

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

UNIVERSITÉ DE 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 des matériaux

Intitulé du mémoire

**Synthèse d'un composite hydroxyde double lamellaire
nanoparticules d'argent et application**

Présenté par :

DEGAICHIA Farah

ZERKOUK Chaima

Encadré par :

Pr. CHEMAT Zoubida

Mr. BENNOUI Sid Ahmed

Année universitaire 2023-2024

Remerciements

On tient à exprimer notre profonde reconnaissance envers chaque personne qui a contribué de près ou de loin à l'aboutissement de cette mémoire.

Tout d'abord, on remercie notre promotrice **Pr. Chemat** d'avoir accepté l'encadrement de notre travail, mais aussi pour ses conseils si précieux et sa haute bienveillance.

Un immense merci au doctorant **Bennoui** pour sa guidance experte, sa patience et son soutien infaillible tout au long de ce parcours.

On tient également à remercier chaleureusement notre ingénieur de laboratoire ainsi que tous les doctorants **Abderrahmane, Batoul, et Malika** pour leurs guides et conseils. Sans oublier notre camarade **Amina** pour son aide et ses idées inspirantes, leurs idées et leur camaraderie qui ont enrichi notre travail.

Nos plus vifs remerciements s'adressent aux membres de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Notre famille, ont été nos piliers, nous apportant leur soutien inconditionnel et leurs encouragements précieux. Leur présence a illuminé les moments de doute et a rendu cette aventure mémorable.

Enfin, nous sommes reconnaissant envers chaque personne qui a croisé notre route et a contribué, à sa manière, à la réalisation de cette mémoire. Votre impact a été significatif et nous vous en sommes profondément reconnaissant. Merci du fond du cœur.



DÉDICACE

A la mémoire éternelle de mes très chers parents, A qui je dois ce que je suis aujourd'hui. Votre amour, votre soutien et vos sacrifices éternels ont été le flambeau illuminant mon chemin. Que dieu les protège.

A mes chères sœurs, Mes rayons de soleil qui ont toujours égayé ma vie. Votre présence, vos encouragements et votre amour inconditionnel m'ont donné la force d'avancer.

A toute ma famille, Source intarissable d'affection et de réconfort. Votre fierté est ma plus grande récompense.

A mon cher et tendre partenaire de vie, Qui a été à mes côtés dans les bons comme dans les moments difficiles. Merci pour ton amour, ta patience et tes mots réconfortants.

A mes amis les plus chers, Qui ont rendu ce voyage inoubliable par leurs précieux moments partagés et leur soutien indéfectible.

A mon binôme de travail, Chaima, Avec qui j'ai parcouru ce chemin ardu mais enrichissant. Ton dévouement, ta persévérance et notre complicité ont été les clés de notre réussite.



DÉDICACE

*Je dédie fièrement ce travail modeste à ceux que Dieu nous a ordonné d'honorer,
à ceux qui ont été la raison de mon existence dans cette vie : ma mère et mon père.*

Que Dieu les protège.

À mes frères Samir et Ahmed, je vous remercie pour votre soutien et votre amour.

À ma chère sœur qui m'a soutenue tout au long de mon parcours scolaire.

À mes amies Ikram et Nawal.

À tous les membres de la famille Zerkouk pour leur encouragement constant.

*À ma collègue de travail Farah, pour son assiduité et ses efforts ; elle a été
comme une sœur pour moi.*

*Je me remercie aussi moi-même pour avoir persévéré malgré toutes les
difficultés.*

*Je remercie Dieu Tout-Puissant pour Son aide et Ses bénédictions, car c'est par la
grâce de Dieu que les bonnes choses se réalisent. Louange à Dieu, toujours.*

ملخص

لقد أسفرت هذه الدراسة عن تخليق نانومتراكبات مبتكرة من HDL/AgNPs باستخدام نهج صديق للبيئة يجمع بين الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقات (HDL) وجسيمات الفضة النانوية (AgNPs) التي تم تخليقها بيولوجيًا باستخدام مستخلصات طبيعية من الليمون. أكدت الفحوصات الحصول على التراكيب والخصائص المتوقعة لكلا المكونين الفرديين. أدى تشريب جسيمات الفضة النانوية على صفائح HDL إلى تشكيل النانومتراكب المطلوب، كما تم إثبات ذلك من خلال التحليلات. أظهرت الاختبارات التحفيزية الخصائص المتميزة لهذا المادة في تقليل صبغة الميثيلين الزرقاء، مع تسريع التفاعل في وجود المحفز وتحسين سرعة التفاعل بزيادة كمية المحفز. تفتح هذه النتائج الواعدة المجال لاستكشاف تطبيقات في التحفيز غير المتجانس ومجالات ناشئة أخرى تستغل الخصائص التآزرية لهذا النانومتراكب.

Resums

This work successfully synthesized innovative HDL/AgNPs nanocomposites through a green approach combining layered double hydroxides (LDHs) and silver nanoparticles (AgNPs) biosynthesized from natural lemon extracts. Characterizations confirmed the expected structures and properties for the individual components. The impregnation of AgNPs onto the LDH layers led to the formation of the desired nanocomposite, as demonstrated by the analyses. Catalytic tests revealed the remarkable properties of this material for the reduction of methylene blue, with an acceleration of the reaction in the presence of the catalyst and an improved rate by increasing the amount of catalyst. These promising results pave the way for the exploration of heterogeneous catalysis applications and other emerging fields exploiting the synergistic properties of this nanocomposite.

Résumé

Ce travail a permis de synthétiser avec succès des nanocomposites innovants HDL/AgNPs par une approche verte combinant des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et des nanoparticules d'argent (AgNPs) biosynthétisées à partir d'extraits naturels de citron. Les caractérisations ont confirmé l'obtention des structures et propriétés attendues pour les deux composants individuels. L'imprégnation des AgNPs sur les feuillettes de HDL a conduit à la formation du nanocomposite désiré, comme démontré par les analyses. Les tests catalytiques ont révélé les propriétés remarquables de ce matériau pour la réduction du bleu de méthylène, avec une accélération de la réaction en présence du catalyseur et une vitesse améliorée en augmentant la quantité de catalyseur. Ces résultats prometteurs ouvrent la voie à l'exploration d'applications en catalyse

hétérogène et d'autres domaines émergents exploitant les propriétés synergiques de ce nanocomposite.

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
Introduction	1
Chapitre I	
Synthèse bibliographique	
I.1. Synthèse des nanoparticules d'argent	4
I.1.1. Généralité sur les nanoparticules d'argent	4
I.1.2. Applications des nanoparticules d'argent	5
I.1.3. Différentes synthèses des nanoparticules d'argent	5
I.1.3.1. Synthèse par voie physique	5
I.1.3.2. Synthèse électrochimique	6
I.1.3.3. Synthèse par voie chimique	7
I.1.3.4. Biosynthèse des nanoparticules d'argent	7
I.1.4. Contrôle de la taille et la forme des AgNPs	9
I.1.5. Caractérisation des nanoparticules d'argent	10
I.1.5.1. Microscopie électronique à transmission (MET)	10
I.1.5.2. Spectroscopie UV-visible	11
I.1.5.3. Analyse du potentiel zêta	11
I.1.5.4. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	11
I.1.5.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	11
I.2. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires	11
I.2.1. Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires	11
I.2.2. Structure et composition des HDL	12
I.2.3. Propriété des hydroxydes doubles lamellaires	13
I.2.3.1. Echange anionique	13
I.2.3.2. Délamination	13
I.2.4. Domaines d'application des hydroxydes doubles lamellaires	14
I.2.4.1. Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption	14
I.2.5. Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires	14
I.2.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	14

I.2.5.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	15
I.2.5.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	15
I.2.5.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)	15
I.2.5.5. La diffraction des rayons X (DRX)	15
I.3. Activités catalytiques des nanocomposites	16
I.3.1. Applications catalytiques des AgNPs/matériaux	16
I.3.1.1. Réduction du Bleu de Méthylène.....	16

Chapitre II Matériels et méthodes

II.1. Objectif du travail.....	19
II.2. Synthèse des nanoparticules d'argent.....	19
II.2.1. Matériels et réactifs	19
II.2.2. Protocoles de biosynthèse des nanoparticules d'argent	20
II.2.2.1. Protocoles de biosynthèse des nanoparticules d'argent par jus de citron	20
II.2.2.2. Protocoles de biosynthèse des nanoparticules d'argent par extrait de feuilles de citron	21
II.2.3. Analyses et caractérisation	22
II.2.3.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR	23
II.2.3.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible	23
II.2.3.3. Caractérisation par diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	24
II.2.3.4. Analyse du potentiel zêta.....	24
II.3. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.....	24
II.3.1. Matériels et réactifs	25
II.3.2. Protocole de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires	25
II.3.3. Analyses et caractérisations.....	27
II.3.3.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR	27
II.3.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)	28
II.4. Synthèse du nanocomposite HDL/nanoparticules d'argent par imprégnation.....	28
II.4.1. Matériels et méthodes	28
II.4.2. Protocole de la synthèse du nanocomposite	29
II.5. Application du support AgNPs/HDL	30
II.5.1. Matériels et méthodes	30
II.5.2. Protocole de la réduction de bleu de méthylène	30

Chapitre III Résultats et discussion

III.1. Résultats et discussion.....	33
III.2. Résultats de la biosynthèse des nanoparticules d'argent.....	33
III.2.1. Résultats de la biosynthèse par jus de citron.....	33

III.2.1.1. Résultats des caractérisations par spectroscopie UV-visible	35
III.2.1.2. Résultats des caractérisations par diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	38
III.2.1.3. Résultats d'analyses du potentiel zêta	41
III.2.1.4. Résultats de caractérisation par spectroscopie FTIR.....	42
III.2.2. Résultats de biosynthèse par feuilles de citron.....	45
III.2.2.1. Résultat de caractérisation par spectroscopie UV-visible	46
III.2.2.2. Résultat de caractérisation par diffusion dynamique de la lumière (DLS)	47
III.2.2.3. Résultat d'analyse du potentiel zêta	48
III.2.2.4. Résultat de caractérisation par spectroscopie FTIR	49
III.3. Résultats de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.....	50
III.3.1. Résultat de caractérisation par spectroscopie FTIR	50
III.3.2. Résultat diffraction des rayons X (DRX).....	51
III.4. Résultats de synthèse du nanocomposite HDL/AgNPs.....	53
III.4.1. Résultat de caractérisation par spectroscopie UV-visible	55
III.5. Résultats de la réaction catalytique	56
Conclusion.....	60

Annexe

Recherches bibliographiques

Liste des figures

- Figure I.1** : Un mécanisme possible pour la synthèse verte des AgNPs
- Figure I.2** : Représentation schématique d'une phase de type HDL
- Figure III.1** : les étapes de la biosynthèse des nanoparticules par l'extrait de feuille et jus de citron à différentes pH
- Figure III.2** : Spectre UV-visible à pH 13,2
- Figure III.3** : Spectre UV-visible à pH 7,02
- Figure III.4** : Spectre UV-visible à pH 7
- Figure III.5** : diffraction de la lumière dynamique à pH = 13,2
- Figure III.6** : diffraction de la lumière dynamique à pH = 7,02
- Figure III.7** : diffraction de la lumière dynamique à pH = 7
- Figure III.8** : potentiel zêta de nanoparticules d'argent pour pH = 13,2
- Figure III.9** : potentiel zêta de nanoparticules d'argent pour pH = 7,02
- Figure III.10** : potentiel zêta de nanoparticules d'argent pour pH = 7
- Figure III.11** : Spectroscopie FTIR pour pH = 13,2
- Figure III.12** : Spectroscopie FTIR pour pH = 7.02
- Figure III.13** : Spectroscopie FTIR pour citron dilué pH = 7
- Figure III.14** : les étapes de la biosynthèse des nanoparticules d'argent par l'extrait de feuilles de citron
- Figure III.15** : UV-Visible de nanoparticules d'argent
- Figure III.16** : Diffraction de la lumière dynamique de la biosynthèse des AgNPs par feuilles de citron
- Figure III.17** : potentiel zêta de nanoparticules d'argent.
- Figure III.18** : Spectroscopie FTIR de la biosynthèse des AgNPs par feuilles de citron
- Figure III.19** : Spectroscopie FTIR des HDL avant calcination
- Figure III.20** : Spectroscopie FTIR des HDL après calcination
- Figure III.21** : Diffraction des rayons X pour HDL non-calciné
- Figure III.22** : Diffraction des rayons X pour HDL calciné à 500°C
- Figure III.23** : Changement de couleurs observés lors de préparation du nanocomposite AgNPs/HDL

Figure III.24 : Résultats de l'adsorption des AgNPs par les HDL après centrifugation

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Agents stabilisants et paramètres de contrôle pour la synthèse de nanoparticules.

Tableau : matériel et produits utilisés pour la biosynthèse des AgNPs par jus de citron

Tableau II.2 : matériel et produits utilisés pour la biosynthèse des AgNPs par extrait des feuilles de citron

Tableau II.3 : matériel et produits utilisés pour la synthèse des hydroxydes double lamellaire

Tableau II.4 : matériel et produits utilisés pour la synthèse du nanocomposite

Tableau II.5 : matériel et produits utilisés pour la réduction du MB

Tableau III.1 : Absorption du MB (647nm) en fonction du T sans catalyseur

Tableau III.2 : Absorption du MB en fonction du T avec catalyseur (essaie1)

Tableau III.3 : Absorption du MB (664nm) en fonction du T sans catalyseur

Tableau III.4 : Absorption du MB en fonction du T avec catalyseur (essaie2)

Abréviations

AgNPs : Nanoparticules d'argent

HDL : Hydroxyde double lamellaire

PVD : Physical Vapor Deposition

NPs : nanoparticules

NADH : nicotinamide adénine dinucléotide

PVP : Poly vinylpyrrolidone

PEG : Polyéthylène glycol

PVA : Polyvinyl alcohol

CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium

SDS : Dodécylsulfate de sodium

AEC : Capacité d'échange anionique

MB : Bleu de méthylène

Introduction

Les nanomatériaux suscitent un vif intérêt grâce à leurs propriétés singulières découlant de leur dimension nanométrique. Parmi eux, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) se distinguent par leur structure lamellaire unique, favorable à la catalyse hétérogène. Leur forte basicité et leurs capacités d'échange anionique en font des matériaux prometteurs pour la catalyse basique. Composés de feuillets hydroxylés chargés positivement avec des anions échangeables et des molécules d'eau dans l'espace interlamellaire, les HDL offrent une grande surface spécifique et une basicité de surface optimale pour ces applications [1,2].

D'un autre côté, les nanoparticules d'argent (AgNPs) présentent une structure et des propriétés uniques à l'échelle nanométrique qui en fait des matériaux prometteurs, notamment pour la catalyse hétérogène. Les AgNPs sont constituées d'un cœur métallique d'argent entouré potentiellement d'agents stabilisants organiques ou inorganiques. Cette structure cœur-couronne leur donne une grande surface spécifique et une énergie de surface élevée, deux caractéristiques clés pour une activité catalytique accrue [1,3].

La combinaison de ces deux nanomatériaux dans un composite HDL/nanoparticules d'argent pourrait conduire à un matériau catalytique multifonctionnel aux propriétés améliorées [1]. L'incorporation de nanoparticules d'argent, connues pour leur activité catalytique dans de nombreuses réactions, pourrait unir de manière synergique leurs propriétés catalytiques avec celles des HDL. En effet, l'association des propriétés basiques intrinsèques des HDL et des propriétés plasmoniques et catalytiques remarquables des nanoparticules d'argent permettrait de créer un catalyseur hybride aux performances accrues. Ce composite pourrait ainsi combiner et potentialiser les avantages respectifs de ces deux nanomatériaux, ouvrant la voie à de nouvelles applications en catalyse hétérogène [4].

L'objectif principal de ce projet est de développer une méthode de synthèse efficace pour l'obtention d'un nanocomposite HDL/nanoparticules d'argent, d'étudier sa structure et ses propriétés, et d'évaluer ses performances catalytiques dans des modèles de réactions.

Nous cherchons à mettre en évidence les éventuels effets synergiques entre les deux composants du nanocomposite.

Notre travail est structuré en trois chapitres distincts :

Le premier chapitre constitue une recherche bibliographique approfondie sur l'état de l'art concernant les HDL, les nanoparticules d'argent et leurs nanocomposites afin de poser les bases de notre étude.

Le deuxième chapitre détaille les méthodes et les matériels utilisés pour la synthèse, la caractérisation et les tests catalytiques du nanocomposite HDL/nanoparticules d'argent.

Enfin, le troisième chapitre présente et discute l'ensemble des résultats obtenus, en mettant l'accent sur la structure, les propriétés et les performances catalytiques du nanocomposite développé.

Une conclusion générale résume les principales avancées et perspectives issues de ces travaux.

Chapitre I
Synthèse bibliographique

I.1. Synthèse des nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) ont été utilisées depuis l'Antiquité pour leurs propriétés colorantes et décoratives, comme en témoignent la coupe de Lycurgue byzantine ou les vitraux teintés du Moyen-Âge [5]. Cependant, leur potentiel pour de multiples applications n'a été pleinement reconnu que ces dernières décennies [5].

Aujourd'hui, les AgNPs suscitent un grand intérêt scientifique en raison de leurs propriétés optiques, électroniques, catalytiques et antimicrobiennes uniques à l'échelle nanométrique. Cet attrait considérable pour les AgNPs a stimulé le développement de diverses méthodes de synthèse visant à contrôler leurs caractéristiques structurales [6].

I.1.1. Généralité sur les nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent, abrégées AgNPs, sont des particules de taille nanométrique allant typiquement de 1 à 100 nanomètres, composées d'atomes d'argent. À cette échelle réduite, les AgNPs présentent des propriétés physiques, chimiques, optiques et biologiques singulières et distinctes de celles de l'argent à l'état du massif [7].

L'une des caractéristiques les plus remarquables des AgNPs est leur capacité à absorber et diffuser intensément la lumière visible, ce qui leur confère des couleurs vives variant du jaune au rouge selon leur taille, leur forme, leur état d'agrégation et leur environnement diélectrique. Ces propriétés optiques exceptionnelles sont directement liées à leur petite taille nanométrique [8].

De plus, les AgNPs présentent d'excellentes propriétés conductrices électriques et thermiques en raison de la densité élevée des électrons libres de l'argent. Leur conductivité électrique est légèrement inférieure à celle de l'argent massif en raison des effets de surface prédominants à l'échelle nanométrique [9].

Aussi, les AgNPs possèdent des propriétés antimicrobiennes remarquables contre une large gamme de bactéries, de champignons et de virus. Cet effet antibactérien est attribué à leur capacité à générer des espèces réactives de l'oxygène et à altérer la perméabilité des membranes cellulaires [10].

Enfin, Les AgNPs présentent également une activité catalytique accumulée par rapport à l'argent massif. Elles sont utilisées comme catalyseurs de réactions dans diverses telles que l'oxydation du monoxyde de carbone, les réactions de couplage carbone-carbone, etc [11].

I.1.2. Applications des nanoparticules d'argent

Grâce à leurs propriétés optiques exceptionnelles, les nanoparticules d'argent trouvent des applications dans les domaines du marquage et de l'imagerie biologique, des capteurs optiques, des guides d'ondes à base de plasmons de surface, ainsi que dans les technologies d'affichage et de photodétection [12].

Les propriétés antimicrobiennes remarquables des AgNPs les rendent prometteuses pour des applications biomédicales telles que le revêtement antimicrobien de dispositifs médicaux, les pansements, les tissus antimicrobiens, ainsi que pour le traitement d'infections fongiques et bactériennes.

L'activité catalytique élevée des AgNPs associée à leur grande surface spécifique les rend attrayantes pour la catalyse hétérogène dans des réactions clés comme l'oxydation du CO, la réduction des nitroarènes, les réactions de couplage C-C, la photocatalyse, etc [8,13].

Les AgNPs suscitent un vif intérêt pour des applications environnementales comme la désinfection de l'eau, la dépollution via la dégradation photocatalytique de polluants organiques, la détection de contaminants, entre autres [14].

I.1.3. Différentes synthèse des nanoparticules d'argent

I.1.3.1. Synthèse par voie physique

A. Ablation laser

L'ablation laser est une technique physique directe permettant de synthétiser des nanoparticules métalliques comme l'argent, sans utiliser de précurseurs chimiques. Elle consiste à focaliser des impulsions laser intenses sur une cible d'argent massif immergée dans un milieu liquide approprié. L'énergie du laser vaporise la surface de la cible, formant un panache de plasma d'argent atomique qui se condense rapidement en nanoparticules [18].

Cette méthode offre une grande pureté, une simplicité de mise en œuvre et l'absence de sous-produits chimiques indésirables. De plus, les caractéristiques des nanoparticules (taille, forme, état d'oxydation) peuvent être contrôlées en ajustant les paramètres laser et la nature du milieu liquide environnant [19].

B. Condensation de vapeur

La synthèse de nanoparticules d'argent par dépôt physique en phase vapeur (PVD) consiste à vaporiser de l'argent massif sous vide poussé, puis à condenser la vapeur atomique sur un substrat refroidi pour former les nanoparticules.

Ce procédé permet d'obtenir des nanoparticules d'argent de haute pureté, dont la taille peut être contrôlée en ajustant les paramètres comme la vitesse de dépôt, la température du substrat ou l'introduction de gaz réactifs/inertes. Le PVD offre ainsi un excellent contrôle sur les caractéristiques des nanoparticules d'argent synthétisées [20].

C. Irradiation énergétique

La radiolyse de solutions aqueuses contenant des sels d'argent par rayonnements ionisants (rayons gamma, faisceaux d'électrons ou d'ions lourds) permet de synthétiser des nanoparticules d'argent par voie physique. Sous irradiation, les molécules d'eau subissent une radiolyse produisant des espèces réductrices qui réduisent les ions Ag^+ et les atomes d'argent [21].

Ces derniers se regroupent spontanément en nanoparticules stabilisées par des tensioactifs ou polymères. Cette approche radiolytique simple ne nécessite pas d'agents réducteurs externes. Les caractéristiques des nanoparticules d'argent formées peuvent être contrôlées en ajustant les paramètres d'irradiation et la composition de la solution préliminaire. L'irradiation permet également de générer des nanoparticules d'argent supportées sur des matériaux inorganiques [22].

I.1.3.2. Synthèse électrochimique

La voie électrochimique permet de produire simplement et économiquement des nanoparticules d'argent de morphologies variées. Elle repose sur l'électrolyse d'une solution contenant un sel d'argent, où les ions Ag^+ sont réduits en atomes d'argent à la cathode. Ces atomes se regroupent alors en nanoparticules dont la taille et la forme dépendent des conditions expérimentales comme le potentiel appliqué, les concentrations, la nature de l'électrolyte et des additifs. L'électrodéposition se fait à température ambiante sans agent réducteur externe, avec un contrôle précis de la croissance des nanoparticules par le potentiel. De plus, les nanoparticules peuvent être directement déposées sur divers substrats conducteurs. L'utilisation de milieux non aqueux comme les liquides ioniques offre encore plus de flexibilité sur les morphologies accessibles [23].

