

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE 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 : Matériaux et Produits Organiques Industriels

**Synthèse d'oxydes de cuivre par voie hydrothermique en
présence de polymères. Application microbiologique et à la
photo-dégradation du bleu de méthylène**

Présenté par

- HAYANE Youcef
- KHECHNA Nafissa

Encadré par :

-Mr FETTAKA Mohamed

Année Universitaire : 2016/2017

الملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تحضير المركبات النانوية من أكسيد النحاس، و تحديد تدهوره الضوئي للون العضوي و نشاطه كمضاد للمكروبات. تم تحضير المركبات النانوية لأكسيد النحاس عن طريق عملية الإرجاع الكيميائي بوجود البولي مرات الحيوية هيدروكسي بروبيل السيللوز و مثيل السيللوز كعاملين موازيين. و تميزت النانوية باستخدام تقنية التحليل الطيفي RI-FT و حيود الأشعة السينية (XRD). و تم تحقيق النشاط الضوئي بمراقبة تدهور صورة أزرق المثيلين و لوحظ فعاليتها المحفزة أفضل من التجارية . فعالية المضادات الميكروبية حددت على عدت أنواع بكتيرية و فطرية باستخدام طريقة التوزيع , التركيز المثبط الأدنى (MIC) وجد 10مغ/مل.

Abstract

The major objective of the study is to synthesis copper nanoparticles and to determine both their photocatalytic degradation of organic dye and their antimicrobial activity. Copper nanoparticles were synthesised by hydrothermal chemical reduction method and were stabilised in a hydroxypropylcellulose and methylcellulose as biopolymers. The synthesised copper nanoparticles were characterized by FTIR and DRX analysis. Photocatalytic activities of the synthetic powders are investigated by monitoring the photochemical degradation of Methylene Blue. It has been observed their catalytic efficiency is better than the commercial one finally antimicrobial efficiency was determined against several bacterial and fongic species. Well diffusion method was used for testing the antibacterial effect of synthesised nanoparticles. Minimum Inhibitory Concentration (MIC) of these microbial was found to be 10mg/ml.

Key words : Nanoparticles, Copper nanoparticles, Hydroxypropylcellulose, Photocatalytic, antimicrobial activity.

Résumé

L'objectif principal de l'étude est de synthétiser les nanoparticules de cuivre et déterminer leur dégradation photocatalytique du colorant organique et leur activité antimicrobienne. Les nanoparticules de cuivre ont été synthétisées par un procédé de réduction chimique hydrothermique et ont été stabilisées dans une hydroxypropylcellulose et de la méthylcellulose comme biopolymères. Les nanoparticules de cuivre synthétisés ont été caractérisées par une analyse FTIR et DRX. Les activités photocatalytiques des poudres synthétiques sont investiguées en surveillant la dégradation photochimique du bleu de méthylène. Il a été observé que leur efficacité catalytique est meilleure que la commercialisation. Enfin, l'efficacité antimicrobienne a été déterminée par rapport aux

espèces bactériennes. Une méthode de diffusion efficace a été utilisée pour tester l'effet antibactérien des nanoparticules synthétisées.

REMERCIEMENTS

« La connaissance est la seule chose qui s'accroît lorsqu'on la partage »

Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé, le courage et surtout la patience pour accomplir ce travail.

On voudrait tout d'abord exprimer notre profonde reconnaissance à notre promoteur Monsieur FETTAKA Mohamed, pour avoir accepté de diriger ce travail, pour sa disponibilité, son aide et ses conseils qui nous ont permis de surmonter nos difficultés et de progresser dans notre étude, pour avoir pris le temps de corriger et juger ce travail de manière très complète.

Nous exprimons nos vifs remerciements à Messieurs les membres du jury, de nous avoir fait l'honneur de vouloir examiner ce travail.

Nos remerciement s'adressent à tous les ingénieurs de laboratoire techniciens du département de génie des procédés ainsi que ceux du département de chimie (faculté des sciences) de l'université de Blida pour leur gentillesse et les immenses services qu'ils nous ont rendu, on cite particulièrement: Nabil, Rachid, Fatiha, Nesrine.

Enfin, nous remercions toute personne ayant contribué de pré ou de loin à l'accomplissement de ce modeste travail.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	Page
1.1. Notion de nanoparticule (NP).....	2
1.2. Synthèse des nanoparticules d'oxyde métalliques.....	2
1.2.1. Les principales méthodes chimiques de synthèse des nanoparticules d'oxyde métalliques.....	2
1.3. Stabilisation des nanoparticules.....	6
1.3.1. La stabilisation électrostatique.....	6
1.3.2. La stabilisation stérique.....	6
1.4. Domaine d'application des nanoparticules d'oxyde métalliques.....	10
1.4.1. Application des nanoparticules d'oxyde métalliques à la photocatalyse.....	10
1.4.2. Définition de la photocatalyse.....	10
1.4.3. Principe de la photocatalyse.....	10
1.4.4. Type de photocatalyse.....	11
1.4.5. Application de photocatalyse.....	12
1.4.6. Influence de l'ajout de H ₂ O ₂	13
 CHAPITRE 2 : PROTOCOLE EXPERIMENTAUX ET METHODES ANALYTIQUES	
 PARTIE (1) : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES D'OXYDE DE CUIVRE	
2.1.1 Quelques rappels : Structure et propriétés d'oxyde de cuivre.....	16
2.1.2 Synthèse d'oxyde de cuivre CuO.....	17
2.1.3 Caractérisation spectroscopique des produits obtenus.....	21
2.1.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	21
2.1.3.2 . Analyse par diffraction des rayons X.....	25

**PARTIE (2) : APPLICATION DES NANOPARTICULES D'OXYDE DE
CUIVRE A LA PHOTODEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE**

2.2.1. Produits utilisées.....	29
2.2.2. Appareillage utilisée.....	30
2.2.3. Méthodologies expérimentales.....	31
2.2.3.1. Etalonnage des solutions.....	31
2.2.3.2. Protocole expérimental des essais de photodégradation du BM.....	32
2.2.4. Résultats et discussions de l'analyse spectroscopique UV-Visible.....	34
2.2.5. Conclusion	37

**PARTIE (3) : APPLICATION ANTIBACTERIENNE ET ANTIFONGIQUE DES
NANOPARTICULES D'OXYDE DE CUIVRE**

2.3.1. Tests antibactériens.....	39
2.3.2 Etude du pouvoir antibactérien.....	40
2.3.2.1. Matériels et méthodes.....	40
2.3.2.2. Protocole expérimental.....	44
2.3.3. Résultats et discussions.....	46
2.3.4. Conclusion.....	52

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

ANNEXE

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

CHAPITRE (1) : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE Page

Figure 1.1 : Application potentielles des Nps de CuO.....	1
Figure 1.2 : Principes des processus chimiques de préparation des oxydes métalliques.....	3
Figure 1.3 : Schéma d'élaboration d'oxydes métalliques par voie sol-gel.....	4
Figure 1.4 : Schéma d'élaboration d'oxydes métalliques par voie de précipitation.....	5
Figure 1.5 : Représentation schématique de la microémulsion.....	5
Figure 1.6 : Représentation schématique du mode de stabilisation électrostatique.....	6
Figure 1.7 : Représentation schématique du mode de stabilisation stérique.....	7
Figure 1.8 : Représentation schématique du mode de stabilisation électrostatique et stérique.....	7
Figure 1.9 : Structure des principaux polymères synthétiques stabilisants de nanoparticules métallique.....	8
Figure 1.10 : Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène.....	11
Figure 1.11 : Application de la photo-catalyse.....	12
Figure 1.12 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.....	13

