouttes de FeCl₃ à 5%. La couleur vire au bleu noir en présence de tanins galliques et au bleu verdâtre en présence de tanins catéchiques (tanins condensés). [58].

3.5.1.3 Les saponines

Pour chaque extrait on ajoute 10 ml de l'eau distillée, le tout est agité avec une énergie en position horizontale pendant 15 secondes. Puis, le mélange est laissé au repos pendant 15 min. La persistance de la mousse d'au moins 1 cm pendant 15 min indique la présence des saponines. [59].

3.5.1.4 Quinones libres

À 5ml de chaque extrait on ajoute quelques gouttes de NaOH à 1%. L'apparition d'une couleur qui vire au jaune, rouge ou violet indique la présence des quinones libres. [59].

3.5.1.5 Terpénoïdes

À certain volume de chaque extrait on ajoute 2ml chloroforme et 3ml acide sulfurique concentré, L'apparition d'une couleur qui vire au marron indique la présence de terpénoïdes.[59].

3.6 Préparation des-matériaux

Après une recherche bibliographique qui nous a permis de connaître différentes méthodes de préparation du photocatalyseur. Pour cela on a procédé à l'utilisation des méthodes tel que : sol-gel et microonde .

3.6.1 Synthèse de photocatalyseur ferrite de cuivre (CuFe_2O_4)

La synthèse des nanoparticules de CuFe_2O_4 a été réalisée en mélangeant de CuNO_3 (0.03 M) et FeNO_3 (0.03 M), puis en ajoutant 30 ml de l'extrait de mandarine. Le mélange a été remué et chauffé pendant 1h à 60 °C. La solution formée a été chauffée à 120°C pour former un gel. Le gel a été calciné pendant 4h à 600°C. La poudre brune noirâtre indiquait la formation de nanoparticules de CuFe_2O_4 .

3.6.2 Synthèse de ferrite de zinc(ZnFe_2O_4), ferrite de nickel (NiFe_2O_4), ferrite de cobalt (CoFe_2O_4)

Les nanoparticules de ZnFe_2O_4 ont été préparé en faisons dissoudre les mêmes volumes de nitrate de zinc (ZnNO_3) et nitrate ferrique (FeNO_3), dans 30ml de l'eau distillé et on ajoute 30ml de l'extrait de mandarine. Le mélange a été agité pendant 1h. Ensuite, la solution préparée a été irradiée dans un micro-onde (750w, pendant 10min), Le produit obtenu a été calciné à 600°C pendant 4h. Le NiFe_2O_4 et le CoFe_2O_4 ont été préparés par la même méthode de la préparation de ZnFe_2O_4 sauf que l'extrait de la mandarine a été substitué par l'extrait de Karkadé.

3.6.3 Synthèse des nanoparticules d'agent

La synthèse des nanoparticules d'agent a été réalisée en mélangeant 50ml d'une solution de AgNO_3 avec un volume précis de l'extrait d'inula viscosa. Le mélange a été agité 1h. La solution obtenue a été divisée sur deux. On met une quantité dans un micro-onde (750w, pendant 10min) pour obtenir Ag microonde et le reste dans une plaque chauffante jusqu'à ce que cela devienne une poudre (Ag classique).

3.6.4 Synthèse de photocatalyseur de TiO_2 / Montemorillonite

TiO_2 / Argile a été préparé comme suit : dans un bécher on ajoute 3.5ml de l'isopropoxyde de titane à un certain volume de l'extrait de inula viscosa. Une suspension de Montemorillonite ayant une concentration de 10% a été ajoutée à la solution de TTIP goutte à goutte. Le mélange est laissé sous agitation et chauffage pendant 3 heure suivie par un traitement par micro-onde à 750 W pendant 10 min. Le TiO_2 a été préparé par la même méthode sans l'ajout de l'argile. Les produits obtenus sont séparés et lavés trois fois avec l'eau distillée et l'éthanol. Ces échantillons ont été centrifugés à 5000ppm pendant 10min. Afin d'éliminer les impuretés restantes. Un séchage dans un four à 80°C durant 12 heures a été établi. Après le séchage, on obtient des particules, on les broyant avec un mortier pour obtenir des poudres fines. Afin d'éliminer la matière organique résiduelle présente dans l'échantillon et pour stabiliser la structure cristalline on fait des calcinations pour nos catalyseurs à 600°C pendant 4h.

3.7 **Caractérisation des nanomatériaux**

3.7.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée en science des matériaux pour analyser la structure cristalline des échantillons. Cette technique est également utilisée pour analyser les défauts cristallins, tels que les dislocations et les défauts de maillage, ainsi que pour étudier les transitions de phase et les propriétés physiques des matériaux cristallins.

3.7.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie utilisée pour analyser les vibrations moléculaires, les rotations et les modes de déformation dans les molécules. Dans la spectroscopie Raman, un faisceau de lumière monochromatique, généralement un laser, est dirigé vers un échantillon. L'analyse du spectre Raman permet d'identifier les liaisons moléculaires présentes dans

l'échantillon, ainsi que leur environnement chimique et leur conformation. La spectroscopie Raman est utilisée dans de nombreux domaines, y compris la chimie, la science des matériaux, la biologie et la recherche pharmaceutique, pour caractériser les matériaux, identifier les composants chimiques et étudier les réactions chimiques.

3.7.3 Spectroscopie de réflectance diffuse UV-Visible

Afin d'étudier les caractéristiques optiques de poudres synthétisées, une quantité de chaque matériau synthétisé a été dispersée dans 50 ml d'eau et dispersée à l'aide d'ultrasons pendant 10 min. Le spectre d'absorption a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-Vis (Schimadzu, UV-1900i) en utilisant un balayage de longueur d'onde de 200 à 800 nm. Chaque essai a été répété trois fois afin d'assurer la reproductibilité des résultats.

3.7.4 Photoluminescence (PL)

Comme les nanomatériaux d'oxyde métallique synthétisés sont de nature semi-conductrice avec de larges bandes interdites, lorsqu'ils sont exposés à une lumière de longueur d'onde appropriée, la séparation de charge entre les électrons et les trous se produit. Ensuite, les électrons retombent à l'état fondamental, ce qui entraîne l'émission de photons appelée photoluminescence. La plage de photoluminescence (PL) a été enregistrée à température ambiante en utilisant le spectrophotomètre Horriba sous spectres d'émission. Les mesures ont été enregistrées dans la plage de longueurs d'onde de 300 à 800 nm.

3.7.5 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le composé à étudier. En détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, elle permet d'analyser les groupes fonctionnels présents dans la structure du composé. Les échantillons ont été étudiés sous forme solide, préparés sous forme de pastilles contenant 1 mg d'échantillon et 250 mg de KBr, formant ainsi un mélange massique.

3.8 Les applications des nanomatériaux

3.8.1 Etude de l'activité photocatalytique

3.8.1.1 Choix de polluant à étudier

Afin de tester l'activité photocatalytiques des différents catalyseurs synthétisés dans notre travail et effectuer les expériences de la dégradation photocatalytiques des différents polluants, on a choisi le bleu de méthylène ,paracétamol, et diclofénac.

3.8.1.1.1 Le paracétamol

Le paracétamol est une molécule organique couramment utilisée comme modèle dans les tests photocatalytiques pour évaluer l'efficacité de dégradation de polluants organiques par des photocatalyseurs et optimiser les conditions opératoires des procédés photocatalytiques de dépollution des eaux [62].

Le tableau suivant représente les propriétés du paracétamol :

Tableau 3.3 : Les propriétés physicochimiques du paracétamol.

Propriété	Spécification
Aspect	Poudre blanche cristallisée inodore
Formule chimique	C ₈ H ₉ NO ₂
Masse molaire	151,162 6 g/mol
Température de fusion	169°C
Nom UICPA	N-(4hydroxyphényl) acétamide

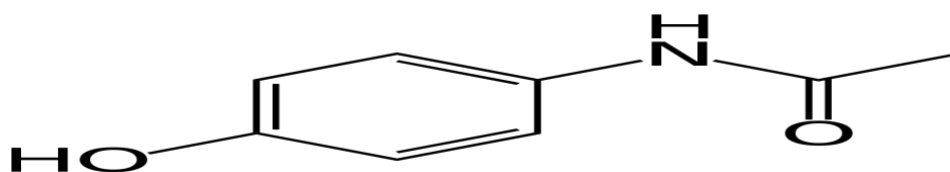


Figure 3.1 : Structure chimique de la molécule du paracétamol.

3.8.1.1.2 Diclofénac

Le diclofénac est un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien. Le diclofénac est souvent utilisé comme polluant modèle pour évaluer l'efficacité des catalyseurs dans la dégradation de composés pharmaceutiques dans l'eau. Les études montrent que le diclofénac est un polluant persistant

qui résiste à la dégradation biologique et qui peut être difficile à éliminer complètement par les stations d'épuration conventionnelles des eaux usées [63].

Le tableau suivant représente les propriétés de diclofénac :

Tableau 3.4: Les propriétés physicochimiques de diclofénac.

Propriété	Spécification
Aspect	Solide
Formule chimique	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Masse molaire	534,363g/mol
Température de fusion	283.0°C to 285.0°C
Nom UICPA	2-[2-(2,6-dichloroanilino)phenylaceticacid

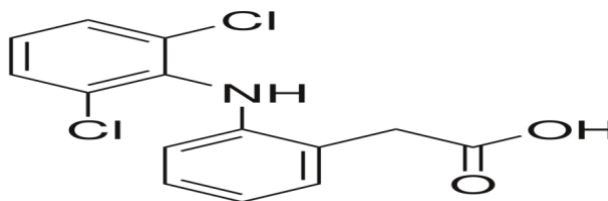


Figure 3.2 : Structure chimique de la molécule de diclofénac.

3.8.1.2 Dispositif photocatalytiques

La lampe utilisée pour la méthode d'analyse par UV-Visible est une lampe UVA de 20W, émettant principalement à une longueur d'onde de 368 nm.

Le dispositif expérimental pour les tests photocatalytiques comprend un réacteur à double paroi en verre borosilicaté de 500 ml. La source de lumière UV est placée dans un tube en verre borosilicaté positionné horizontalement au centre du réacteur. Le réacteur est également équipé d'un agitateur magnétique pour une dispersion efficace des poudres dans la solution. La température ambiante à 73°C pendant l'expérience grâce à un bain thermostat qui fait circuler l'eau dans la double paroi du réacteur.

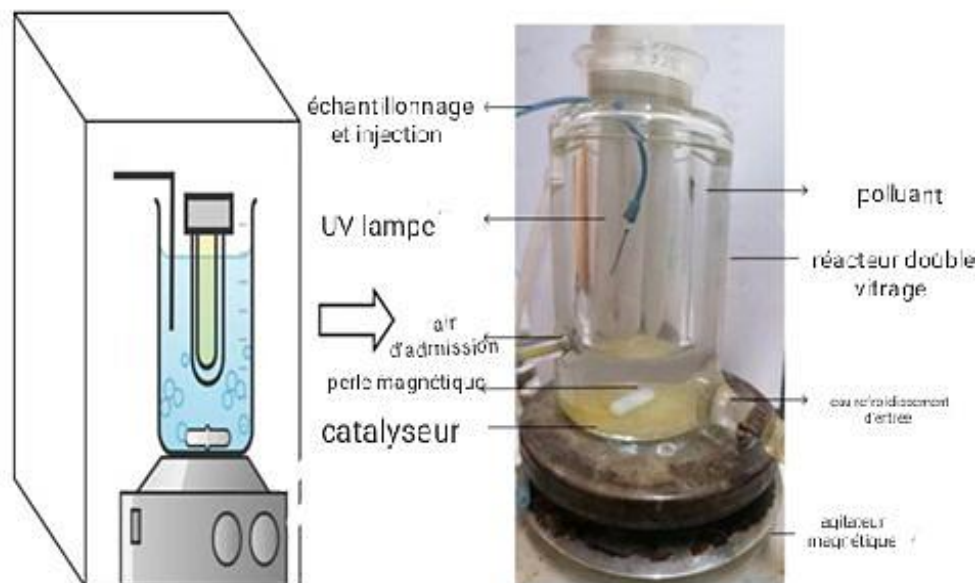


Figure 3.3: Mise en place d'une expérience utilisant des ultraviolets (UV)

3.8.1.3 Les tests photocatalytiques

3.8.1.3.1 Test de photolyse

Avant d'entamer les réactions photocatalytiques, nous avons procédé à un essai de photolyse, on met 120 ml de la solution mère de polluant (10 ppm) ont été placés dans le réacteur et exposés aux irradiations en absence du catalyseur et sous agitation continue. On fait des prélèvements d'échantillons de 3 ml chaque 10 min pendant 3 h ont été analysé par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

3.8.1.3.2 Test d'adsorption

Avant d'entamer les tests photocatalytiques, nous avons procédé à des tests d'adsorption, en mettant 120 ml de polluant à une concentration 10 ppm dans un réacteur ; en couvrant avec papier aluminium, pour éviter la dégradation avec la lumière, avec la présence de catalyseur, on fait des prélèvements chaque 10 minutes, puis on augmente la durée de prélèvement jusqu'à 30 min, ces échantillons ont été centrifugés à 5000 (tr/min) pendant 10 min pour éliminer la poudre de photocatalyseur en suspension qui peut fausser les résultats de la lecture. Pour déterminer la valeur de la concentration, les échantillons centrifugés ont été immédiatement analysés par un spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

- Paracétamol : 240, 243 nm.
- Diclofénac : 353nm.

❖ **L'établissement des courbes d'étalonnages**

Les courbes d'étalonnages montrent la relation entre la concentration en paracétamol et diclofénac (en mg/l) et l'absorbance mesurée à une longueur d'onde spécifique. Les courbes montrent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration de ces deux produits pharmaceutiques. Cela signifie que l'absorbance augmente proportionnellement à la concentration. Cette linéarité est confirmée par les points expérimentaux alignés le long de la droite. La droite obtenue est décrite par l'équation de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (3.1)$$

- **A** : est l'absorbance.
- **ε** : est le coefficient d'extinction molaire (unité).
- **L** : est la longueur du trajet optique (souvent 1 cm).
- **C** : est la concentration en mg/l.
- En résumé, cette courbe montre une relation linéaire typique de la loi de Beer-Lambert, qui est utilisée pour quantifier la concentration d'une substance dans une solution par des mesures d'absorbance.
- D'après ces figures on constate que l'absorbance augmente avec l'augmentations de concentration d'une façon linéaire avec un $R^2 > 0.99$, les équations de la courbe d'étalonnage sont comme suivant :

$$A = 0,06141 \times C \pm 2,88598E-4 : \quad \text{Paracétamol}$$

$$A = 0.0404 \times C \pm 8 E-5 \quad \text{Diclofénac}$$

3.8.1.4 Évaluation de l'activité photocatalytiques des matériaux synthétisés

Une masse bien définie du catalyseur 1mg/l a été ajoutée à 120 ml de la solution polluante, qui ont une concentration de 10 ppm. La suspension a été agitée magnétiquement dans l'obscurité pour permettre l'établissement de l'équilibre d'adsorption-désorption. Et avant irradiation, un volume de la solution polluante modèle a été soutiré, ce volume correspond à $t = 0$ min de la cinétique de

photodégradation catalytique. Ensuite la suspension est soumise à l'irradiation et maintenue sous agitation continue pendant le temps d'expérimentation qui est de 3 h.

La variation de la concentration de la solution examinée a été suivie par le retrait des échantillons d'un volume de 3 ml à des intervalles de temps bien définis. Ces échantillons ont été centrifugés à 5000 tr/min pendant 10 min pour éliminer la poudre des matières en suspension photocatalyseur qui peut fausser les résultats de lecture. Pour déterminer la valeur de la concentration, les échantillons centrifugés ont été immédiatement analysés par un spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

3.8.2 Evaluation de l'activité antioxydant des catalyseurs (Ag et les ferrites) étudiées avec DPPH

Le test antioxydant avec DPPH permet d'évaluer la capacité des antioxydants à piéger différents types de radicaux libres :

3.8.2.1 Pouvoir anti-radicalaire (piégeage du radical libre DPPH)

- Principe

Le DPPH est un radical libre stable violet en solution. Il présente une absorbance caractérisation dans un intervalle compris entre 512 et 517 nm. Sa couleur disparaît rapidement.

DPPH est réduit en diphényle picryl-hydrazine (jaune) par un composé à propriété anti-radicalaire, entraîne ainsi une décoloration. L'intensité de la couleur est inversement proportionnelle à la capacité des antioxydants présents dans le milieu à donner des protons. [64].

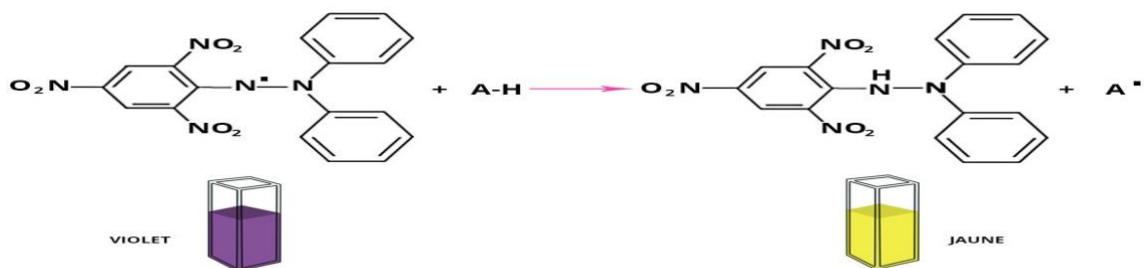


Figure 3.4 : Réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH.

Tout d'abord, on prépare une solution méthanoïque de DPPH. D'autre part, on prépare différentes solutions contenant une masse déjà connue du nanomatériau qu'on veut tester, les concentrations

étudiées sont :(5000, 2500, 1000, 500- $\mu\text{g/ml}$). A savoir que dans cette étude nous avons testé toutes les poudres synthétisées sauf le TiO_2 et $\text{TiO}_2/\text{Argile}$ car les recherches précédentes ont montré que ces deux derniers ne possèdent aucune activité antioxydant.