I.1.3.3. Synthèse par voie chimique

A. Réduction chimique

La réduction chimique de sels d'argent en solution par divers agents réducteurs, souvent assistée par des agents stabilisants, est l'une des voies de synthèse les plus répandues pour obtenir des nanoparticules d'argent. Les agents réducteurs utilisés comprennent le Bor-hydrure de sodium, le citrate de sodium, l'acide ascorbique. Le contrôle des paramètres de réaction comme les concentrations, le pH et la température permet d'ajuster la taille, la forme et la distribution des nanoparticules résultantes [15].

B. synthèse par voie micellaire inverse

La synthèse par voie micellaire inverse est une approche intéressante pour produire des nanoparticules d'argent de taille et forme contrôlées. Elle implique le transfert de phase de précurseurs d'argent dans un cœur micellaire où a lieu la réduction chimique par des agents. Cette méthode permet un bon contrôle de la croissance des nanoparticules grâce au confinement dans les micelles [16].

C. synthèse par voie radiolytique

La réduction par rayonnement gamma de solutions aqueuses d'ions argent est également une voie radiolytique efficace pour générer des nanoparticules d'argent de petite taille de manière simple et reproductible [17].

I.1.3.4. Biosynthèse des nanoparticules d'argent

A. Biosynthèse d'AgNPs par les bactéries

L'utilisation de bactéries gagne rapidement une importance en raison de son succès croissant, de sa facilité de manipulation et de sa modification génétique. Les AgNPs ont été synthétisées en utilisant à la fois des bactéries gram-positives et gram-négatives pour former ces nanoparticules d'argent, il faut savoir que certaines bactéries ont la capacité de produire des nanoparticules intracellulaires tandis que d'autres produisent des AgNPs extracellulaire [28].

Les bactéries utilisent couramment le nitrate comme source principale d'azote, grâce à quoi le nitrate est converti en nitrite par le nitrate réductase, en utilisant le pouvoir réducteur d'une forme réduite de nicotinamide adénine dinucléotide (NADH). En fait, l'utilisation de la nitrate réductase comme agent réducteur s'avère jouer un rôle clé dans la bioréduction des ions Ag^+ [28].

B. Biosynthèse d'AgNPs par les champignons

Les champignons ont un potentiel de synthèse de AgNPs métalliques en raison de la capacité de bioaccumulation des métaux et de leur tolérance, de leur capacité de liaison élevée et de leur absorption intracellulaire qui sont faciles à manipuler dans une installation de recherche par rapport aux bactéries, aussi ils sécrètent d'énormes enzymes catalysant la réduction de la solution d'AgNO₃ ce qui tend à augmenter considérablement la rentabilité de cette approche synthétique⁺.

Le mécanisme de la synthèse des AgNPs basé sur les champignons selon :

- a) Les particules Ag⁺ ont été adsorbées à la surface des cellules fongiques en raison de la présence d'une interaction électrostatique entre des groupes carboxyliques chargés négativement présents dans les enzymes et des ions Ag chargés positivement.
- b) Les particules Ag réduites par les enzymes présentes dans les parois cellulaires provoquant le développement de noyaux Ag.
- c) Les nanoparticules se forment à la surface des mycéliums, pas en solution [27,28].

C. Biosynthèse d'AgNPs par les polysaccharides

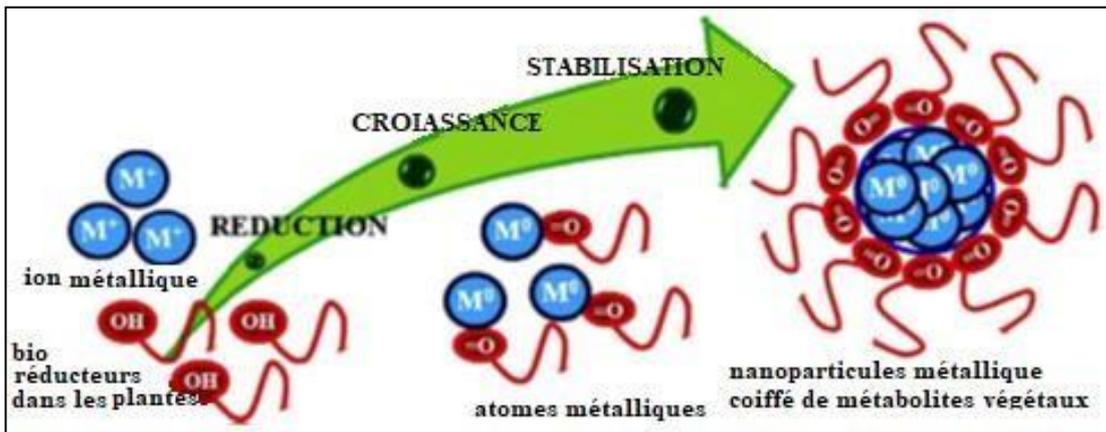
Dans cette méthode, les nanoparticules d'argent (AgNPs) sont préparées en utilisant de l'eau comme solvant respectueux de l'environnement et des polysaccharides comme agents de stabilisation et réducteurs. Dans un système chauffé doucement contenant de l'amidon et du β-glucose (agent réducteur), la formation d'AgNPs est obtenue. Cette solution, associée au nitrate d'argent (AgNO₃) sous forme de sel, permet la synthèse de nanoparticules d'argent de 10 à 34 nm. Ces AgNPs sont stables dans une solution aqueuse à 25°C pendant environ 3 mois [26].

D. Biosynthèse des nanoparticules d'argent par les plantes

Les extraits de plantes et de fruits constituent une source naturelle riche en biomolécules comme les polyphénols, flavonoïdes, terpènes, vitamines et enzymes. Ces composés peuvent être exploités pour une synthèse verte de nanoparticules d'argent (AgNPs). Ils jouent un double rôle de réducteurs en transformant les ions Ag⁺ en atomes d'argent pour initier la formation des AgNPs, et d'agents stabilisants en s'adsorbant à leur surface pour prévenir l'agglomération [26].

Selon la nature de l'extrait végétal utilisé, différentes tailles, formes et propriétés des AgNPs peuvent être obtenues. Les conditions de synthèse comme le pH, la température, la concentration en ions argent influencent également les caractéristiques finales. Cette approche verte est simple, économique, reproductible et respectueuse de l'environnement [27].

Les plantes sont une excellente source pour la biosynthèse rapide d'AgNPs grâce à leur large éventail de métabolites secondaires bioactifs agissant comme réducteurs/stabilisants. Différentes parties de la plante (racines, tiges, feuilles, graines) peuvent être utilisées. Les principaux paramètres influents sont la concentration en extrait végétal, la température, le sel d'argent, le pH et le temps de réaction [28].



- Un mécanisme de la synthèse présenté à :

Figure I.1 : Un mécanisme possible pour la synthèse verte des AgNPs. [29]

I.1.4. Contrôle de la taille et la forme des AgNPs

Pour contrôler efficacement la taille, la forme, la dispersion et la stabilité des nanoparticules d'argent synthétisées, différents agents stabilisants peuvent être employés. Ces agents jouent un rôle crucial en s'adsorbant à la surface des nanoparticules, modulant leur croissance et prévenant leur agglomération.

Les polymères tels que le PVP, PEG ou PVA permettent d'encapsuler ou de revêtir les nanoparticules, améliorant leur dispersion et leur stabilité colloïdale. La concentration en polymère est un paramètre clé influençant la taille finale des nanoparticules [30].

Les tensioactifs comme le CTAB ou le SDS s'auto-assemblent et dirigent la croissance anisotrope des nanoparticules, permettant un contrôle de leur forme (sphères, bâtonnets, etc.). Le type de tensioactif et sa concentration déterminent les morphologies accessibles [31].

Les molécules petites organiques peuvent également moduler la croissance des nanoparticules par complexation ou direction de croissance préférentielle, conduisant à des morphologies variées et anisotropes [32].

Au-delà des agents stabilisants, d'autres paramètres opératoires comme le pH de la solution, la température ou l'apport d'énergie (ultrasons, micro-ondes) influencent également la taille, la dispersion et l'état d'agrégation des nanoparticules d'argent [33,34].

Le tableau ci-dessous résume les principaux agents stabilisants, leur rôle, les paramètres opératoires associés et leurs effets sur les nanoparticules d'argent.

Agents stabilisants	Rôle	Paramètres opératoires	Effets
Polymères (PVP, PEG, PVA, etc.)	Encapsulation, revêtement	Concentration en polymère	Taille, dispersion, stabilité
Tensioactifs (CTAB, SDS, etc.)	Assemblage, modulation de croissance	Type de tensioactif, concentration	Contrôle de forme (sphères, bâtonnets, etc.)
Molécules organiques petites	Complexation, direction de croissance	Nature de la molécule, concentration	Morphologies anisotropes variées
pH de la solution	-	Variation du pH	Taille, état d'agrégation
Température	-	Augmentation de la température	Diminution de taille

Tableau I.1 : Agents stabilisants et paramètres de contrôle pour la synthèse de nanoparticules

I.1.5. Caractérisation des nanoparticules d'argent

I.1.5.1. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique de choix pour caractériser la taille, la forme et la distribution des nanoparticules d'argent. Elle permet d'obtenir des images à haute résolution des AgNPs individuelles. L'analyse des clichés MET donne accès à la taille moyenne des nanoparticules ainsi qu'à leur dispersion en taille. La MET peut également renseigner sur la cristallinité des AgNPs [35].

I.1.5.2. Spectroscopie UV-visible

Les nanoparticules d'argent présentent une bande d'absorption plasmon caractéristique dans le visible, généralement entre 400 et 500 nm selon leur taille et leur environnement.

La spectroscopie UV-visible permet de suivre la formation des AgNPs et d'évaluer leur état de dispersion. La position et la largeur de la bande plasmon renseignent sur la taille moyenne et la distribution en taille des nanoparticules [36].

I.1.5.3. Analyse du potentiel zêta

La mesure du potentiel zêta permet d'évaluer la charge de surface des nanoparticules d'argent en solution colloïdale. Cette caractéristique influe sur la stabilité des suspensions de nanoparticules. Un potentiel zêta élevé (en valeur absolue) indique une bonne stabilité de la suspension grâce aux forces de répulsion électrostatique [37].

I.1.5.4. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) permet de déterminer la distribution en taille hydrodynamique des nanoparticules d'argent en suspension colloïdale. Cette technique donne accès au diamètre hydrodynamique moyen qui prend en compte la nanoparticule elle-même et sa sphère de solvatation. La DLS renseigne également sur l'indice de polydispersité de la suspension [38].

I.1.5.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR peut être employée pour identifier les groupements fonctionnels présents à la surface des nanoparticules d'argent, lorsque celles-ci sont fonctionnalisées avec des molécules organiques. Elle permet ainsi de caractériser les éventuels agents stabilisants ou fonctionnalisants liés aux AgNPs [39].

I.2. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

I.2.1. Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), également appelées argiles anioniques, sont des minéraux peu abondants à l'état naturel. Le minéral hydrotalcite, un HDL de formule $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a été découvert au XIXe siècle mais sa structure n'a été comprise qu'à partir de 1960. Son identification était difficile sur le terrain à cause de sa ressemblance avec le talc [40].

Les HDL sont des matériaux lamellaires constitués de feuillets empilés avec des liaisons faibles entre eux. Cette structure leur confère une propriété spécifique : l'intercalation, c'est-à-dire la capacité à accueillir des ions ou molécules entre les feuillets tout en conservant le caractère bidimensionnel. Leur caractère bidimensionnel présente un avantage par rapport aux matériaux tridimensionnels comme les zéolithes, car la distance interlamellaire peut s'ajuster en fonction de la taille des molécules insérées [41,42].

Les recherches actuelles visent la préparation de nouveaux composés HDL, de nouvelles méthodes de préparation, et leur utilisation dans de nombreux domaines d'applications grâce à leurs propriétés physico-chimiques spécifiques intéressantes d'un point de vue fondamental [43].

En général, les HDL sont des argiles anioniques naturellement rares mais présentant une structure lamellaire intéressante qui leur confère des propriétés d'intercalation prometteuses pour diverses applications, d'où l'intérêt croissant pour leur étude [44].

I.2.2. Structure et composition des HDL

Les HDL sont des matériaux inorganiques bidimensionnels, également appelés hydrotalcite ou argiles anioniques. Leur structure dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$, avec une fraction des cations Mg^{2+} remplacés par des cations trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} , ...), créant un excès de charge positive compensée par des anions intercalés entre les feuillets [45].

Leur formule générale est : $M_{2+1-x}M_{3+x}(OH)_2)_x+(An^-)_{x/n}.mH_2O$ [46].

Les feuillets sont constitués d'octaèdres $M(OH)_6$ liés par les arêtes, avec une distribution aléatoire des cations di- et trivalents [46].

La cohésion de la structure provient des interactions électrostatiques feuillet-anions et des liaisons hydrogène impliquant les molécules d'eau. La structure cristalline est généralement hexagonale, décrite par les paramètres a (distance dans le plan des feuillets) et c (empilement des feuillets) [47].

Les diffractogrammes de rayons X présentent 3 régions caractéristiques liées à la taille des anions intercalés, à l'empilement des feuillets et à la nature des cations métalliques [48].

Les multiples combinaisons de cations métalliques et d'anions intercalables permettent une grande versatilité de compositions et de propriétés, ouvrant la voie à de nombreuses applications potentielles [49].

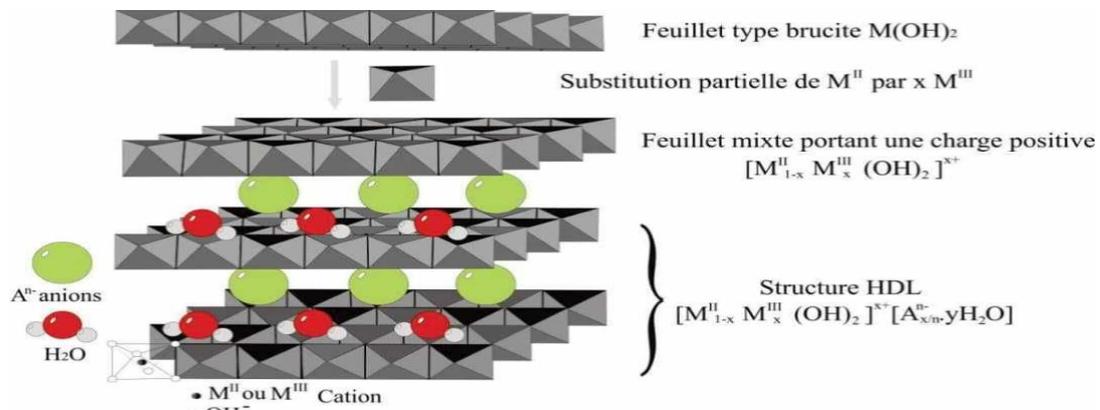


Figure I.2 : Représentation schématique d'une phase de type HDL

I.2.3. Propriété des hydroxydes doubles lamellaires

I.2.3.1. Echange anionique

L'échange anionique apparaît comme une méthode de synthèse de grande importance car il est parfois la seule voie disponible pour obtenir de nouveaux HDI. Donc cette grande capacité d'échange des HDL due à la faible liaison entre les anions et la structure hôte est mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux, notamment hybrides, mais aussi pour l'immobilisation de molécules choisies en fonction de leurs propriétés. Expérimentalement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. L'échange est généralement complet après 24 h d'agitation à température ambiante [50,51].

I.2.3.2. Délamination

La délamination, propriété spécifique des matériaux bidimensionnels, est particulièrement utile pour préparer des nanocomposites à base de matrices polymères et pour obtenir des nano-feuillets servant à la construction de nouvelles nanohétérostructures fonctionnelles. Pour délaminer efficacement la structure HDL, qui présente une forte densité de charge et une cohésion importante, il est nécessaire d'affaiblir les interactions électrostatiques au sein de la matrice. Cela peut être réalisé par agitation mécanique (ou ultrasons) ou en suspendant les HDL dans un solvant polaire, tel que le butanol sous reflux, en intercalant un anion surfactant comme le dodécylsulfate, afin d'éviter l'intercalation des ions carbonates. [41,42].

Une délamination efficace des matrices HDL intercalées par des ions nitrate est également possible dans le formol et permet d'accéder à une solution transparente contenant des nanoplaquettes chargées avec une dimension latérale de quelques micromètres [42].

L'obtention d'un HDL intercalé par l'ibuprofène via un processus de délamination et de ré-empilement offre plusieurs avantages par rapport aux méthodes conventionnelles, telles que la co-précipitation et la reconstruction. Ces avantages incluent la simplicité de la méthode, un temps de réaction court, des conditions douces et une charge médicamenteuse élevée. [44].

I.2.4. Domaines d'application des hydroxydes doubles lamellaires

I.2.4.1. Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption

Les HDL possèdent une grande capacité d'échange anionique (AEC) grâce à la flexibilité de leur espace interfoliaire. L'AEC dépend de l'anion présent initialement, de la densité de charge des feuillettes et de la nature des cations métalliques.

Trois mécanismes permettent la capture d'anions : l'échange anionique, l'adsorption et la reconstruction par "effet mémoire" d'un HDL calciné [51].

De nombreuses molécules anioniques inorganiques (oxoanions, halogénures) ou organiques polaires peuvent ainsi être piégées dans l'espace interfoliaire. Des études ont montré l'efficacité des HDL pour capturer des polluants comme les chromates, les métaux lourds, les acides carboxyliques, les phénols, les pesticides, etc. hydrophobie de l'interfoliaire [42].

Même des molécules neutres comme les chloroéthylènes ont pu être piégées dans des HDL préalablement modifiées. La décomposition thermique d'anions organiques intercalés a également permis d'insérer des molécules plus encombrantes comme le C60 [52].

Globalement, la structure modulable des HDL, combinée à leurs propriétés d'échange anioniques remarquables, en font d'excellents matériaux pour la capture et le piégeage de diverses espèces anioniques, organiques ou inorganiques, ouvrant de nombreuses applications potentielles [51,52].

I.2.5. Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires

I.2.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est un outil qui permet de sonder la morphologie de surface (relief) et la composition chimique d'un échantillon sur une surface assez large et représentative. Le grossissement peut être réglé entre x10 et x500 000 environ, ce qui permet une résolution de l'ordre du nanomètre (de 5 à 500 nm). L'épaisseur sondée peut aller de 1-10 nm à 100 nm, selon le type d'électrons détectés, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant [53].

I.2.5.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique plus locale que son équivalente à balayage, mais elle donne accès à des caractéristiques structurales que cette dernière ne permet pas. Le faisceau dans ce cas, traverse l'échantillon, et on analysera donc des échantillons d'une épaisseur moins importante que dans le cas du MEB (-50 nm). Sa fonction est l'imagerie d'objets très petits. Mais d'autres fonctionnalités sont disponibles, comme l'analyse chimique, la diffraction électronique, ou encore l'imagerie en haute résolution [54].

I.2.5.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température, elle est surtout utilisée pour étudier la décomposition thermique et la stabilité des matériaux HDI.

Les HDL contiennent différentes molécules d'eau, l'augmentation de la température entraîne le relargage de cette eau sous forme de vapeur, l'ATG indique la température à laquelle ce phénomène se produit.

Les HDL intercalés se décomposent en trois étapes, à savoir la perte d'eau intercalaire dénommé «déshydratation », la déshydroxylation des couches de type brucite et la perte de l'anion intercalaire. La température à laquelle l'anion intercalaire est relargué dépend de sa nature. La décomposition des HDL donne lieu à la formation d'oxydes mixtes thermiquement stables [55].

I.2.5.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

L'infrarouge à transformée de fourrier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [56].

I.2.5.5. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive qui permet de déterminer la structure cristalline des matériaux. Elle est basée sur la diffraction des rayons X par les plans réticulaires des cristaux selon la loi de Bragg. L'analyse des pics de diffraction obtenus permet d'identifier les phases cristallines présentes, leur structure, leur orientation préférentielle et leur taille de cristallites.

Pour les HDL, la DRX permet de vérifier la structure lamellaire et d'estimer la distance interfoliaire, qui dépend de la nature de l'anion intercalé. Elle permet également de détecter la présence éventuelle de phases secondaires cristallines. La largeur des pics de diffraction renseigne sur la taille et la cristallinité des cristallites d'HDL [57].

I.3. Activités catalytiques des nanocomposites

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) sont bien connues pour leur remarquable activité catalytique due à leur grande surface spécifique et à leur capacité à adsorber et activer diverses molécules réactives. Elles sont utilisées dans de nombreuses réactions catalytiques, y compris la réduction de colorants et la dégradation de polluants organiques, en raison de leur capacité à faciliter les transferts d'électrons et à offrir des sites actifs à la surface. Cette activité catalytique est fortement influencée par la taille, la forme et la distribution des nanoparticules, ainsi que par la méthode de synthèse employée [58].

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), aussi connus sous le nom de "argiles anioniques", possèdent une structure en couches qui permet l'intercalation d'anions entre les feuillets métalliques. Ces matériaux sont largement utilisés en catalyse en raison de leurs propriétés d'adsorption, de leur capacité à échanger des ions et de leur stabilité chimique. En catalyse, les HDL peuvent servir à immobiliser des nanoparticules ou des complexes métalliques, ce qui peut améliorer la dispersion des sites actifs et prévenir l'agglomération des nanoparticules, augmentant ainsi l'efficacité catalytique [59].

Lorsqu'ils sont combinés pour former des nanocomposites AgNPs/HDL, ces matériaux montrent des effets synergiques qui améliorent encore leurs propriétés catalytiques. Les AgNPs bien dispersées sur la surface des HDL bénéficient de la stabilité structurelle et des capacités d'adsorption des HDL, ce qui permet une interaction plus efficace avec les molécules réactives. De plus, la présence des HDL peut moduler l'environnement chimique autour des AgNPs, facilitant ainsi les réactions catalytiques [58,59].

Par conséquent, les nanocomposites AgNPs/HDL présentent une activité catalytique supérieure dans des processus tels que la réduction du bleu de méthylène, démontrant une synergie entre les propriétés uniques des deux composants.

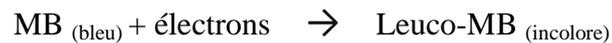
I.3.1. Applications catalytiques des AgNPs/matériaux

I.3.1.1. Réduction du Bleu de Méthylène

La réduction du bleu de méthylène (MB) est une réaction catalytique largement étudiée en raison de sa pertinence environnementale et de sa simplicité expérimentale. Le bleu de méthylène est un colorant organique largement utilisé dans l'industrie textile, et sa présence dans les eaux usées constitue un problème environnemental majeur en raison de sa toxicité et de sa résistance à la dégradation biologique [60].