CHAPITRE (2) : PROTOCOLE EXPERIMENTAUX ET METHODE

ANALYTIQUE

PARTIE (1) : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES D'OXYDE DE CUIVRE

Figure 2.1.1 : Structure chimique de l'hydroxypropylcellulose.....	18
Figure 2.1.2 : Structure chimique de méthylcellulose.....	18
Figure 2.1.3 : Différents étapes de synthèse de l'oxyde de cuivre.....	20
Figure 2.1.4 : Formation de la poudre CuO.....	20
Figure 2.1.5 : Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	22
Figure 2.1.6 : Spectres IR de CuO(Ref) et CuO(SP).....	23
Figure 2.1.7 : Spectres IR de CuO (SP), CuO (HPC), CuO (MC), CuO (Ref).....	24
Figure 2.1.8 : Diffractomètre.....	25

Figure 2.1.9 : Diffractogramme de CuO(Ref).....	26
Figure 2.1.10 : Diffractogramme de CuO(SP).....	26
Figure 2.1.11 : Diffractogramme de CuO (HPC).....	27
Figure 2.1.12 : Diffractogramme de CuO (MC).....	27
Figure 2.1.13 : Diffractogramme de CuO(SP): bleu ; CuO(HPC): noir ; CuO(MC): rouge.....	28

PARTIE (2) : APPLICATION DES NANOPARTICULES D'OXYDE DE CUIVRE

A LA PHOTODEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE

Figure 2.2.1 : Structure moléculaire de bleu méthylène.....	29
Figure 2.2.2 : Spectroscopie ultraviolette –Visible (UV-Vis).....	30
Figure 2.2.3 : Lampe UV germicide.....	31
Figure 2.2.4 : Courbes d'étalonnage de la solution de bleu de méthylène.....	32
Figure 2.2.5 : Protocole expérimental de photodégradation du BM.....	33
Figure 2.2.6 : Cinétique typique de la décoloration des solutions de BM en présence de CuO.....	34
Figure 2.2.7 : Evolution des absorbances et des pourcentages de décoloration du BM fonction du temps pour les échantillons à base de CuO (Ref) et sans CuO.....	35
Figure 2.2.8 : Evolution des absorbances et des pourcentages de décoloration du BM en fonction du temps pour les échantillons à base de CuO (MC) et CuO (HPC).....	35
Figure 2.2.9 : Evolution des absorbances et des pourcentages de décoloration du BM en fonction du temps pour les échantillons à base de CuO (MC) ,CuO (HPC) et CuO (SP).....	36
Figure 2.2.10 : Evolution des absorbances et des pourcentages de décoloration du BM en fonction du temps pour les échantillons à base de CuO (MC), CuO (HPC) et CuO (Ref).....	36

PARTIE (3) : APPLICATION ANTIBACTERIENNE ET ANTIFONGIQUE DES NANOPARTICULES d'OXYDE DE CUIVRE

Figure 2.3.1 : Illustration de la méthode des aromatoigrammes dans une boite de pétri.....	41
Figure 2.3.2 : Gélose coulé dans des boites de pétri.....	44
Figure 2.3.3 : Disques imbibés dans des boites de pétri.....	45
Figure 2.3.4 : Zone d'inhibition des produits testés pour les différentes souches.....	47
Figure 2.3.5 : Histogramme des diamètres des zones d'inhibition de CuO [(SP), (HPC), (MC)] aux différentes souches fongiques.....	48
Figure 2.3.6 : Zones d'inhibition des produits CuO (HPC, MC, SP) testés pour les souches fongiques.....	50
Figure 2.3.7 : Histogramme des diamètres des zones d'inhibition de CuO [(SP),(HPC),(MC)] aux différentes souches fongiques.....	51

LES TABLEAUX :

CHAPITRE (1) : ETUDE BIBLIOGRAPHIE

Tableau 1 : Récapitulatif des principaux et récents travaux de synthèse de NPs métalliques par réduction.....	9
Tableau 2 : Principaux et récents travaux sur la dégradation de quelques colorants utilisant des photocatalyseurs.....	15

CHAPITRE (2) : PROTOCOLE EXPERIMENTAUX ET METHODES ANALYTIQUES

PARTIE (1) : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES D'OXYDE DE CUIVRE

Tableau 2.1.1 : Propriétés physiques et chimiques de CuO.....	16
Tableau 2.1.2 : les réactifs utilisés pour préparation de l'oxyde de cuivre.....	17

**PARTIE (2) : APPLICATION DES NANOPARTICULES D'OXYDE DE CUIVRE
A LA PHOTODEGEADATION**

Tableau 2.2.1 : Propriétés chimiques et physiques du bleu de méthylène.....29
Tableau 2.2.2 : Concentration et absorbances des solutions fille.....31

**PARTIE (3) : APPLICATION ANTIBACTERIENNE ET ANTIFONGIQUE DES
NANOPARTICULES d'OXYDE DE CUIVRE**

Tableau 2.3.1 : Travaux antérieurs sur l'application microbiologie des nanoparticules
métalliques.....39
Tableau 2.3.2 : Relation entre le diamètre d'inhibition et la sensibilité des
souches.....40
Tableau 2.3.3 : Description des souches bactériennes et antifongiques.....43
Tableau 2.3.4: Les valeurs de diamètre des zones d'inhibition (mm) des nanoparticules
CuO (HPC, MC, SP) testés par les souches fongiques.....51

INTRODUCTION GENERALE

Ce projet de fin d'étude s'inscrit dans la recherche de nouvelles performances des polymères hydrosolubles dans la synthèse de nanoparticules métalliques. Les polymères concernés sont des dérivés de cellulose hydrosolubles et qui sont obtenus par le greffage de motifs hydrophobes sur la cellulose activée et sont considérés en solution aqueuses en tant que systèmes thermosensibles. C'est le cas de la méthylcellulose (MC) et l'hydroxypropylcellulose (HPC).

Les propriétés des nanoparticules d'oxydes métalliques varient notamment selon leur mode de synthèse, leur taille, leur surface spécifique ou encore leur morphologie. En plus, les nanoparticules présentent l'inconvénient majeur de s'agréger lorsqu'elles sont en solution, du fait des interactions de types Van der Waals qui existent entre elles. La taille des agrégats n'est plus contrôlée et elles perdent alors leurs propriétés. Pour empêcher l'agglomération des nanoparticules, la présence d'un agent stabilisant comme les polymères, localisé à leur surface est nécessaire. L'utilisation de polymères synthétiques tel que le polyvinylpyrrolidone (PVP) a été largement étudiée mais une nouvelle tendance s'oriente vers l'application des biopolymères [1].

C'est dans cette direction que s'inscrit ce projet qui consiste à élaborer des nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées par voie hydro-thermique et stabilisées par l'incorporation des deux polysaccharides suscités.