Une fois les solutions catalytiques prêtes, on ajoute 100 ml de la solution méthanoïque de DPPH à 1000 μl de chaque solution catalytique. On agite vigoureusement le mélange pour assurer une bonne réaction. Ensuite, on place les tubes contenant les mélanges dans l'obscurité à température ambiante pendant 30 minutes.

Une fois la période d'incubation terminée, on utilise un spectrophotomètre pour mesurer l'absorbance des mélanges à une longueur d'onde de 517 nm. On compare les valeurs d'absorbance pour évaluer l'activité antioxydant des différentes solutions catalytiques.

L'activité anti-radicalaire est estimée selon l'équation suivante :

$$\text{Activité anti - radicalaire (\%)} = (\text{AT} - \text{AE} / \text{AT}) \times 100 \quad (3.2)$$

AT: Absorbance après 30 min du témoin.

AE : Absorbance de l'échantillon après 30 min d'incubation.

3.8.3 Activité antibactérienne

3.8.3.1 Les souches bactériennes

Nous avons testé l'activité antibactérienne des catalyseurs avec des souches bactériennes :

- Escherichia coli
- Bascillus subtilis

Les caractéristiques des différentes espèces bactériennes dans le tableau suivant :

Tableau 3.5 : caractéristiques des différentes espèces bactériennes

Famille	Entero - bactériaceae	Bacillaceae
Genrespèces	Escherichiacolis	Bacillusubtilis
Gram	-	+
Classe	Gammarote- obactéries	Bacilli

3.8.3.2 Milieu de culture

Nous avons utilisé le milieu de culture gélose de Muller Hilton pour contrôler la pureté des souches.

3.8.3.3 Conservation des cultures microbiennes

Les tubes de gélose nutritive inclinés contiennent les deux souches bactériennes.

À une température de 4 degrés Celsius, elles sont repiquées sur un nouveau terrain. Les souches sont : E. coli, Bacillus subtilis.

3.8.3.4 Etude de l'activité anti microbienne des catalyseurs

Présentation de la pré culture microbiennes On a des tubes à essai on tétéutilisés pour cultive des souches bactériennes conservées. Contenant du bouillon nutritif puis incubée pendant 24heures à une température de 37degrés Celsius afin des timuler leur avancement. Ces souches ont été repiquées sur une gélose nutritive voilée après la croissance bactérienne en puis incubés pendant 24 heures à une température de 37degrés Celsius dans une boîte de Pétri.

3.8.3.5 Test d'activité antimicrobienne

L'activité antimicrobienne des différentes concentrations des poudres étudiées ($ZnFe_2O_4$ et $CuFe_2O_4$ et Ag classique et Ag microonde) sont testées sur deux souches bactériennes par la méthode de diffusion en milieu gélose.

3.8.3.6 Recherche de l'activité anti bactérienne

- Préparation de la suspension bactérienne :
- Chaque bactérie est plantée sur une gélose nutritive dans une boîte de Pétri. Après 24 heures d'incubation à 37 degrés Celsius, trois à quatre colonies bien isolées ont prélevées et émulsionnées. Dans 5ml de bouillon nutritif.
- Ensemencement du milieu de culture en boîtes de pétri et dépôt de disques : Une quantité prédéterminée de gélose Muller Hilton en surfusion à 45° est versée dans des boîtes le milieu doit avoir une épaisseur de 4mm car une couche plus fine augmente la taille de la zone d'inhibition, ce qui peut entraîner des résultats incorrects.
- 1ml d'inoculum bactérien est déposée tétaléa septiquement sur la surface de Muller.Hiltonen utilisant un établis. La suspension est répartie efficacement avec un mouvement en zigzag .Bactérienne dans tout le milieu.
- A l'aide d'une pince stérile, trois disques de 6mm de diamètre, imprégnés de 20µl des matériaux des concentrations différentes à tester, sont aseptiquement déposées sur la surface du milieu ensemencé. Les boîtes sont incubées à 37C° pendant 24h.

3.8.4 Détection des métaux lourds par les nanosensors

La détection des métaux lourds par des nanosensors représente une avancée prometteuse dans le domaine de la détection environnementale et de la santé publique. Les nanosensors sont de minuscules dispositifs conçus pour détecter des substances à l'échelle nanométrique, ce qui leur confère une sensibilité accrue .

Dans le cas de la détection des métaux lourds, les nanosensors peuvent être fonctionnalisés avec des ligands spécifiques qui se lient sélectivement aux ions métalliques présents dans un échantillon. Ces ions se lient aux ligands, cela peut provoquer un changement mesurable dans les propriétés physiques ou chimiques du nanosensors, ce qui peut être détecté et quantifié.

Les métaux lourds sont des éléments tels que tous les ferrites, qui peuvent être toxiques même à de faibles concentrations et peuvent entraîner des problèmes de santé graves. La détection précoce et précise de ces métaux dans l'environnement, l'eau potable, les aliments ou les échantillons biologiques est donc cruciale.

3.8.4.1 Méthode de synthèse des détections les métaux par nanosensors

Une concentration de (0.1) M des solutions contenant les cations Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} a été préparée pour les tester. Un certain volume de ces solutions a été mélangé avec 2 ml d'une solution de nanoparticules d'argent préalablement préparée et soumis à une agitation vigoureuse pendant 5 minutes. Ce mélange a ensuite été analysé par spectroscopie UV-Visible pour évaluer l'efficacité de l'argent dans la détection de ces éléments chimiques ou métaux.

3.8.1 Formulation d'un gel

3.8.5.1 Définition

Le gel est semi solide qui subit une transformation physique ou chimique pour former un état semi-solide tout en conservant la majeure partie du solvant dans sa structure.

Les gels sont mous et humides, ils ressemblent à des matériaux solides mais sont capables de déformations importantes, contrairement à la plupart des matériaux industriels secs et durs comme les métaux, les céramiques et les plastiques.

3.8.5.2 Formulation et évaluation du gel

La préparation du gel a impliqué la dissolution de Carbopol 974P (0,5%, 1%) dans de l'eau déminéralisée, suivie de l'ajout d'argent nano-optimisé dans la dispersion de Carbopol. Ensuite, du NaOH (0,2M) a été ajouté pour ajuster le pH à 6. Pendant la neutralisation, le mélange a été agité doucement avec un homogénéisateur jusqu'à l'obtention d'un gel homogène.

3.8.5.3 Caractérisation rhéologique

a) Test d'écoulement à l'équilibre

Le test d'écoulement permet de mesurer macroscopiquement la force nécessaire pour vaincre les résistances à l'écoulement, ainsi d'évaluer la stabilité et la facilité de prise au moment de l'emploi. Alors, tous les éléments obtenus lors de cette étude permettent de cerner le domaine de variation, auxquelles les essais présentent un comportement rhéologique intéressant. L'ensemble des forces appliquées sur l'échantillon induit une contrainte de cisaillement qui est parallèle à la surface de la couche du produit. La variation de déplacement des couches de matériau les unes sur les autres correspond à la déformation. Sa dérivée par rapport au temps est le gradient de vitesse, appelé taux de cisaillement.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un système plan-plan avec une rampe logarithmique croissante en vitesse de cisaillement de $0,0001\text{s}^{-1}$ à 1000s^{-1} et un nombre de points de mesure de 36, et un temps de mesure pour chaque point suffisamment long pour atteindre l'état d'équilibre.

b) Test de viscoélasticité

Ce test permet d'évaluer la rigidité de gel formées et de déterminer leurs propriétés mécaniques, exprimées en rhéologie par le module élastique (ou de conservation) G' et le module visqueux (ou de perte) G'' . En appliquant une déformation oscillatoire qui imite les conditions réelles d'utilisation, on peut déterminer ces propriétés. Les mesures ont été effectuées en utilisant un système plan-plan, où une quantité de gel formée a été analysée. Une déformation allant de 0,01% à 1000% a été appliquée en rampe logarithmique avec une fréquence fixée à 1 Hz. Pour étudier l'effet de la température, les tests ont été réalisés à différentes températures, afin de simuler diverses conditions d'application possibles de gel.

Les paramètres rhéologiques, à savoir le module élastique G' , le module visqueux G'' et la contrainte t , ont été identifiés au point de gel, puis liés à la rigidité des billes formées.

En variant les températures, il a été possible d'évaluer comment la rigidité et les propriétés viscoélastiques des billes d'alginate changent avec la température, fournissant ainsi des informations cruciales pour leur utilisation pratique.

Chapitre4 :

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous analysons les résultats liés à la caractérisation des matériaux synthétisés, ainsi que leur applicabilité autant qu'un photocatalyseur vis-à-vis de différents polluants microorganiques. Nous discuterons les résultats des tests phytochimiques, de l'activité antioxydant ainsi que l'activité antibactérienne de ce matériau, le matériau à base d'argent sera valorisé dans une formule pharmaceutique.

4.1 Analyse phytochimique

Le phyto screening est un outil essentiel utilisé pour identifier les composés chimiques présents dans les extraits. Ces tests permettent de déterminer la présence de composé polyphénolique. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (4.1) tandis que les photos de l'extrait avant et après l'introduction des réactifs de chaque test phytochimique sont présentées dans l'annexe

Tableau 4.1 : Résultats des tests phytochimiques sur les extraits.

Groupes chimiques		Inulaviscosa	Le karkadé	La mandarine
Flavonoïdes	Mg	-	-	-
	NaOH+H ₂ SO ₄	++	-	-
Tanins		+++	-	++
Saponines		+++	+++	++
Quinones libres		+++	-	+++
Terpénoïdes		+++	-	+++

(-) : absence, (+) : présence en quantité moyenne, (+++) présence en quantité importante.

Les résultats des tests phytochimiques révèlent que les saponines sont présentes dans toutes les espèces étudiées. Les tanins sont détectés dans l'*Inula viscosa* et la mandarine, mais sont absents dans l'extrait de Karkadie. Les terpénoïdes sont également présents dans l'*Inula viscosa* et l'extrait de mandarine, mais absents dans l'extrait de Karkadie. De plus, les quinones libres sont trouvées dans l'*Inula viscosa* et l'extrait de mandarine, mais pas dans le Karkadie. Enfin, les flavonoïdes sont absents dans toutes les espèces analysées.

4.2 Caractérisation des nanomatériaux

4.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des particules d'argent biosynthétisées ont été analysés et comparés à la carte standard de diffraction JCPDS 04-0783. L'étude des positions des pics à 29, 32, 38, 45, 65 et 79 a confirmé que les particules présentes dans l'échantillon préparé sont des nanoparticules d'argent avec une structure cristalline cubique centrée..

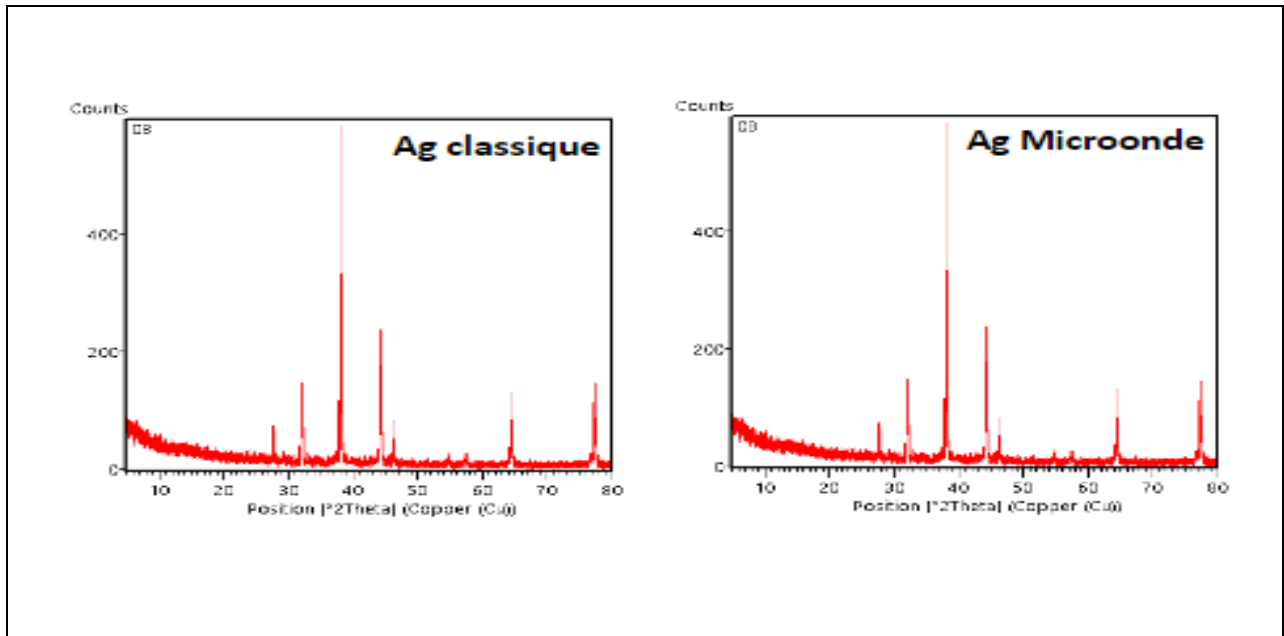


Figure 4.1 : Défractogramme de Ag microonde et Ag classique.

La figure 4.1 ci-dessus montre le DRX des différentes ferrites préparées. Le DRX indique la présence des réflexions qui sont caractéristiques de la structure spinelle cubique et de l'absence de réflexions supplémentaires dans le diagramme de diffraction assure la pureté de la phase.

On peut déduire aussi que cette réflexion est plus intense dans le cas de $ZnFe_2O_4$ et très faible dans le cas de $CoFe_2O_4$.

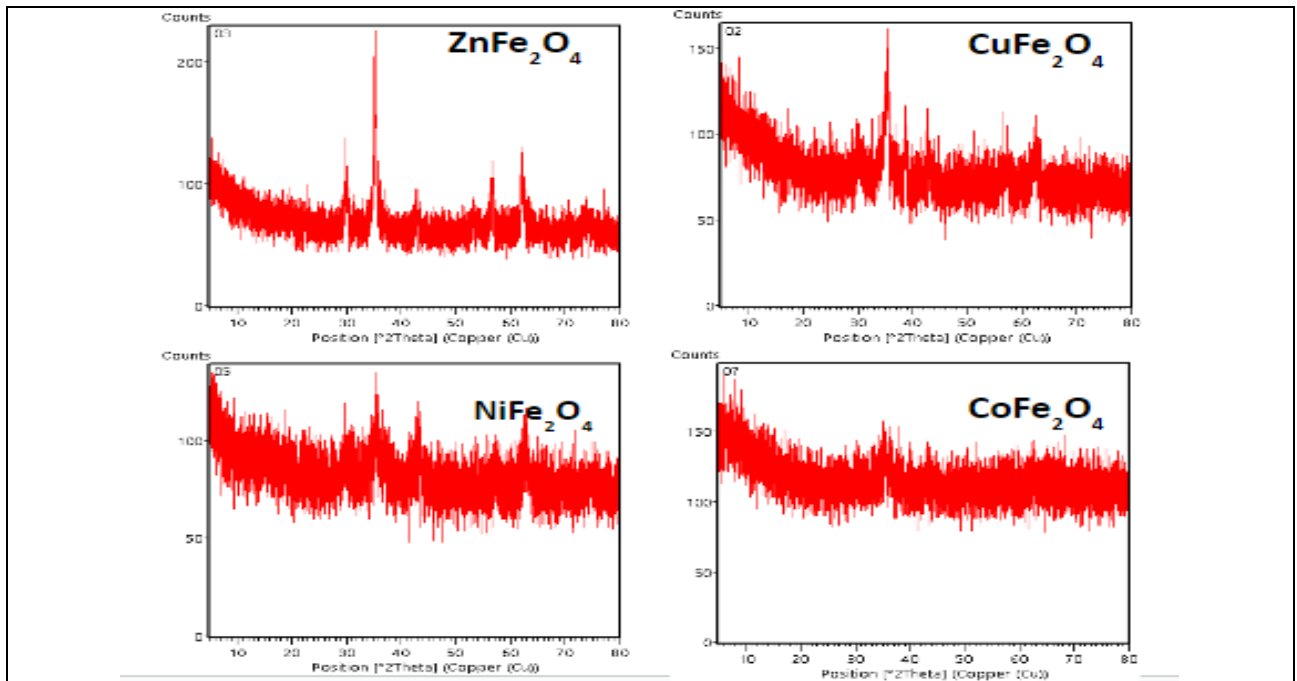


Figure 4.2 : Défractogramme des différentes ferrites synthétisées

4.2.2 Spectroscopie Raman

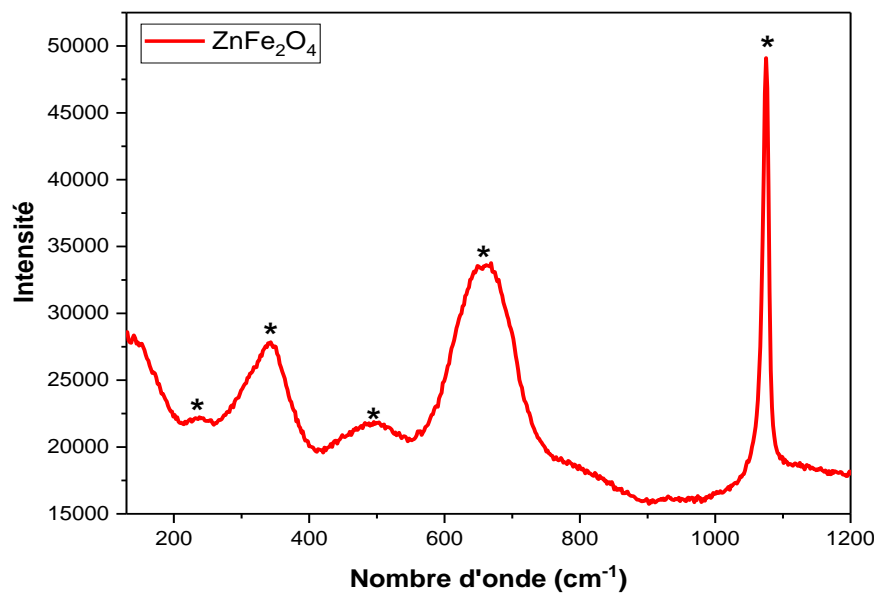


Figure 4.3 :Raman de $ZnFe_2O_4$ en fonction de nombre d'onde

Le spectre de diffusion Raman de ZnFe_2O_4 présenté dans la figure 4. 3 confirme la structure et la composition des phases préparées de cette ferrite. La théorie des groupes prédit les modes vibrationnels pour les systèmes de type spinelle à structure cubique, où A_{1g} , E_g et $3F_{2g}$ sont Raman actif. [65].