Le principe de la réduction du bleu de méthylène repose sur la transformation de ce colorant en leucométhylène bleu, une forme incolore et non toxique. Cette transformation implique le transfert d'électrons au bleu de méthylène, généralement en présence d'un agent réducteur comme le borohydrure de sodium (NaBH_4) et d'un catalyseur approprié [61,62].

La réaction peut être représentée comme suit [60] :



Dans ce processus, le catalyseur joue un rôle crucial en facilitant le transfert d'électrons de l'agent réducteur vers le bleu de méthylène. Les nanocomposites AgNPs/HDL sont particulièrement efficaces pour cette réaction en raison de leur surface active étendue et de leur capacité à adsorber les molécules de MB [60].

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) offrent des sites actifs pour l'adsorption et l'activation des molécules de MB et des agents réducteurs. La présence des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) améliore encore cette interaction en fournissant une structure de support stable qui prévient l'agglomération des AgNPs, assurant ainsi une dispersion uniforme des sites catalytiques. De plus, les HDL peuvent interagir avec les ions dans la solution, améliorant la disponibilité des réactifs à la surface catalytique [63].

La spectroscopie UV-visible est généralement utilisée pour suivre cette réaction, en mesurant la diminution de l'intensité d'absorption du bleu de méthylène à sa longueur d'onde maximale (environ 664 nm) au fil du temps. Cette technique permet de surveiller en temps réel la cinétique de la réduction et de quantifier l'efficacité du catalyseur AgNPs/HDL [64].

Enfin, la réduction du bleu de méthylène en présence de nanocomposites AgNPs/HDL est une réaction catalytique prometteuse pour la décontamination des eaux usées industrielles, grâce à l'efficacité de ces nanomatériaux dans le transfert d'électrons et la dégradation des molécules de colorant.

Chapitre II

Matériels et méthodes

II.1. Objectif du travail

Ce projet vise à synthétiser un nanocomposite innovant combinant les propriétés des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sous forme de poudre solide et des nanoparticules d'argent (AgNPs) en suspension liquide.

Dans un premier temps, les deux nanocomposants seront préparés séparément selon des protocoles spécifiques. Dans un second temps, un nanocomposite HDL/AgNPs sera élaboré par imprégnation des nanoparticules d'argent sur le support HDL solide.

Enfin, les performances catalytiques du nanocomposite seront évaluées dans une réaction modèle, dans le but de mettre en évidence d'éventuels effets synergiques.

II.2. Synthèse des nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent présentent des propriétés remarquables, mais leur synthèse conventionnelle implique souvent des produits nocifs. La biosynthèse par des extraits végétaux offre une alternative verte et éco-compatible.

Dans cette étude, deux protocoles de biosynthèse d'AgNPs ont été mis en œuvre en exploitant le pouvoir réducteur et stabilisant d'extraits de citron (*Citrus limon*) : un extrait aqueux de feuilles de citronnier et le jus de citron naturel ont été utilisés comme bioréducteurs à partir d'une solution de nitrate d'argent.

II.2.1. Matériels et réactifs

L'ensemble des produits chimiques, réactifs, matériels végétaux et appareillages nécessaires à la biosynthèse des nanoparticules d'argent par les deux protocoles : jus de citron et extrait de feuilles est résumé dans les tableaux suivants :

Tableau II.1 : matériel et produits utilisés pour la biosynthèse des AgNPs par jus de citron

Matériels utilisés	Appareils	Produits utilisés
<ul style="list-style-type: none">• Becher• Barreau aimanté• Plusieurs tube à essai• Pro-pipette• Montage d'hydrodistillation• Fioles jaugées	<ul style="list-style-type: none">• Agitateur magnétique• Balance électronique• Centrifugeuse• pH-mètre• Spectrophotomètre UV-visible• Spectroscopie IRTF• Potentiel zêta• DLS- Diffusion dynamique dz la lumière	<ul style="list-style-type: none">• Nitrate d'argent (AgNO_3)• Eau distillée• Citron frais• L'hydroxyde de sodium (NaOH)

Tableau II.2 : matériel et produits utilisés pour la biosynthèse des AgNPs par extrait des feuilles de citron

Matériels utilisés	Appareils	Produits utilisés
<ul style="list-style-type: none"> • Becher • Papier filtre • Seringue • Tube à essai • Pro-pipette • Fioles jaugées (500mL-250mL) • Barreau aimanté 	<ul style="list-style-type: none"> • Agitateur magnétique avec chauffage • Centrifugeuse • Mesures de conductivité thermique • PH-mètres • Spectrophotomètre UV visible • Spectroscopie FTIR • Potentiel Zeta • DLS – Diffusion dynamique de la lumière 	<ul style="list-style-type: none"> • Jus de citron • Nitrate d'argent (AgNo₃) • Eau distillée • L'hydroxyde de sodium (NaOH)

II.2.2. Protocoles de biosynthèse des nanoparticules d'argent

II.2.2.1. Protocoles de biosynthèse des nanoparticules d'argent par jus de citron

Le jus de citron est riche en vitamine C (acide ascorbique), un puissant antioxydant naturel doté de propriétés réductrices. Il contient également d'autres métabolites secondaires tels que des flavonoïdes, des polyphénols et des acides organiques.

Cette composition en fait un excellent candidat en tant que bioréducteur vert et agent stabilisant pour la synthèse de nanoparticules métalliques comme l'argent. Le jus de citron présente l'avantage d'être facilement accessible, peu coûteux et exempt de composés toxiques, contrairement aux réducteurs chimiques classiques.

1) Préparation de l'extrait de citron

Tout d'abord on a cueilli deux citrons au mois de février, puis on les a rincés avec de l'eau du robinet pour éviter les poussières. Dans cette synthèse on a préparé plusieurs essais de différents pH à fin d'obtenir les meilleures propriétés des AgNPs.

L'extrait de citron a été préparé par notre protocole suivant :

- Presser manuellement les citrons et collecter le jus dans un bécher.
- Centrifuger le jus à 5000rpm pendant 10min.
- Récupérer délicatement le surnageant avec une pro-pipette et le faire filtrer.
- Préparer 0.02g de NaOH (5mM) dans 100ml d'eau distillé et laisser réagir pendant 5min.
- Diviser le jus de citron filtré en quatre quantités égales dans des béchers en verres.

- Ajuster le pH des trois quantités à (pH=7, pH=2,56, pH=13,2) avec NaOH goutte à goutte sous une agitation magnétique sans chauffage.

2) Synthèse des nanoparticules d'argent

- Préparer une solution d'AgNO₃ (0,5mM) dans une fiole de 500 ml.
- Mettre la solution dans trois fioles de 100ml et ajouter dans chaque une de ces fioles 5ml de jus de citron de différents pH (2,56, 7,02, 13,2) goutte à goutte sous agitation magnétique.
- Laisser réagir le mélange pendant 30min ou plus jusqu'à changement de couleur à 80°C.
- Finalement procéder à tous les caractérisations nécessaires et disponible une fois le mélange est prêt

Après avoir réalisé la synthèse des nanoparticules d'argent selon le protocole initial, une étape supplémentaire a été introduite pour explorer l'impact de la dilution du jus de citron sur la synthèse des AgNPs.

Pour ce faire, la quatrième quantité de surnageant de citron a été diluée en mélangeant 1 ml de citron avec 9 ml d'eau. En ajustant le pH à 7 à l'aide de NaOH, cette solution diluée a ensuite été utilisée comme milieu réactionnel pour la synthèse des nanoparticules d'argent, en suivant les mêmes conditions expérimentales que celles décrites précédemment.

Cette approche permet d'évaluer l'influence de la concentration en ions citrate, ainsi que du pH, sur la formation et les propriétés des AgNPs, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour la modulation contrôlée de leur synthèse.

II.2.2.2. Protocoles de biosynthèse des nanoparticules d'argent par extrait

de feuilles de citron

✓ Pourquoi les feuilles de citron ?

Les feuilles de citron renferment également une diversité d'antioxydants similaires à ceux présents dans son huile, appartenant à différentes catégories chimiques telles que les caroténoïdes, l'acide ascorbique et les composés phénoliques. En conséquence, elles se révèlent être une source exceptionnellement riche en polyphénols.

1) Préparation de l'extrait aqueuse des feuilles du citron (Citrus limon)

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est le montage d'hydrodistillation (voir annexe B)

Les feuilles de citronnier ont d'abord subi un lavage en quatre étapes à l'eau du robinet pour éliminer les impuretés comme le sable et les débris végétaux. Elles ont ensuite été rincées à l'eau distillée, puis séchées à température ambiante.

2) Synthèse des nanoparticules d'argent

Pour préparer l'extrait aqueux, 25 g de cette biomasse foliaire ont été portés à ébullition modérée dans 250 ml d'eau distillée, permettant l'extraction par chauffage à reflux.

Après filtration sur papier pour retenir les particules solides résiduelles, une solution limpide de couleur jaune pâle a été récupérée.

5ml d'extrait aqueux préparé a été ajouté goutte à goutte à une solution de 100ml d'AgNO₃ (5mM) (déjà préparé dans le protocole de jus de citron) pendant 30min sous agitation magnétique à 80°C.

Faire les caractérisations nécessaires et disponibles.

II.2.3. Analyses et caractérisation

La caractérisation approfondie des nanomatériaux est une étape cruciale afin d'établir leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques et physicochimiques. Dans le cadre de cette étude sur la biosynthèse de nanoparticules d'argent (AgNPs), plusieurs techniques complémentaires ont été mises en œuvre pour analyser les nanomatériaux obtenus par les deux protocoles verts utilisant les extraits de feuilles et de jus de citron.

Dans un premier temps, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a permis d'identifier les groupements fonctionnels des biomolécules organiques présents à la surface des AgNPs et impliqués dans les mécanismes de réduction et de stabilisation.

La spectroscopie UV-Visible a ensuite été utilisée pour confirmer la formation des nanoparticules métalliques par l'observation de la bande de résonance plasmon caractéristique des AgNPs et rendre compte de leur état de dispersion.

Des mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont également été réalisées afin de déterminer la distribution en taille des nanoparticules d'argent biosynthétisées selon les deux approches.

Enfin, l'analyse du potentiel zêta a permis d'évaluer la stabilité colloïdale des suspensions de nanoparticules en lien avec les charges de surface portées par les AgNPs.

II.2.3.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformation de Fourier (FTIR) est une technique complémentaire à la diffraction des rayons X. Elle permet d'identifier les groupements fonctionnels présents dans un échantillon en étudiant l'absorption des rayonnements infrarouges par les liaisons moléculaires à des fréquences spécifiques correspondant à leurs modes vibrationnels [65].

Dans cette étude, les spectres d'absorption FTIR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU FTIR-8900.

La préparation des échantillons liquides de nanoparticules d'argent biosynthétisées a été réalisée comme suit :

1. Des pastilles de bromure de potassium (KBr) pur ont été préparées en compactant la poudre de KBr.
2. Une goutte de la suspension colloïdale d'AgNPs a été déposée sur la pastille de KBr.
3. La pastille a ensuite été insérée dans le compartiment échantillon du spectromètre FTIR pour l'acquisition du spectre.

Cette méthode de préparation permet d'analyser directement les échantillons liquides sans séchage préalable en formant un film mince sur le support transparent au rayonnement infrarouge qu'est le KBr.

II.2.3.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique clé pour suivre la formation des nanoparticules d'argent en mesurant leur bande de résonance plasmon de surface caractéristique (Patra et al, 2014).

Dans cette étude, les suspensions colloïdales d'AgNPs biosynthétisées, issues des protocoles utilisant les extraits de feuilles et de jus de citron, ont été analysées par UV-Vis.

Pour ces analyses, une petite quantité de chaque suspension d'AgNPs a été prélevée et transférée dans une cuve en quartz. L'eau distillée a été utilisée comme référence (blanc). Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre (modèle) dans une gamme de longueurs d'onde allant de 350 à 450 nm, permettant de visualiser la bande plasmon caractéristique des nanoparticules d'argent.

Les mesures ont été effectuées à température ambiante. L'appareil était relié à un ordinateur et au logiciel UV-Probe a permis l'acquisition et le traçage des spectres UV-Vis.

II.2.3.3. Caractérisation par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique permettant de déterminer la distribution en taille des nanoparticules d'argent biosynthétisées en suspension. Elle repose sur l'analyse des fluctuations temporelles de l'intensité de la lumière diffusée par les particules en mouvement brownien. Après un traitement du signal par une méthode d'autocorrélation, le profil de la courbe obtenu fournit une constante de temps caractéristique des particules, à partir de laquelle leur taille peut être déduite (Théo, 2018).

Les suspensions colloïdales d'AgNPs issues des protocoles utilisant les extraits de feuilles et de jus de citron ont été analysées par DLS sans dilution préalable. Le logiciel a été paramétré en mode "nanoparticules" pour l'analyse.

II.2.3.4. Analyse du potentiel zêta

Dans le cadre de cette étude, les mesures de potentiel zêta ont été réalisées sur les suspensions colloïdales d'AgNPs obtenues par biosynthèse à partir des extraits de feuilles et de jus de citron. Le potentiel zêta des nanoparticules d'argent est déterminé par la charge électrique présente à leur surface. Cette charge provient principalement de molécules organiques (métabolites, biomolécules) issues des extraits végétaux qui se sont adsorbées à la surface des AgNPs lors de leur formation, jouant un rôle de stabilisants électrostatiques.

L'analyse du potentiel zêta revêt un double intérêt pour caractériser ces systèmes :

Évaluer la stabilité colloïdale des suspensions d'AgNPs. Des valeurs élevées de potentiel zêta (en valeur absolue) indiquent une bonne stabilisation électrostatique, assurant la répulsion entre particules et inévitablement leur agglomération. Cela permet de juger de la stabilité à long terme des suspensions.

Ainsi, cette caractérisation par mesure du potentiel zêta est essentielle pour évaluer la stabilité des nanomatériaux obtenus et identifier les phénomènes moléculaires mis en jeu lors de leur biosynthèse verte.

II.3. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des matériaux argileux de type hydroxyde double stratifié possédant une structure lamellaire composée de feuillets d'octaèdres métalliques. Dans ces feuillets, les cations métalliques divalents sont partiellement substitués par des cations

trivalents, générant une charge positive compensée par des anions interfoliaires et des molécules d'eau.

Dans cette étude, des HDL de type hydroxynitrate ont été synthétisés avec un rapport molaire Mg^{2+}/Al^{3+} égal à 2. Les cations divalents Mg^{2+} et trivalents Al^{3+} ont été introduits sous forme de sels métalliques, respectivement le chlorure de magnésium ($MgCl_2$) et le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$). La coprécipitation de ces précurseurs a été réalisée en milieu basique par ajout contrôlé de solutions de soude (NaOH) et de carbonate de sodium (Na_2CO_3).

Le contrôle rigoureux des paramètres opératoires tels que le pH de coprécipitation, la température, les vitesses d'ajout et l'agitation est crucial pour obtenir des HDL avec une structure lamellaire bien définie et une composition chimique contrôlée.

Cette méthode de synthèse par coprécipitation à pH constant et à température modérée est communément utilisée pour préparer des HDL car elle permet d'ajuster finement la composition chimique des feuillettes et la nature des anions intercalés.

Le protocole expérimental détaillé de cette synthèse par voie chimique humide sera décrit dans cette partie.

II.3.1. Matériels et réactifs

L'ensemble des produits chimiques, réactifs, matériels et appareillages nécessaires à la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) est résumé dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : matériel et produits utilisés pour la synthèse des hydroxydes double lamellaire

Matériels utilisés	Appareils	Produits utilisés
<ul style="list-style-type: none"> • Flacon de distillation (2000mL) • Une ampoule à décanter (400mL) • Bécher (250mL) • L'huile • Spatule • Plusieurs tubes essais • Pro-pipette • Capsule d'évaporation 	<ul style="list-style-type: none"> • Agitateur magnétique sans chauffage • Agitateur magnétique avec chauffage • Balance électronique • Centrifugeuse • PH-mètre • L'étuve de séchage • Broyeur • Four à calcination • Spectroscopie FTIR • Diffraction des rayons X(DRX) 	<ul style="list-style-type: none"> • Carbonate de sodium(Na_2CO_3) • L'hydroxyde de sodium (NaOH) • Magnésium Chloride($MgCl_2$) • Aluminium Chloride ($AlCl_3$) • Nitrate d'argent ($AgNO_3$) • Eau distillée

II.3.2. Protocole de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

La synthèse des HDL a été réalisée par la méthode conventionnelle de coprécipitation à pH constant et température modérée. Les sels métalliques précurseurs $MgCl_2$ et $AlCl_3$ ont été coprécipités en milieu basique par ajouts contrôlés de $NaOH$ et $NaCO_3$, permettant d'intégrer les anions nitrate et carbonate dans l'espace interlamellaire.

Voici le protocole détaillé de cette synthèse :

✓ **Etape 1 :**

Tout d'abord, dans la première étape on a mesuré les acides : 24,83g de $MgCl_2$ (0,66M), 15,945g d' $AlCl_3$ (0,33M) et les bases : 63,6g de Na_2CO_3 (3M), 40g de $NaOH$ (2M).

Ensuite, les éléments ont été mélangés individuellement avec 200 ml d'eau distillée dans un bécher de 250 ml, sous agitation, pendant 5 minutes, à température ambiante.

Par la suite, les acides ont été transférés dans une ampoule à décanter de 400 ml (solution A), tandis que les bases ont été placées dans une autre ampoule à décanter de 400 ml (solution B) et on a fait notre montage (voir annexe B).

Après, on a continué notre protocole comme suit :

- Ouvrir légèrement le robinet de l'ampoule à décanter de la solution A pour permettre un écoulement goutte à goutte constant dans le ballon
- Contrôler le débit de la solution B en ouvrant le robinet de manière appropriée pour maintenir un pH entre 9 et 13, tout en surveillant le pH avec un pH-mètre
- Utiliser un pH-mètre pour surveiller en continu le pH du mélange pendant l'ajout des solutions A et B dans le ballon
- Continuer à ajuster le débit de la solution B pour maintenir le pH dans la plage cible pendant que les solutions A et B sont entièrement ajoutées dans le ballon
- Activer l'agitateur magnétique pour assurer un mélange homogène des solutions
- Laisser réagir le mélange pendant 6 heures sous agitation magnétique constante sans chauffage.

✓ **Etape 2 :**

Après 6 heures de réaction, les ampoules à décanter et leurs supports ont été retirés. À la place, un cristalliseur a été positionné entre le ballon et l'agitateur magnétique. Ce cristalliseur a été rempli d'huile pour permettre une réaction à une température contrôlée. Le mélange réactionnel a ensuite été laissé à réagir pendant 18 heures à une température de 65°C. Et après 18h le mélange a été récupéré et mis dans un bécher de 1000ml.

La méthode la plus longue a été le processus de lavage et de centrifugation, qui s'est étendu sur une période de 30 jours. Pendant cette période, le produit a été centrifugé à 4500 tours par

minute pendant 10 minutes. Ensuite, une solution de AgNO₃a été ajoutée au surnageant pour évaluer la pureté du produit. Si des précipités blancs étaient observés, le lavage a été répété jusqu'à ce que l'eau devienne transparente. Une fois le lavage complet, le produit a été séché dans des tubes de centrifugation à 60°C dans une étuve pendant 15 jours.

Après le processus de séchage, une étape importante a suivi : le broyage du produit à l'aide d'un broyeur. , le produit broyé a été soumis à une calcination à une température de 500°C, avec une augmentation progressive de la température à un pas de 10°C, pendant une durée totale de 5 heures. Avant cette étape, des mesures ont été prises pour évaluer les caractéristiques du produit initial.

Des mesures ont également été prises après la calcination pour comparer les propriétés du produit avant et après ce traitement thermique. Cette étape de calcination est cruciale pour modifier la structure et les propriétés des HDL, et elle permet d'optimiser leur performance dans différentes applications.

II.3.3. Analyses et caractérisations

La caractérisation approfondie des matériaux lamellaires est essentielle pour établir leurs propriétés structurales et leur composition chimique. Dans cette étude sur la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX) ont été mises en œuvre.

La spectroscopie FTIR a permis d'identifier les groupements fonctionnels présents au sein des feuillets HDL et des espèces anioniques intercalées dans l'espace interlamellaire. Cette technique a ainsi fourni des informations sur la composition chimique du matériau lamellaire synthétisé. La diffraction des rayons X, quant à elle, a permis de déterminer la structure cristalline des HDL et la distance interlamellaire en analysant les pics de diffraction caractéristiques.

Les résultats obtenus par ces techniques de caractérisation vibrationnelle et structurale ont permis d'établir la structure et la composition chimique des hydroxydes doubles lamellaires. La combinaison des données FTIR et DRX a fourni des informations complémentaires essentielles pour une caractérisation complète de ces matériaux lamellaires.

II.3.3.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR

Dans cette étude, les spectres d'absorption FTIR des échantillons de HDL sous forme de poudre ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU FTIR-8900.

La préparation des échantillons a consisté à broyer finement la poudre de HDL avec du bromure de potassium (KBr) anhydre. Le mélange a ensuite été compacté pour former une pastille transparente au rayonnement infrarouge, qui a été insérée dans le compartiment échantillon du spectromètre FTIR pour l'acquisition du spectre.

II.3.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation structurale des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés a été réalisée par diffraction des rayons X sur poudre.

Les diagrammes de diffraction obtenus ont permis d'identifier la structure cristalline des HDL, de déterminer les paramètres de maille, ainsi que la distance interlamellaire caractéristique grâce à la position des pics de diffraction.

II.4. Synthèse du nanocomposite HDL/nanoparticules d'argent par imprégnation

Après avoir synthétisé séparément les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et les nanoparticules d'argent (AgNPs), nous allons les combiner pour former un nanocomposite catalytique, la méthode d'imprégnation implique le dépôt des nanoparticules d'argent sur les HDL solides préformés, lesquels ont la capacité d'adsorber les AgNPs. Ce processus favorise une dispersion optimale des AgNPs à la surface et entre les feuillets des HDL.

Ce nanocomposite HDL/AgNPs ainsi obtenu sera appliqué dans une réaction catalytique spécifique, dans le but d'explorer ses propriétés étendues et ses performances dans divers contextes réactionnels.

II.4.1. Matériels et méthodes

L'ensemble des produits chimiques, réactifs, matériels et appareillages nécessaires à la synthèse du nanocomposite HDL/AgNPs est résumé dans le tableau suivant :

Tableau II.4 : matériel et produits utilisés pour la synthèse du nanocomposite

Matériels utilisés	Appareils	Produits utilisés
<ul style="list-style-type: none"> • Bécher (250mL) • Tube à essai • Pro-pipette 	<ul style="list-style-type: none"> • Agitateur magnétique • Centrifugeuse • L'étuve de séchage • Broyeur • Spectrophotomètre uv-visible 	<ul style="list-style-type: none"> • Hydroxydes double lamellaire (HDL) • Nanoparticules d'argent (AgNPS)

II.4.2. Protocole de la synthèse du nanocomposite

L'élaboration des nanocomposites représente un domaine de recherche en plein essor, offrant un large éventail d'applications dans divers domaines, de la catalyse à la biotechnologie.