Le plan de ce mémoire se présente en deux chapitres:

- Le premier est réservé à une étude bibliographique sur les méthodes de préparation d'oxydes métallique d'une manière générale et de l'oxyde cuivreux de manière spécifiques, via des systèmes enrichies par des molécules à caractère amphiphile.
- Le second, subdivisé en trois parties, est consacré à la partie expérimentale. Celle-ci, tiendra compte de la caractérisation et l'utilisation du CuO synthétisé dans la photodégradation d'un colorant organique qu'est le Bleu de Méthylène ainsi que des essais d'applications antibactérienne et antifongique des poudres synthétisés.

1. Introduction :

La synthèse des oxydes métalliques a suscité une attention particulière depuis les années soixante pour l'élaboration de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques.

Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été créés mais les plus courants, car produits à grande échelle, sont probablement la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc. Dans cette étude, nous nous intéressons à la synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre. Quoique les nanoparticules de CuO sont fabriquées en quantités plus faibles par rapport à d'autres nanoparticules, elles couvrent une zone d'application non négligeable dans :

- La conception de capteurs de gaz [2].
- Les procédés catalytiques [3].
- L'électronique (les cellules solaires et des batteries au lithium) [4].
- L'inhibition de la croissance des micro-organismes et exercent des propriétés antivirales [5]. Pour ces raisons, les NPs de CuO ont été utilisés dans des masques, des pansements et des chaussettes pour leur conférer des propriétés biocides [6].

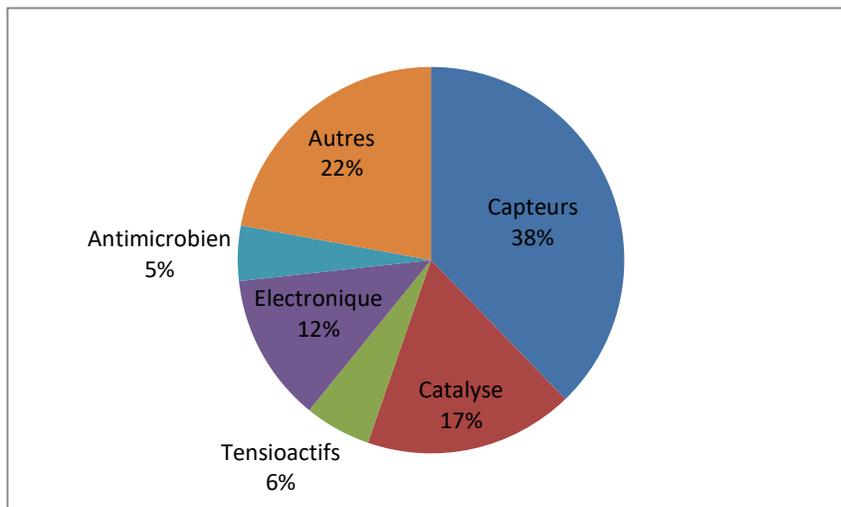


Figure 1.1. Applications potentielles des NPs de CuO [7].

1.1. Notion de nanoparticule (NP) :

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. Ces particules, bien que taille nanométrique, sont désignées comme sub-micrométriques. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines [8].

1.2. Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques :

Les NP sont généralement synthétisées selon deux types de méthodes : la voie dite "physique" qui concerne des synthèses sous vide, et la voie dite "chimique", qui a généralement lieu en milieu liquide.

Dans le premier cas, il s'agit notamment des techniques de condensation de gaz, évaporation thermique, décomposition thermochimique ou par flamme de précurseurs organométalliques, et d'autres procédés d'aérosols. La voie chimique, en phase liquide, a été également reconnue comme une autre voie possible d'élaboration de nano-objets comme la méthode de précipitation, le procédé « sol-gel » et la microémulsion. Dans tous les cas, l'objectif d'une méthode donnée consiste à maîtriser les textures des matériaux [9].

1.2.1. Les principales méthodes chimiques de synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques:

La méthode chimique d'association est une réduction chimique de précurseur moléculaire aboutissant à la formation d'atomes métalliques. Ces derniers subissent alors deux étapes successives de nucléation et de croissance donnant ainsi des agrégats de quelques nanomètres (figure 1.2).

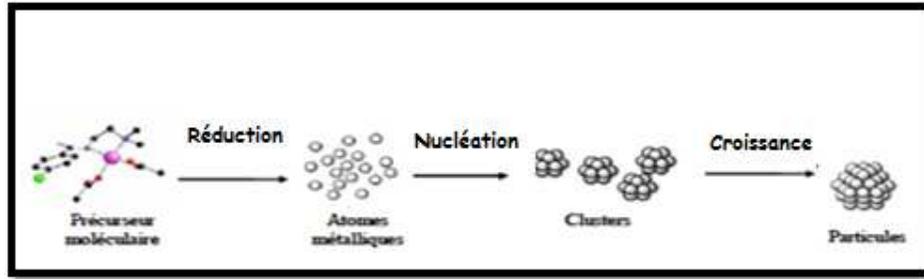


Figure 1.2 : Principe des processus chimiques de préparation des oxydes métalliques.

Le sel métallique est réduit pour donner des atomes métalliques de valence zéro qui entrent en collision en solution avec des ions, atomes ou clusters afin de former un noyau stable irréversible. Le diamètre de ces noyaux dépend de la force des liaisons métal-métal et de la différence entre les potentiels d'oxydoréduction du sel métallique et de l'agent réducteur utilisé. Au cours de cette étape de nucléation, aucun contrôle chimique n'est exercé.

1.2.1.1. La méthode sol-gel :

Ce procédé est utilisé typiquement pour préparer des oxydes métalliques *via* l'hydrolyse des précurseurs métalliques utilisés comme réactifs et aboutissant à l'hydroxyde correspondant. La condensation de ces hydroxydes par élimination de l'eau produit un réseau d'hydroxyde métallique. Lorsque l'ensemble des fonctions hydroxydes est lié, la gélification est achevée et un gel poreux est obtenu. L'élimination des molécules de solvants et un séchage approprié du gel permet l'obtention d'une poudre ultrafine de l'hydroxyde métallique. Des traitements thermiques ultérieurs de cet hydroxyde métallique donne une poudre ultrafine correspondant à l'oxyde métallique souhaité [10].

Bien que cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques de synthèse de nanopoudres d'oxyde métalliques, elle nécessite une succession d'étapes dans son procédé de fabrication pour obtenir les poudres finales, à savoir :

Solution → Condensation → Gélification → Séchage → Calcination (figure 1.3).

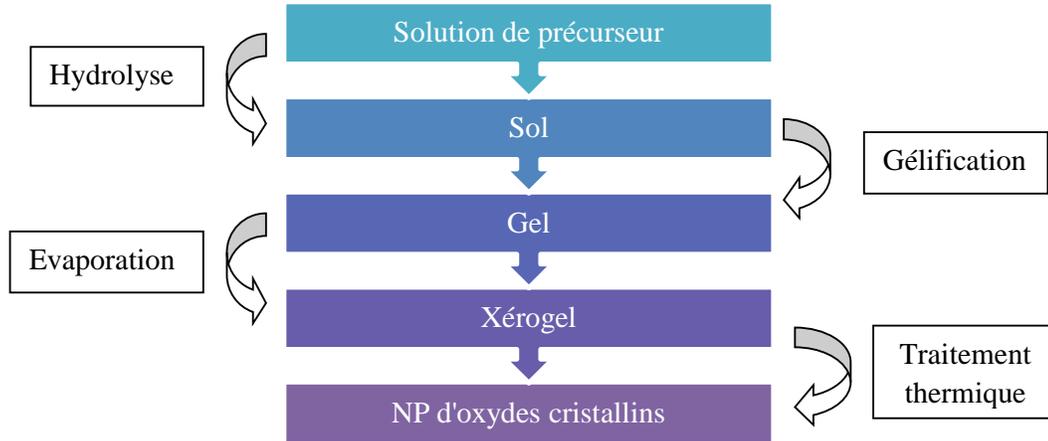


Figure 1.3 : Schéma d'élaboration d'oxydes métalliques par voie « sol-gel ».