Le spectre Raman de ZnFe_2O_4 montre trois signaux caractéristiques à 236, 345, 497 et 656 cm^{-1} , avec des symétries $2F_{2g} + A_{1g}$. Tandis que le reste correspond à la vibration Fe – O au niveau des sites octaédriques. A noter que la fréquence Raman dépend de la longueur de la liaison Fe (Zn)-O, qui change avec la variation des paramètres de réseau et la taille des particules. [66].

Pour la ferrite préparée dans notre travail, l'élargissement des pics Raman est dû à la petite taille des particules. Ce qui confirme que la méthode adoptée dans notre étude permet d'obtenir des particules de taille nanométrique avec une forme cubique. [67].

4.2.3 Spectroscopie de réflectance diffuse UV-Visible (DRS)

Les deux figures montrent les spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour des nanoparticules d'argent (Ag), préparées par des méthodes classiques et par microondes. Les deux types de nanoparticules présentent un pic d'absorbance à environ 440 nm, indiquant la résonance plasmonique de surface typique des nanoparticules métalliques. Cependant, les nanoparticules préparées par microondes montrent un spectre plus lisse avec moins de fluctuations et un pic moins intense mais plus large, suggérant une taille plus uniforme et une meilleure dispersion. En revanche, les nanoparticules classiques présentent des variations plus marquées.

$$E_G = hc/\lambda \quad (4.1)$$

h: constant ($6.626 \times 10^{-34} \text{Js}$),

C : la vitesse de la lumière ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$)

λ : la longueur d'onde maximale

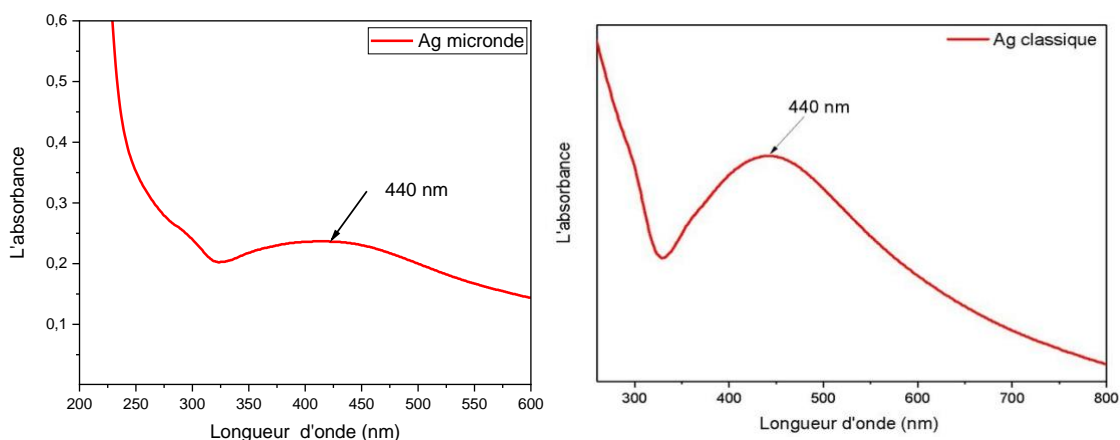


Figure 4.4 : Spectres d'absorption et bang gaps des nanoparticules d'argent

L'énergie de bande interdite a été calculée. Le pic d'absorption situé, et 440 nm correspond à une énergie de bande interdite de 2.82 eV pour le Ag microne et pour Ag classique synthétisés.

4.2.4 Photoluminescence (PL)

Les spectres de photoluminescence (PL) ont été largement utilisés pour examiner la structure électronique du matériau, les modèles de migration et la recombinaison des phénomènes de paires électron-trou photo-induits. L'intensité du pic PL détermine la vitesse à laquelle les trous et les électrons se combinent tandis que la hauteur du pic indique le taux de transfert de charge de ces porteurs induits par la lumière. La figure 4 montre les spectres d'émission des matériaux synthétisés enregistrés dans la plage de 200 à 800 nm à 300 K avec un pic d'excitation de 325 nm. Les pics d'émission ont été observés à 419 nm, 442, 534 et 577 nm.

Les pics à 420 nm peuvent être attribués à l'émission du bord proche de la bande (NBE) en plus d'être créés par la recombinaison de la transition de l'exciton libre de l'état localisé sous la bande de conduction à la bande de valence. La présence de ce pic Par conséquent, le spectre de photoluminescence spécifie évidemment que les ions Ni^{2+} occupent à la fois des emplacements octaédriques et tétraédriques, ce qui donne une structure spinelle mixte.

Alors que les pics situés à 442, 577 et 533 nm sont liés aux transitions des ions Fe^{3+} dans lesquelles un électron est excité vers la bande de conduction généralement constituée de l'orbitale 4s de Fe^{3+} à partir du niveau localisé 3 d5 de Fe^{3+} [68,69].

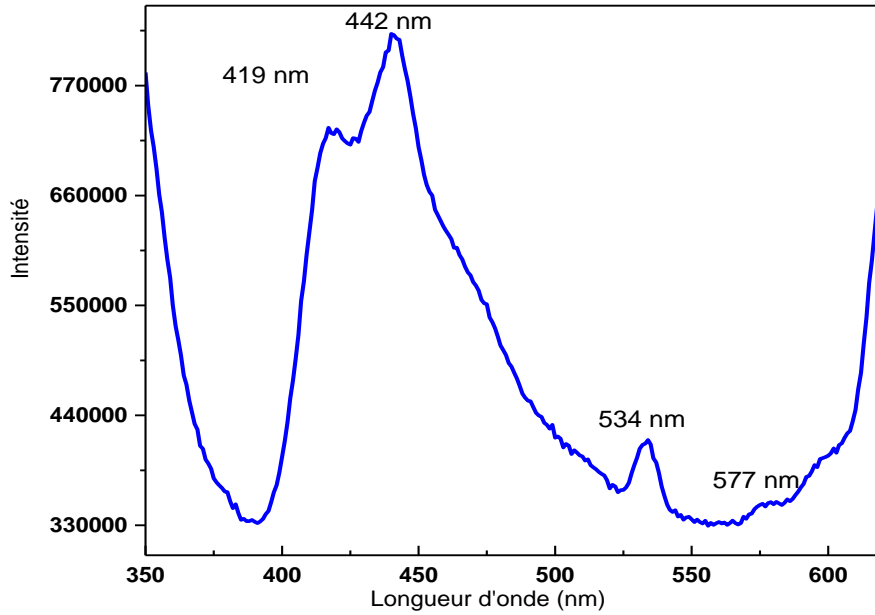


Figure 4.5 : Le spectre PL de NiFe₂O₄ en fonction de longueur d'onde

Pour le CoFe₂O₄(figure 4.5), le spectre PL a été enregistré à température ambiante pour examiner l'apparition d'une recombinaison électron-trou et recueillir des informations sur les états de défaut. Cette figure représente le spectre PL de l'échantillon préparé avec la longueur d'onde d'excitation de 336 nm. Le spectre' émission PL apparaît lorsque le matériau est soumis aux photons lumineux les électrons du matériau sont excités par l'absorption des photons et reviennent à l'état fondamental en fonction du défaut de surface, des lacunes, des oxydes de surface et de la taille.

Ce matériau présente un pic à 385 nm et est attribué à la génération de trous et d'électrons dans les bandes de valence et de conduction dus à la recombinaison. Le pic à 416 nm est le résultat du fait que des électrons libres sont intensément piégés au niveau des trous générés par les photons dans les lacunes d'oxygène. Alors que le pic d'émission observé à 440 nm est attribué à la transition Fe³⁺ dans les sites de ferrite. [70,71].

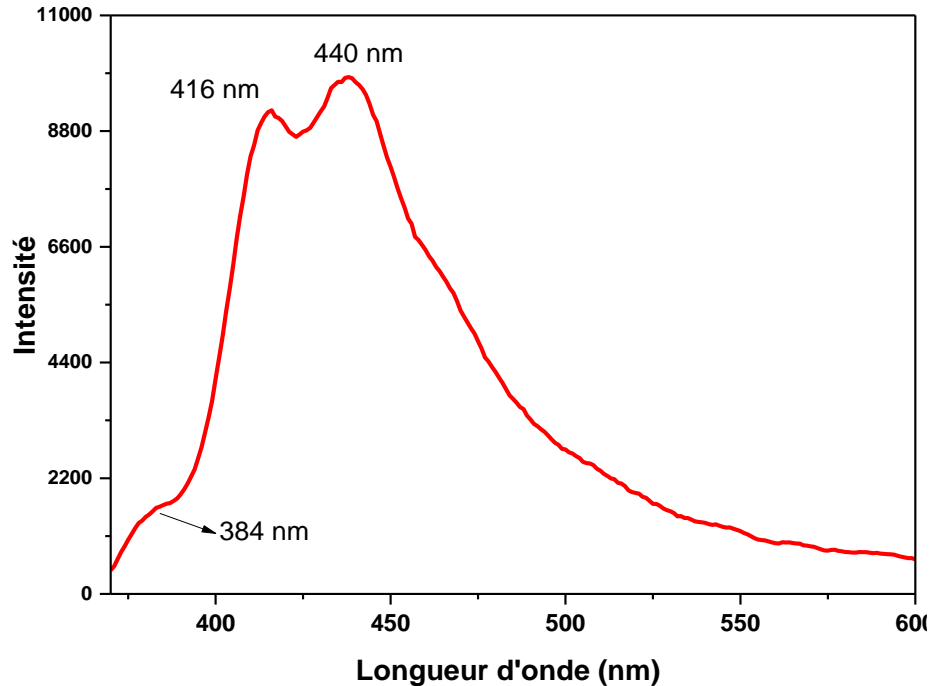


Figure 4.6 : Le spectre PL de CoFe₂O₄ en fonction de longueur d'onde

Nous avons étudié les aspects optiques de l'argent synthétisé par via le traitement par microondes et par la méthode classique de synthèse reportée dans la littérature. Pour cela, le spectre de photoluminescence (PL) a été enregistré à température ambiante, avec une source d'excitation de 325 nm. Il a été précédemment rapporté que l'excitation des électrons des bandes occupées dans des états supérieurs au niveau de Fermi est ce qui donne aux nanoparticules d'argent leur luminescence.

Dans le travail, les deux pics observés sont attribués aux interactions internes dans dans la molécule d'argent préparé Ag préparés. Les résultats obtenus sont conformes à ceux obtenus par

Clairement, l'intensité du pic principal à 440 nm diminue dans le cas des nanoparticules d'argent synthétisées par la technique de microondes. De plus, le deuxième pic à 420 nm devient plus visible et facile à détecter, ce qui implique l'apparition de plus d'interactions et le taux de recombinaison des électrons diminue. D'un point de vue pratique, cela conduira à de meilleures activités antioxydants et antibactériennes. De plus, selon la littérature, une faible intensité d'émission indique que l'adoption d'un traitement par micro-ondes entraînera une taille de particules plus petite.[71,72].

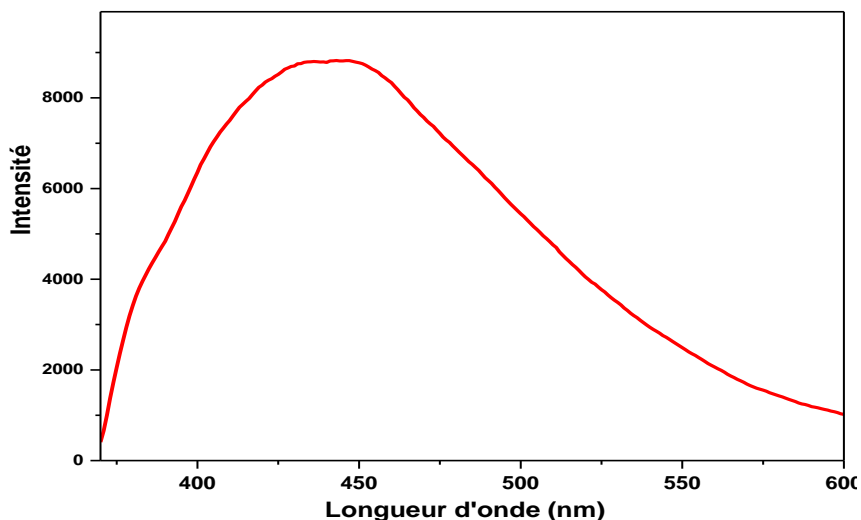


Figure 4.7: Le spectre PL d'Ag classique en fonction de longueur d'onde

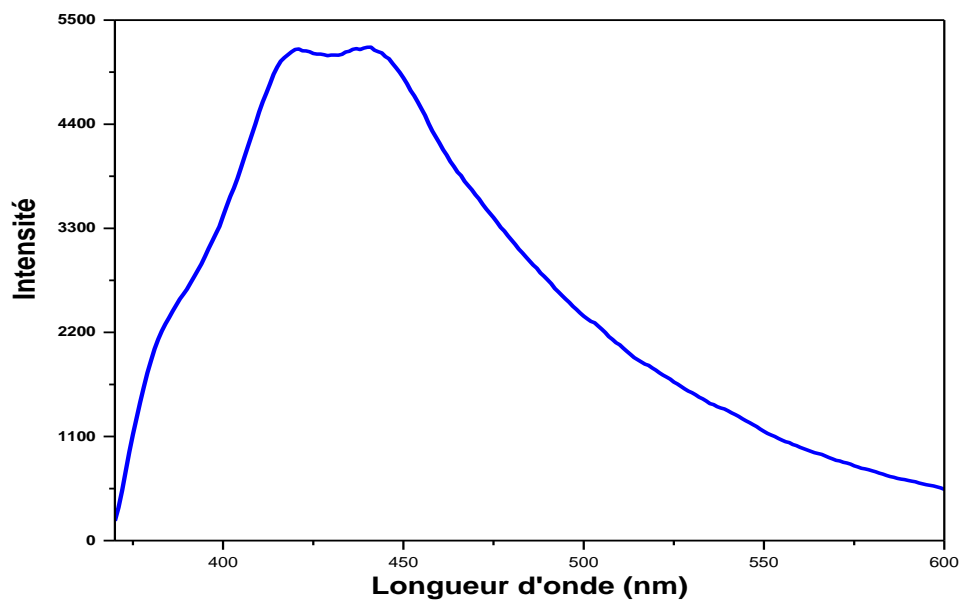


Figure 4.8 : Le spectre PL d'Ag micro-onde en fonction de longueur d'onde

4.2.5 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le graphique présente une comparaison des spectres FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) de trois entaillons différents. Malgré leurs différences de composition, les courbes montrent des pics étrangement similaires, notamment autour de 3500 cm^{-1} (groupes O-H), entre $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (C=O, C=C, N-H), dans la région $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ("empreintes digitales") et vers $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (déformations hors plan), indiquent que les trois échantillons, partagent beaucoup de caractéristiques structurales.

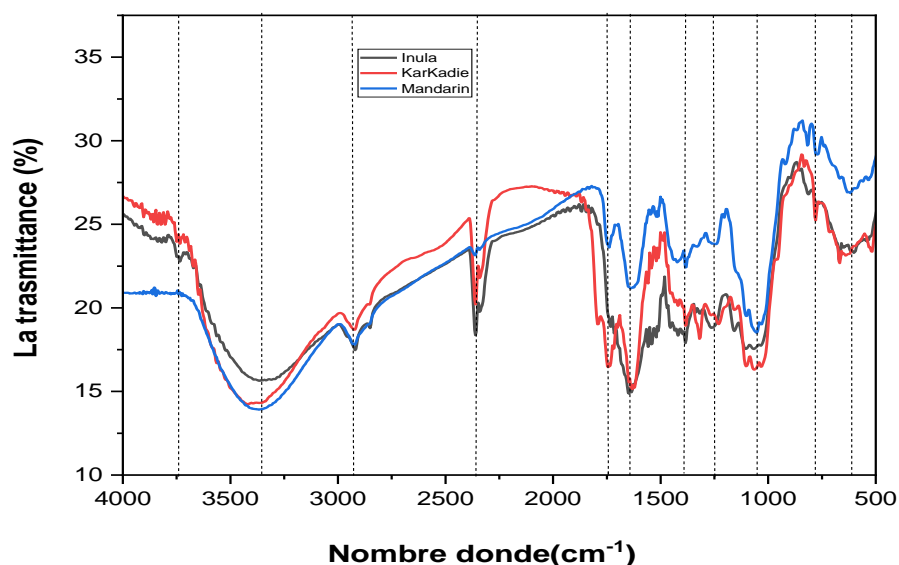


Figure 4. 9: comparaison des spectres FTIRS des extraits

Et pour Les analyses des courbes spectrales des échantillons Ag Classique, Ag micro-onde et Inula révèlent des similitudes notables. Un pic principal, autour de $2500\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, est présent sur les trois courbes, indiquant une bande d'absorption caractéristique majeure commune à ces matériaux. Un pic secondaire, autour de 1500 cm^{-1} , est visible sur les courbes Ag Classique et Inula, suggérant une absorption notable supplémentaire à cette longueur d'onde. De plus, des pics supplémentaires entre $1800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ sont observables sur les courbes Ag micro-onde et Inula, signalant des similitudes dans leurs signatures spectrales. Les courbes montrent donc des tendances similaires avec des pics d'absorption alignés à certaines longueurs d'onde spécifiques, bien que leur intensité et leur profil exact varient. Ces similitudes spectrales pourraient indiquer des propriétés optiques ou des structures moléculaires/cristallines partagées entre ces différents types d'argentée composé.