Dans cette étude, nous nous concentrons sur la synthèse d'un nanocomposite prometteur associant des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et des nanoparticules d'argent (AgNPs).

Ce nanomatériau hybride offre un potentiel remarquable grâce à la synergie entre les propriétés des deux composants, ouvrant la voie à des applications catalytiques et autres.

Ce protocole détaille la méthode utilisée pour la préparation précise de ce nanocomposite, en mettant en lumière ses implications pour la recherche en science des matériaux et en catalyse.

✓ Méthode :

1) Préparation du mélange

0.02 g d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont dispersés dans contenant 50 ml de nanoparticules d'argent (AgNPs). Avant l'ajout des HDL, la mesure de l'absorption UV-Visible des nanoparticules d'argent (AgNPs) est effectuée comme étape de référence pour évaluer l'adsorption ultérieure des AgNPs par les HDL.

2) Agitation et incubation

Le mélange est agité sans chauffage pendant une période de 24 heures pour permettre une adsorption complète des AgNPs par les HDL

3) Centrifugation

Après l'incubation, le mélange est centrifugé à 4500 tr/min pendant 10 minutes pour séparer les particules non adsorbées.

La mesure de l'absorption UV-Visible du surnageant est effectuée pour évaluer la quantité d'AgNPs non adsorbées.

4) Séchage et broyage

Le précipité obtenu est récupéré et séché à l'air ambiant pendant deux jours.

Après le séchage, le produit est broyé à l'aide d'un broyeur pour obtenir un nanocomposite finement divisé.

5) Caractérisation et application

Le nanocomposite HDL/AgNPs ainsi obtenu est prêt à être caractérisé et utilisé dans diverses applications, y compris en tant que catalyseur.

II.5. Application du support AgNPs/HDL

Afin d'évaluer les performances catalytiques du nanocomposite AgNPs/HDL(MG) que nous avons synthétisé, la réaction de réduction du bleu de méthylène (MB) en présence d'acide ascorbique comme agent réducteur a été sélectionnée.

Ce choix permet de mettre en évidence les propriétés catalytiques du nanocomposite dans des conditions réactionnelles spécifiques.

En appliquant ce matériau à la réduction du MB, l'objectif est de démontrer son efficacité catalytique et d'explorer son comportement dans différents contextes réactionnels. Des tests seront réalisés avec et sans le support catalytique afin de comparer les résultats et de confirmer l'amélioration apportée par la présence du nanocomposite.

II.5.1. Matériels et méthodes

L'ensemble des produits chimiques, réactifs, matériels et appareillages nécessaires à la réduction du bleu de méthylène est résumé dans le tableau suivant :

Tableau II.5 : matériel et produits utilisés pour la réduction du MB

Matériels utilisés	Appareils	Produits utilisés
<ul style="list-style-type: none">• 2 bécher• 2 phioles 50ml• Spatule	<ul style="list-style-type: none">• Agitateur magnétique• Spectrophotomètre uv-visible• balance	<ul style="list-style-type: none">• Acide ascorbique• Bleu de methylene• Support catalytique AgNPs/HDL

II.5.2. Protocole de la réduction de bleu de méthylène

Dans un premier temps, 0,088 g d'acide ascorbique (10^{-2} M) ont été pesés et placés dans un bécher avec un peu d'eau distillée pour permettre sa dissolution complète. Après quelques minutes, cette solution a été transférée dans une fiole jaugée de 50 mL, qui a ensuite été remplie avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Parallèlement, 0,0016 g de bleu de méthylène (10^{-4} M) ont été pesés et dissous dans de l'eau distillée en suivant la même procédure que pour l'acide ascorbique, avec transfert dans une fiole jaugée de 50 mL remplie jusqu'au trait de jauge. Cette étape a été réalisée à l'abri de la lumière pour éviter toute dégradation du bleu de méthylène.

Des solutions de 10^{-2} M d'acide ascorbique et de 10^{-4} M de bleu de méthylène ont ainsi été préparées séparément en dissolvant les quantités adéquates dans de l'eau distillée.

Ce protocole a été réalisé pour les 3 supports catalytiques différents (AgNPs/HDL), chacun faisant l'objet d'un essai distinct. Pour l'essai 1, les quantités étaient : 3 mL de solution de bleu de méthylène, 1 mL de solution d'acide ascorbique et 0,012 g de support catalytique.

Pour le 2ème et 3ème essai, les volumes ont été modifiés à 2 mL de solution de bleu de méthylène, 2 mL de solution d'acide ascorbique et une masse de 1,0019 g de support catalytique a été utilisée. Ceci afin d'évaluer l'effet des variations de volume et de masse sur la réaction.

Le suivi de la réaction de réduction a ensuite été effectué par spectroscopie UV-visible pour chaque essai. Une réaction témoin sans support catalytique a aussi été réalisée.

Finalement, une comparaison des résultats obtenus avec et sans support catalytique, ainsi qu'entre les différents essais, a permis d'évaluer les propriétés catalytiques du nanocomposite AgNPs/HDL développé.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre rassemble et discute les résultats expérimentaux obtenus lors de la synthèse et de la caractérisation des nanoparticules d'argent (AgNPs) biosynthétisées, des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et du nanocomposite HDL/AgNPs.

Les résultats de la biosynthèse verte des AgNPs par les deux approches utilisant les extraits de citron (jus et feuilles) sont analysés, en mettant l'accent sur l'influence des paramètres opératoires. La structure et la composition des HDL synthétisés sont examinées selon les caractérisations effectuées.

Les résultats de l'élaboration du nanocomposite par imprégnation des AgNPs sur les HDL sont exposés, suivis de sa caractérisation et de son évaluation catalytique, qui sont présentées et discutées par la suite.

III.2. Résultats de la biosynthèse des nanoparticules d'argent

III.2.1. Résultats de la biosynthèse par jus de citron

Après la mise en œuvre du protocole de biosynthèse des nanoparticules d'argent (AgNPs) utilisant le jus de citron, des observations visuelles ont permis de constater un changement de couleur pour quatre conditions différentes de pH.

Dans un premier temps, les mélanges réactionnels ajustés à des pH de 7,02, 13,2 et le jus de citron dilué à pH 7 ont exhibé une coloration allant du jaune au brun, voire au brun foncé, indiquant potentiellement la formation des AgNPs.

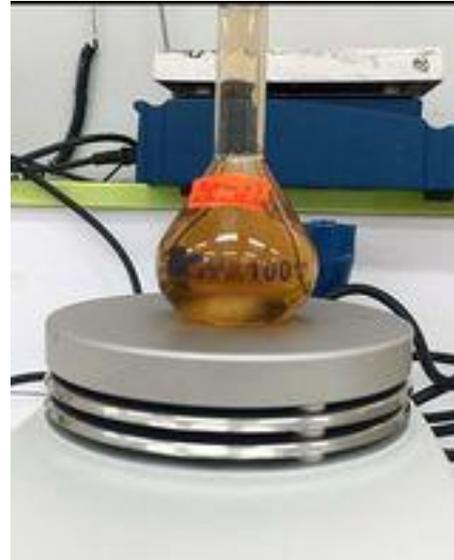
Ce changement de couleur caractéristique est attribué à l'excitation du plasmon de surface des nanoparticules métalliques d'argent. Cependant, pour le mélange à pH 2,56, bien qu'un changement de couleur ait également été observé, les analyses ultérieures par spectroscopie UV-Visible n'ont pas révélé la présence de la bande plasmon typique des AgNPs.

Cette absence de signal pourrait suggérer que les entités formées à pH acide ne correspondent pas aux nanoparticules d'argent attendues ou que leur taille et leur état de dispersion ne permettent pas la résonance plasmonique.

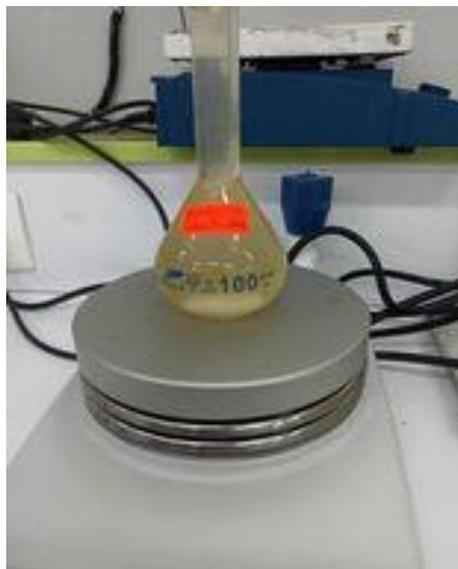
Ces résultats soulignent l'importance de coupler les observations visuelles à des techniques de caractérisation complémentaires pour confirmer la nature des nanomatériaux obtenus et comprendre l'influence des conditions expérimentales, notamment le pH, sur leur formation et leurs propriétés.



a



b



c



d

Figure III.1 : les étapes de la biosynthèse des nanoparticules par l'extrait de jus de citron à différentes pH

a : pH = 2,56

b : pH = 13,2

c : pH = 7,02

d : pH = 7

III.2.1.1. Résultats des caractérisations par spectroscopie UV-visible

➤ Pour pH = 2,56

Aucune formation des AgNPs : probablement le milieu acide empêche la formulation des AgNPs.

- Aucune bande d'absorption plasmon caractéristique des AgNPs n'est liée au spectre UV-Visible.
- Ce résultat indique qu'aucune formation de nanoparticules d'argent n'a eu lieu dans ces conditions de pH fortement acide.
- Le milieu très acide (pH = 2,07) a probablement empêché la réduction des ions Ag^+ et la nucléation des nanoparticules.
- Les composés organiques présents dans le jus de citron (acides, polyphénols, etc.) ne semblent pas avoir pu jouer leur rôle de réducteurs dans ces conditions.

➤ Pour pH = 13,2

La large bande d'absorption intense enregistrée dans le spectre UV-visible autour de 430 nm confirme la réussite de la biosynthèse des nanoparticules d'argent (AgNPs) en milieu basique.

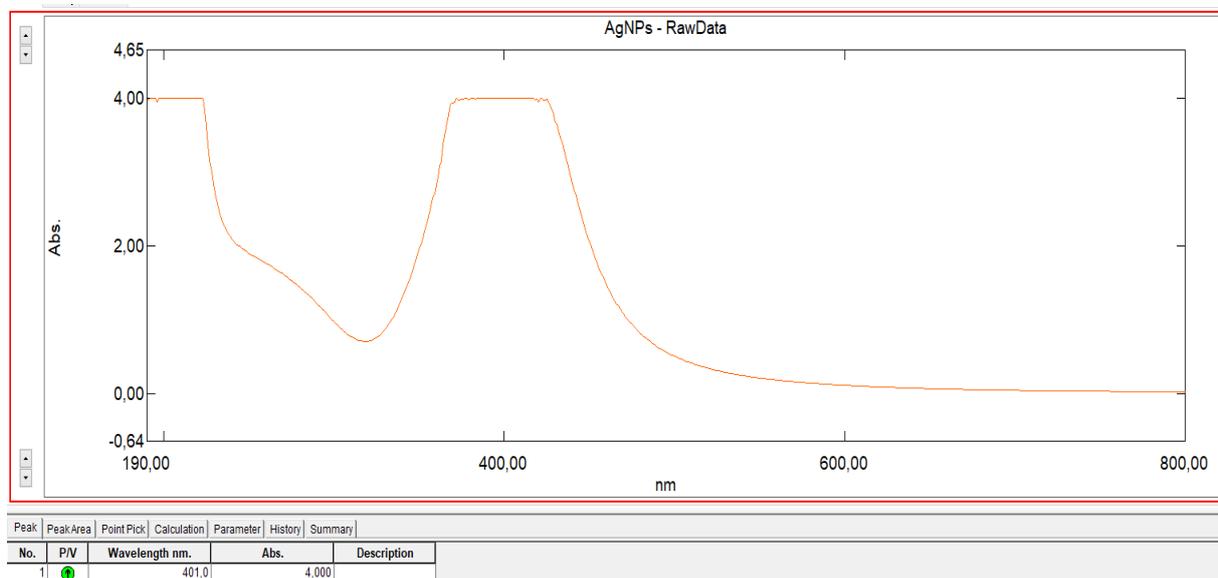


Figure III.2 : Spectre UV-visible à pH 13,2

- Nous remarquons une large bande d'absorption intense est enregistrée autour de 430 nm, correspondant à la résonance plasmon de surface des nanoparticules d'argent.
- La présence de cette bande confirme la formation réussie des AgNPs par biosynthèse en milieu fortement basique (pH = 13).

- La position de la bande vers 430 nm suggère la formation de nanoparticules d'argent de taille relativement petite, probablement inférieure à 50 nm.
- La largeur de la bande indique une distribution de taille assez étroite et une dispersion des nanoparticules.
- Les conditions basiques ont probablement favorisé la réduction des ions Ag^+ par les composés organiques du jus de citron.

➤ **Pour pH = 7,02**

La caractérisation UV-visible confirme la réussite de la biosynthèse verte des nanoparticules d'argent, avec une bande d'absorption plasmon intense à 440 nm. Ces résultats soulignent la formation de nanoparticules de taille réduite, uniformément distribuées et bien dispersées, grâce aux conditions neutres du pH (7,02) favorisant la réduction des ions argent Ag^+ et la nucléation contrôlée par les composés organiques du jus de citron.

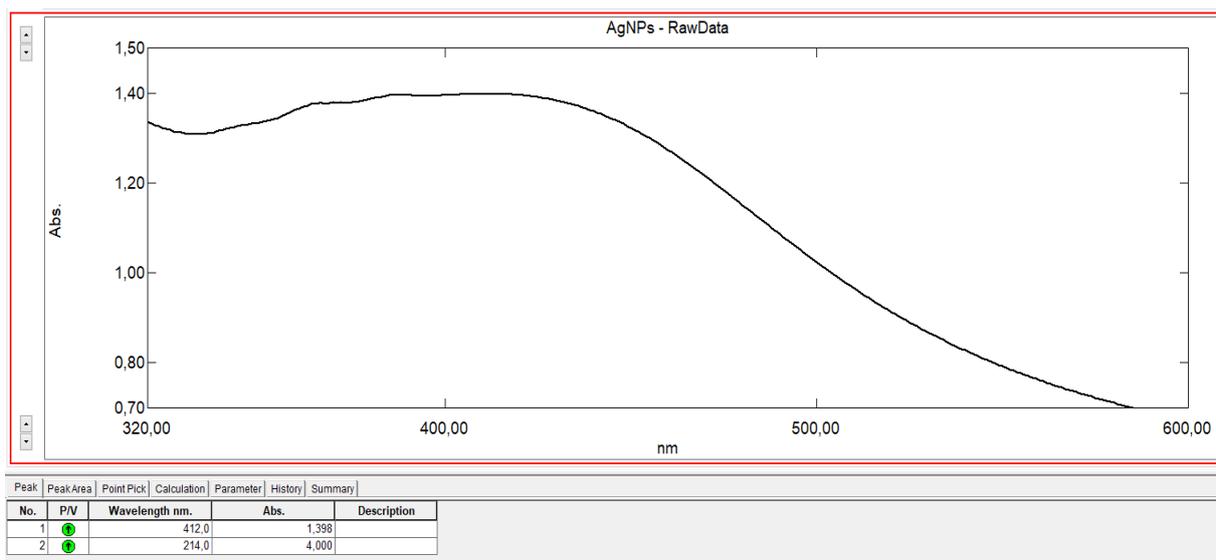


Figure III.3 : Spectre UV-visible à pH 7,02

- Une bande d'absorption plasmon intense est observée autour de 440 nm pour cette condition de pH neutre. La présence de cette bande caractéristique confirme la formation réussie des nanoparticules d'argent par biosynthèse verte utilisant le jus de citron.
- La position de la bande plasmon autour de 440 nm suggère la formation de nanoparticules d'argent de taille relativement petite, probablement dans la gamme de 40-60 nm environ.
- Le profil symétrique et étroit de cette bande d'absorption indique une distribution de taille relativement uniforme des nanoparticules biosynthétisées ainsi qu'une bonne dispersion sans agglomération significative.

- Ces résultats démontrent que le pH neutre de 7,02 constitue des conditions favorables pour la réduction des ions argent Ag^+ et la nucléation contrôlée des nanoparticules grâce aux composés organiques présents dans le jus de citron (acides, polyphénols, etc.) qui jouent le rôle d'agents réducteurs et stabilisants.
- Ainsi, la caractérisation UV-visible valide l'obtention réussie de nanoparticules d'argent de petite taille, bien dispersées et stables par cette méthode de biosynthèse verte à pH neutre.

➤ **Pour pH = 7**

Une bande d'absorption plasmonique intense, enregistrée autour de 440 nm grâce à la caractérisation UV-visible, confirme la réussite de la biosynthèse verte des nanoparticules d'argent à pH neutre, malgré la dilution du jus de citron.

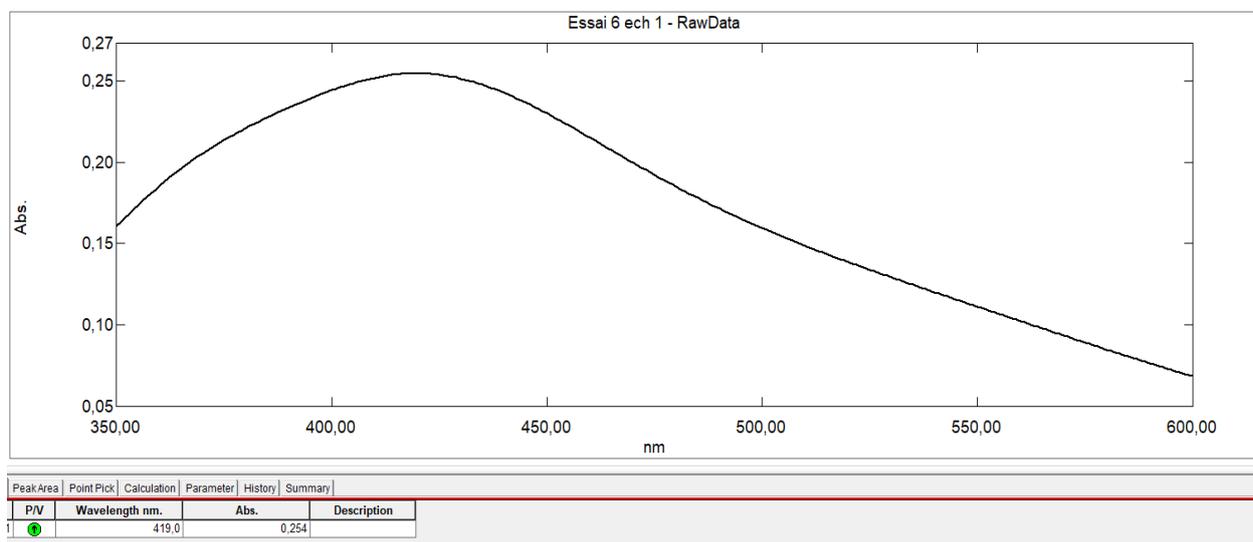


Figure III.4 : Spectre UV-visible à pH 7

- Une bande d'absorption plasmonique intense est enregistrée autour de 440 nm, similaire au cas précédent (pH = 7,02).
- La position et le profil de la bande suggèrent des propriétés similaires en termes de taille et de dispersion des AgNPs.
- Malgré la dilution du jus de citron, la biosynthèse des nanoparticules d'argent a été réalisée avec succès à pH neutre.
- Cela indique que la concentration des composés organiques présents dans le jus de citron est suffisante, même après dilution, pour permettre la réduction et la stabilisation des AgNPs.

❖ Influence du pH

Ces résultats montrent que le pH joue un rôle crucial dans la biosynthèse des nanoparticules d'argent par le jus de citron. Un pH fortement acide (2,07) empêche la formation des AgNPs, tandis qu'un pH basique (13,2) ou neutre (7,02) permet une biosynthèse efficace.

De plus, la dilution du jus de citron n'a pas d'impact significatif sur la formation des nanoparticules à pH neutre. Les spectres UV-Visible indiquent la formation d'AgNPs de taille relativement petite et bien dispersées dans ces conditions optimales.

III.2.1.2. Résultats des caractérisations par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

➤ Pour pH = 13,2

Le profil de distribution de taille obtenu par DLS révèle une population principale de nanoparticules centrée autour de 38.4 nm, en accord avec les observations de la spectroscopie UV-Visible qui suggéraient la formation de petites AgNPs.

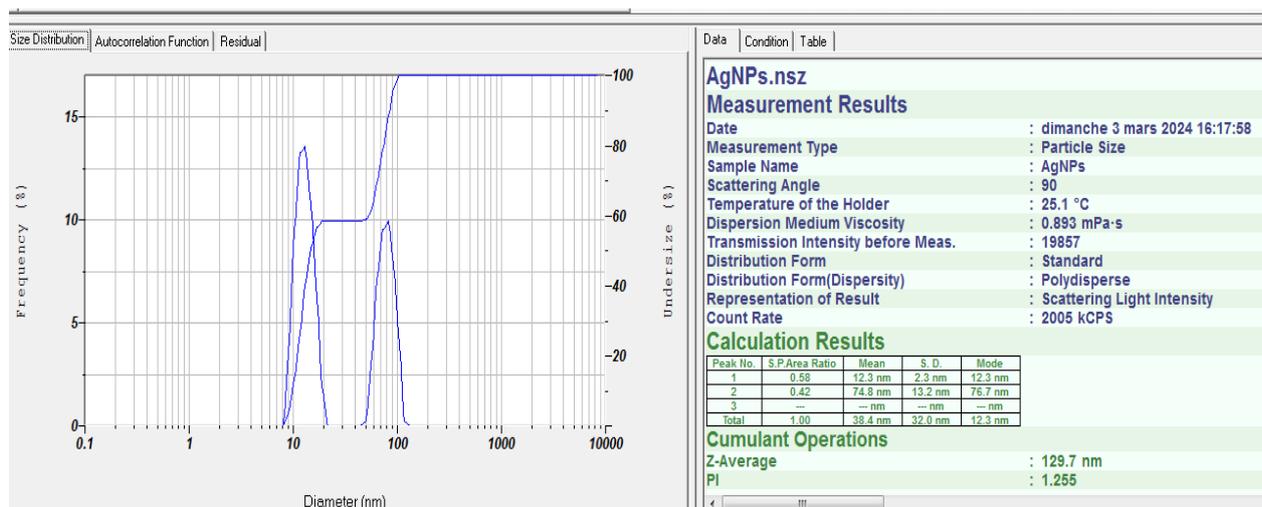


Figure III.5 : Diffraction de la lumière dynamique à pH = 13,2

- Le profil de distribution de la queue présente une population principale au centre des 38.4nm. Celui-ci a une altitude plus élevée que le cas précipité (pH = 13,2) est plus adapté avec le plus grand décalage de la bande plasmonique enregistrée dans l'UV-Visible.
- La répartition est relativement homogène, avec une bonne uniformité dans la queue des nanoparticules biosynthétiques et un pH neutre.
- Il existe une population importante de petites parties ou d'agrégats qui ne sont pas détectés, ce qui entraîne un groupe d'AgNP plus stable dans ces conditions.