1.2.1.2. La précipitation :

Il s'agit d'une des méthodes les plus conventionnelles pour la préparation de nanoparticules d'oxydes métalliques. Celle-ci met en jeu des sels précurseurs dissous (généralement des chlorures, oxychlorure ou des nitrates).

Les oxydes métalliques se forment et précipitent en général dans l'eau par ajout d'une solution basique comme une solution d'hydroxyde de sodium ou un hydroxyde d'ammonium. Les sels chlorés résultant (NaCl ou NH₄Cl) sont ensuite lavés et éliminés, l'hydroxyde métallique est calciné après filtration et lavage pour obtenir la poudre finale (figure 1.4).

Cette méthode est utile pour la préparation de céramiques composite de différents oxydes par Co-précipitation des hydroxydes correspondants dans la même solution [11].

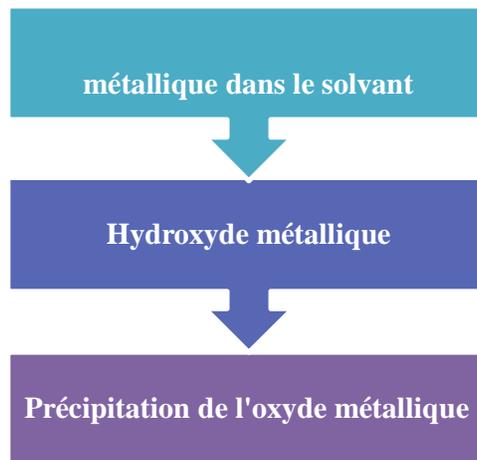


Figure 1.4: Schéma d'élaboration d'oxydes métalliques par voie de précipitation.

I.2.1.3. Méthode par microémulsion :

Cette approche est considérée comme l'une des voies les plus prometteuses pour obtenir les nanomatériaux. Le surfactant est dissout dans un solvant organique pour former les agrégats sphériques appelés micelles inverses. En présence d'eau, les groupes polaires des molécules de surfactant s'organisent autour de petites gouttes d'eau entraînant la dispersion de la phase aqueuse dans une phase continue d'huile. Ainsi, les précurseurs en solution dans l'eau peuvent être convertis en nanoparticules insolubles. L'élimination du solvant et des calcinations ultérieures permettent l'obtention du produit final [12].

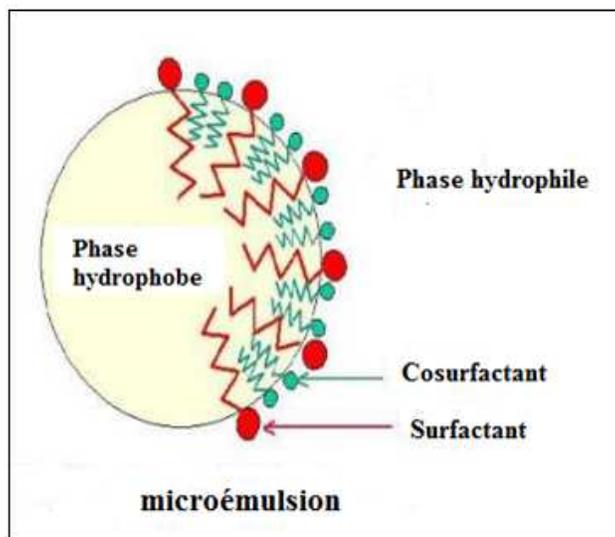


Figure 1.5 : Représentation schématique de la microémulsion.

I.3. Stabilisation des nanoparticules :

L'instabilité des nanoparticules vis-à-vis de l'agglomération constitue un véritable obstacle dans le contrôle de leur taille. Trois approches sont généralement adoptées pour stabiliser les nanoparticules contre l'agglomération et /ou la croissance.

I.3.1. La stabilisation électrostatique:

Des ions adsorbés à la surface métallique tels que les halogénures, les carboxylates ou les polyoxoanions en solution aqueuse et leurs contre-anions respectifs, forment une double couche ionique autour de la particule à l'origine d'une stabilisation électrostatique (figure 1.6). Il se crée ainsi une répulsion coulombienne entre les clusters métalliques. En effet elle résulte de l'adsorption d'entités chargées sur une surface entraînant ainsi une répulsion entre les nanoparticules.

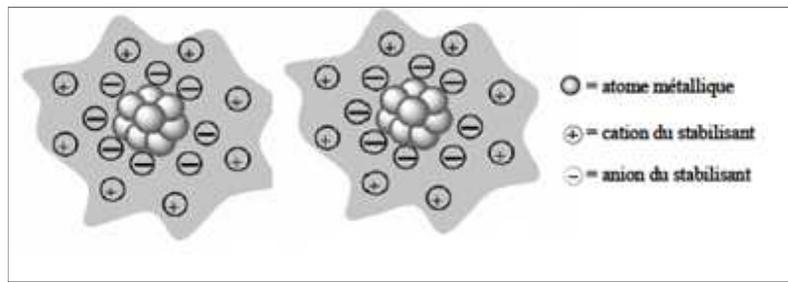


Figure 1.6 : Représentation schématique du mode de stabilisation électrostatique.

1.3.2. La stabilisation stérique:

La surface des nanoparticules est protégée par des molécules adsorbées (tensioactif, polymère ou autre espèce organique) engendrant ainsi un effet stérique.

En effet, les ligands organiques (polymères) ou de macromolécules (copolymères, dendrimères) adsorbés à la surface des NPs forment une couche protectrice. Cette couche interdit la mise en contact directe des surfaces des particules. Si l'épaisseur de la couche est suffisante, les forces de Van der Waals sont trop faibles pour attirer les particules. Contrairement à la stabilisation électrostatique (en milieux aqueux), la stabilisation stérique figure (1.7) est efficace en milieu organique ou aqueux [13]. L'utilisation de polymère amphiphiles a constitué la solution la plus convenable.

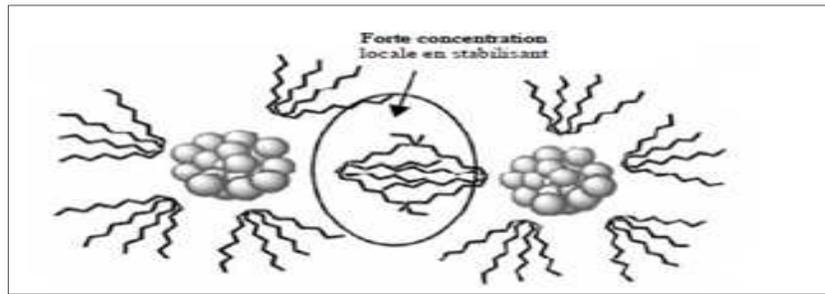


Figure 1.7 : Représentation schématique du mode de stabilisation stérique.