La figure (4.10) représente Le spectre FTIR compare deux préparations d'argent. Il révèle à la fois des similitudes et des différences intéressantes. Les pics dans les gammes de $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ et $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ confirment une composition chimique de base identique pour les deux échantillons, avec des vibrations moléculaires typiques de l'argent. Cependant, l'échantillon micro-onde montre une transmittance globalement plus élevée et des variations significatives dans la plage de $2000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Ces résultats suggèrent que bien que les échantillons partagent une composition chimique

similaire, ils diffèrent en termes de taille des particules, de cristallinité et d'interactions de surface, soulignant ainsi l'impact profond de la méthode de préparation sur les propriétés des nanomatériaux.

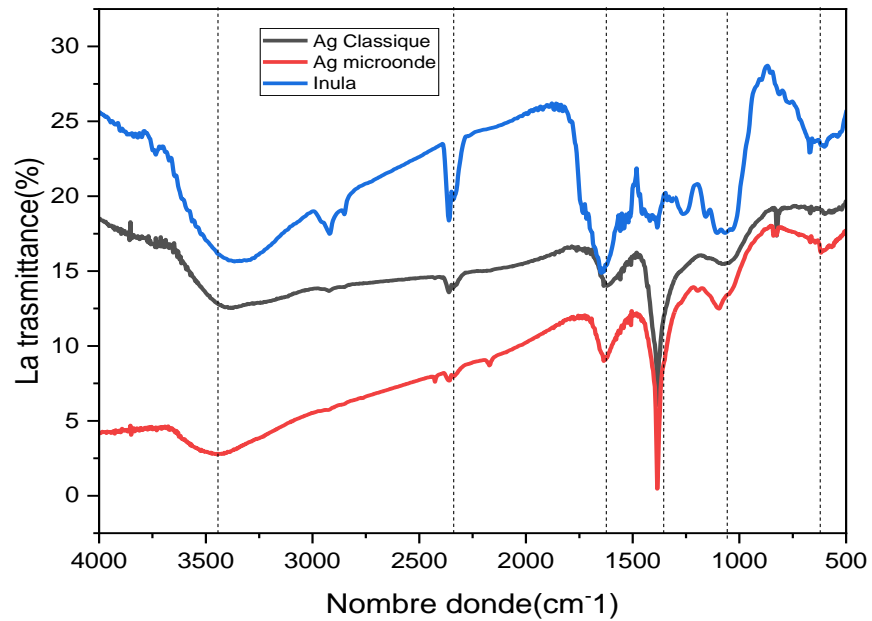


Figure 4. 10 : Comparaison des spectres FTIRS de Ag classique et Ag microonde avec l'extrait inula

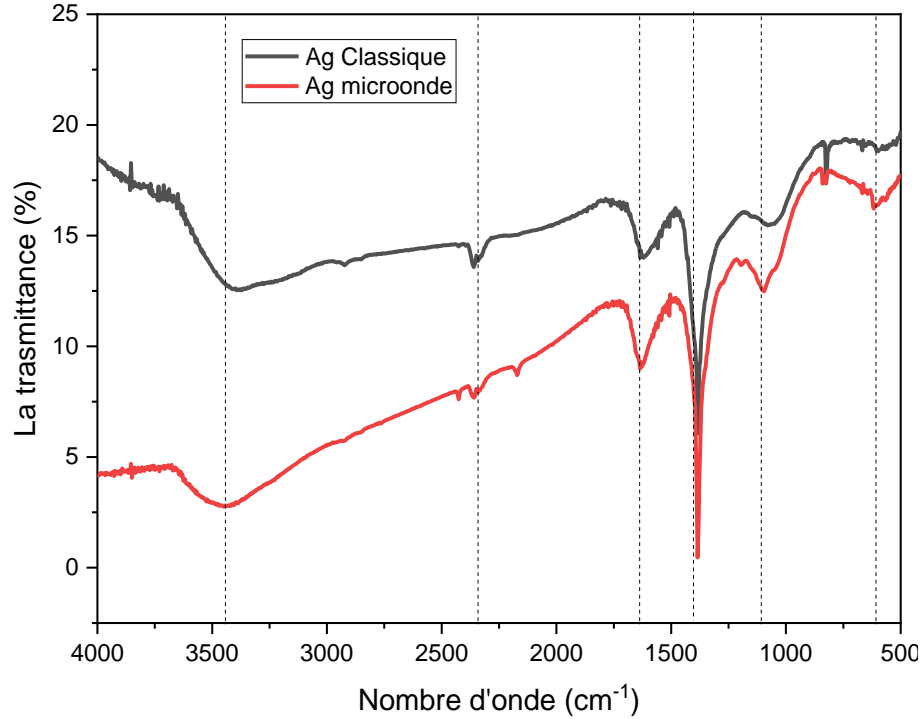


Figure 4. 11: Comparaison des spectres FTIRS de Ag classique et Ag microonde

Cette figure illustre les courbes de transmittance ou d'absorbance de deux matériaux, Mandarin et $ZnFe_2O_4$, en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1}). L'analyse des courbes révèle plusieurs similitudes dans les bandes d'absorption des deux matériaux. Une large bande d'absorption principale apparaît autour de $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ pour les deux courbes, bien que plus intense pour $ZnFe_2O_4$. Des pics fins et aigus sont observés autour de $2300-2400\text{ cm}^{-1}$ dans les deux matériaux. Entre $1600-2000\text{ cm}^{-1}$, une série de petits pics ou épaulements est visible, avec une intensité relativement faible sur les deux courbes. Mandarin présente un pic distinct autour de 1400 cm^{-1} , avec un épaulement correspondant sur la courbe de $ZnFe_2O_4$.

De pics plus faibles dans cette région. Enfin, $ZnFe_2O_4$ montre une large bande d'absorption entre $400-1000\text{ cm}^{-1}$, avec des structures .

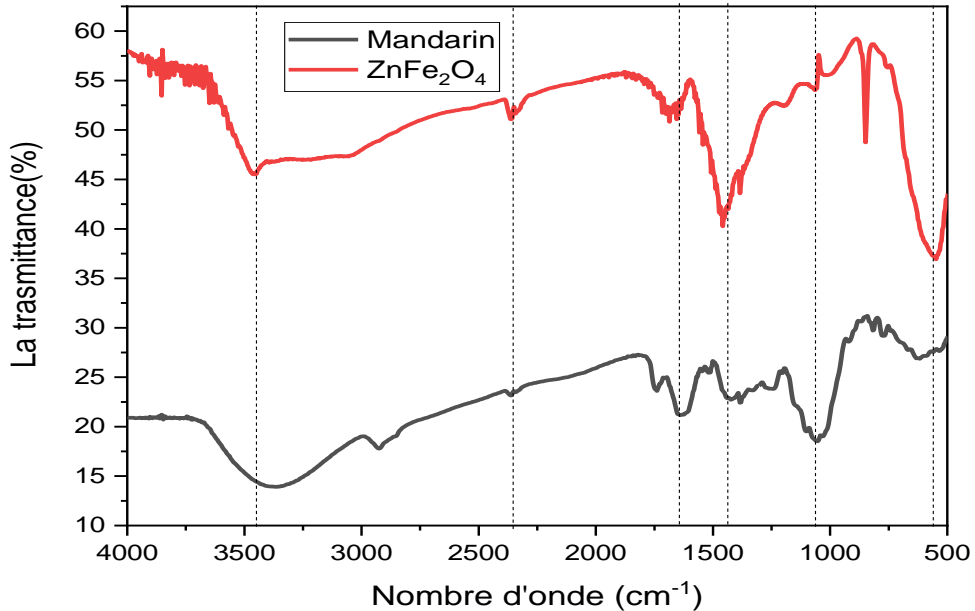


Figure 4.12 : Comparaison des Spectre infrarouge de $ZnFe_2O_4$ avec l'extrait de mandarine

L'étude des courbes spectrales des matériaux $CoFe_2O_4$ et karkadie révèle plusieurs similitudes dans les bandes d'absorption. Une large bande d'absorption apparaît autour de $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ sur les deux courbes, avec une intensité légèrement plus élevée pour Karkadie. Un pic distinct est présent autour de 1600 cm^{-1} sur les courbes des deux matériaux, bien que plus intense pour Karkadie. Entre $1000-1400\text{ cm}^{-1}$, une série de petits pics ou épaulements est observée, avec des intensités relativement faibles sur les deux courbes. Enfin, une large bande d'absorption est notable entre $400-800\text{ cm}^{-1}$ pour $CoFe_2O_4$, avec des structures de pics correspondantes, bien que moins intenses, dans la même région pour Karkadie.

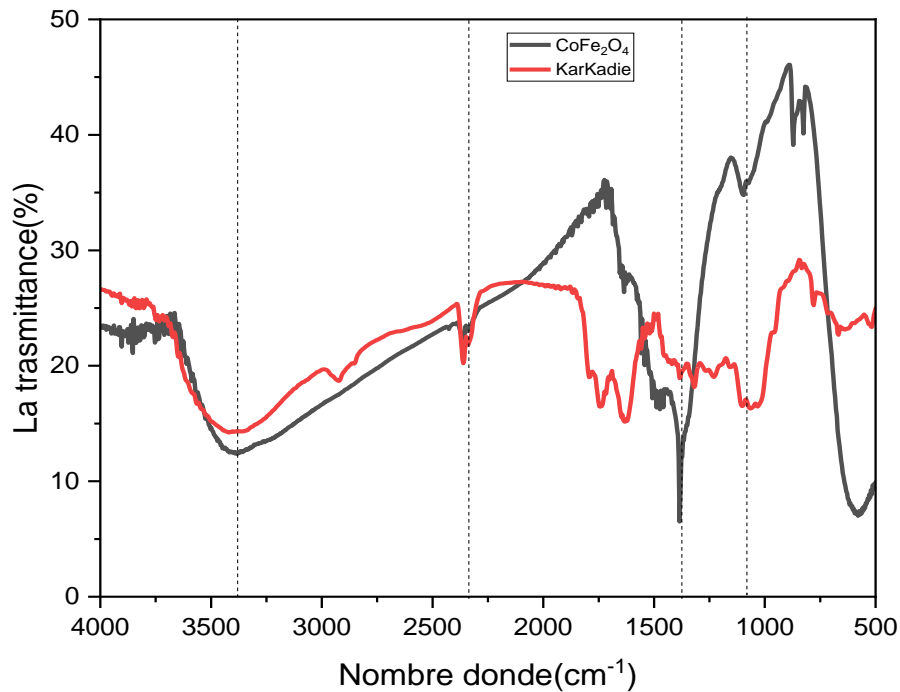


Figure 4.13: Comparaison des Spectre infrarouge de CoFe_2O_4 avec l'extrait de karkadé

Tout d'abord, la bande d'absorption principale autour de $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ indique la présence de groupes fonctionnels tels que les liaisons O-H ou N-H, suggérant des caractéristiques de liaisons hydrogène ou de groupes ammonium. Le pic distinct autour de 1600 cm^{-1} pourrait correspondre à des vibrations de liaisons C=C ou C=O dans des groupes aromatiques ou carbonyles, indiquant la présence de structures organiques ou d'insaturation dans les deux échantillons. La série de petits pics ou épaulements entre $1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ peut être associée à des vibrations de liaisons C-H, C-O ou C-N, indiquant la présence de liaisons carbone-hydrogène ou carbonyle. Enfin, la bande d'absorption entre $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ pour NiFe_2O_4 pourrait être attribuée aux vibrations de liaisons métal-oxygène ou aux modes de déformation des liaisons métalliques, révélant la structure cristalline ou spinelle du matériau.

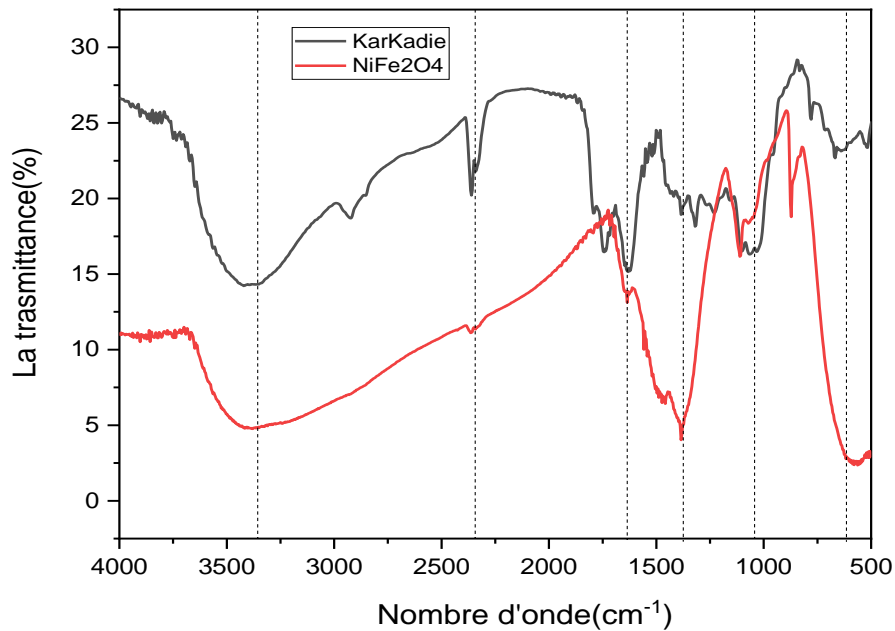


Figure 4.14: Comparaison des Spectre infrarouge de NiFe_2O_4 avec l'extract de karkadé

On remarque pour le CuFe_2O_4 et Mandarin, plusieurs pics ou bandes d'absorption similaires peuvent être identifiés entre ces deux matériaux. Une large bande d'absorption principale autour de $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ est présente sur les deux courbes, avec une intensité légèrement plus élevée pour CuFe_2O_4 . Des pics fins et aigus apparaissent autour de $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, visibles sur les courbes des deux matériaux. Une série de petits pics ou épaulements entre $1600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ est également observable, avec des intensités relativement faibles sur les deux courbes. Un pic distinct autour de 1400 cm^{-1} est présent pour Mandarin, avec un épaulement correspondant sur la courbe de CuFe_2O_4 . Enfin, une large bande d'absorption entre $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ est notable pour CuFe_2O_4 , avec des structures de pics plus faibles dans la même région pour Mandarin.

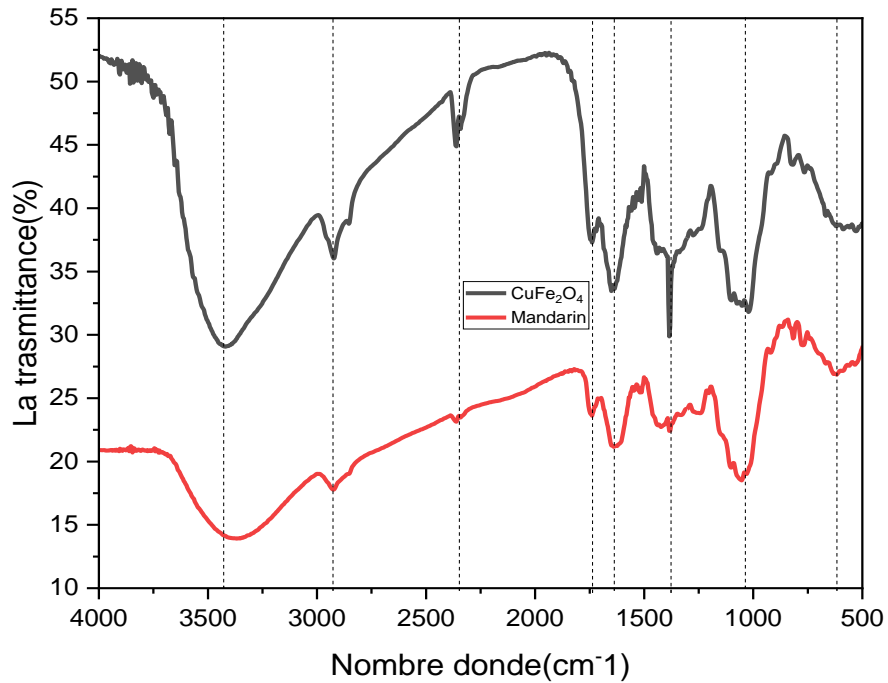


Figure 4.15 : Comparaison des Spectre infrarouge de CuFe_2O_4 avec l'extrait de mandarine

4.3 Les applications étudiées des nanomatériaux

4.3.1 Evaluation de l'activité photocatalytique

4.3.1.1 L'établissement des courbes d'étalonnages

Dans Cette partie la courbe d'étalonnage a été établie afin de déterminer la concentration inconnue de la solution ou le polluant à étudier. Les résultats présents dans le Figure4.15 et Figure4.16.

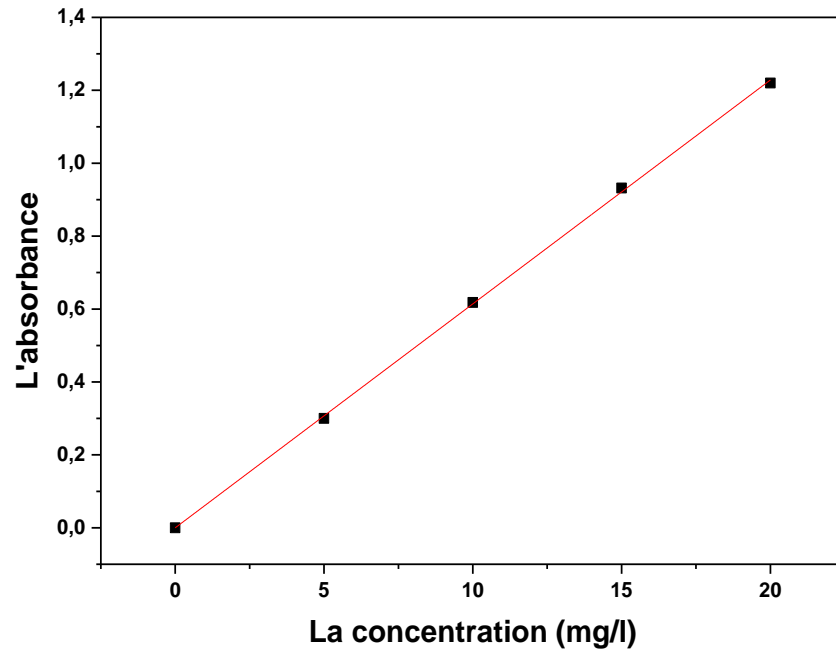


Figure 4. 16 : Absorbance du paracétamol en fonction de concentration.