➤ Pour pH = 7.02

Le profil de la distribution de la queue d'une population principale au centre de 133,3 nm, facilité par la technique Dynamic Lumière Diffusion (DLS). Celui-ci peut être utilisé pour éliminer la couche supérieure de la cellule observable à pH = 13,2 et est accompagné d'un grand décalque de la bande de plasmon UV-Visible.

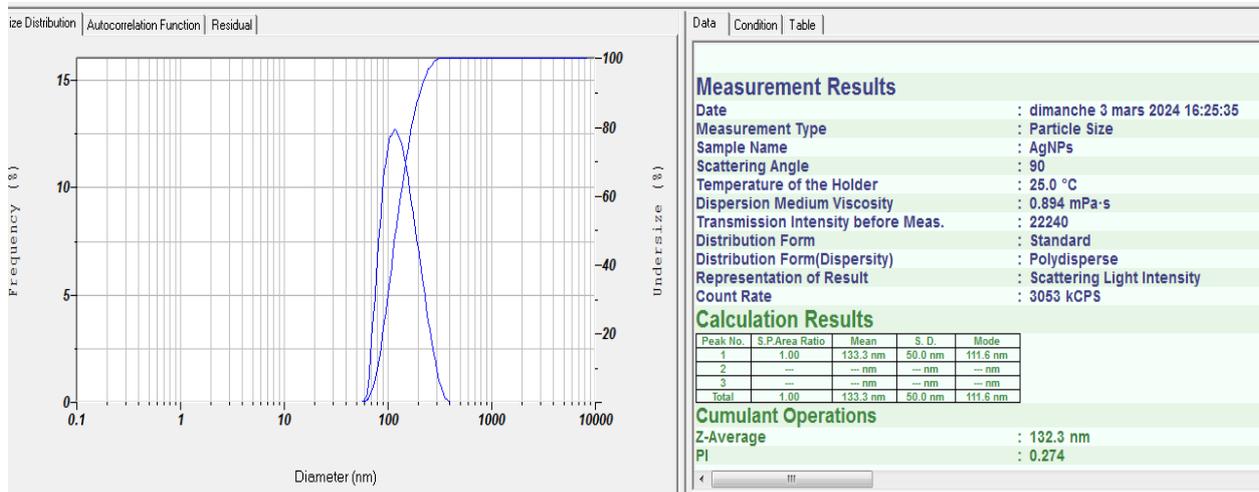


Figure III.6 : Diffraction de la lumière dynamique à pH = 7,02

- Le profil de distribution de taille présente une population principale bien définie centrée autour de 38.4nm.
- Cette taille moyenne légèrement plus élevée que dans le cas précédent (pH = 13,2) est cohérente avec le léger décalage de la bande plasmon observée en UV-Visible.
- La distribution est relativement étroite, indiquant une bonne uniformité en taille des nanoparticules biosynthétisées à pH neutre.
- Aucune population significative de grosses particules ou d'agrégats n'est détectée, ce qui suggère une bonne stabilité colloïdale des AgNPs dans ces conditions.

➤ **Pour pH = 7**

Le profil de distribution de taille obtenu par DLS montre une similitude frappante avec celui observé pour pH = 7,02, avec une population principale centrée autour de 133.3 nm.

Cette constatation confirme que la dilution du jus de citron n'a pas d'impact significatif sur la taille des nanoparticules d'argent biosynthétisées à pH neutre.

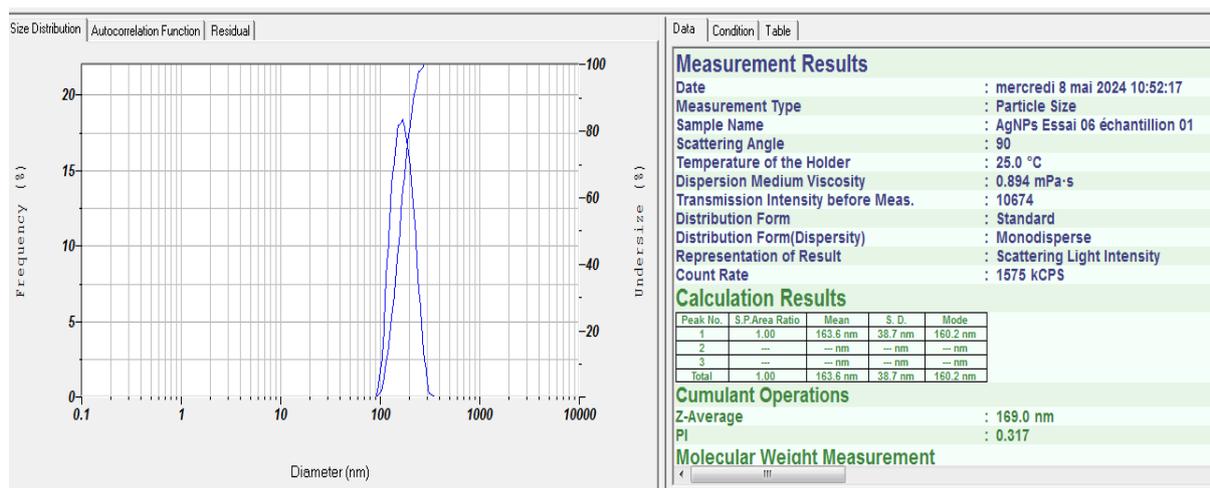


Figure III.7 : diffraction de la lumière dynamique à pH = 7

- La distribution de la queue des nanoparticules d'argent (AgNPs) biosynthétisées à pH = 7.02, avec ou sans dilution de réaction, est similaire aux résultats DLS des AgNPs Contre autour de 169nm.
- Cette similarité confirme que la dilution du citron n'a aucun impact sur la queue des AgNPs
- . Les nanoparticules. Les profils d'absorption UV-Visible sont similaires aux conditions de pH neutre avec ou sans dilution, corroborant ces observations dans le sens où ces résultats suggèrent que la formule peut être modifiée sans affecter significativement la queue et la distribution des AgNPs dans les biosynthétiques. .

Les analyses par diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont permis de confirmer les tendances observées en spectroscopie UV-Visible concernant la taille des nanoparticules d'argent biosynthétisées par jus de citron. Un pH basique (13,2) a conduit à des AgNPs de plus petite taille (environ 38.4 nm), tandis qu'un pH neutre (7,02 ou dilution) a donné des nanoparticules légèrement plus grandes (environ 133.3 nm) mais avec une distribution de taille relativement étroite et une bonne stabilité colloïdale.

III.2.1.3. Résultats d'analyses du potentiel zêta

➤ Pour pH = 13,2

Le potentiel zêta mesuré est de -6.3 mV. Cette valeur négative indique une bonne stabilité colloïdale des nanoparticules d'argent biosynthétisées à ce pH basique.

Les répulsions électrostatiques élevées entre les nanoparticules chargées négativement les empêchent de s'agréger. Cette stabilité est en accord avec la distribution de taille étroite observée par DLS.

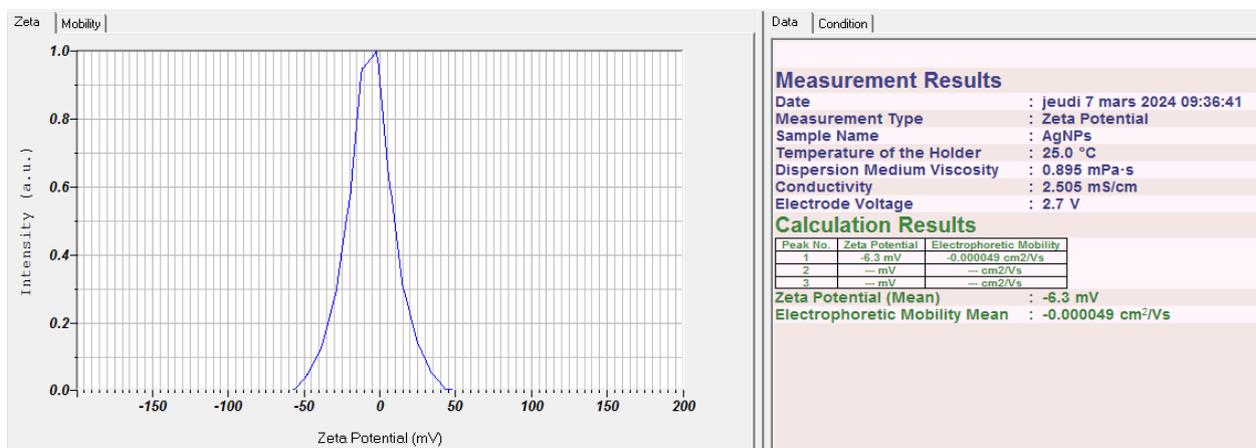


Figure III.8 : potentiel zêta de nanoparticules d'argent pour pH = 13.2

➤ Pour pH = 7,02

À ce pH neutre, le potentiel zêta est de -27,5 mV. Cette valeur négative modérée confère tout de même une stabilité colloïdale satisfaisante aux nanoparticules grâce aux répulsions électrostatiques.

Cela explique la bonne dispersion et l'absence d'agrégation significative des AgNPs à pH 7,02, comme observé par DLS.

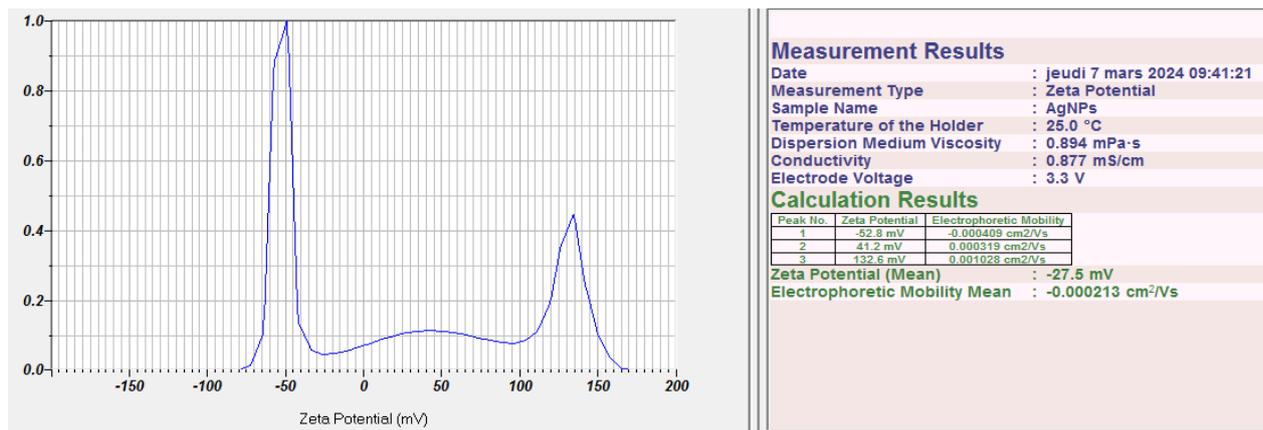


Figure III.9 : potentiel zêta de nanoparticules d'argent pour pH = 7,02

➤ **Pour pH = 7**

Dans ces conditions de dilution du jus de citron à pH neutre, le potentiel zêta mesuré est 17.1 mV. Cette valeur positive, devrait toujours permettre une stabilisation suffisante des nanoparticules par répulsions électrostatiques.

Cela corrobore les résultats de DLS montrant une distribution de taille et un état de dispersion similaires au cas non dilué à pH=7.

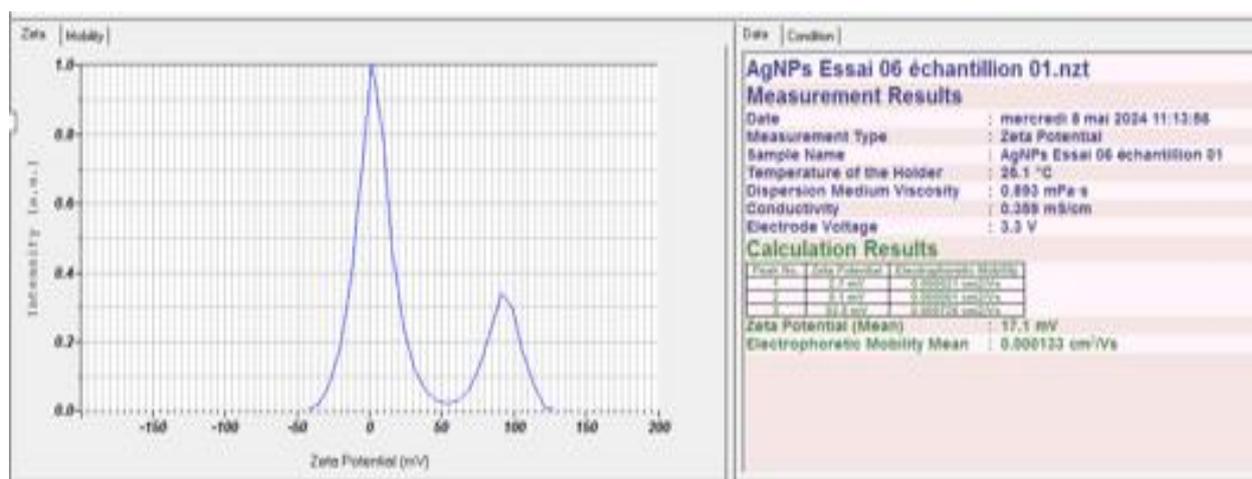


Figure III.10 : potentiel zêta de nanoparticules d'argent pour pH = 7

III.2.1.4. Résultats de caractérisation par spectroscopie FTIR

➤ **Pour pH = 13,2**

Résultats de la caractérisation par spectroscopie FTIR pour pH = 13,2 est comme suit

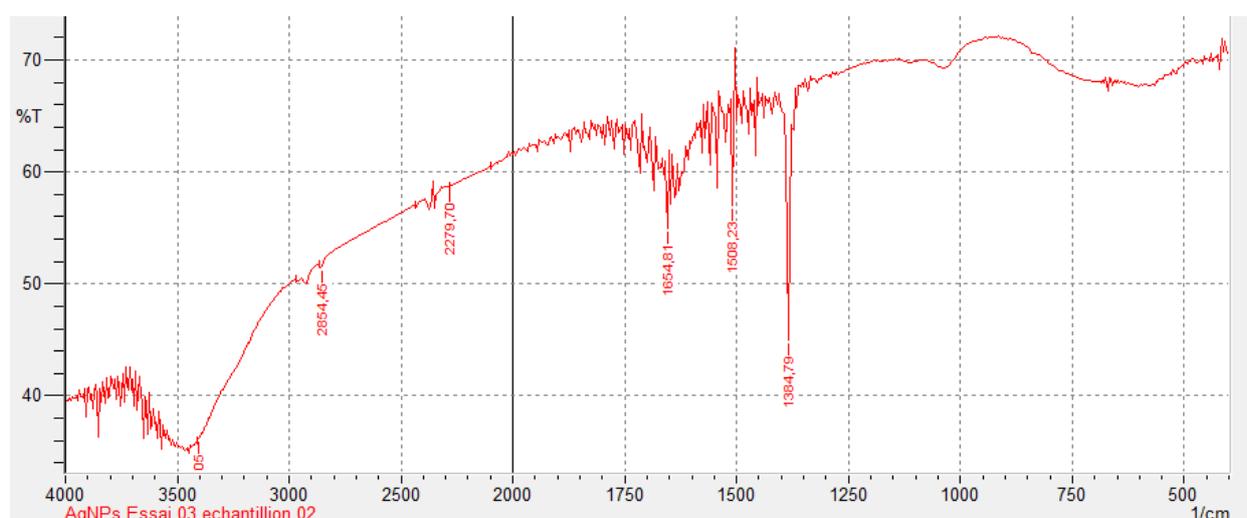


Figure III.11 : Spectroscopie FTIR pour pH= 13,2

Le spectre FTIR montre plusieurs bandes caractéristiques :

- Large bande vers 3300 cm^{-1} : vibrations d'élongation des liaisons O-H (groupes hydroxyles)
- Bandes vers 2920 et 2850 cm^{-1} : vibrations d'élongation des liaisons C-H alkyles
- Bande autour de 1630 cm^{-1} : vibration de la liaison C=O (carbonyles)
- Bandes entre 1200 - 1000 cm^{-1} : vibrations d'élongation des liaisons C-O (alcools, esters, éthers)

Ces bandes indiquent la présence de divers composés organiques (polyphénols, flavonoïdes, acides carboxyliques, etc.) du jus de citron adsorbés à la surface des AgNPs. En milieu basique, ces molécules sont probablement déprotonées, favorisant les interactions électrostatiques avec les nanoparticules chargées négativement (potentiel zêta négatif élevé).

➤ **Pour pH = 7,02**

Résultats de la caractérisation par spectroscopie FTIR pour pH = 7,02 est comme suit :

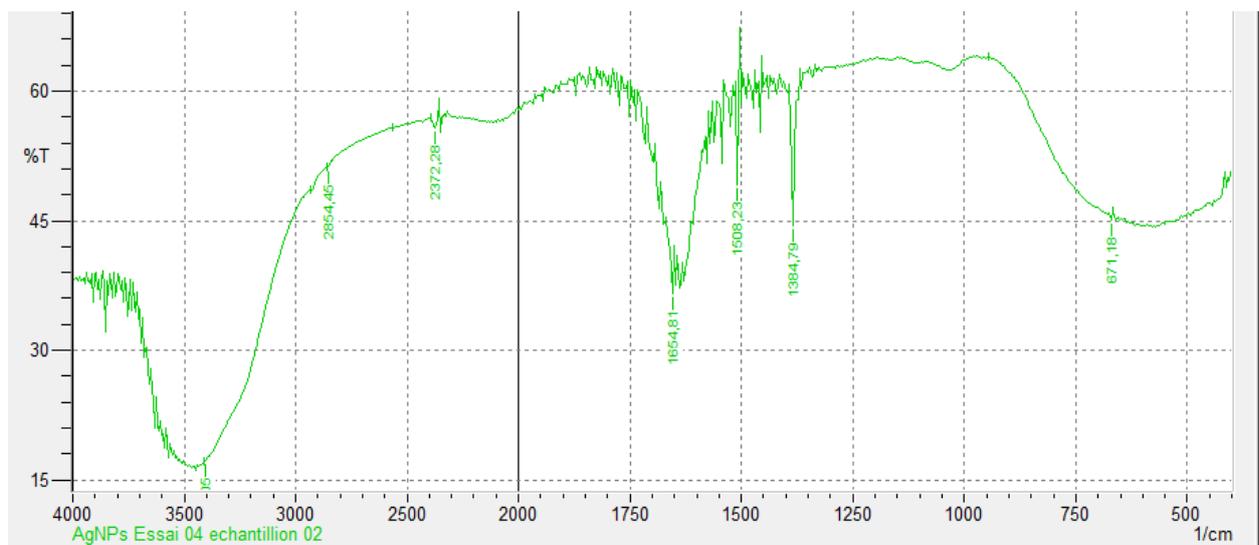


Figure III.12 : Spectroscopie FTIR pour pH = 7,02

Le spectre FTIR présente des bandes similaires mais avec quelques différences d'intensité relatives

- Bande O-H plus fine, suggérant un mélange de groupes protonés et déprotonés
- Bande C=O légèrement décalée, pouvant indiquer différents états de protonation
- Bandes C-O d'intensité différente par rapport au pH 13,2

Ces changements reflètent les différents états d'ionisation des molécules organiques à pH neutre. Le potentiel zêta proche de zéro suggère une charge de surface neutre des AgNPs

➤ **Pour citron dilué pH = 7**

Le spectre FTIR est très similaire à celui obtenu à pH 7,02, avec des bandes caractéristiques identiques. Cela indique que la dilution du jus de citron n'a pas d'impact majeur sur la nature des interactions nanoparticules-biomolécules impliquées dans la biosynthèse à pH neutre.

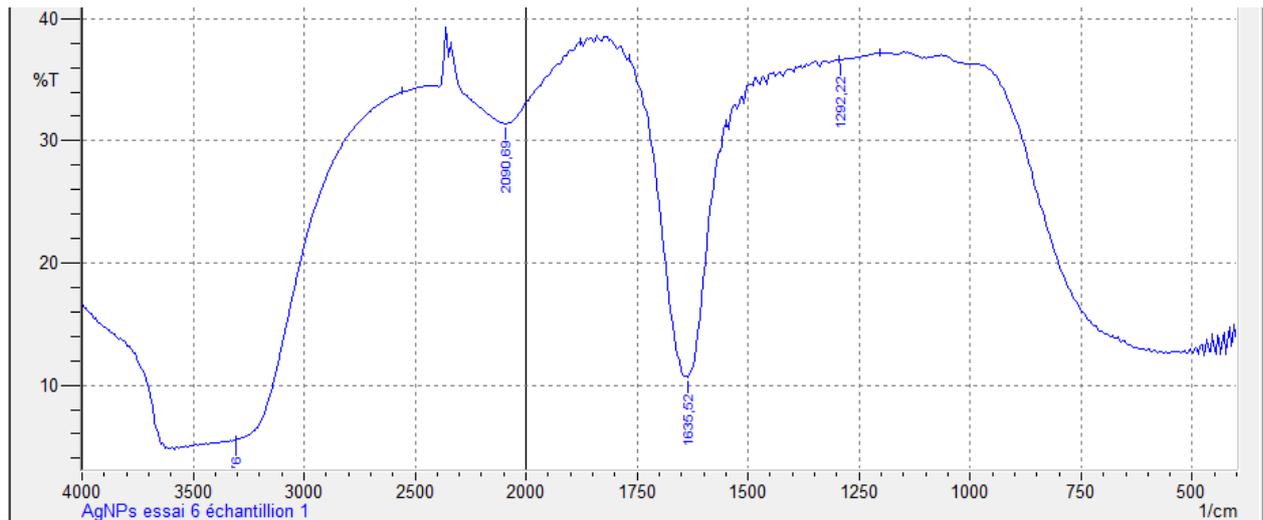


Figure III.13 : Spectroscopie FTIR pour citron dilué pH = 7

Les analyses FTIR ont permis d'identifier les groupes fonctionnels des molécules organiques du jus de citron adsorbées à la surface des AgNPs. Les différences observées entre les spectres à différents pH reflètent les changements dans l'état de protonation/déprotonation de ces molécules, influençant leurs interactions avec les nanoparticules. Cette caractérisation FTIR apporte des informations précieuses sur le rôle des biomolécules du jus de citron dans la biosynthèse et la stabilisation des AgNPs en fonction du pH.