Parmi ces deux approches, la stabilisation stérique est la plus courante. Elle est faiblement sensible à la nature des espèces présentes dans le milieu, alors que dans le cas de la stabilisation électrostatique, la double couche ionique est facilement altérable. Le caractère modulable de la stabilisation stérique permet, de plus, le contrôle de la taille et de la morphologie. Les deux approches peuvent être également combinées (figure 1.8).

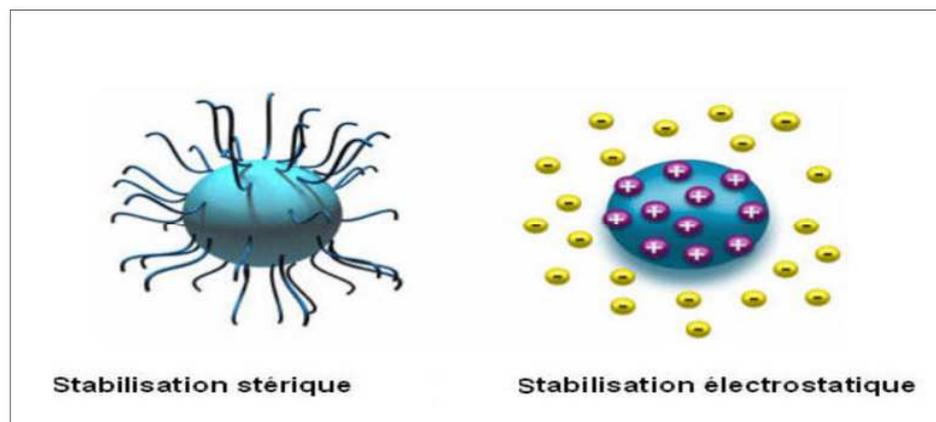


Figure 1.8 : Représentation schématique du mode de stabilisation électrostatique et stérique.

En effet, l'adsorption de macromolécules, comme les polymères, les oligomères ou les dendrimères, à la surface des particules forme une couche protectrice, cette dernière empêche l'agglomération des particules de deux manières différentes :

- ✓ Le mouvement est restreint dans l'espace inter-particule causant une diminution de l'entropie et une augmentation de l'énergie libre.
- ✓ La forte concentration d'agents stabilisants dans cet espace empêche les deux couches de s'interpénétrer.

Les polymères peuvent avoir plusieurs situations : Ils peuvent simplement complexer le sel métallique ou agir directement à la fois en tant que stabilisant et agent réducteurs [14].

Les polymères fréquemment rencontrés et utilisés pour créer une barrière stérique entre les particules sont le poly (*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP), le poly (vinylalcool) (PVA), le poly (vinyléther) (PVE) ou les cyclodextrines (figure 1.8).

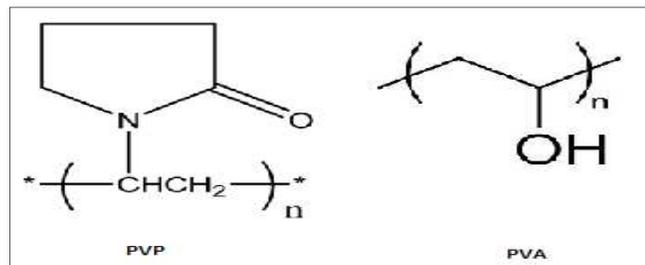


Figure 1.9 : Structures des principaux polymères synthétiques stabilisants de nanoparticules métalliques

Enfin, le tableau 1 regroupe les synthèses typiques de nanoparticules d'oxydes métalliques à différentes utilisations des précurseurs, stabilisants et milieux réactionnels.

Tableau 1 : Récapitulatif des principaux et récents travaux de synthèse de NPs métalliques par réduction.

Oxyde métallique	Précurseur de métal	Réducteur	Solvant	Stabilisant(s)	Référence
CuO	CuSO ₄	NaBH ₄ /Citrate	Eau	-	2012 [15]
	CuSO ₄	NaOH	Eau	-	2015 [16]
	CuCl ₂	NH ₄ OH	Eau	PPC	2012 [17]
ZnO	Zn(NO ₃) ₂	NH ₄ OH	Eau	PEG/PVP	2013 [18]
	ZnCl ₂	NaOH	Méthanol/Eau	HPMC	2013 [19]
	Zn(CH ₃ COO) ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃	Eau	PEG	2009 [20]

1.4. Domaine d'application des nanoparticules d'oxyde métalliques :

Les nanomatériaux ne cessent de susciter un grand intérêt dans plusieurs domaines de la science grâce à leurs nouvelles propriétés. Le domaine de la catalyse est particulièrement concerné par le développement des nanomatériaux et plus précisément par la synthèse des nanoparticules.

1.4.1. Application des nanoparticules d'oxyde métalliques à la photocatalyse:

Ces dernières années, la photo-catalyse a été prouvée d'être une technique d'oxydation avancée effective pour la décoloration complète des composés organiques dangereux [21]. Cette technique peut être réalisée à pressions et températures ambiantes [22] et parmi les photo-catalyseurs qui ont été employés les nanoparticules utilisent la lumière pour exciter les électrons de conduction. La petite taille des nanoparticules intensifie les champs électriques dans leur voisinage, facilitant la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique.

1.4.2. Définition de la photocatalyse :

Le mot photocatalyse est composé de deux mots « photo » et « catalyse » ; ce qui veut dire catalyse en présence de lumière. En réalité, le terme de photocatalyse est plus vaste, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de photo-réaction par la présence du catalyseur.

Selon les travaux de Souna, E [23], la définition la plus correcte de la photocatalyse inclut le processus de photosensibilisation, par exemple, par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultante de l'absorption initiale de radiation par d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs.

1.4.4. Types de photocatalyse :

Il existe deux types de photocatalyse, à savoir : la catalyse homogène et la catalyse hétérogène :

a)-Photocatalyse hétérogène : Dans ce cas le photocatalyseur est généralement un solide poreux, et la phase réactionnelle est un fluide (gaz ou liquide).

Dans les réactions de photocatalyse hétérogène, les réactifs vont réagir à la surface active du photocatalyseur. Les produits de la réaction repartent ensuite de la surface catalytique vers le fluide.

L'accomplissement de la réaction implique une série d'étape que sont :

- Diffusion à travers la couche limite entourant les grains de solide.
- Diffusion à l'intérieur de solide poreux (Transfer interne).
- Adsorption des réactifs.
- Réaction chimique proprement dite en phase adsorbée.
- Désorption des produits en franchissant les mêmes étapes en sens inverse.