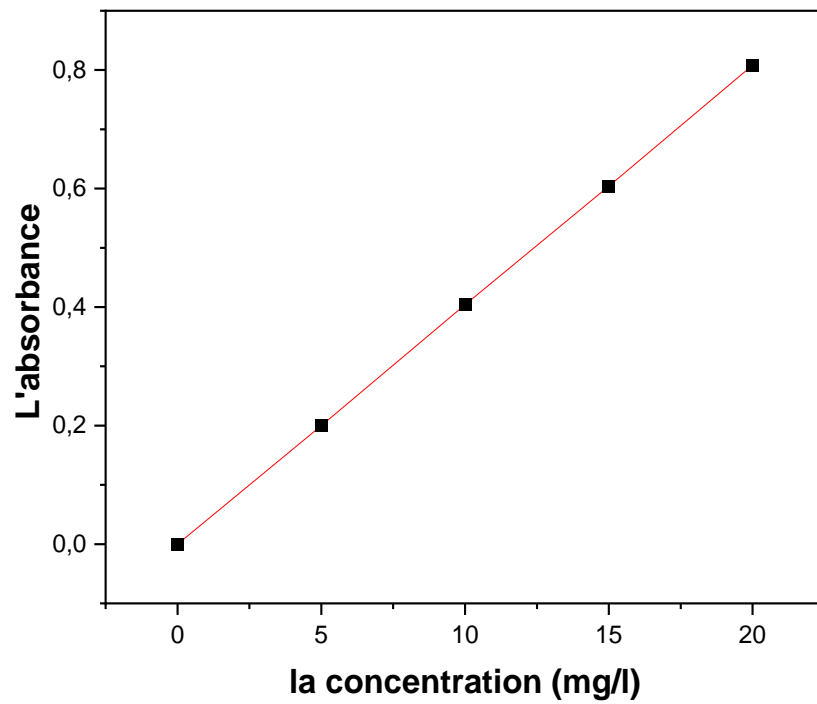


Figure 4. 17 : Absorbance de diclofénac en fonction de concentration.

4.3.1.2 Test de photolyse

Le tableau ci-dessus représente les résultats du test de photolyse du paracétamol et diclofénac sous la lumière UV en absence du catalyseur.

Tableau 4.2: les résultats d'un test de photolyse après 3 heures d'irradiation pour Diclofénac et Paracétamol.

Polluant	Pourcentage de dégradation par photolyse(%)
Diclofénac	1.36
Paracétamol	1.22

Le diclofénac, et paracétamol ont des taux de dégradation relativement faibles, ce qui est en accord avec la littérature.

4.3.1.3 Test d'adsorption

Tableau 4.3 : les résultats d'études sur la photolyse et l'adsorption pour TiO₂ et TiO₂/Montemorillonite.

le matériau	Capacité d'adsorption diclofénac en %	Capacité d'adsorption de paracétamol en %
TiO ₂	12	22
TiO ₂ /Montemorillonite	45	36

D'après le Tableau, on constate que le taux d'adsorption de TiO₂/Montemorillonite est supérieur à celle de TiO₂pur. Ceci est attribué à la capacité adsorptive de ce type Montemorillonite, cette caractéristique a été largement discutée dans la littérature.

Pour le paracétamol, TiO₂/Montemorillonite montre également une meilleure performance que TiO₂ seul, avec des taux d'adsorption de 36% contre 22%. Pour le diclofénac et le paracétamol, l'ajout de Montemorillonite à TiO₂ améliore significativement la capacité d'adsorption pour les deux substances. Cela suggère que les matériaux composites, tels que TiO₂/Montemorillonite, peuvent offrir des avantages significatifs pour l'adsorption de certains contaminants par rapport aux matériaux individuels.

L'adsorption seul ne suffit pas pour éliminer ces deux polluants récitations, se ci indique la nécessité introduire la procédé photocatalytiques.

4.3.1.4 Etude cinétique de la photodégradation paracétamol et diclofénac

Le tableau des différents paramètres de la photodégradation et la cinétique indique clairement que le TiO₂ pur ne pas dégrader ces deux polluants. A noter que ces deux produits pharmaceutiques ont déjà montré une résistance de dégradation avec l'utilisation de TiO₂. Ce qui justifié et prouve la nécessité d'introduire un autre matériau qui pourra améliorer les capacités photocatalytiques de TiO₂.

Tableau 4.4 : Dégradation photocatalytique du paracétamol et déclofinac en utilisant le TiO₂ pur.

Polluant	Paracétamol	Déclofinac
R²	0.98	0.97
K_{app} (min)	0.0006	0.002
Taux de dégradation (%)	13	24

D'après les résultats obtenus par le tableau 4.4 on observe que le diclofénac se dégrade plus rapidement que le paracétamol, avec un taux de dégradation qui égale 66%.

Tableau 4.5: Dégradations photocatalytiques de paracétamol et diclofénac en utilisant le $\text{TiO}_2/\text{Montemorillonite}$.

Polluant	Paracétamol	Diclofénac
R^2	0.99	0.987
K_{app} (min)	0.004	0.015
Taux de dégradation (%)	58%	66%

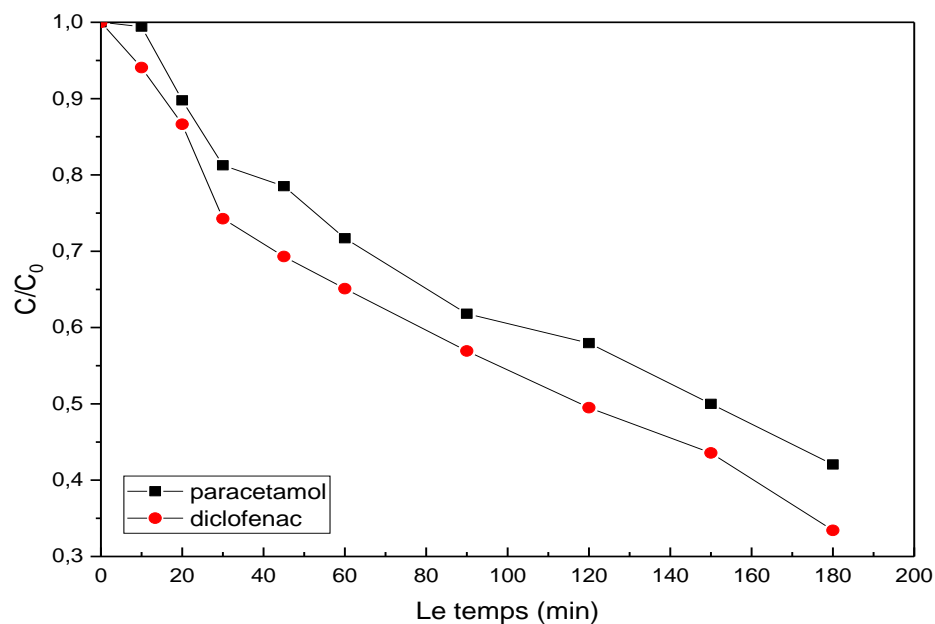


Figure 4.18: la concentration relative de paracétamol et diclofénac en fonction de temps.

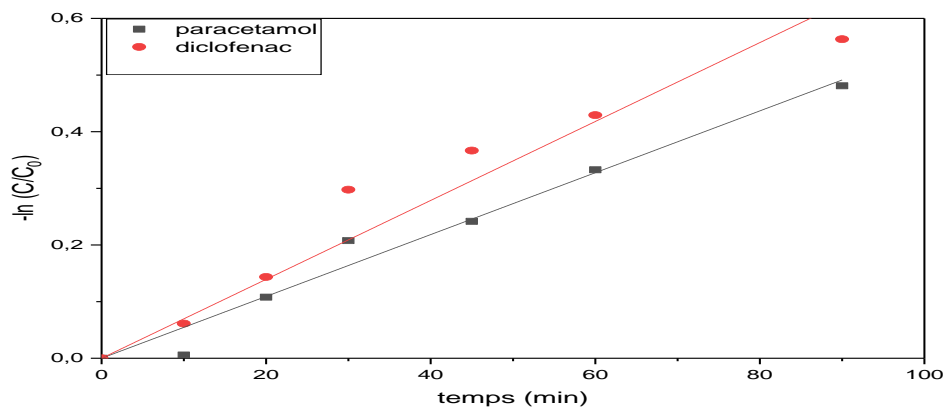


Figure 4.19: la cinétique de photodégradation de paracétamol et diclofénac en fonction de temps.

4.3.3 Meure de l'activité antioxydant

Nous avons étudié l'activité antioxydant des différents matériaux. Les figures présentent le pourcentage d'inhibition du DPPH en fonction des différentes concentrations des nanomatériaux et d'acide ascorbique, nous avons constaté que le $ZnFe_2O_4$ permet d'obtenir une meilleure activité, d'autre par le $NiFe_2O_4$ favorise une activité moins. Les résultats obtenus pour l'activité antioxydant valeurs élevées et qui peuvent signifie que les ferrites préparés dans notre travail peuvent être utilisés comme un excellent agent antioxydant et qui est une bonne alternative pour l'acide ascorbique qui est très photosensible à la lumière et pose des grands problèmes de synthèse et surtout stockage hors lumière.

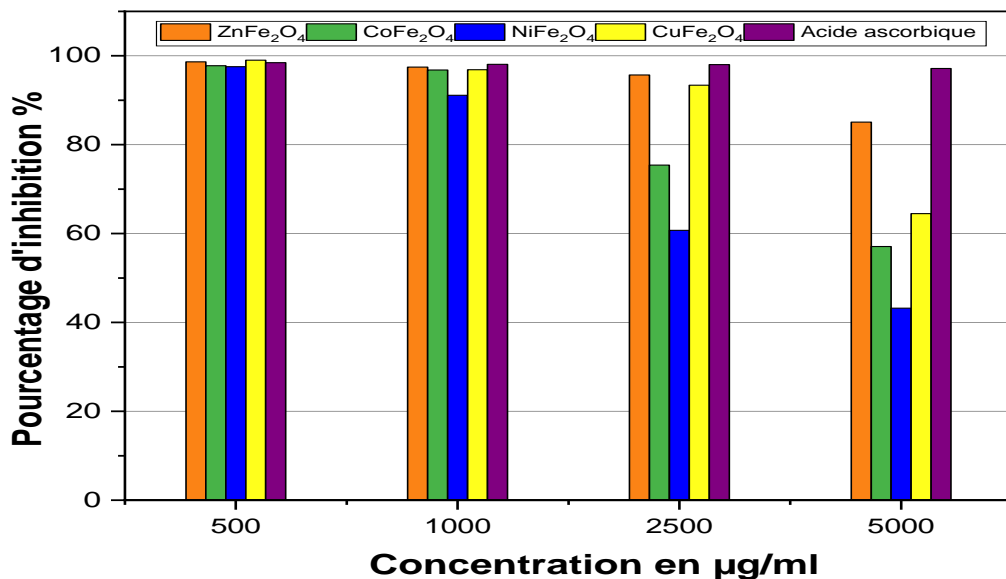


Figure 4.20: pourcentage d'inhibition du DPPH en fonction des différentes concentrations des ferrites et acide ascorbique

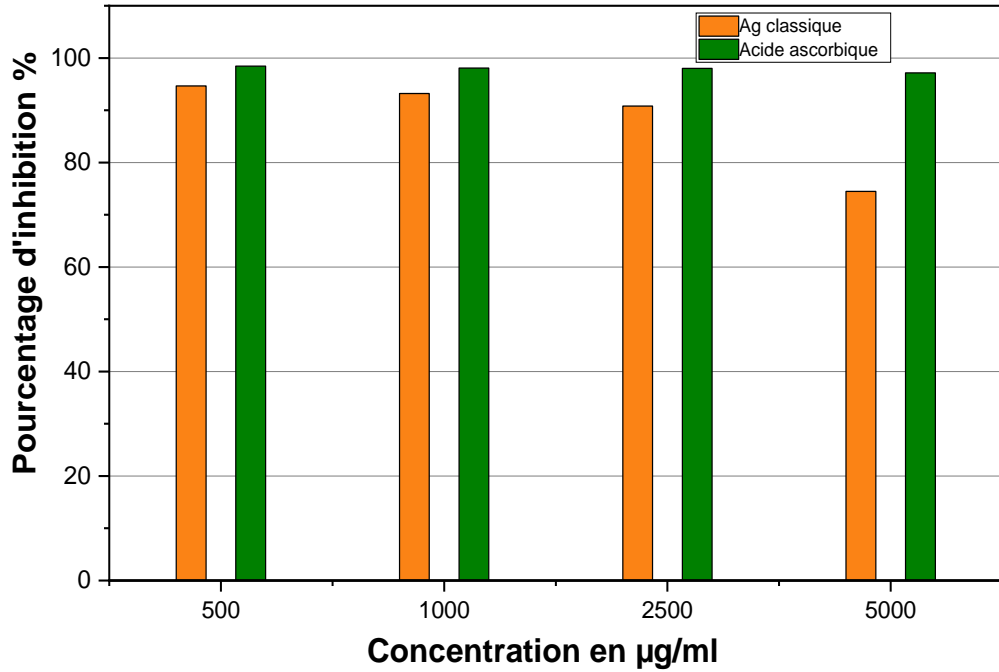


Figure 4.21 : pourcentage d'inhibition du DPPH en fonction des différentes concentrations des Ag classique et d'acide ascorbique

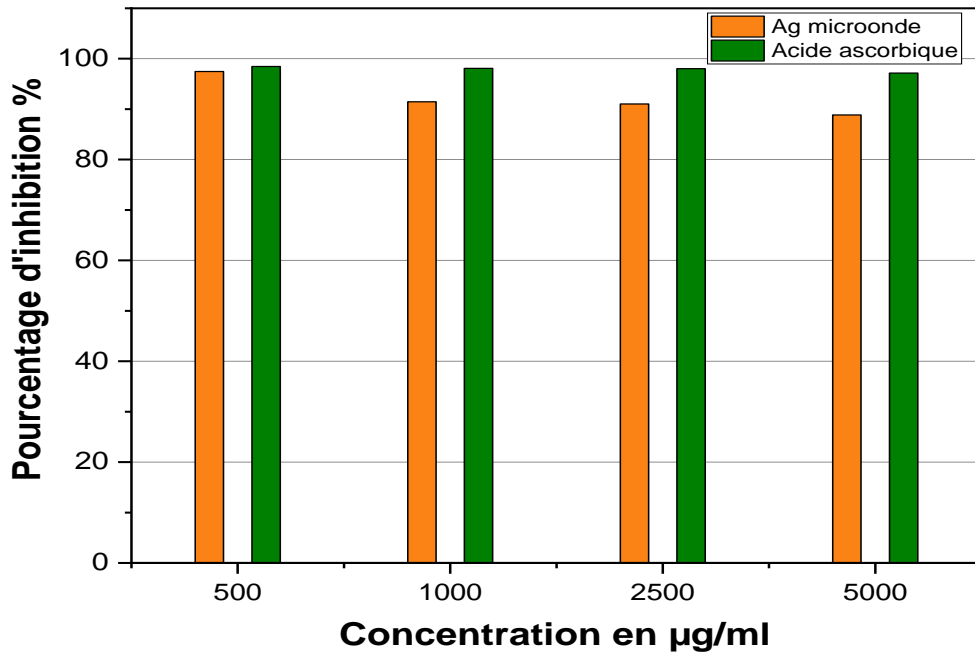


Figure 4.22: pourcentage d'inhibition du DPPH en fonction des différentes concentrations des Ag microonde et acide ascorbique

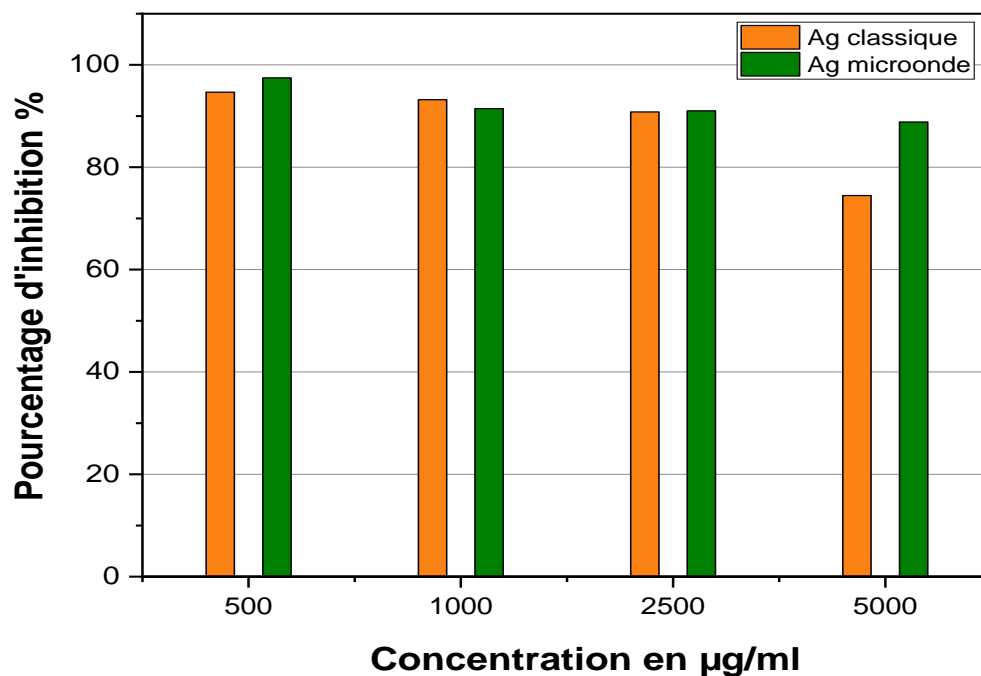


Figure 4.23: pourcentage d'inhibition du DPPH en fonction des différentes concentrations de Ag micro-onde et de Ag classique

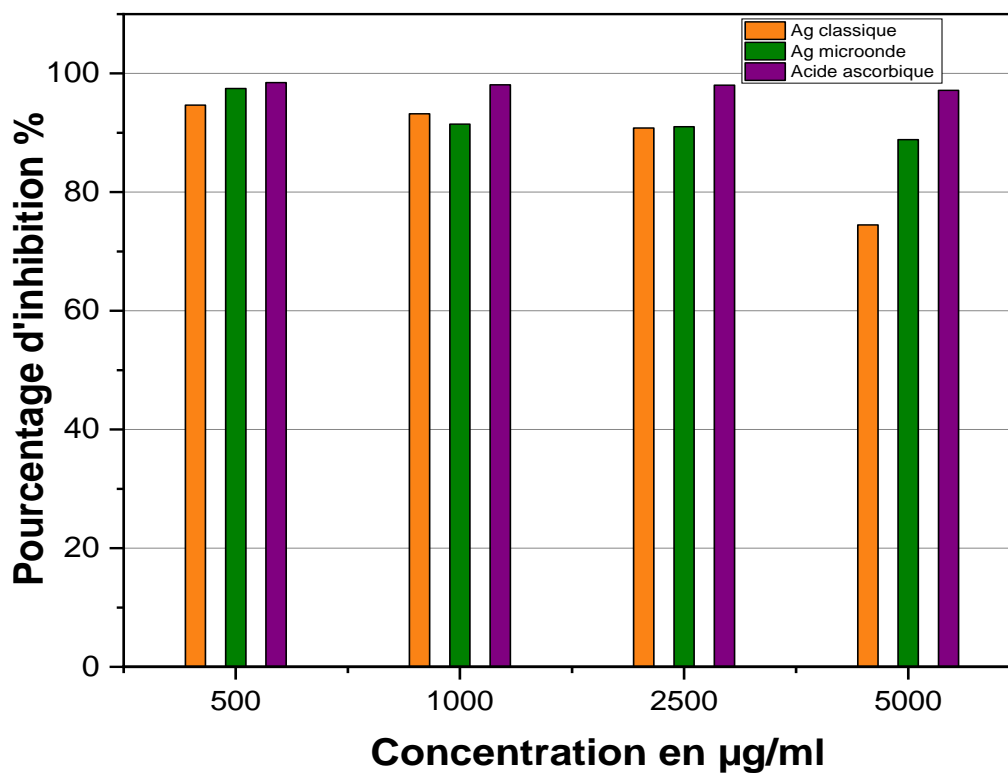


Figure 4.24: pourcentage d'inhibition du DPPH en fonction des différentes concentrations d'argent et acide ascorbique.