III.2.2. Résultats de biosynthèse par feuilles de citron

La biosynthèse des nanoparticules d'argent (AgNPs) en utilisant l'extrait aqueux de feuilles de citronnier comme bioréducteur a également conduit à des résultats prometteurs. Après l'ajout goutte-à-goutte de l'extrait végétal à la solution de nitrate d'argent (AgNO_3) et une incubation de 30 minutes sous agitation à 80°C , un changement de couleur remarquable a été observé.

La solution initialement incolore est devenue bronze, une teinte caractéristique de la formation des nanoparticules d'argent. Cette coloration intense et homogène dans tout le mélange réactionnel est un premier indice visuel fort de la biosynthèse réussie des AgNPs par les composés réducteurs et stabilisants présents dans les feuilles de citronnier.

La nuance bronze obtenue suggère une bonne dispersion des nanoparticules métalliques en suspension colloïdale. Cependant, comme pour le protocole utilisant le jus de citron, ces observations visuelles doivent être corroborées par des techniques de caractérisation complémentaires, afin de confirmer sans ambiguïté la présence de la bande plasmon caractéristique des AgNPs et d'étudier leurs propriétés.

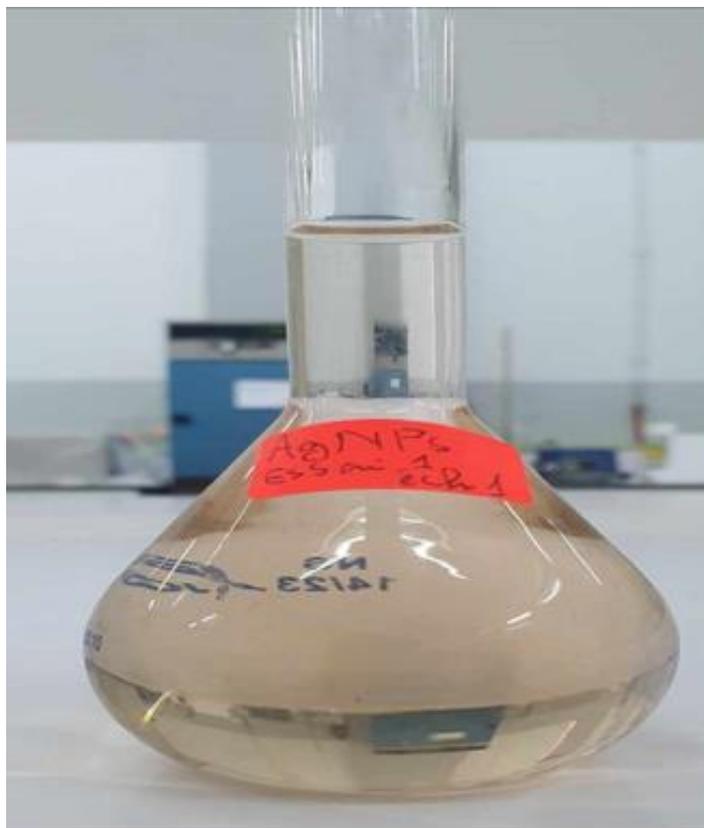


Figure III.14 : les étapes de la biosynthèse des nanoparticules d'argent par l'extrait de feuille de citron

III.2.2.1. Résultat de caractérisation par spectroscopie UV-visible

D'après le spectre d'absorption UV-Visible présenté, On observe une large bande d'absorption intense centrée autour de 440 nm.

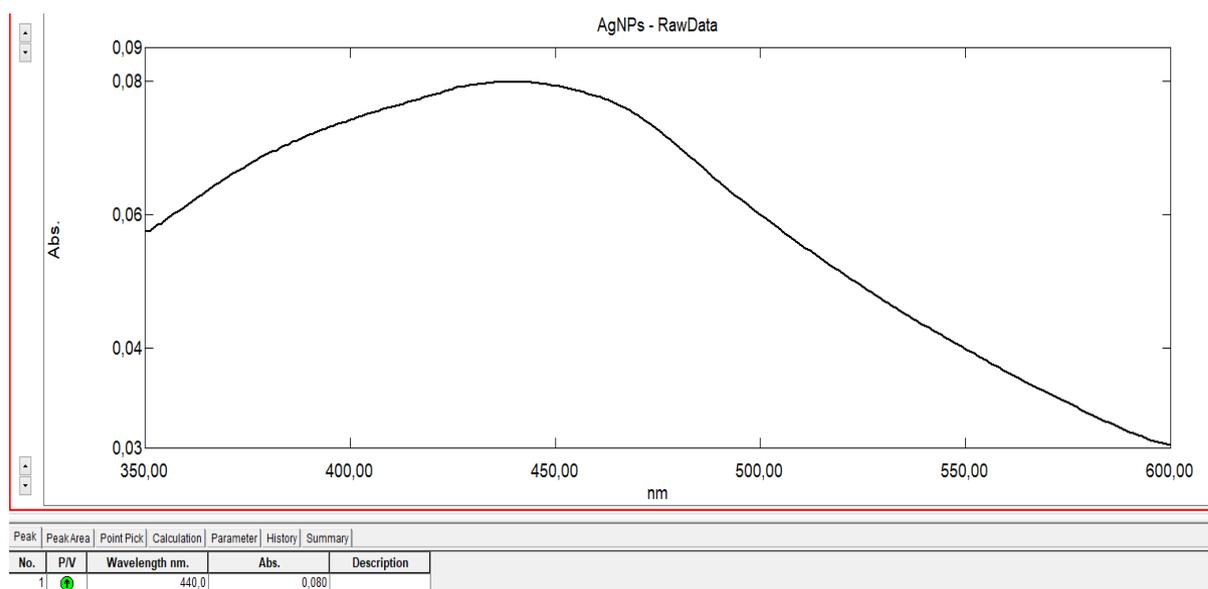


Figure III.15 : UV-visible de nanoparticules d'argent.

Cette bande correspond à la résonance plasmon de surface caractéristique des nanoparticules d'argent. Sa position et son profil fournissent des informations sur la taille, la forme et l'état de dispersion des AgNPs biosynthétisées.

La présence de cette bande plasmon bien définie et intense confirme la formation réussie des nanoparticules d'argent par la méthode de biosynthèse verte utilisant l'extrait aqueux de feuilles de citron. Les composés organiques présents dans cet extrait (polyphénols, flavonoïdes, acides organiques, etc.) ont joué un double rôle de réducteurs et d'agents stabilisants, permettant la réduction des ions Ag^+ et la stabilisation des nanoparticules formées.

La position de la bande plasmon autour de 440 nm suggère que les AgNPs biosynthétisées présentent une taille relativement petite, probablement inférieure à 50 nm. En effet, pour des nanoparticules sphériques d'argent, la bande plasmon se décale généralement vers les longueurs d'onde plus élevées lorsque leur taille augmente.

De plus, la bande d'absorption est relativement étroite et symétrique, indiquant une distribution en taille relativement étroite et une bonne dispersion des nanoparticules dans le milieu. Une bande large et asymétrique aurait suggéré une large distribution de tailles ou la présence d'agrégats.

Les résultats de caractérisation UV-Visible confirment la formation réussie de nanoparticules d'argent de taille relativement petite et bien dispersées grâce au protocole de biosynthèse verte utilisant l'extrait de feuilles de citron. Les composés organiques présents dans cet extrait ont joué un rôle clé dans la réduction des ions Ag⁺ et la stabilisation des nanoparticules résultantes.

III.2.2.2. Résultat de caractérisation par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

D'après le profil de distribution de taille obtenu par DLS, on observe une population principale bien définie de nanoparticules centrée autour de 45 nm environ.

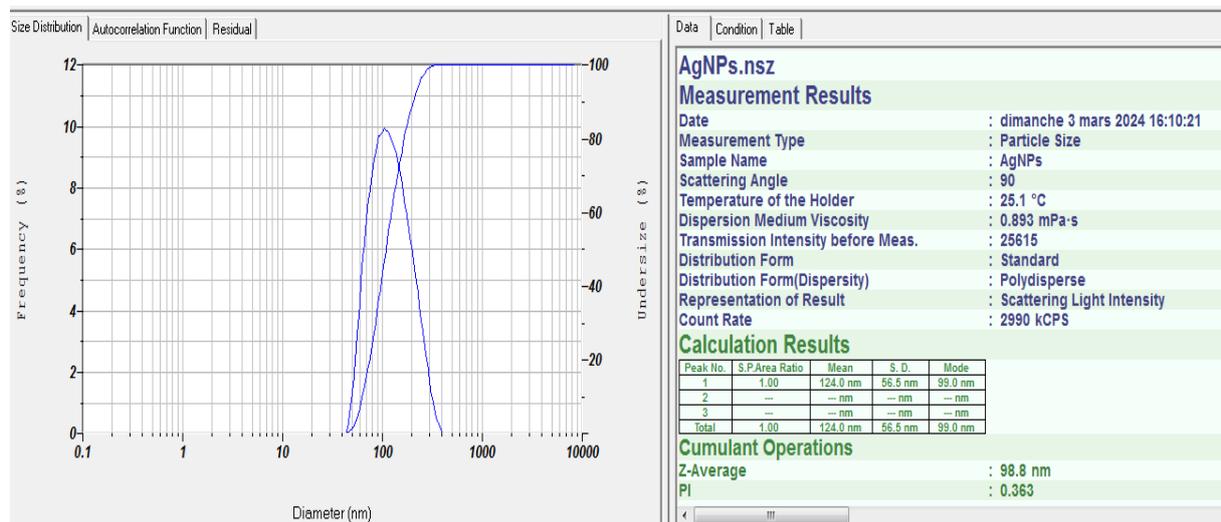


Figure III.16 : diffraction de la lumière dynamique de la biosynthèse des AgNPs par feuilles de citron

Cette taille moyenne des AgNP, Consultez cette version du texte pour une meilleure structure et clarté :

déterminée par spectroscopie UV-Visible, sur une bande de plasmon à 440 nm, suggère une queue par rapport à une petite exposition possible à 50 nm.

La répartition dans la queue est identique et similaire, incluant un corps uniforme de nanoparticules biosynthétiques grâce à cette méthode qui utilise la teneur supplémentaire en citron. Cette distribution générale convient à de nombreuses applications nanomatériaux.

L'absence de populations secondaires indique un nombre important de grandes parties ou de groupes suggérant un groupe stable de nanoparticules en suspension.

Les compositions organiques présentes dans les feuilles externes ont une efficacité d'agent stable, comparable à l'agrégation des AgNPS.

Il est très important que la diffraction de la lumière dynamique (DLS) fournisse une mesure de la queue hydrodynamique des nanoparticules, ce qui peut assurer la stabilité du rayon de queue en raison du lit de solvation et des molécules adsorbées à la surface.

A noter, dans le sens, les résultats de caractérisation par DLS et autres observations avec spectroscopies UV-Visible. Cela confirme également la formation de nanoparticules de taille relative de petite queue (environnement de 45 nm), avec une distribution électrolytique et un cône plus stable.

III.2.2.3. Résultat d'analyse du potentiel zêta

La valeur du potentiel zêta mesuré pour les AgNPs est -64,5 mV. Un potentiel zêta fortement négatif ou positif (supérieur à +/- 70 mV en valeur absolue) est considéré comme un indicateur de stabilité colloïdale élevée.

Dans ce cas, avec une valeur de -64.5 mV, les nanoparticules d'argent présentent une charge de surface négative modérée.

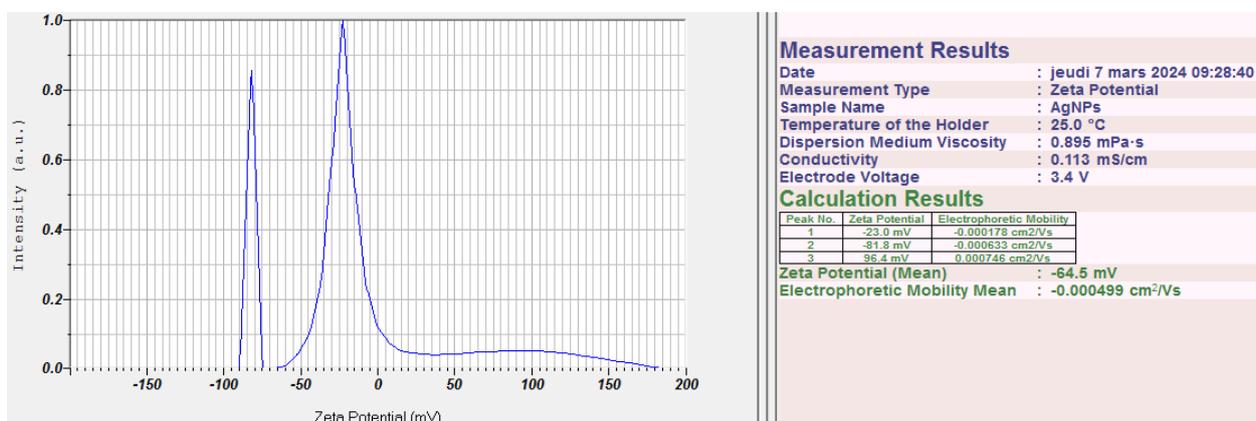


Figure III.17 : potentiel zêta de nanoparticules d'argent.

Cependant, même pour des valeurs de potentiel zêta comprises entre -70 mV et +70 mV, une certaine stabilité colloïdale peut être observée en raison des forces de répulsion électrostatique entre les nanoparticules chargées.

La valeur négative du potentiel zêta peut être attribuée à l'adsorption de molécules organiques chargées négativement provenant de l'extrait de feuilles de citron à la surface des AgNPs. Ces molécules, telles que les polyphénols, les flavonoïdes et les acides organiques, agissent comme des agents stabilisants en conférant une charge de surface négative aux nanoparticules.

Cette charge négative génère des forces de répulsion électrostatique entre les AgNPs, empêchant leur agrégation et favorisant leur stabilisation en suspension colloïdale.

De plus, la distribution étroite en taille des AgNPs observée par DLS suggère une bonne stabilité colloïdale, cohérente avec la valeur modérée mais non négligeable du potentiel zêta mesuré.

Les résultats de l'analyse du potentiel zêta, en combinaison avec les autres caractérisations (UV-Vis et DLS), indiquent que les nanoparticules d'argent biosynthétisées présentent une charge de surface négative modérée mais suffisante pour assurer une stabilité colloïdale adéquate grâce aux forces de répulsion électrostatique. Cette stabilité est renforcée par l'adsorption de molécules organiques provenant de l'extrait de feuilles de citron à la surface des nanoparticules.

III.2.2.4. Résultat de caractérisation par spectroscopie FTIR

Le spectre FTIR révèle la présence de divers groupes fonctionnels à la surface des AgNPs biosynthétisées, provenant des molécules organiques de l'extrait de feuilles de citron comme les polyphénols, flavonoïdes, terpènes et acides carboxyliques.

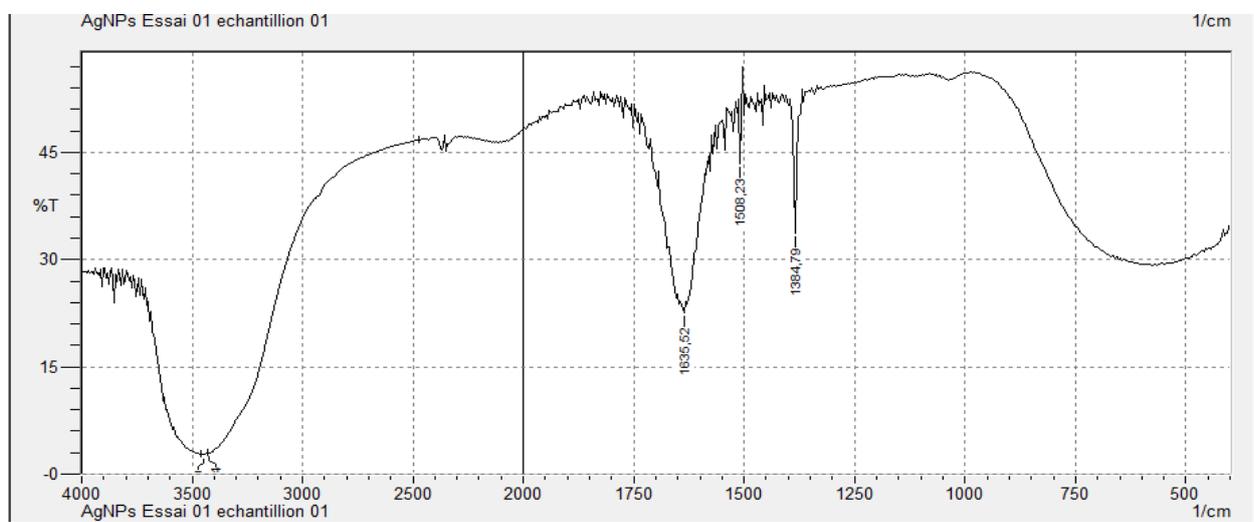


Figure III.18 : Spectroscopie FTIR de la biosynthèse des AgNPs par feuilles de citron

Les bandes principales observées correspondent aux groupes :

- Hydroxyles (-OH)
- Carbonyles (C=O)
- Alkyles (C-H)
- Éthers/Esters (C-O)

Ces groupes fonctionnels interagissent avec les atomes d'argent, permettant la réduction des ions Ag^+ et la stabilisation des nanoparticules formées.

En particulier, les groupes hydroxyles et carbonyles jouent un rôle clé dans la réduction et la stabilisation électrostatique/par coordination des AgNPs.

L'analyse FTIR confirme donc la présence de molécules organiques à la surface des AgNPs, expliquant leur stabilité colloïdale et les interactions nanoparticules-biomolécules impliquées dans leur biosynthèse.

III.3. Résultats de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

III.3.1. Résultat de caractérisation par spectroscopie FTIR

Les spectres FTIR ont été obtenus afin de caractériser la structure des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) avant et après calcination. Cette technique permet d'identifier les groupements fonctionnels et les liaisons chimiques présents dans ces matériaux.

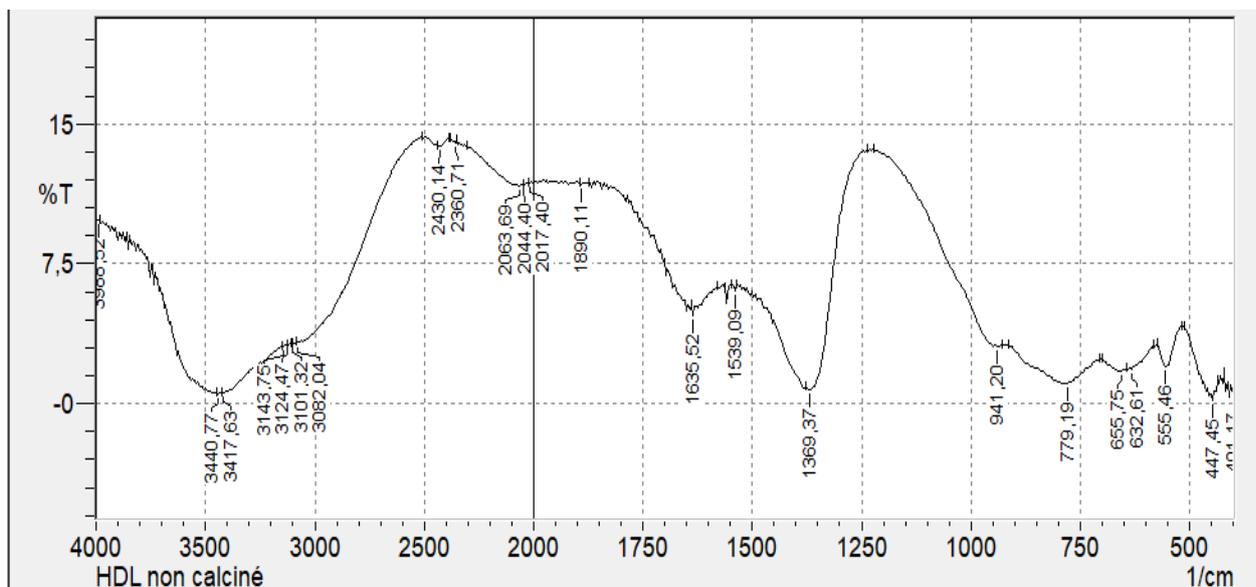


Figure III.19 : Spectroscopie FTIR pour HDL non-calciné

- Le grand pic autour de 3400 cm⁻¹ est attribué aux vibrations d'allongement des groupes hydroxyles (-OH) des feuillets hydroxylés et des molécules d'eau intercalées.
- Les bandes vers 2900 cm⁻¹ proviennent des vibrations d'allongement des liaisons CH des anions organiques intercalés entre les feuillets.
- Le pic autour de 1630 cm⁻¹ est dû aux vibrations de déformation des molécules d'eau.
- La grande bande vers 1000 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'allongement des liaisons MO, MOM et OMO (M = métaux des feuillets).

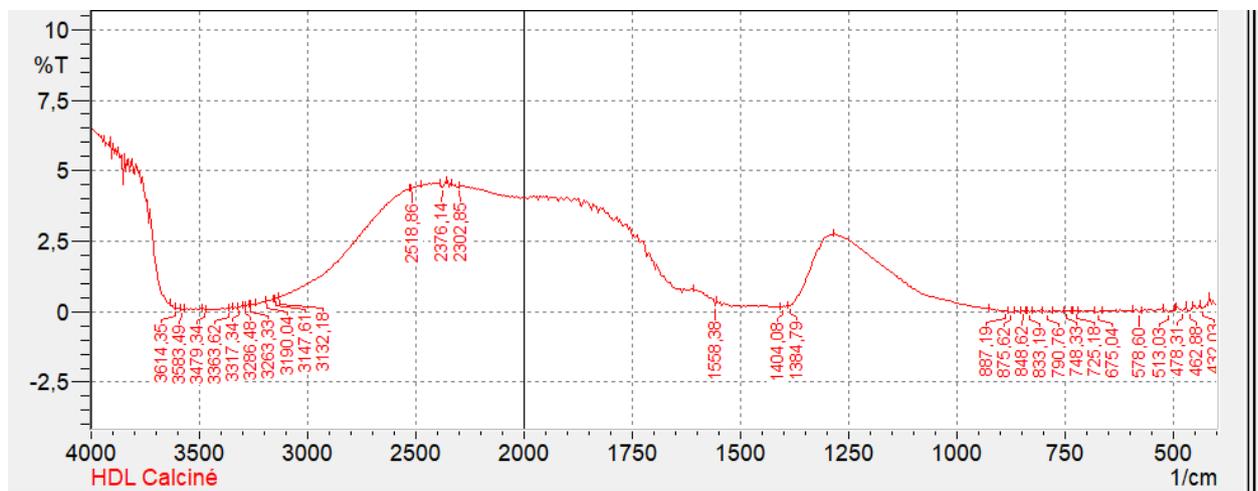


Figure III.20. Spectroscopie FTIR pour HDL calciné

- La disparition du pic large à 3400 cm⁻¹ indique la déshydroxylation et la perte des molécules d'eau intercalées.
- La diminution des bandes à 2900 cm⁻¹ suggère la décomposition/élimination des anions organiques intercalés.
- Le pic résiduel autour de 1100 cm⁻¹ est attribué aux vibrations d'allongement des liaisons MO des oxydes métalliques résultants.