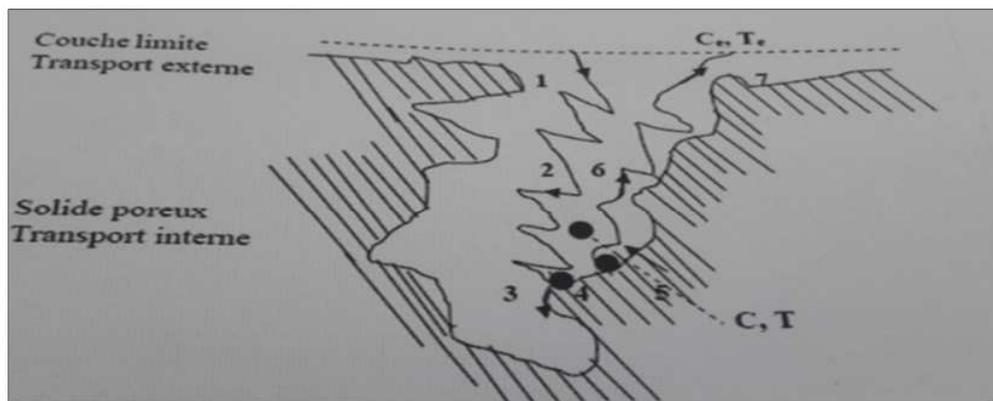


Figure 1.10: Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène [24].

a)- Photocatalyse homogène : Dans ce type de photocatalyse, le photocatalyseur et les réactifs appartiennent à la même phase : gazeuse ou liquide.

1.4.5. Application de la photocatalyse :

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement. C'est le cas de la destruction des polluants aqueux, la purification de l'air, récupération des métaux [25], et surtout l'obtention de matériaux autonettoyants. Cette dernière concerne principalement le verre, les ciments et les peintures. Dans cette optique, de plus en plus de travaux abordent le développement de plastiques autonettoyants destinés à être utilisés à l'extérieur (utilisation de la lumière solaire) [26], Les principales applications sont motionnées dans la (figure 1.11).

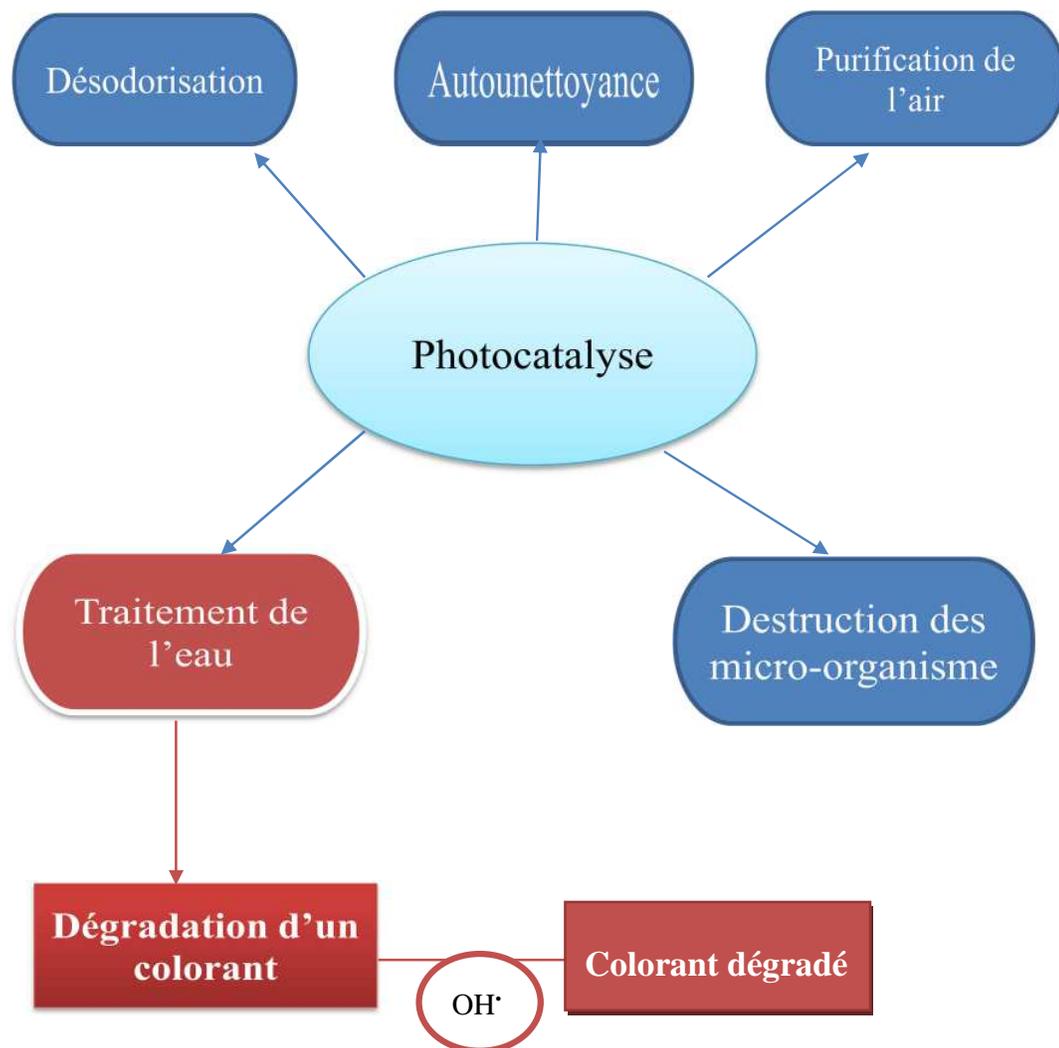


Figure 1.11 : Application de la photo-catalyse

1.4.6. Influence de l'ajout de H₂O₂ :

La particularité des procédés d'oxydation avancés (AOP) tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes : les radicaux hydroxyles OH[•].

En effet, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques. Les constantes de vitesse de telles réactions sont de l'ordre de (10⁷ à 10¹⁰ mol⁻¹ L⁻¹). Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène [27].

Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H₂O₂ avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la (Figure 1.12)

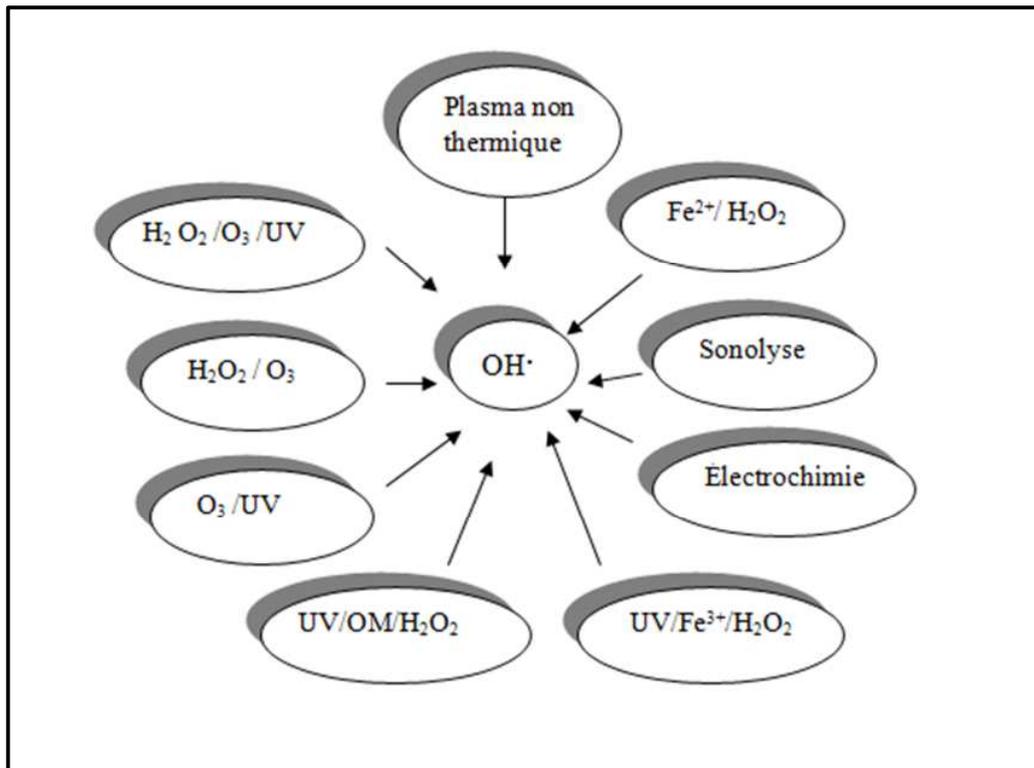


Figure 1.12 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

L'utilisation du rayonnement UV seul n'est pas toujours très efficace pour la dégradation des composés organiques. Un des moyens pour dégrader plus efficacement ces composés est de combiner le rayonnement UV est le peroxyde d'hydrogène. Cette combinaison facilite la décomposition de H_2O_2 pour donner deux radicaux hydroxyles.