En outre, nous remarquons aussi que les valeurs de l'activité antioxydant d'Ag microonde sont caractérisé par une efficacité élevée. D'autre part le Ag classique semble avoir une activité un peu moins. Nous avons aussi comparé ses activités avec celles d'acide ascorbique. Des valeurs très proches à celles d'acide ascorbique qui est un agent souvent utilisé dans le domaine pharmaceutique à cause de son activité antioxydante ont été observée.

4.3.4 Evaluation de l'activité antimicrobienne :

Les résultats des tests antimicrobiens sont regroupés dans le Tableau 4.2 et illustrés par les Figures suivants :

Tableau 4.6 : Estimation de la présence et l'absence de la croissance micro bactérienne

Bactérie catalyseur	Escherichia Coli			Bacillus Subtilis		
	1mg/ml	2mg/ml	5mg/ml	1mg/ml	2mg/ml	5mg/ml
ZnFe ₂ O ₄	0mm	0mm	29 mm	0mm	0mm	16mm
CuFe ₂ O ₄	0mm	0mm	0mm	45mm	40mm	35mm
Ag classique	26mm	24mm	22mm	25mm	26mm	35mm
Ag micro-onde	29mm	22mm	20mm	30mm	33mm	30mm
Pénicilline	17mm	00mm	00mm	40mm	00mm	00mm

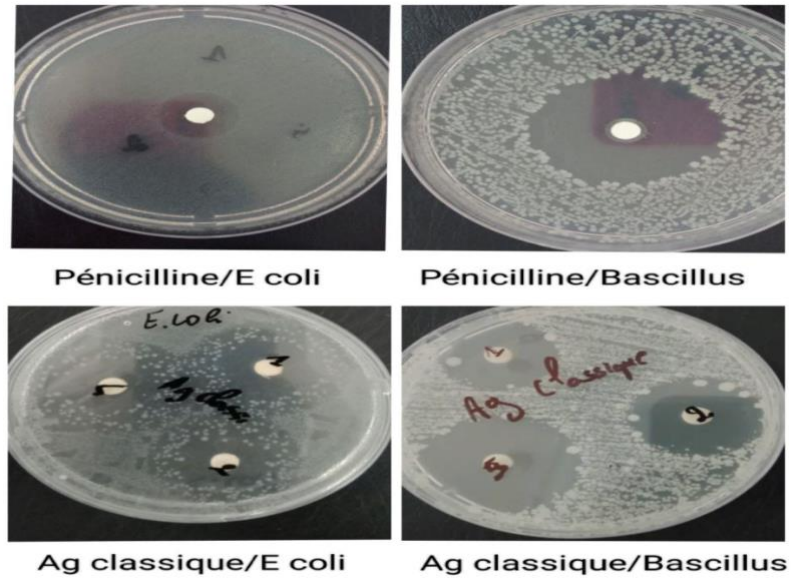


Figure 4.25 : Zone d'inhibition de Ag classique avec deux souches après 24h d'incubation à 37°C.

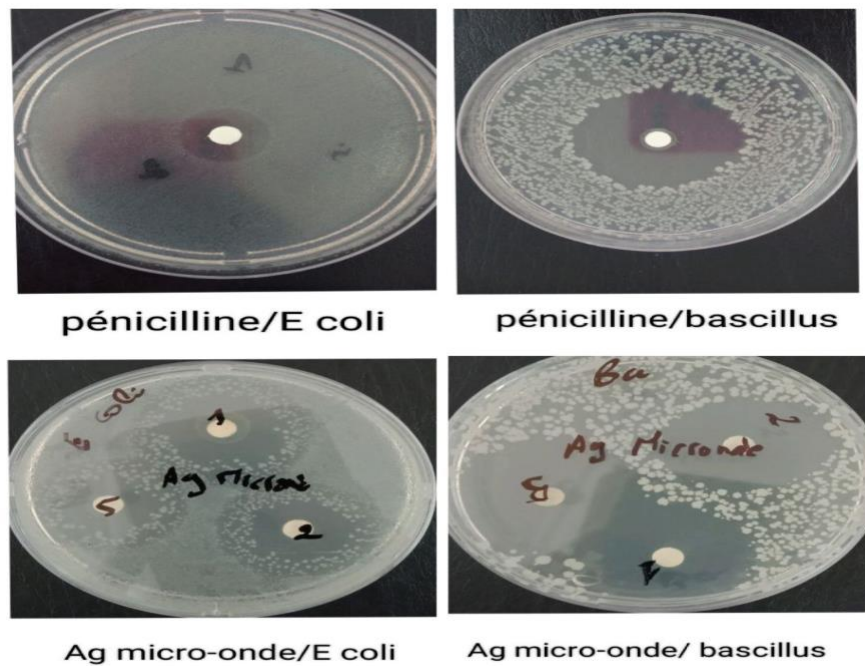


Figure 4.26: Zone d'inhibition de Ag microonde avec deux souches après 24h d'incubation à 37°C.

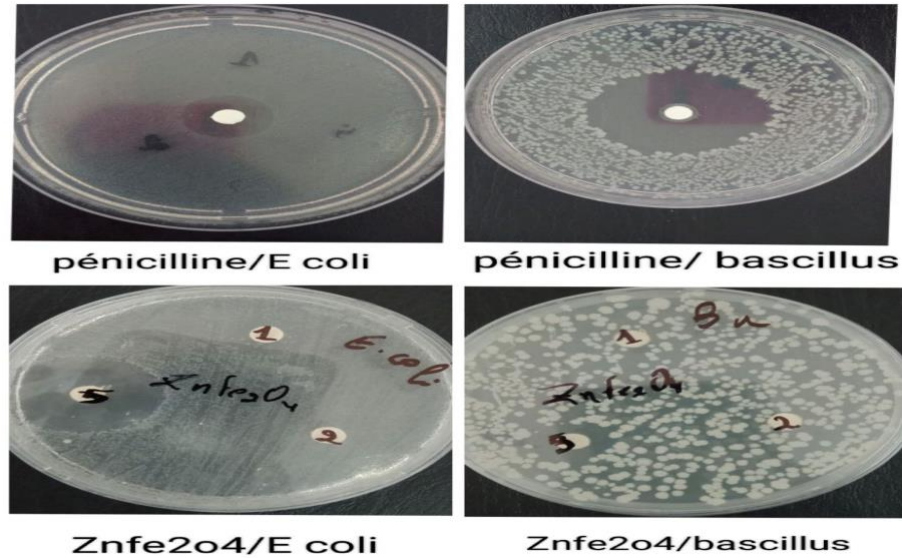


Figure 4. 27 : Zone d’inhibition de ZnFe₂O₄ avec deux souches après 24h d’incubation à 37°C.

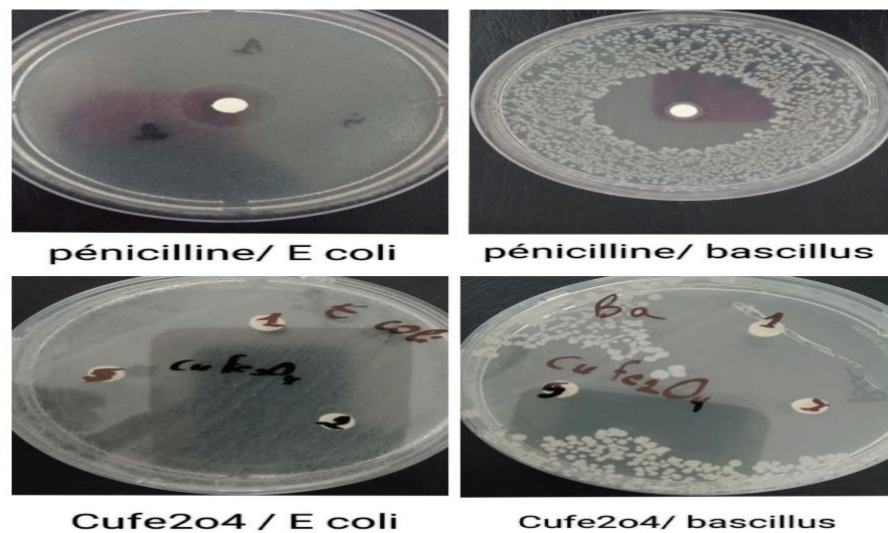


Figure 4.28 : Zone d’inhibition de CuFe₂O₄de deux souches après 24h d’incubation à 37°C

A partir des tableaux et les figures, le CuFe₂O₄ à Une activité inhibitrice sur une seule souche, qui est bacillus subtilis. D'autre part, pour le ZnFe₂O₄ aucune formation d’une zone d’inhibition pour les deux concentrations (1 et 2 mg/ml) n’a été observée dans le cas des deux bactéries étudiées. Mais on remarque que pour la concentration de 5mg/ml. Il existe des zones d’inhibition pour Escherichia Coli et pour Bacillus subtilis. En outre, il est aussi clair que le pouvoir antimicrobien d’Agmicroondeest supérieur que celle d’Ag classique

On constate que la pénicilline, utilisée comme antibiotique de référence, présente des zones d'inhibition de 17mm pour E. coli et 40mm pour Bacillus subtilis à la concentration de 1 mg/ml.

4.3.5 L'application de l'argent autant qu'un Nanos Ensor

4.3.5.1 Etude de divers métaux

La figure suivante représente les taux d'absorption des différents éléments chimiques et des métaux qui ont été ajoutés à la solution d'argent. D'après ces résultats on a remarqué que l'argent a un taux de sensibilité de 81% vers les cations Cu^{2+} , tandis que le Ba^{2+} et le Cd^{2+} ont les affinités les plus faibles. Nous pouvons déduire que les nanoparticules d'argent synthétisées dans notre peut servir comme un excellent nanosensors vers les cations de cuivre.

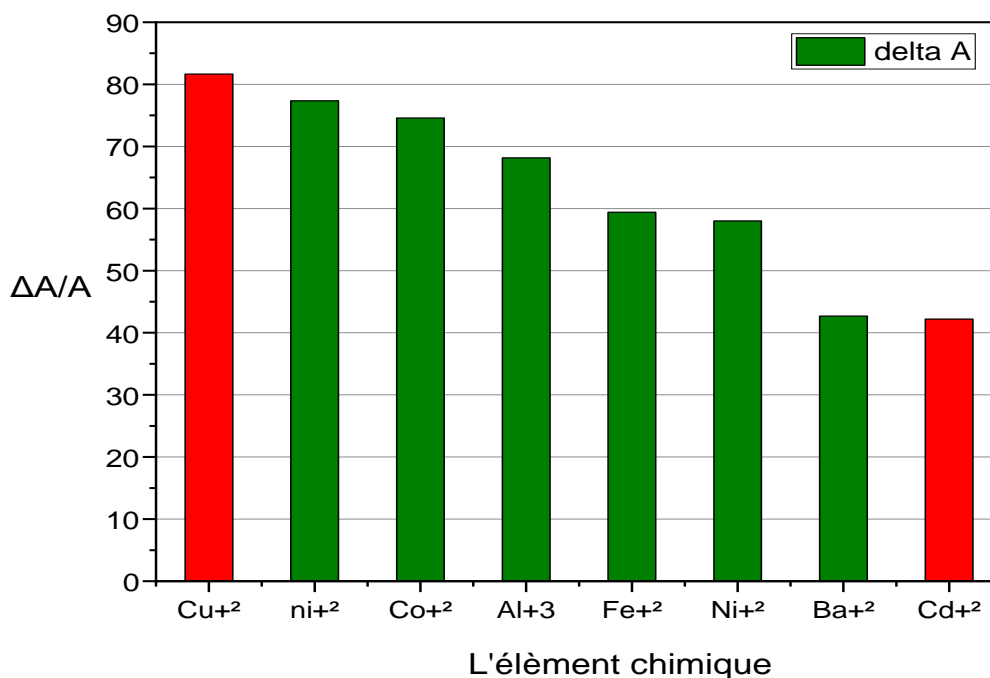


Figure 4.29 : La sensibilité des nanoparticules d'argent envers différents éléments

4.3.5.2 Etude de l'effet de la concentration d'argent

Dans le but d'analyser la sensibilité de notre nanoparticule (Ag) aux différentes concentrations de cuivre, nous avons réalisé la variation du cuivre et la variation de l'Ag. On remarque que plus on augmente la concentration du Ag, la sensibilité pour le Cu^{2+} augmente, mais au-delà d'une certaine valeur qui égale 0.15 g/l, cette sensibilité diminue.

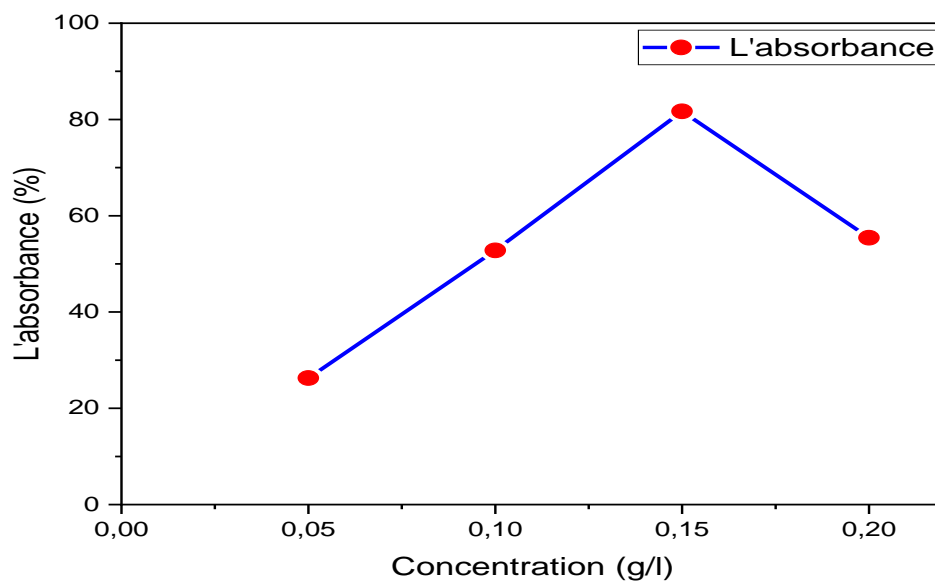


Figure 4.30: La variation de l'absorbance de Ag en fonction de concentration de cuivre utilisée.