Cette évolution spectrale est caractéristique du processus de calcination des HDL qui conduit à la formation d'oxydes métalliques mixtes, confirmant leur structure lamellaire initiale et la perte des espèces intercalées (eau et anions organiques).

III.3.2. Résultat diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des rayons X de la phase Mg-Al-CO₃/NO₃ avant et après calcination sont présentés comme suit :

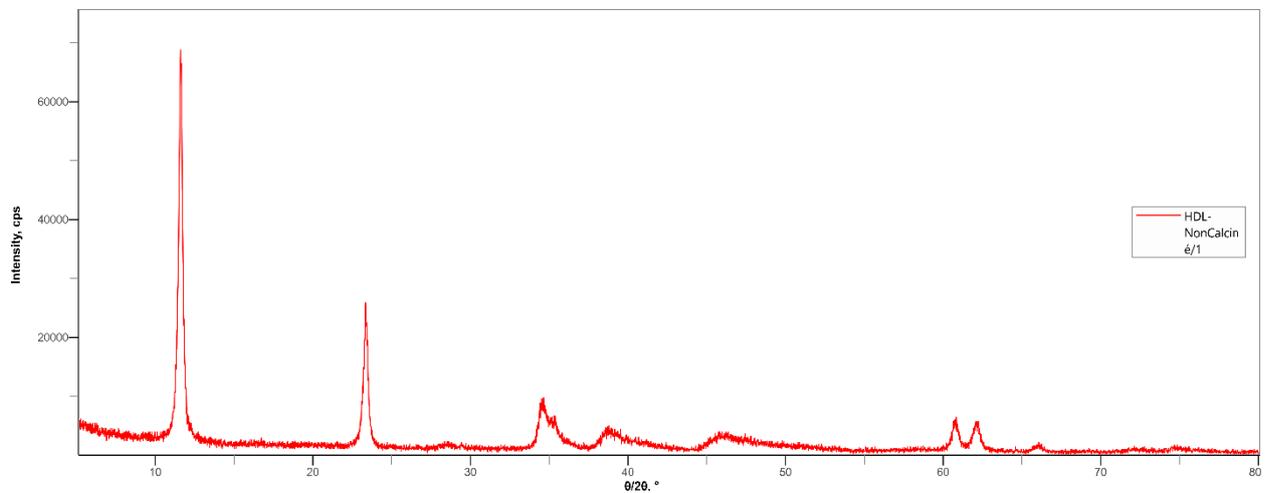


Figure III.21 : Diffraction des rayons X pour HDL non-calciné

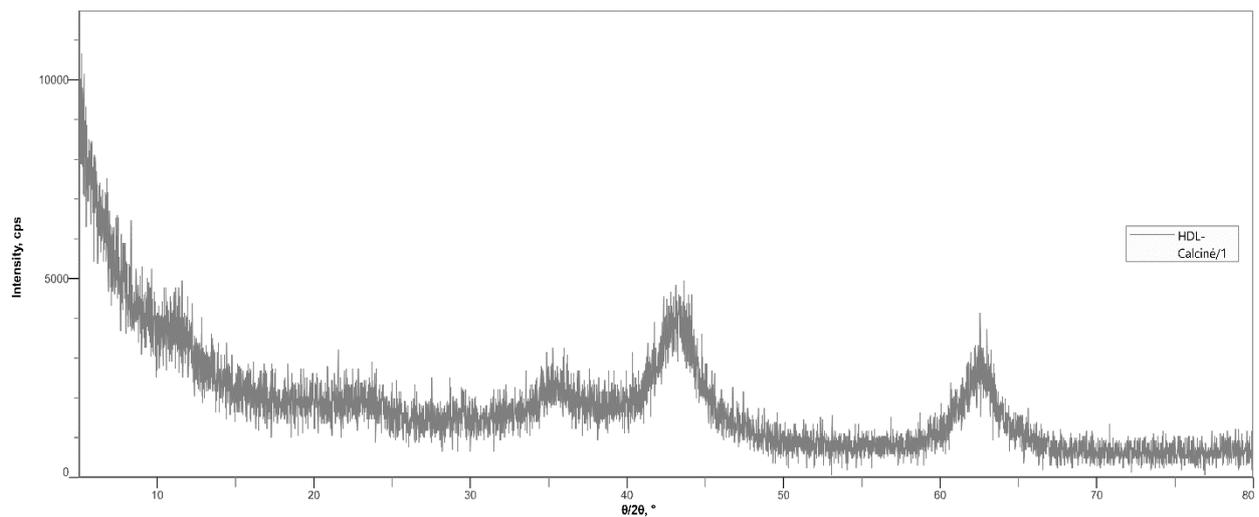


Figure III.22 : Diffraction des rayons X pour HDL calciné à 500°C

Le spectre DRX de la phase non calcinée indique une structure lamellaire bien ordonnée et une bonne cristallinité de l'échantillon de HDL Mg-Al-CO₃/NO₃ synthétisé.

La synthèse de ce HDL a été réalisée par la méthode conventionnelle de coprécipitation à constant et température modérée. Les sels précurseurs MgCl₂ et AlCl₃ ont été coprécipités en milieu basique par ajouts contrôlés de NaOH et Na₂CO₃, permettant d'intercaler les anions nitrate et carbonate dans l'espace interlamellaire. Après calcination à 500°C, la structure cristalline du HDL Mg-Al-CO₃/NO₃ est modifiée.

Les pics caractéristiques ont disparu et sont remplacés par de nouveaux pics d'un oxyde métallique mixte de Mg et Al.

Le spectre DRX après calcination montre une allure correspondant à l'oxyde mixte de formule $Mg_{1-x}Al_x(O_{1-x/2})$.

Le traitement thermique confère une structure quasi-amorphe et une surface spécifique élevée. Les paramètres de maille avant calcination sont fournis pour la phase Mg-Al-CO₃/NO₃.

L'analyse des diffractogrammes montre la structure lamellaire initiale du HDL Mg-Al-CO₃/NO₃ synthétisé, sa transformation en oxyde mixte après calcination, ainsi que les paramètres structuraux respectifs.

III.4. Résultats de synthèse du nanocomposite HDL/AgNPs

Dans cette étude, un changement de couleur remarquable a été observé lors de la préparation du nanocomposite combinant les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et les nanoparticules d'argent (AgNPs) biosynthétisées.

Initialement, les mélanges combinant les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et trois types différents de nanoparticules d'argent (AgNPs) biosynthétisées, à savoir les AgNPs obtenues par jus de citron à pH 7, celles obtenues par jus de citron à pH 13,2, ainsi que celles synthétisées à partir de feuilles de citron, présentaient une couleur plus pâle résultant de la combinaison de la teinte des AgNPs et du blanc des HDL. Cependant, au fur et à mesure que le temps d'agitation progressait, la couleur devenait progressivement plus foncée pour les trois échantillons.

Ce changement progressif de couleur peut être attribué à l'adsorption des nanoparticules d'argent sur les feuillettes des HDL, conduisant à une concentration plus élevée d'AgNPs à proximité immédiate des HDL. Cette interaction entre les AgNPs et les HDL entraîne une modification de l'environnement électronique des nanoparticules métalliques, se traduisant par un changement dans leur résonance plasmonique de surface. En conséquence, la couleur résultante devient plus intense et plus foncée au fil du temps.

Cette observation visuelle fournit une indication préliminaire de la formation réussie du nanocomposite HDL-AgNPs. Cependant, des caractérisations complémentaires seront nécessaires pour confirmer l'absorption des AgNPs par les feuillettes des HDL.

Le changement progressif de couleur observé suggère une adsorption réussie des nanoparticules d'argent biosynthétisées sur les feuillets des HDL, ouvrant la voie à des propriétés synergiques prometteuses pour diverses applications potentielles de ce nanocomposite.



Figure III.23 : Changement de couleur observé lors de la préparation du nanocomposite HDL-AgNPs

Après cette période d'agitation de 24 heures et la centrifugation subséquente, il a été constaté que les surnageants étaient devenus presque transparents. Cette observation visuelle suggère fortement que les nanoparticules d'argent ont été efficacement adsorbées par les feuillets des HDL, les éliminant ainsi de la solution. De plus, le précipité a pris la couleur caractéristique des AgNPs, ce qui signifie que les HDL ont adsorbé les nanoparticules d'argent, constituant une autre preuve de l'adsorption réussie.

Afin de confirmer davantage cette hypothèse, une analyse par spectroscopie UV-Visible a été réalisée sur les surnageants. Cette technique permet de détecter la présence résiduelle d'AgNPs en solution grâce à leur résonance plasmonique de surface caractéristique. Si l'adsorption des AgNPs par les HDL a été efficace, le signal d'absorption des surnageants devrait être très faible ou négligeable.

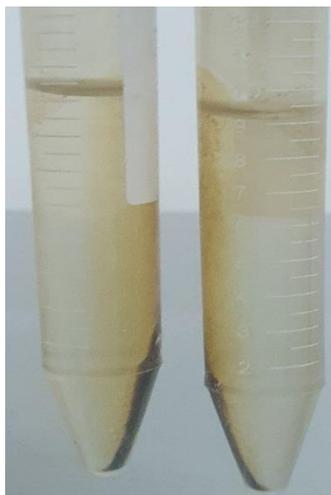


Figure III.24 : Résultat de l'adsorption des AgNPs par les HDL après centrifugation pendant 24 h

III.4.1. Résultat de caractérisation par spectroscopie UV-visible

On observe une bande d'absorption intense aux alentours de 425 nm pour la solution initiale d'AgNPs biosynthétisées par jus de citron à pH 7. Cette bande correspond à la résonance plasmonique de surface caractéristique des nanoparticules d'argent.

Après l'ajout des HDL et l'agitation pendant 24h, on constate un affaiblissement significatif de cette bande pour le surnageant, avec une intensité d'absorption beaucoup plus faible par rapport à la solution initiale d'AgNPs.

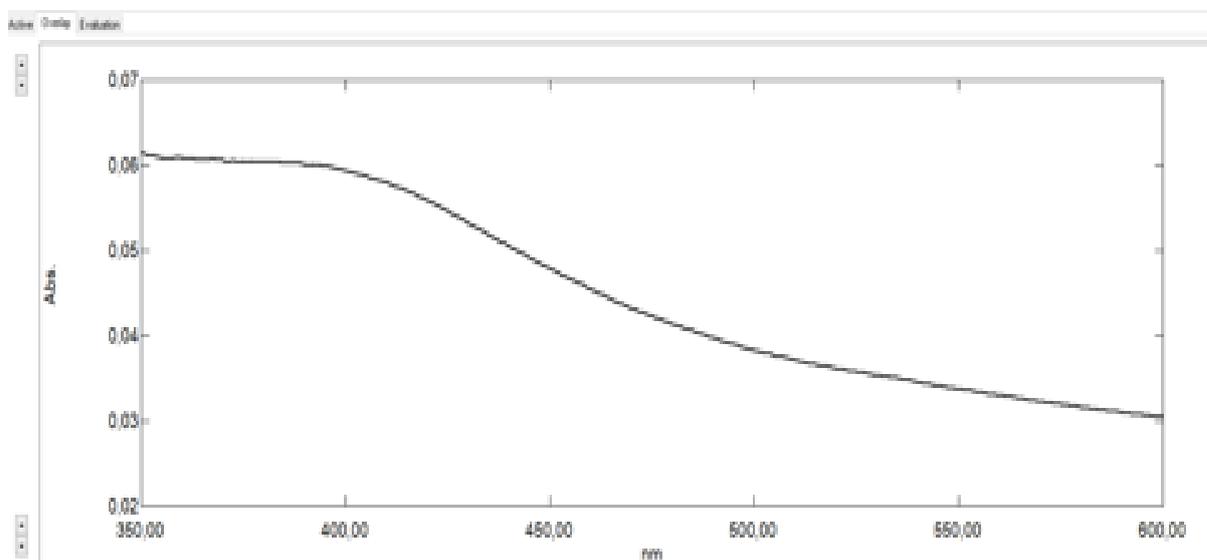


Figure III.25 : Uv-visible du surnageant

Cette diminution drastique de l'intensité d'absorption indique qu'une grande partie des nanoparticules d'argent initialement présentes en solution a été adsorbée par les feuillettes des HDL, ne laissant qu'une faible fraction résiduelle d'AgNPs dans le surnageant.

Un comportement similaire est observé pour les AgNPs biosynthétisées par jus de citron à pH 13,2 et par feuilles de citron, avec une réduction significative de l'absorption dans les surnageants respectifs après l'agitation avec les HDL.

Ces résultats confirment les observations visuelles précédentes et valident l'hypothèse selon laquelle les nanoparticules d'argent ont été efficacement adsorbées sur les feuillettes des hydroxydes doubles lamellaires, conduisant à la formation du nanocomposite HDL-AgNPs souhaité.

Cependant, l'analyse par spectroscopie UV-Visible apporte une preuve quantitative solide de l'adsorption réussie des AgNPs biosynthétisées sur les HDL, ouvrant la voie à l'exploitation des propriétés synergiques de ce nanocomposite pour diverses applications.



Figure III.26 : Nanocomposite HDL/AgNPs formé par les trois échantillons

III.5. Résultats de la réaction catalytique

Les résultats obtenus montrent clairement l'effet catalytique des nanoparticules d'argent supportées sur l'hydrotalcite (HDL/AgNPs) sur la réaction de réduction du bleu de méthylène par l'acide ascorbique. Cette réaction a été suivie par spectroscopie UV-visible en mesurant l'évolution de l'absorbance au cours du temps, avec et sans l'ajout du catalyseur.

➤ Pour Bleu de méthylène (647nm)

Dans la littérature, la longueur d'onde du bleu de méthylène est d'environ 665nm. Quand on a fait l'analyse de notre produit, il était dégradé à 647nm.

Pour l'essai 1, l'ajout du catalyseur HDL/AgNPs entraîne une diminution significative de l'absorbance à chaque temps de mesure par rapport au mélange réactionnel sans catalyseur. Cette baisse d'absorbance traduit une dégradation plus rapide du bleu de méthylène en présence du catalyseur, indiquant une accélération de la réaction de réduction.

Tableau III.1 : Absorption du MB (647nm) en fonction du T sans catalyseur

Temps	Absorbance de B.M
Solution mère	3.445
30s	2.843
45s	2.793
60s	2.742
1min30s	2.673
2min	2.618
2min30s	2.581
3min	2.552
3min30s	2.531
5min	2.489
6min	2.471
7min	2.454

Tableau III.2 : Absorption du MB en fonction du T avec catalyseur (essai1)

Temps	Absorbance de B.M
Solution Mère	3.445
1min	2.477
1min30s	2.427
2min	2.409
2min30s	2.402
3min	2.394
4min	2.39
5min	2.38
6min	2.37
8min	2.361
10min	2.352
12min	2.338

Les résultats des tableaux donnés mettent en évidence cette tendance de façon claire

Par exemple, pour l'essai 1, après 2 minutes de réaction, l'absorbance sans catalyseur est de 2,618 contre seulement 2,409 avec le catalyseur HDL/AgNPs.

➤ **Pour bleu de méthylène (664nm)**

L'essai 2 a été réalisé avec des quantités différentes de réactifs et de catalyseur par rapport aux essais 1. D'après les observations, ces modifications des quantités ont entraîné une accélération encore plus marquée de la réaction catalytique. Cela indique que l'augmentation de la quantité de catalyseur et la diminution de la quantité de bleu de méthylène ont un effet bénéfique sur la vitesse de la réaction. Ces résultats suggèrent qu'un ratio élevé catalyseur/substrat est favorable pour maximiser l'activité catalytique du nanocomposite HDL/AgNPs dans cette réaction de réduction.

Tableau III.3 : Absorption du MB (664nm) en fonction du T sans catalyseur

Temps	Absorbance de B.M
Solution mère	3.242
10s	2.562
20s	2.52
30s	2.496
40s	2.461
50s	2.442
1min	2.417
1min10s	2.374
1min20s	2.356
1min30s	2.34
1min40s	2.324
1min50s	2.31

Tableau III.4 : Absorption du MB en fonction de T avec sans catalyseur (essaie 2)

Temps	Absorbance de B.M
Solution mère	3.242
10s	1.888
20s	1.805
30s	1.752
40s	1.716
50s	1.684
1min	1.659
1min10s	1.638
1min20s	1.617
1min30s	1.599
1min40s	1.581

Les résultats des tableaux obtenus démontrent clairement l'efficacité catalytique du nanocomposite HDL/AgNPs pour la réaction de réduction du bleu de méthylène par l'acide ascorbique. L'ajout de ce catalyseur accélère significativement la réaction, comme en témoigne la diminution de l'absorbance au cours du temps. De plus, l'augmentation de la quantité de catalyseur et la diminution de la quantité de bleu de méthylène favorisent encore davantage la vitesse de réaction.

Conclusion

Conclusion

Ce travail de recherche a porté sur la synthèse et la caractérisation de nanocomposites innovants combinant les propriétés des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et des nanoparticules d'argent (AgNPs) biosynthétisées. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence plusieurs points clés.

Tout d'abord, la biosynthèse verte des nanoparticules d'argent a été réalisée avec succès en exploitant le pouvoir réducteur et stabilisant d'extraits naturels de citron, à savoir le jus de citron et l'extrait aqueux de feuilles de citronnier.

L'influence des conditions opératoires, notamment le pH, sur la formation et les propriétés des AgNPs a été étudié en détail. Les résultats ont montré que le pH jouait un rôle crucial dans la biosynthèse par le jus de citron. Aucune formation d'AgNPs n'a été enregistrée en milieu très acide (pH 2,56). En revanche, des conditions de pH neutre (7,02) et basique (13,2) ont permis d'obtenir des AgNPs de tailles contrôlées, respectivement d'environ 60 nm et 35 nm, avec une distribution étroite et une bonne stabilité colloïdale. De plus, la dilution du jus de citron à pH neutre n'a pas eu d'impact significatif sur les propriétés des nanoparticules formées.

Les caractérisations par spectroscopie UV-Visible, diffusion dynamique de la lumière (DLS) et analyses du potentiel zêta ont révélé que les conditions de pH neutre (7,02) et basique (13,2) étaient optimales pour la biosynthèse des nanoparticules d'argent par le jus de citron. À pH neutre, des AgNPs de taille d'environ 60 nm, avec une distribution de taille étroite et une bonne stabilité colloïdale, ont été obtenues. En milieu basique, les nanoparticules formées étaient légèrement plus petites, d'environ 35 nm. L'approche par extrait de feuilles de citron a conduit à des AgNPs d'environ 45 nm, avec une distribution de taille étroite et une stabilité colloïdale modérée.

La caractérisation par spectroscopie FTIR a mis en évidence les groupements fonctionnels organiques impliqués dans les mécanismes de réduction et de stabilisation des nanoparticules d'argent, confirmant le rôle clé joué par les composés présents dans les extraits végétaux.

D'autre part, la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) a été réalisée avec succès par la méthode de coprécipitation à pH constant. Les analyses par spectroscopie FTIR et diffraction des rayons X ont permis de confirmer la structure lamellaire et la composition chimique attendues pour ces matériaux.

L'étape cruciale de cette étude a consisté en l'élaboration du nanocomposite HDL/AgNPs par l'imprégnation des nanoparticules d'argent biosynthétisées sur les feuillets des HDL préformés.

Les observations visuelles et les analyses par spectroscopie UV-Visible ont fourni des preuves solides de l'adsorption efficace des AgNPs sur les HDL, validant ainsi la formation réussie du nanocomposite souhaité.

Les tests catalytiques réalisés ont mis en évidence les propriétés remarquables de ce nanocomposite HDL/AgNPs pour la réaction de réduction du bleu de méthylène par l'acide ascorbique. L'ajout du catalyseur a entraîné une accélération significative de la réaction, comme en témoigne la diminution rapide de l'absorbance du bleu de méthylène. De plus, l'augmentation de la quantité de catalyseur et la diminution de la quantité de bleu de méthylène ont permis d'améliorer davantage la vitesse de réaction catalytique.

En conclusion, ce travail a permis de développer une approche verte et éco-compatible pour la synthèse de nanocomposites HDL/AgNPs prometteurs, combinant les propriétés uniques des deux composants. Les résultats des tests catalytiques ont démontré le potentiel de ce nanomatériau hybride pour des applications en catalyse hétérogène, ouvrant ainsi la voie à l'exploration approfondie de ses propriétés synergiques pour d'autres applications émergentes dans le domaine de la science des matériaux.

Annexes

Annexe A

A.1. Biosynthèse des nanoparticules d'argent par jus de citron

La biosynthèse des nanoparticules d'argent (AgNPs) a été réalisée en utilisant le jus de citron comme agent réducteur et stabilisant naturel.

Les figures suivantes illustrent les différentes étapes du protocole expérimental menant à la formation des AgNPs.