La photo-décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation dans l'ultraviolet à des longueurs d'ondes inférieures à 360 nm.

Il est utile de présenter quelques récents exemples résultats d'études menées sur la dégradation de quelques colorants :

- La photolyse du Bleu de Méthylène (10 ppm) qui est un colorant de la famille des azoïques en présence de H_2O_2 conduit à la minéralisation totale de ce dernier après 90 minutes d'irradiation [28] alors que la photolyse directe pour le même temps d'irradiation conduit à la disparition de 10% seulement de ce colorant.
- La photolyse de l'Acide Orange 7 en présence de H_2O_2 conduit à la disparition de 93% après à peine 10 minutes d'irradiation [29].

Tableau 2 : Principaux et récents travaux sur la dégradation de quelques colorants par des oxydes métalliques.

Oxyde métallique	Colorant	Méthode de synthèse	Référence
TiO ₂	Indigo carmine	Hydrolyse	2013 [30]
	Orange direct 61	Pyrolyse laser	2012 [31]
	Vert cibacron RG12	Plasma d'arc électrique	2012 [32]
CuO	Bleu de méthylène	Sol-gel	2015 [33]
SiO ₂	Jaune de cibacron FN-2R	Plasma d'air	2002 [34]
ZnO	Bleu du méthylène	Précipitation	2015 [35]

Partie 1

Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'oxyde de cuivre

2.1.1. Quelques rappels : structures et propriétés d'oxyde de cuivre :

Des études sur la ténorite (CuO) ont été effectuées depuis la première décennie du siècle dernier. L'oxyde cuprique (CuO) est un semi-conducteur étroit de type p du bande interdite (1.2 - 1.85 eV), avec la structure cristalline monoclinique C2/c. La maille élémentaire de CuO ($a = 4.6837 \text{ \AA}$, $b = 3.4226 \text{ \AA}$, $c = 5.1288 \text{ \AA}$, $\beta = 99.54^\circ$), comporte des ions Cu^{2+} coordonnés par quatre (4) ions O^{2-} dans une configuration planaire approximativement carrée.

Il est utilisé comme catalyseurs, détecteurs de gaz, et comme divers catalyseurs hétérogènes.

Tableau 2.1.1 : Propriétés physiques et chimiques de CuO.

Densité	6.32 g/cm
Masse moléculaire	79.55 g/mol
Point de fusion	1134 °c
Constante diélectrique relative	12.0
Masse d'électron de la bande de conduction	0.16-0.46 m_e
Longueur de la liason Cu-O	1.95 Å
Largeur de la Bande interdite à la température ambiante (E_g)	1.2 eV

2.1.2. synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre :

2.1.2.1. Montage expérimental utilisé :

- ✚ Un ballon mono col.
- ✚ Une colonne réfrigérante permettant de condenser les vapeurs de l'eau et du solvant et de travailler à reflux.
- ✚ Une plaque chauffante munie d'une agitation magnétique.
- ✚ Un barreau aimanté.

2.1.2.2. Appareillage :

- ✚ Etuve (memmert).
- ✚ Centrifugeuse.
- ✚ Four à moufle (Nabertherm).
- ✚ Spectromètre IRTF utilisé est de marque : JVSCA, FT/IR-4100.
- ✚ Diffractomètre : BRUKER : D2 PHASER.

2.1.2.3. Réactifs utilisés:

Les réactifs utilisés pour la préparation de l'oxyde métallique sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ou traitement préalable à leur utilisation, les propriétés de ces réactifs sont regroupées dans (le tableau 2.1.1).

Tableau 2.1.2 : les réactifs utilisés pour préparation de l'oxyde de cuivre.

Réactifs	Formule brute	Origine
Nitrate de cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Pancreac
Hydroxyde de sodium	NaOH	Pancreac
Hydroxypropylcellulose	HPC	Alfa Aesar
Methyl cellulose	MC	Alfa Aesar

Hydroxypropylcellulose (HPC) : est un dérivé de la cellulose, il est utilisé comme excipient, protecteur et lubrifiant ophtalmique topique. Le HPC est un éther de cellulose dans lequel certains des groupes hydroxyle dans l'unité de glucose répétitif ont été hydroxypropylés formant des groupes : $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ en utilisant de l'oxyde de propylène.

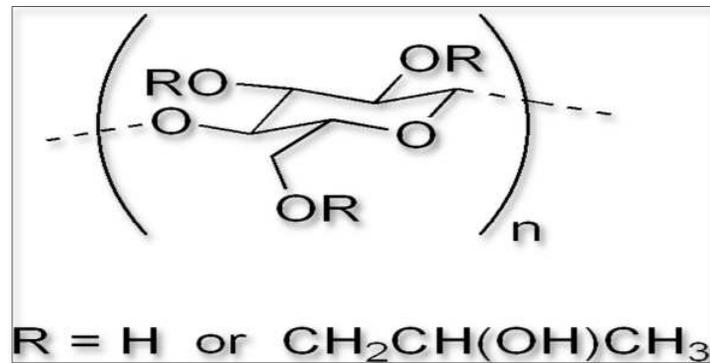


Figure 2.1.1 : Structure chimique de hydroxypropylcellulose.

Méthyl cellulose (MC) : La méthylcellulose est un composé chimique dérivé de la cellulose. Il s'agit d'une poudre blanche hydrophile en forme pure et se dissout dans de l'eau froide, en formant une solution visqueuse claire ou un gel.

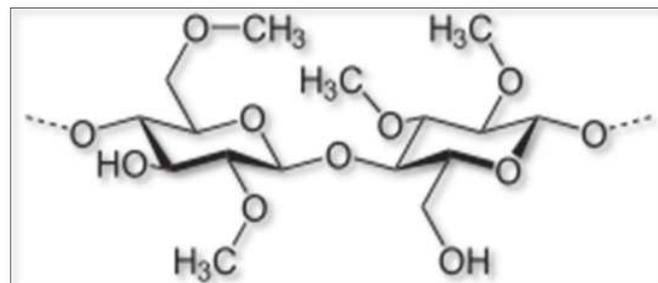


Figure 2.1.2 : Structure chimique de méthylcellulose.

L'obtention des métaux ultrafins en milieu liquide peut être réalisée en phase aqueuse ou organique faisant intervenir les principaux réactifs du schéma réactionnel suivant :

- **Le sel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$** : est le précurseur.
- **Le solvant** : l'eau.
- **Le réducteur NaOH** : doit être choisi pour réduire les espèces métalliques dissoutes (cations) pour qu'ils précipitent en particules métalliques.
- **Le stabilisant** : tri-citrate de sodium.
- **HPC ou MC** : polymères.