Propriétés du gel formulé

L'analyse du gel formulé a présenté les propriétés suivantes :

Tableau 4.7: propriétés organoleptiques du gel formulé

Caractère	Couleur	Aspect	Touché
Gel formulé	Gris	Gel	Gluant

4.3.6 Caractérisation rhéologique

- Test de viscoélasticité

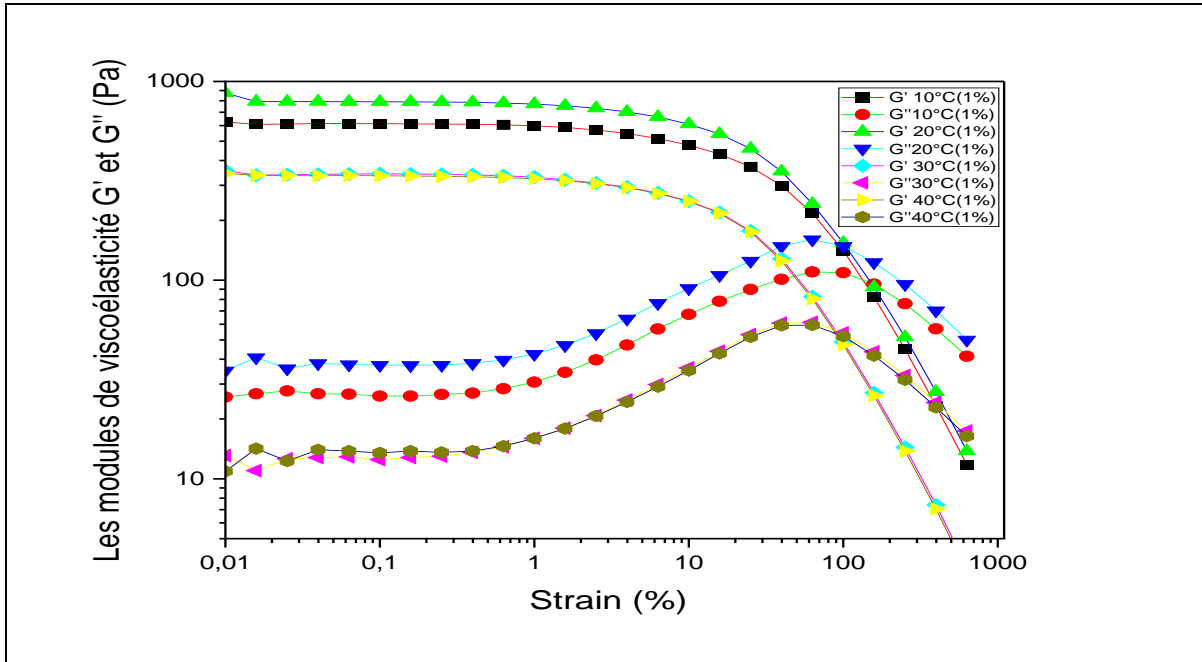


Figure 4.31 : Comportement viscoélastique de gel 1% de différentes températures

Ce graphique montre le comportement viscoélastique d'un gel à 1 % à différentes températures (10°C, 20°C, 30°C, et 40°C). Storage Modulus (G') et Loss Modulus (G'') sont tracés en fonction de strain (%). À faible déformation, G' reste constant, indiquant un comportement élastique. Au fur et à mesure que la déformation augmente, G' diminue, montrant la transition du comportement solide vers un comportement liquide à mesure que la structure du gel se désagrège. G'' suit une tendance similaire avec un pic indiquant le comportement visqueux maximal. À 10°C, les valeurs de G' et G'' sont plus élevées, montrant que le gel est plus rigide. À des températures plus élevées, les valeurs de G' et G'' diminuent, indiquant un gel plus fluide et plus facilement déformable. Cette diminution rapide des deux modules à des déformations élevées montre la rupture de la structure du gel. Le gel est donc plus solide à basse température et devient plus liquide à mesure que la température augmente.

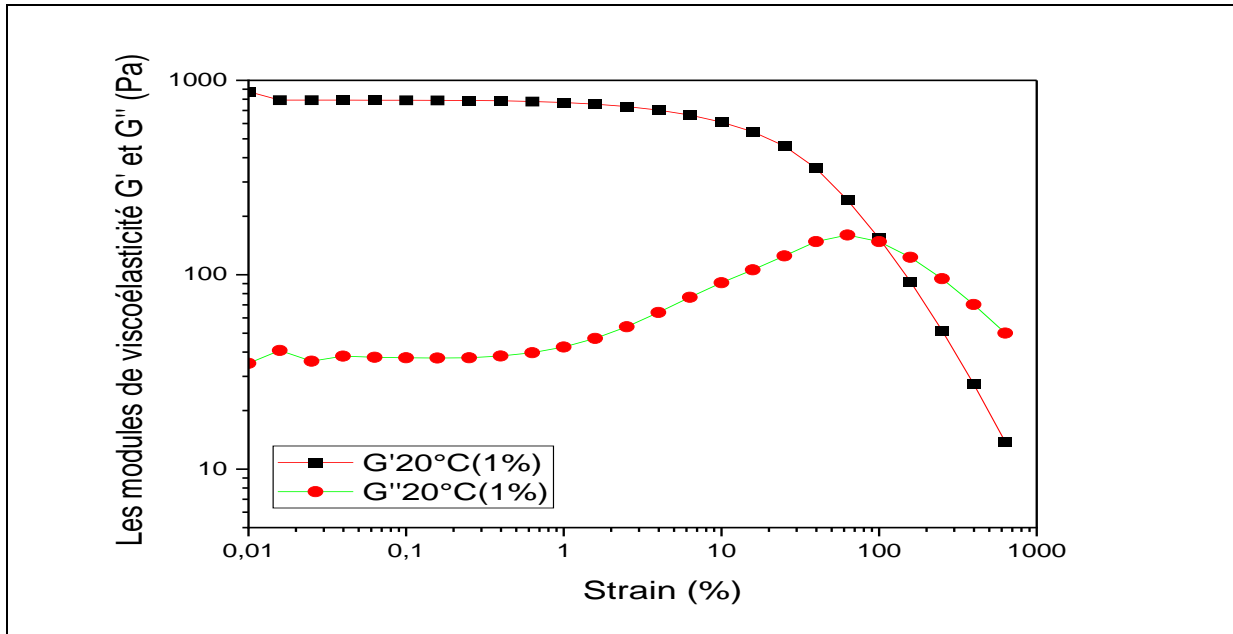


Figure 4.32 : Comportement viscoélastique de gel 1% de température à 20°C.

Le graphique montre les modules viscoélastiques G' (module élastique) et G'' (module visqueux) d'un gel à 1 % à 20°C en fonction de la déformation. Pour de faibles déformations (<1%), le gel présente un comportement principalement élastique avec G' constant et supérieur à G'' . À mesure que la déformation augmente (entre 1 % et 100 %), G' reste initialement constant puis commence à diminuer, tandis que G'' augmente, atteignant un pic vers 100 % de déformation. Ce comportement indique une transition vers un comportement visqueux accru. Au-delà de 100 % de déformation, les deux modules diminuent rapidement, suggérant la rupture de la structure du gel et une perte de ses propriétés viscoélastiques.

Tableau 4.32 : les valeurs de G' , G'' et δ à 10, 20, 30,40°C de gel 1%.

T°C	10°C	20°C	30°C	40°C
G' (Pa)	424.822	496.346	227.023	197.565
G'' (Pa)	51.227	56.038	26.108	25.665
Le point gel δ	1.41	2.64	2.91	2.92

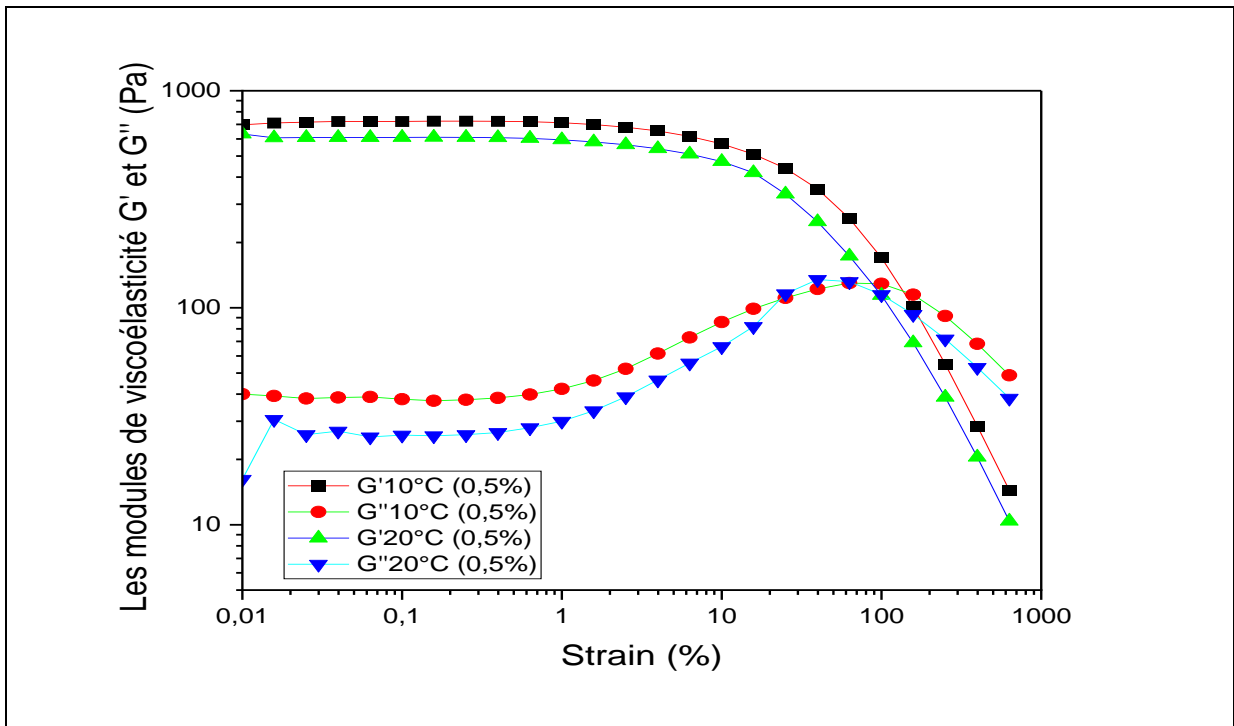


Figure 4.33 : Comportement viscoélastique de gel 0.5% de différentes températures.

Le graphique montre les modules de viscoélasticité G' et G'' en fonction de la contrainte pour un gel à 0,5% à différentes températures (10°C et 20°C). À faible contrainte (0,01% à 1%), G' et G'' restent constants, indiquant un comportement viscoélastique linéaire. À des contraintes intermédiaires (1% à 100%), G'' augmente, suggérant une transition vers un état plus fluide. À haute contrainte (au-delà de 100%), G' diminue rapidement, signalant une perte de rigidité et un comportement plus visqueux. À 10°C, le gel est plus rigide et moins visqueux, tandis qu'à 20°C, il devient plus visqueux et sensible à la déformation. Cela montre que la rigidité structurelle du gel diminue avec l'augmentation de la température et de la contrainte appliquée.

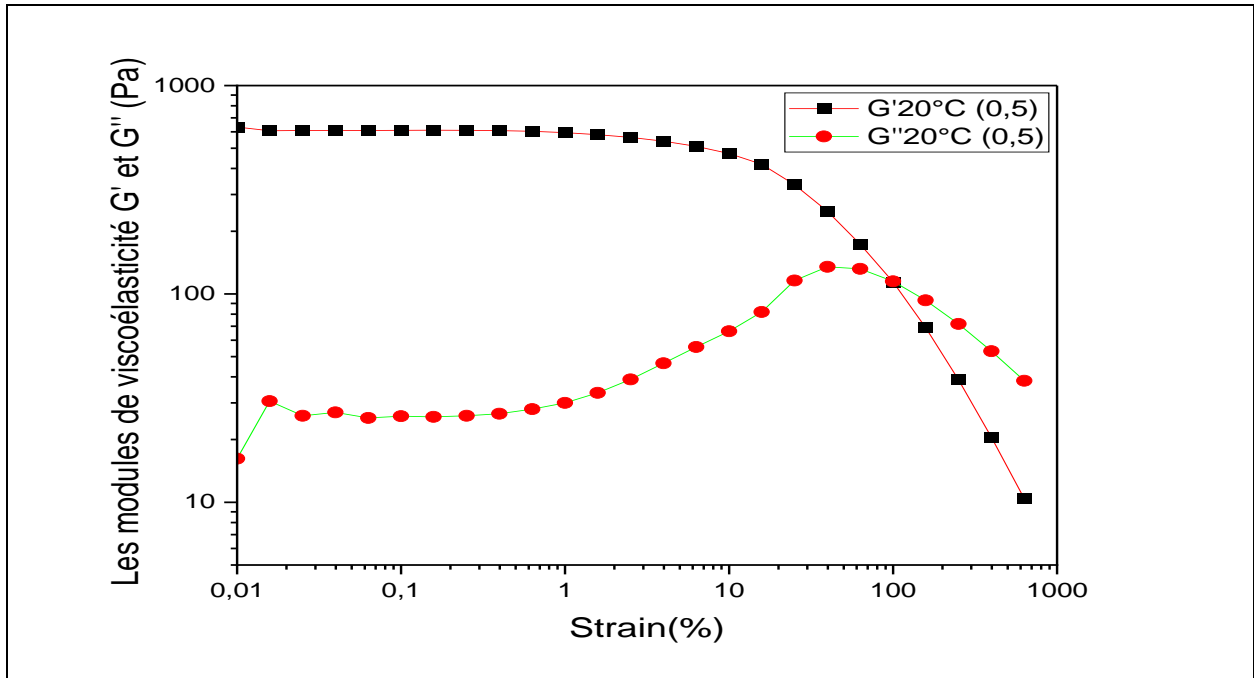


Figure 4.34 : Comportement viscoélastique de gel 0.5% de température à 20°C.

Ce graphique présente le comportement viscoélastique d'un gel à 0,5 % de concentration à une température de 20°C. Storage Modulus (G'), reste constant à environ 1000 Pa pour de faibles déformations (jusqu'à environ 10 %) puis diminue significativement, indiquant une perte de la structure élastique du gel à des déformations plus élevées. Loss Modulus (G''), représenté par les cercles rouges, reste stable à environ 10 Pa pour de faibles déformations, augmente avec la déformation jusqu'à un maximum, puis chute brusquement à des déformations plus élevées. Ce comportement montre que le gel présente une réponse principalement élastique à faible déformation, tandis qu'à des déformations plus importantes, la structure du gel se dégrade, probablement en raison de la rupture des liaisons internes sous contrainte.

Tableau 4.8 : les valeurs de G' , G'' et δ à 10 et 20°C de gel 0.5%.

T°C	10°C	20°C
G'(Pa)	501.771	415.528
G''(Pa)	65.25	53.531
Point gel δ	1.15	2.57

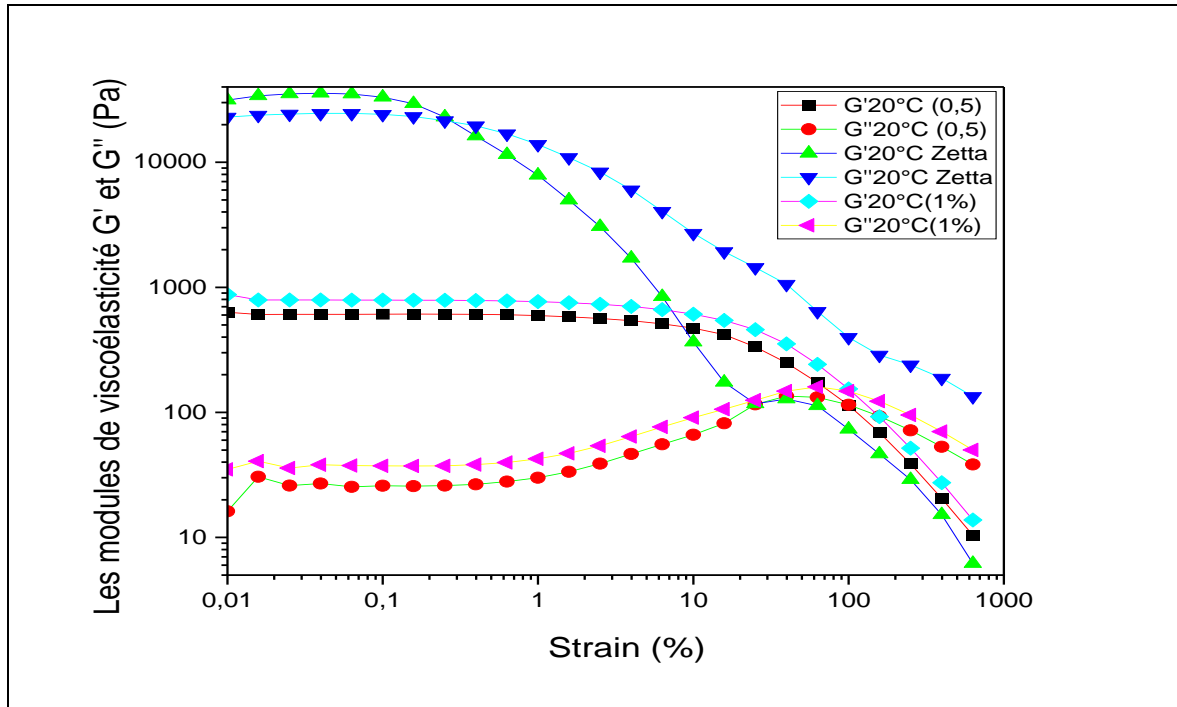


Figure 4.35: Comportement viscoélastique de comparaison gel 0.5% et 1% avec zetta à température à 20°C.

La figure montre un graphique illustrant le comportement viscoélastique de différents gels à 20°C. Le module élastique (G') et le module visqueux (G'') sont tracés en fonction de la déformation (%). À faible déformation (0,01 à 0,1%), tous les échantillons se comportent comme des solides ($G' > G''$). À déformation intermédiaire (0,1 à 10%), une légère diminution de G' et G'' est observée, avec une augmentation initiale de G' pour les échantillons Zetta. À forte déformation (10 à 1000%), G' diminue fortement, indiquant une transition vers un comportement plus liquide. Les échantillons à 1% montrent des modules plus élevés que ceux à 0,5%, suggérant une structure de gel plus robuste. Les échantillons Zetta présentent des valeurs initiales de G' et G'' plus élevées et une diminution plus prononcée sous déformation, indiquant une réponse structurelle unique. En résumé, les gels exhibent des propriétés viscoélastiques, avec la concentration et la présence de Zetta influençant leur résistance et leur intégrité structurelle

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons effectué des recherches bibliographiques qui nous ont permis d'obtenir une idée claire sur les classifications et propriétés des nanomatériaux. La détermination des propriétés peut se faire par le biais de différentes méthodes expérimentales.

Nous avons effectué une étude phytochimique de l'*Inula viscosa*, de la mandarine et du karkadé dans le cadre de ce travail. Ces plantes ont été extraites en utilisant une méthode d'extraction par macération à chaud.

Les tests phytochimiques révèlent la présence des flavonoïdes, les tanins, les saponines, les terpénoïdes, et les quinones libres. Les résultats obtenus dans ces différents tests révèlent la diversité et la richesse des substances actives de ces plantes, ce qui confirme leur valeur phytochimique.

Ensuite, nous avons abordé les techniques de synthèse des matériaux obtenus à partir des extraits. Ces matériaux ont une activité antioxydante confirmée par le test de DPPH (nanoparticules d'argent et les ferrites). Cela pourrait représenter une nouvelle source potentielle de molécules bioactives ayant un effet thérapeutique important.

D'après les résultats le Ag synthétisé peut servir comme un excellent nanosensors vers les métaux.