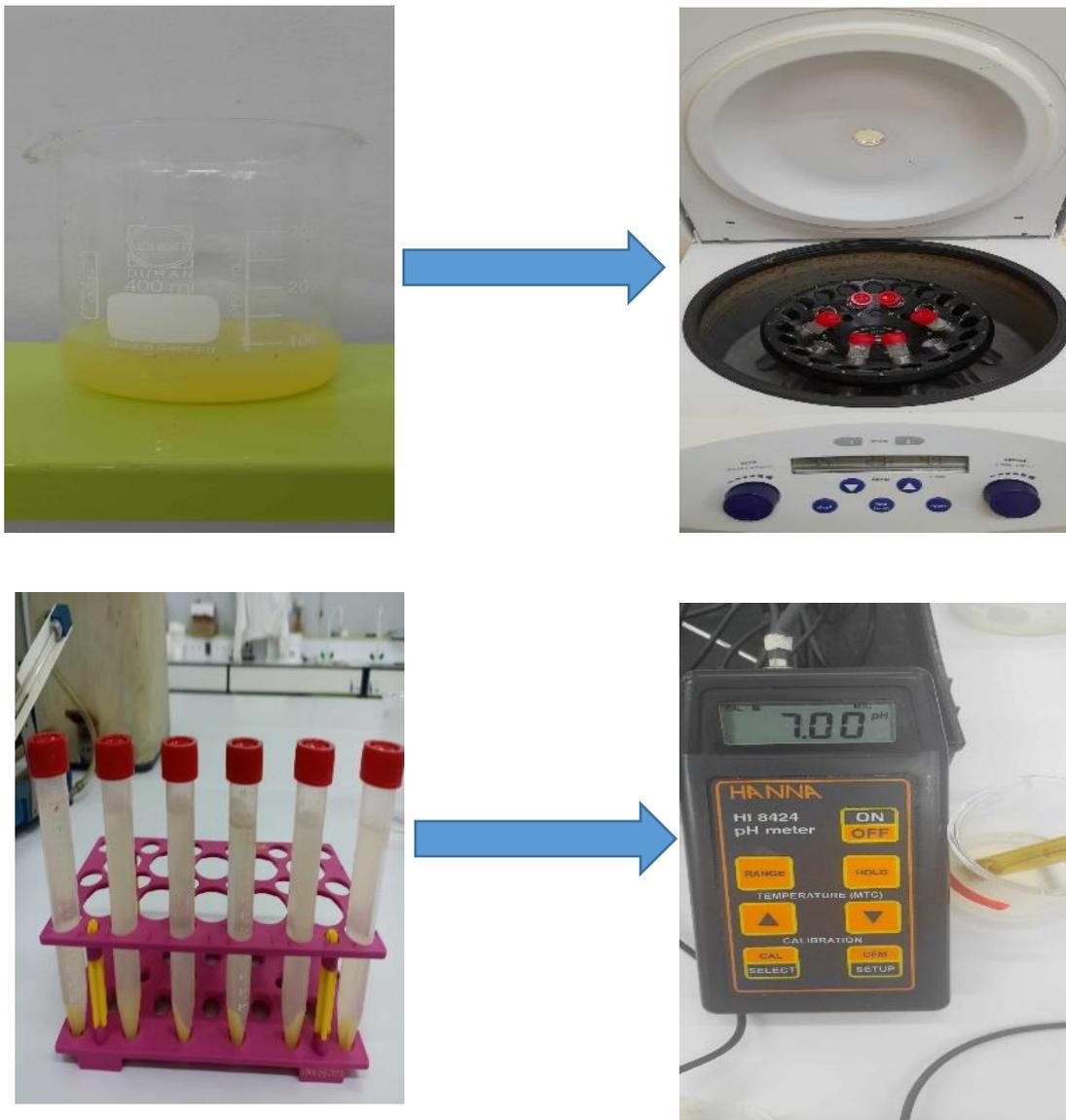


Figure annexe A.1. : Etapes de préparation d'extrait de citron

A.2. Biosynthèse des nanoparticules d'argent par feuilles de citron

La biosynthèse des nanoparticules d'argent (AgNPs) a été réalisée en utilisant l'extrait de feuille de citron comme agent réducteur et stabilisant naturel.

Les figures suivantes illustrent les différentes étapes du protocole expérimental menant à la formation des AgNPs.



Figure annexe A.2 : Montage d'hydrodistillation



Figure annexe A.3 : Feuilles de citron après lavage



Figure annexe A.4 : Filtration d'extract aqueux

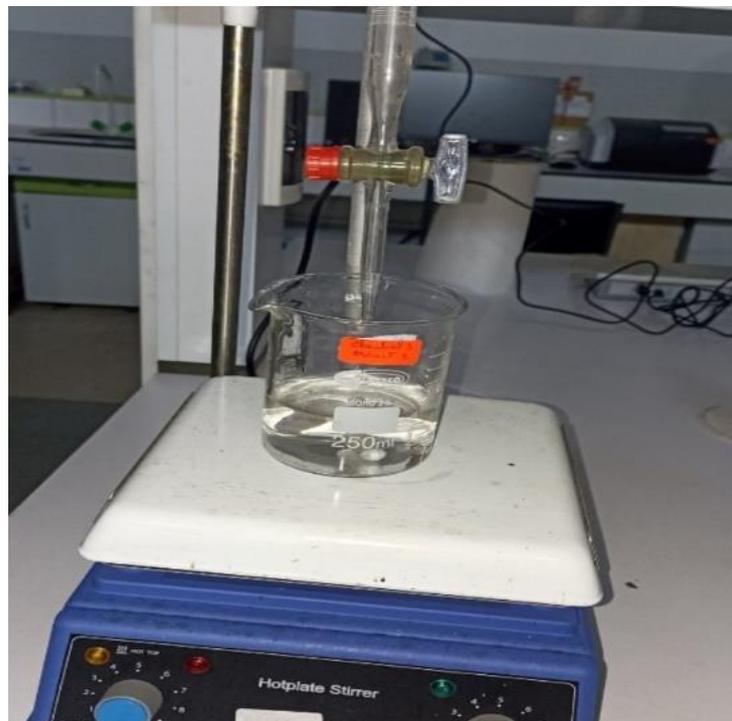


Figure annexe A.5 : Préparation du mélange (Extract+AgNO₃)

A.3. Caractérisation par Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie FTIR a été utilisée pour étudier la composition chimique et identifier les groupements fonctionnels présents à la surface des nanoparticules d'argent biosynthétisées.

Les figures suivantes illustrent les différentes étapes de la préparation de l'échantillon et de l'acquisition des spectres FTIR au laboratoire.



Figure annexe A.6 : Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

A.4. Caractérisation par Spectrométrie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible a été employée pour suivre la formation des nanoparticules d'argent biosynthétisées et évaluer leurs propriétés optiques.

Les figures ci-après illustrent les différentes étapes de la préparation des échantillons et de l'acquisition des spectres UV-Vis au laboratoire.



Figure A.7 : spectroscopie UV-Visible

Annexe B

B.1. Synthèse des hydroxydes double lamellaire

La méthode de coprécipitation à pH constant a été utilisée pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

Les figures suivantes illustrent les différentes étapes expérimentales de ce protocole, de la préparation des solutions de sels métalliques jusqu'à l'obtention de la poudre d'HDL finale.



Figure annexe B.1 : les masses des acides et bases mesurées



Figure annexe B.2 : Dispositif expérimental de synthèse des phases HDL par co-précipitation directe

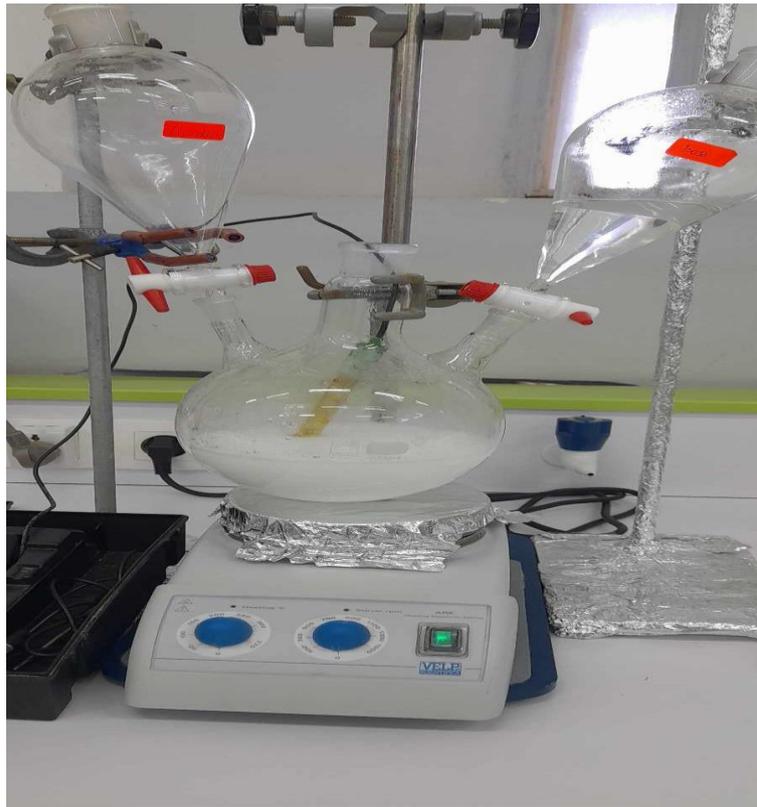


Figure annexe B.3 : Ajustement du pH



Figure annexe B.4 : Agitation du mélange

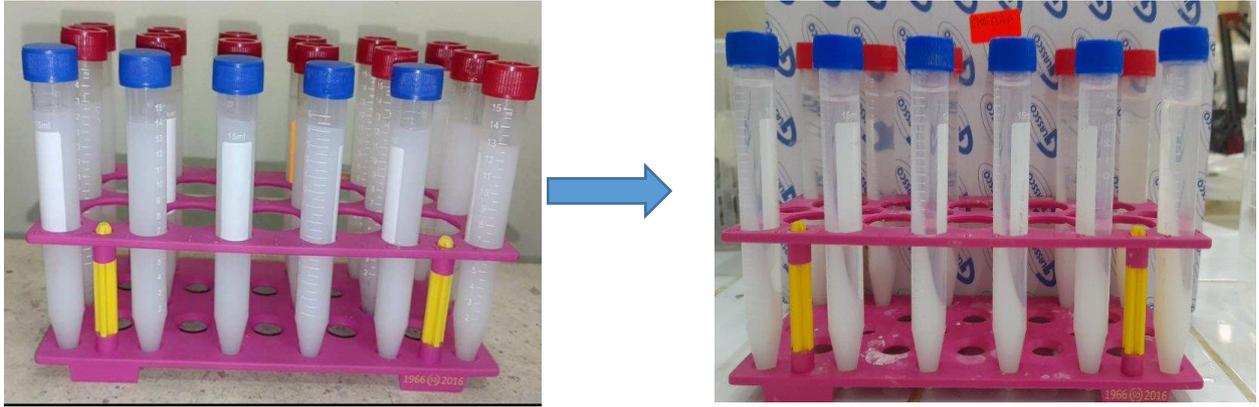


Figure annexe B.5 : Centrifugation du produit

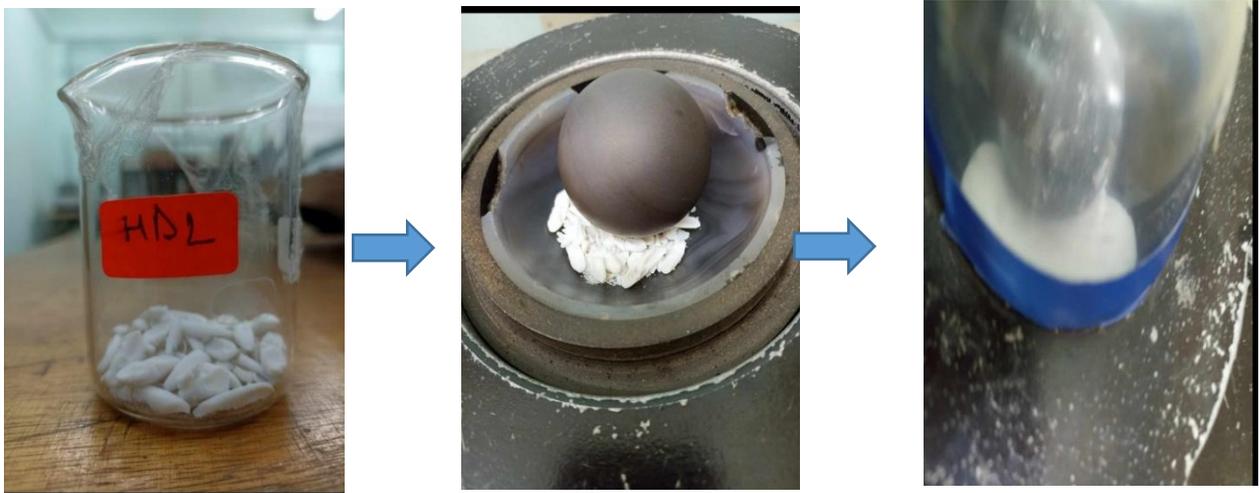


Figure annexe B.6 : Broyage du produit à l'aide d'un broyeur



Figure annexe B.7 : Poudre des hydroxydes doubles lamellaires

Références
Bibliographiques

Références bibliographique

- [1] : CAVANI, F, TRIFIRÒ, F., & VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays , Preparation, properties and application, Catalysis Toda, (1991).
- [2] : DIDIER ASTRUC. « Les nanoparticules comme recyclables Catalyseurs : la frontière entre Catalyse Homogène et Hétérogène », Angew Chem Int Ed Engl,(2005).
- [3] : DONG, X, JI, X., WU, H., ZHAO, L., LI, J, & YANG, W, Shape control of silver nanoparticles by stepwise citrate reduction, The Journal of Physical Chemistry C,(2009).
- [4] : PARIDA, K, & MOHAPATRA, L. Carbons based materials derived from hydrotalcite for environmental and energy applications, Journal of Materials Chemistry A,(2012).
- [5] : VIJAY KUMAR SHERMAN.« Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Myristica fragrans (Nutmeg) Seed Extract and its Antimicrobial Activity », (2009).
- [6] :MARIE-CHRISTINE DANIEL, DIDIER ASTRUC,« Gold Nanoparticles : Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology », Examens chimique, Vol 104(1), N°293-346, (2004).
- [7] : DR. JIANG ET AL. Recent advances in silver nanoparticles : Synthesis, properties and applications, Revues sur la nanotechnologie, Vol 11 (1), N°1911-1926, (2022).
- [8] : DR. ZOU ET AL.Recent advances in synthesis, properties and biomedical applications of silver nanoparticle, Communications sur la chimie inorganique, Vol 145, N°109980, (2022).
- [9] : GEORGIOS A. SOTIRIOU, Sotiris et Pratsinis, Activité antibactérienne des ions et des particules nanoargent, Environmental Science & Technolog,(2010).
- [10] : DR. JIANG ET AL. Recent advances in silver nanoparticles : Synthesis, properties and applications,Materials Today Chemistry, Matériaux aujourd'hui Bio Vol 13, N°100197, (2022).
- [11] : DR. DONG ET AL. Catalytic applications of silver nanostructures Catalysts, Science et technologie de la catalyse, Vol 5(5), N°2554-2574, (2015).
- [12] : MARIANN. MARAMBIO-JONES, ET ERIC M.V. HOEK. «A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials »Journal of Nanoparticle Research,(2010) .
- [13] : ZHUOJUN LUO ET AL. « Silver-based catalytic materials : Synthesis and applications » Materials Today Nano,(2018).
- [14] : DR. TIANYI GAN ET AL. « Silver nanoparticles : Synthesis, properties, and environmental applications », Science of the Total Environment,(2022).
- [15] : DR. SAEED IRAVANI, DR. HADI KORBEBANDI, DR. SIMA VOSUGH MIRMOHAMMADI, ET DR. BEHZAD ZOLFAGHARI. « Synthèse de nanoparticules d'argent : méthodes chimiques, physiques et biologiques" Research in Pharmaceutical Sciences,(2014).

- [16] : DR. PRANAB SUTRADHA ET COLL. « Synthèse par microémulsion de nanoparticules hydrophobes », (informations non spécifiées), (2014).
- [17] : DR. DONG ET AL, Oxydation du borohydrure sur modèle d'ADN comme moyen de contrôle de la taille du regroupement de nanoparticules d'or », Matériaux Naturels, (2003).
- [18] : AMENDOLA, V., & MENGHETTI, M. Laser ablation synthesis in solution and properties of gold nanoparticles. *Physics Chemistry Chemical Physics*, (2009).
- [19] : DR. SÉBASTIEN BESNER, Dr. ANDREI V. KABASHIN, DR. PATRICK DELANEY, et DR. MICHEL MEUNIER : « Synthesis of size-tunable polymer-protected gold nanoparticles by femtosecond laser-based ablation and seed growth », *The Journal of Physical Chemistry C*, (2006).
- [20] : Dr. A. L. Represented, Dr. R. Ganesan, et Dr. K. Pandi « Silver nano—preparation and properties », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, (2003).
- [21] : ABID, J.P, Silver nanoparticles for high-sensitivity plasmonics biosensing, (2002).
- [22] : CHEN, J, Radiation synthesis of nanomaterials, (2018).
- [23] : STARWOWICZ, M., STYPULA, B, et BANAS, J. « Synthèse électrochimique de nanoparticules d'argent », (2011).
- [24] : AHMED, S., AHME, M, SWAMI, B.L., IKRAM, S. A. review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications : A green experti, *Journal of Advanced Research (J. Adv. Res.)*, (2016)
- [25] : IRAVANI, S, green synthesis of metal nanoparticles Using plants, *Green Chemistry (Green Chem)*, (2011).
- [26] : A.BANKAR, B. JOSHI, A.R. KUMAR, S. Zinjarde, « Banana peel extract mediated novel route for the synthesis of silver nanoparticles », (2010)
- [27] : « Synthèse verte de nanoparticules d'argent à l'aide d'extraits de fruits et étude de leurs propriétés antibactériennes (Mémoire de master). Université de Yaoundé 1, Cameroun.
- [28] : Biosynthèse des nanoparticules d'argent et applications. (Mémoire de master). Université de 8 Mai 1945 Guelma. Septembre 2020.
- [29] : Nasrollahzadeh, « Catalytic performance of green synthesized nanoparticles in organic reactions », (2019).
- [30] : DONG, X. « Multifunctional Nanoparticles for Tumor Imaging and Therapy » , (2009).
- [31] : MURPHY, C. J. « Gold Nanoparticles in Biology : Beyond Toxicity to Cellular Imaging », (2005), Abou El-Nour, M. M. « Synthesis and Applications of Gold Nanoparticles » (2010).

- [32] : AHERNE, D. « Gold Nanoparticles : Synthesis, Characterization and Their Application in Oxidation Catalysis », (2008), Xia, « Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals : Simple Chemistry Meets Complex Physics », (2009).
- [33] : ZHANG, S. « Recent Progress in Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals », (2007).
- [34] : ZAHMAKIRAN, M. « Gold Nanoparticles Supported on Amino-Functionalized Mesocellular Silica Foam (Amino-MCF) : An Efficient Catalyst for Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen », (2011), Abbasi, A. R. « Recent Advances in Functionalized Nanomaterials for the Développement of Efficient Photocatalytic Systems for Water Purification », (2016).
- [35] : BADR RMILI , Nouveau préleveur par filtration sur grille MET : développement, caractérisation, applications, article, janvier (2013).
- [36] : ABDELHAFED TALEBO, Organisation en 2D et 3D de nanoparticules : synthèse et propriétés spécifiques, Thèse de doctorat (1998).
- [37] : CHARLES RIGOUDY, Couches minces diélectriques avec des inclusions de nanoparticules d'argent réalisées par voie plasma conçues pour le contrôle du gradient de charges électriques sous irradiation électronique pour des applications spatiales, thèse de doctorat, (13 octobre 2020).
- [38] : RENATO EISING, préparation de nanoparticules d'argent stabilisées par du dextrane ou des amphiphiles Oligosaccharidiques pour des applications en catalyse et biocapteurs, Université de Grenoble ; UNIVERSIDADE FEDERAL SANTA CATARINA UFSC, (2013).
- [39] : RENATO EISING, Préparation de nanoparticules d'argent stabilisées par du dextrane ou des amphiphiles, Oligosaccharidiques pour des applications en catalyse et biocapteurs, Université de Grenoble ; UNIVERSIDADE FEDERAL SANTA CATARINA UFSC, (2013).
- [40] : PAUL LEGENTIL, Développement de poudres hybrides « Hydroxydes Doubles Lamellaires-luminophores », Sans terres rares. Intégration dans des revêtements composites compatibles avec des sources D'excitation LED, Université Clermont Auvergne [2017-2020], (2020).
- [41] : Abdallah Illaïk, synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères hydroxydes doubles Lamellaires (HDL), Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, (2008).
- [42] : AUDE DEMÉ, Étude du mécanisme d'échange et de la structure des matériaux hydroxydes doubles lamellaires (HDL) par diffraction et diffusion des rayons X, article, (2014).
- [43] : JULIE MARTIN, Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au cœur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementale, article, (2018).

- [44] : SOPHIE DUPONT, Nanoparticules d'hydroxydes mixtes élaborées à partir de micelles complexes de copolymères hydrosolubles : Synthèse directe en milieu aqueux et étude de la croissance et de la stabilisation, article, (2016).
- [45] : MOHAMED AMINE DJEBBI, Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au cœur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementales. Université de Lyon ; Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie),(2017).
- [46] : GUILLAUME DEFONTAINE, Synthèse et hydratation des hydroxydes lamellaires doubles : études des takovites, Institut National Polytechnique de Lorraine (2014).
- [47] : PIERRE VIALAT, Composition, structure et comportement électrochimique d'Hydroxydes Doubles Lamellaires au cobalt : vers des applications en tant que matériaux d'électrodes, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II,(2014).
- [48] : ABDELALI ENNADI, Étude structurale par diffraction X d'hydroxydes doubles lamellaires, Université Clermont-Ferrand 2, (1993).
- [49] : BRAAINGRÉGOIRE, « Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire », Université de Lorraine, (2012).
- [50] : JULIEN PISSON, Caractérisation structurale et thermodynamique de l'échange anionique dans des hydroxydes doubles lamellaires, Université : Clermont-Ferrand, (2005).
- [51] : MOHAMED AMINE DJEBBI, Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au cœur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementales, Université de Lyon ; Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie), (2017).
- [52] : PAUL LEGENTIL, Développement de poudres hybrides » Hydroxydes Doubles Lamellaires-luminophores » sans terres rares. Intégration dans des revêtements composites compatibles avec des sources d, Université Clermont Auvergne [2017-2020].
- [53] : PAULIN BUCHWALTER, Synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mesoporeux organisés, Mulhouse, (2013).
- [54] : DJOUAK AHLEM, FERKOUN AFIAF, Optimisation des conditions d'extraction de la silice d'une biomasse et son utilisation dans la synthèse de la silice mésoporeuse (MCM-41), UNIVERSITÉ de BLIDA 1, (2019/2020).
- [55] : A. LLLAIK, Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL), (2008).
- [56] : YASMINE BENELMIR, « Elimination des métaux lourds par électrodialyse associée à l'échange d'ions », (2014-2015).
- [57] : Techniques de caractérisation des HDL, Université de Marseille, (2023).

[58] : MIRA SkAF, Comparaison physico-chimique et des activités catalytiques dans les réactions d'oxydation, entre deux séries de catalyseurs Ag/CeO₂ préparés par imprégnation et dépôt-précipitation, Université de Balamand, Faculté de Sciences, (2013).

[59] : ABDALLAH LLLAIK, Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL), Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, (2008).

[60] : J SAVEL , Accélération de la réaction de Fenton à l'aide de maltose et d'acide ascorbique, Monatsschrift furrure Brauwissenschaft 56 (1/2), 4-9,(2003).

[61] : HICHEM BELARBi, Élaboration des zéolithes nano-structurées M-ZSM-5 (M= Cu, Cr et Fe) : Etude comparée des solides poreux minéraux et organométalliques MOFs dans l'oxydation de méthylènes, Montpellier 2, (2014).

[63] : LULU ZHAO, Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate, Université de Limoges, (2016).

[64] : EIANA-FLORENTINA GROSU, Hydroxydes doubles feuilletés et leurs composites : conception, synthèse et applications spécifiques, Université de Lille (2018-2021), (2019).

[65] : Zermane. F, DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX MATERIAUX POUR LA DEPOLLUTION COMBINEE D'EFFLUENT CONTENANT DES METAUX DANS UNE MATRICE ORGANIQUE», THESE DE DOCTORAT en Chimie Industrielle, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA, Algérie, 2011