Un autre objectif de ce travail est l'élimination de diclofénacét de paracétamol à l'aide de photocatalyseurs à base dioxyde de titane supporté sur la Montemorillonite algérienne. Les données obtenues sur la photodégradation montrent que le TiO_2 Montemorillonite possède un pouvoir de 66 %, tandis que le TiO_2 seul présente un taux de dégradation de 58 %.

Références bibliographique

- [1] Dazon. C., « Généralités sur les nanomatériaux et leur problématique en hygiène du travail » ; (Ed). 2016.
- [2] Rapports de référence du Centre commun de recherche (JRC) 80, 00-41. 2010.
- [3] Zaabar. A., « Dépôt de couches minces de ZnS dopées Al par la méthode de croissance en solution (SGT) » Master, Université Abderrahmane Mira- Bejaia. Algérie (2013), p 15.
- [4] Ghebouli. A., Bellagoune. H., « Les nanomatériaux » Licence, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi- Bordj Bou Arreridj. Algérie (2011), p 12.
- [5] Hervé. B., « Les nanoparticules : Un enjeu majeur pour la santé au travail », Institut national de recherche et de sécurité (INRS), p 32. 2007.
- [6] Reynier. M., « les nanomatériaux : Bilan et perspective en santé et sécurité au travail », édition rapport Institut national de recherche et de sécurité (INRS). 2012.
- [7] Espitia. P., Paula. J., et al, « Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications ». Food and Bioprocess Technology. University of Viçosa, 5, 1447-1464. 2012, consulté depuis : <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0797-6>
- [8] Enteghar. S., « Élaboration d'un matériau Fe-Cr nanostructuré par mécanosynthèse : étude de la stabilité de la nanostructure » Master, Université Mouloud Mammer Tizi-Ouzou. Algérie, p 18. 2016.
- [9] Abdellaoui. M., «Utilité espérée et décision en avenir risque», thèse de doctorat. Université Paris VI. 1994.
- [10] AFSSET.« Les Nanomatériaux : Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement ». France : AFSSET.Juillet 2006
- [11] Xia. T., Hamilton. R. F., Bonner. J. C., Crandall. E. D., Elder. A. D., et al, « Interlaboratory evaluation of in vitro cytotoxicity and inflammatory responses to engineered nanomaterials: The NIEHS Nano go consortium». Environmental Health Perspectives. Vol 121(6), p 683-690. 2013.

[12] Trouiiler. B., Reliene. R., Westbrook. A., Solaimani. P., Schiestl. R. H. « Titanium dioxide nanoparticles induce DNA damage and genetic instability in vivo in mice ». Cancer Research. Vol 69(22), p 49-878. 2009.

[13] Blas. E., Ecot. M., Gillouard. K., Mkerveillant. F., Krimpzer. F., Alepennetier. A., Lugan. P., Masson. P., Petigny. A., Rodriguez. M. « Multi-valorisation des orties ». Projet rapport. France. 2012.

[14] Blanic. R., Benneton. J. « Caractérisation d'effluents d'assainissement individuel et essai de matériels d'assainissement autonome». Semantic scholar. 1989, consulté 5 mai 2024 depuis: [Caractérisation d'effluents d'assainissement individuel et essai de matériels d'assainissement autonome | Semantic Scholar](#)

[15] Tchobanoglous, G., «Wastewater engineering: Collection and pumping of wastewater». McGraw-Hill College. 1981.

[16] Neumann. M., Schulz. R., Schäfer. K., Müller. W., Mannheller. W., Liess. M., « The significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams». Water Research. Vol 36(4), P 835-842. 2002

[17]Connor, R., «The United Nations world water development report 2015: Water for a sustainable world». UNESCO Publishing. 2015.

[18]Kemacheevakul. P., Chuangchote, S., « Photocatalytic Remediation of Organic Pollutants in Water ». In: Inamuddin, Ahamed, M.I., Lichtfouse, E. (eds) Water Pollution and Remediation: Photocatalysis. Environmental Chemistry for a Sustainable World, vol 57, P 1-51. 2021. Springer, Cham. Consulté depuis : https://doi.org/10.1007/978-3-030-54723-3_1

[19] Galaf, F., S. Ghanna., « Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site Web sur la pollution du milieu marin ». mémoire d'ingénieur d'état. 2003.

[20]Mayet, J., « La pratique de l'eau, traitements aux points d'utilisation comportement de l'eau dans les installations, origine des désordres et solutions ». Paris : Le Moniteur. 2^{ème} ed. P 382. 1994.

[21]Daniels, K. D., Park, M., Huang, Z., Jia, A., Flores, G. S., Lee, H. K., Snyder, S. A., « A review of extraction methods for the analysis of pharmaceuticals in environmental waters ». Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Vol 50, p 2271-2299. 2020.

[22] Quesada. H. B., Baptista. A. T. A., Cusioli. L. F., Seibert. D., De Oliveira Bezerra. C., Bergamasco. R., « Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review ». *Chemosphere*. Vol 222, p 766-780. 2019.

[23] Zollinger. H., « Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments ». John Wiley & Sons. 2003.

[24] Carneiro. P. A., et al., « Assessment of Water Contamination Caused by a Mutagenic Textile Effluent/Dyehouse effluent Bearing Disperse Dyes ». *Journal of Hazardous Materials*. Vol 174 (1-3), p 694-699. 2010.+

[25] Bedia. S. M., « Étude technico-économique de l'extension de la station d'épuration de la ville de HassiR'mel par rapport à la conception d'une nouvelle station en tenant compte du taux démographique de la zone ». Mémoire de Master. Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen. 2012.

[26] Gaïd. A., « Traitement des eaux usées urbaines ». Doc. C 5220, Omnium de Traitement et de Valorisation (OTV). France. 1993.

[27] Salghi. R., « Dimensionnement d'une station d'épuration par boues activées ». Notes théoriques. École Nationale des Sciences Appliquées. Agadir Maroc. 2004.

[28] Sigg. L., Behra. P., Werner. S., « Chimie des milieux aquatiques : Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement ». Édition Dunod, 2006.

[29] Herrmann. J.M., « Active agents in heterogeneous photocatalysis: Atomic oxygen species vs. OH[•] radicals: Related quantum yields ». *Helvetica Chimica Acta*. Vol 84(9), p 2731 – 2750. 2001.

[30] Herrmann. J. M., « Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants ». *Catalysis Today*. Vol 53(1), p 115-129. 1999.

[31] Microscopie électronique à balayage - Plateforme de recherche et d'analyse des matériaux (PRAM) - Université de Sherbrooke. (N.d.). Consulté le 3 mai depuis :

<https://www.usherbrooke.ca/pram/les-techniques/microscopie/microscopie-electronique-a-balayage>

[32] Nguyen, N. T. T., Nguyen, T. T. T., Nguyen, D. T. C., Tran, T. V. « Synthèse verte de nanoparticules de ZnFe₂O₄ à l'aide d'extraits de plantes et leurs applications : une revue ». *Science*

of The Total Environment. Vol 872. p 162212. 2023. Consulté depuis : <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162212>

[33] Wang. Y., Feng. T., Li. X., Li. L., « Thermochemistry of nano-phased titanium dioxides relevant to energy application: A review ». *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis. Vol 5*, 100033. 2022.

[34]Jaimy. K. B., Vidya. K., Saraswathy. H. U. N., Hebalkar. N. Y., Warriar. K. G. K., « Dopant-free anatase titanium dioxide as visible-light catalyst: Facile sol-gel microwave approach ». *Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol 3 (2)*, p 1277-1286. 2015.

[35] Andrade Neto. N. F., Lima. A. B., Wilson. R. R. Y. O. V., Nicacio. T. C. N., Bomio. M. R. D., & Motta. F. V., « Heterostructures obtained by ultrasonic methods for photocatalytic application: A review ». *Materials Science in Semiconductor Processing. Vol 139*, 106311. 2022.

[36]Kumar. M., Singh. J., Singh. S., Dosanjh. H. S., « Review on magnetic nanoferrites and their composites as an alternative in wastewater treatment: Synthesis, modifications and applications ». *Water Research & Technology Synthesis. Vol 6 (5)*. 2019.

[37]Abdulhamid. M. Z., Sattar. A. A., Darwish. A. S., Ghani. A. A., « Impact of nanorod morphology on microstructure, magnetic and electrical properties of Ni Co₁-Fe₂O₄ ». *Physica B Condensed Matter* 601(C):412585. 2021.

[38] Jana. R., Hajra. S., Rajaiitha. P. M., Mistewicz. K., Kim. H. J., « Recent advances in multifunctional materials for gas sensing applications ». *Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol 10(6)*, 108543. 2022.

[39]Ahmed. J., Thakur. A., Goyal. A., « CHAPTER 1: Industrial wastewater and its toxic effects ». *Chemistry in the Environment*. 2021. Consulté depuis: <https://doi.org/10.1039/9781839165399-00001>

[40] Tasca. J. E., Quincoces. C. E., Lavat. A., Alvarez. A. M., Gonzalez. M. G., « Préparation and characterization of CuFe₂O₄ bulk catalysts ». *Ceramics International, Vol 37 (3)*, p 803-812. 2011.

[41] Jankovský. O., Rach. V., Sedmidubský. D., Huber. Š., Ulbrich. P., Švecová. M., Bartůněk. V., « Simple synthesis of free surface nanostructured spinel NiFe₂O₄ with a tunable particle size ». *Journal of Alloys and Compounds. Vol 723*, p 58-63. 2017.

- [42] Hajalilou. M., Hashim. R., Kahrizsangi. E., Kamari. H. M., Kanagesan. S., « Parametric optimization of NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized by mechanical alloying. Mater Sci-Vol 32, p 281–291. 2014. Consulté depuis: <https://doi.org/10.2478/s13536-013-0173-x>
- [43] Majid. F., Rauf. J., Ata. S., Bibi. I., Malik. A., Ibrahim. S. M., et al., « Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ ferrite: Sol-Gel and hydrothermal synthesis routes effect on magnetic, structural, and dielectric characteristics ». Materials Chemistry and Physics. Vol 258, 123888. 2021.
- [44]Das. K. C., Dhar, S. S., « Effective catalytic degradation of organic dyes by nickel supported on hydroxyapatite-encapsulated cobalt ferrite (Ni/HAp/CoFe₂O₄) magnetic novel nanocomposite ». Water, Air, & Soil Pollution. Vol 828, 154462. 2020.
- [45] Wermuth. T. B., Arcaro. S., Venturini. J., Ribeiro. T. M. H., Rodriguez. A. d. A. L., Machado. E. L., de Oliveira. T. F., de Oliveira. S. E. F., Baibich. M. N., Bergmann. C. P.,« Microwave-synthesized K₂NbO₃ perovskites: Photocatalytic pathway on the degradation of rhodamine B ». Ceramics International. Vol 45 (18), p 24137-24145. 2019.
- [46] Tang. W. -W., Zeng. G.-M., Gong. J. -L., Liang. J., Xu. P., Zhang, C., Huang. B. B., « Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review ». *Science of The Total Environment*. Vol 468–469, p 1014-1027. 2014.
- [47] Kefeni. K. K., Msagati. T. A. M., Mamba. B. B., « Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device ». Materials Science and Engineering: B. Vol 215, p 37-55. 2017.
- [48] Benmghazi. A., Chaa. K., « Étude photocatalytique de décoloration du colorant AG25 par l'utilisation des nanoferrites ». Mémoire de master, Université Abd El Hamid Ibn Badis Mostaganem. 2023.
- [49]Merabet. S., « Traitement des eaux par photocatalyse (UV/TiO₂) ». Chemical technology. Éditions Universitaires Européennes. 2017
- [50]Achouri. F., « Détoxification des eaux usées urbaines par photocatalyse solaire ». Thèse de doctorat. Université de Lorraine et Université de Carthage.2016.

- [51]Shukla. R. K., Sharma. V., Pandey. A. K., Singh. S., Sultana. S., Dhawan. A., « ROS-mediated genotoxicity induced by titanium dioxide nanoparticles in human epidermal cells ». *Toxicology in Vitro*. Vol 25(1), p 231-241. 2011.
- [52]Baan. R., Straif. K., Grosse. Y., Secretan. B., El Ghissassi. F., Cogliano. V., et al., « Carcinogenicity of carbon black, titanium dioxide, and talc ». *The Lancet Oncology*. Vol 7(4), p 295-296. 2006.
- [53]Kheyar-Kraouche. N., Da Silva. A. B., Serra. A. T., Bedjou. F., Bronze. M. R., « Characterization by liquid chromatography-mass spectrometry and antioxidant activity of an ethanolic extract of *Inula viscosa* leaves ». *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. Vol 156, p 297-306. 2018 consulté depuis : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0731708518304199>
- [54]Gibassier. P., Guyot. L.,« *Les noms des arbres*». (Réédition numérique FeniXX). Presses Universitaires de France. 1966.
- [55]France Minéraux. (s.d.), « Karkadé - Caractéristiques, Utilisations et Bienfaits – Phytothérapie ». Consulté le 17 mai 2024, depuis: <https://www.francemineraux.fr/phytotherapie/karkade/>
- [56] Houlia. A.,« Tests phytochimiques, dosage et recherche d'effet hémolytique des polyphénols totaux extraits de la partie aérienne d'*Amoïdesverticillata* ». Mémoire de master. Université Abou BekrBelkaid Tlemcen.2015.
- [57] Houmènou. V., Adjatin. A., Assogba. F., Gbénou. G., « Étude phytochimique et de cytotoxicité de quelques plantes utilisées dans le traitement de la stérilité féminine au Sud-Bénin ». *European Scientific Journal*. Vol 14(6), p 156-171. 2018.
- [58] Karumi. Y. O. V. O., Onyeyili. P. A., Ogugbuaja. V. O., « Identification of active principles of *M. balsamina* (Balsam Apple) leaf extract ». *Journal of Medical Sciences*. Vol 4(3), p 179-182. 2004.
- [59] Guessan. N., Kadja. K., Zirihi. B., Traoré. G., Aké-Assi. L., « Screening phytochimique de quelques plantes médicinales ivoiriennes utilisées en pays Krobou (Agboville, Côte-d'Ivoire) ». *Sciences & Nature*, 6(1). 2009.
- [60] Oloyede, O., « Chemical profile of unripe pulp of *Carica papaya* ». *Pakistan Journal of Nutrition*. Vol 4(6), p 379-381.2005.

[61] AFNOR.NF P94-068., « Sols : reconnaissance et essais - Mesure de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux - Détermination de la valeur de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux par l'essai à la tâche ».1998.

[62] Arnaud. A.,« Gestion et connaissances de la consommation en paracétamol de la population officinale ». Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier. France. 2014.

[63] Calza. P., Sakkas. V. A., Medana. C., Baiocchi. C., Dimou. A., Pelizzetti. E., Albanis. T., « Étude de dégradation photocatalytique du diclofénac sur des suspensions aqueuses de TiO₂». Applied Catalysis B: Environmental. Vol 67(3), p 197-205. 2006.

[64] Sanchez-Moreno. C., « Methods used to evaluate the free scavenging activity in foods and biological systems ». Food Science and Technology International.Vol8(3), p 121-137. 2002.

[65]J.P. Hachem, T. Roelandt, N. Schürer, X. Pu, J. Fluhr, C. Giddelo, M.-Q. Man, D. Crumrine, D. Roseeuw, K. Feingold, T. Mauro, P. Elias, Acute Acidification of Stratum Corneum Membrane Domains Using Polyhydroxyl Acids Improves Lipid Processing and Inhibits Degradation of Corneodesmosomes, The Journal of Investigative Dermatology 130 (2009) 500–10.Consulté depuis: <https://doi.org/10.1038/jid.2009.249>.

[66]Analytical Science Journals - Wiley Online Library, Analytical Science Journals (n.d.).Consulté depuis: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/> (accessed May 31, 2024).

[68]SNDL Systeme National de Documentation en Ligne, (n.d.). Consulté depuis: <https://www.sndl.cerist.dz/> (accessed May 31, 2024).

[67]El Desouky. F.G., Saadeldin. MM., Mahdy. M.A., El Zawawi. I.K., « Tuning the structure, morphological variations, optical and magnetic properties of SnO₂/NiFe₂O₄ nanocomposites for promising applications », Vacuum 185 (2021) 110003.Consulté depuis: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.110003>.

[68]Wen. F., Li. Y., Huang. X.,Pang. L., Zhang. T., Xu. Y.,« Utilizing three-dimensional ordered macroporous NiFe₂O₄ Loaded With g-C₃N₄ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for tetracycline degradation», Journal of Alloys and Compounds 958 (2023) 170403.Consulté depuis<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170403>.

[69]Revathi. J.,Abel M.J.,Archana V.,Sumithra. T., Thiruneelakandan. R.,Joseph prince. J., Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ and Ni-doped CoFe₂O₄ nanoparticles by chemical Co-precipitation technique for photo-degradation of organic dyestuffs under direct sunlight, Physica B: Condensed Matter 587 (2020) 412136. Consulté depuis: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412136>

[70]Manikandan. A., Durka. M.,Seevakan. K., Antony. SA., A Novel One-Pot Combustion Synthesis and Opto-magnetic Properties of Magnetically Separable Spinel Mn_xMg_{1-x}Fe₂O₄(0.0 ≤ x ≤ 0.5) Nanophotocatalysts,JSupercond Nov Magn 28 (2015) 1405–1416. Consulté depuis: <https://doi.org/10.1007/s10948-014-2864-x>

[71]Hachem. JP.,Roelandt.T., Schürer. N., XPu, Fluhr. J.,Giddelo. C., M.-Q. Man, D. Crumrine, D. Roseeuw, K. Feingold, T. Mauro, P. Elias, Acute Acidification of Stratum Corneum Membrane DomainsUsingPolyhydroxylAcidsImprovesLipid Processing and InhibitsDegradation of Corneodesmosomes, The Journal of InvestigativeDermatology 130 (2009) 500–10. Consulté depuis: <https://doi.org/10.1038/jid.2009.249>.

[72]Z. Hachem, R. Kashmar, A.M. Abdallah, R. Awad, M.I. Khalil, Characterization, antioxidant, antibacterial, and antibiofilm properties of biosynthesized Ag/AgCl nanoparticles using OriganumehrenbergiiBoiss, Results in Materials 21 (2024) 100550. Consulté depuis: <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2024.100550>.