2.1.2.4. Protocole de synthèse :

1-Préparation de solution $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{NaOH}]$:

Dans une fiole, 3.02g de précurseur $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.05M est dispersé dans 250 ml de solution NaOH (0.2M), le mélange est agité mécaniquement. On obtient une solution homogène de couleur bleu.

2-préparation de solution polymère :

Dans un ballon mono col muni d'un réfrigérant on introduit 0.5g de polymère (HPC ou MC) puis on complète jusqu'à 100g avec la solution $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{NaOH}]$, le mélange est chauffé à une température pouvant aller jusqu'à l'ébullition et sous agitation pendant 1h.

3- filtration :

Le précipité est séparé de la phase liquide par centrifugation.

4- séchage :

Le mélange récupéré est séché à une température d'environ 100°C pendant 2h à l'étuve.

5-calcination :

Le solide obtenue est ensuite calciné à 600°C durant 5h ($5^\circ\text{C}/\text{min}$).

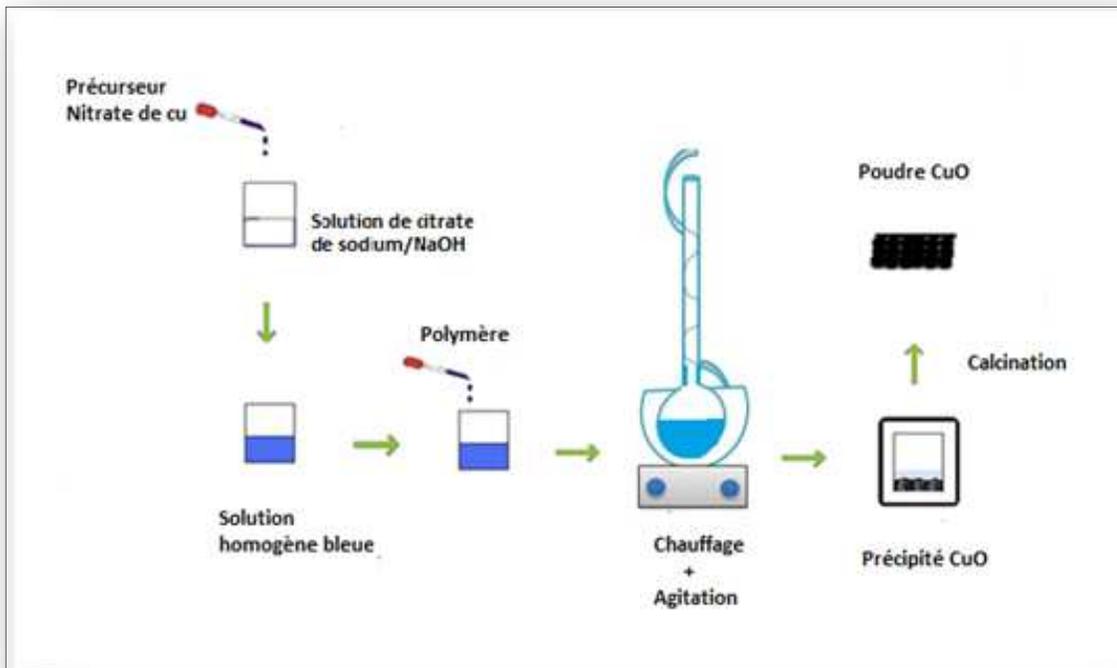


Figure 2.1.4 : Formation de la poudre de CuO.

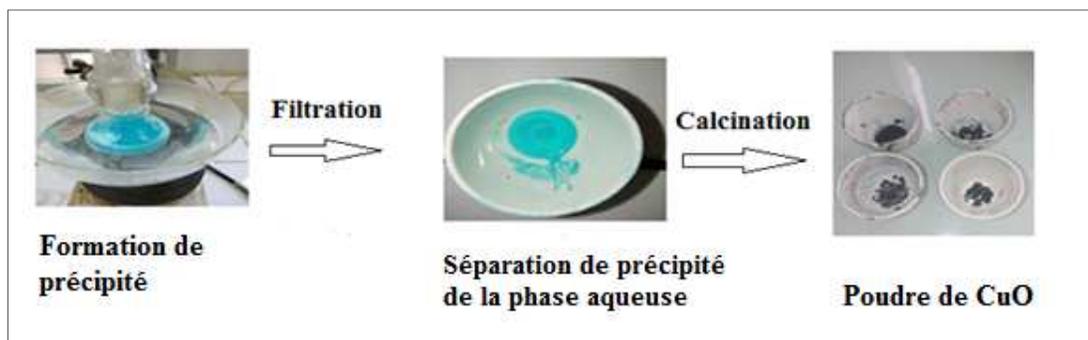


Figure 2.1.4 : Formation de la poudre de CuO.

2.1.3. Caractérisation spectroscopique des produits obtenus :

La caractérisation des poudres est assurée généralement par différentes techniques physico-chimiques qui permettront de connaître leurs propriétés structurales et texturales. A cette fin, les oxydes métalliques préparés seront soumis à une analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par diffraction des rayons X (DRX).

Une étude comparative sera menée avec une poudre de CuO commerciale de la firme Fluka, elle sera identifiée le long de la rédaction de ce mémoire par la notation CuO (R).

2.1.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé, dont l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. Cette dernière est suffisante pour provoquer des transitions entre niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules. Les vibrations moléculaires, stretching (élongation) et bending (déformation) absorbent une énergie variable selon la nature des atomes et la force des liaisons mises en jeu.

De ce fait, toutes les bandes d'absorption seront les signatures caractéristiques de fonctions chimiques. Cette spectroscopie permet donc d'analyser les fonctions chimiques présentes au sein d'un échantillon.

L'infrarouge est une technique analytique très utilisée pour la détermination de la structure développée des composés organiques basé sur l'absorption par l'échantillon des radiations comprise entre 1 et 100 μm . La partie la plus riche en information est celle de moyen IR (500 cm^{-1} - 3500 cm^{-1}). Cette partie est appelée aussi « empreinte digitale ».

○ **Référence :**

Pour la caractérisation des bandes de vibration Cu-O, nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformé de Fourier (ou FTIR : Fourier Transforme Infra-Red Spectroscopie) de type (spectrophotomètre IR- FT JASCO-4100 muni d'un logiciel « Spectra Manager »). Et sa gamme de travaille et de 4000 à 400 cm^{-1} .

○ **Les conditions opératoires :**

Les pastilles sont été préparées en mélangeant et broyant 5 mg du matériau à analyser et 95 mg de KBr. Ils sont constitués de 5% d'échantillon.

Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10tonnes par cm^2 (10 k bars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre, ce qui permet d'une part l'obtention de pastilles solide et d'autre part évité la saturation due à une concentration trop élevée du matériaux à analyser.



Figure 2.1.5 : Spectroscopie IR.

La juxtaposition des spectres correspondants à CuO (sans polymère : SP), préparée sans stabilisant et CuO (Ref) montrent une grande similitude. Les pics caractéristiques se reproduisent notamment à $\sim 3448 \text{ cm}^{-1}$, 1632 et 534 cm^{-1} .

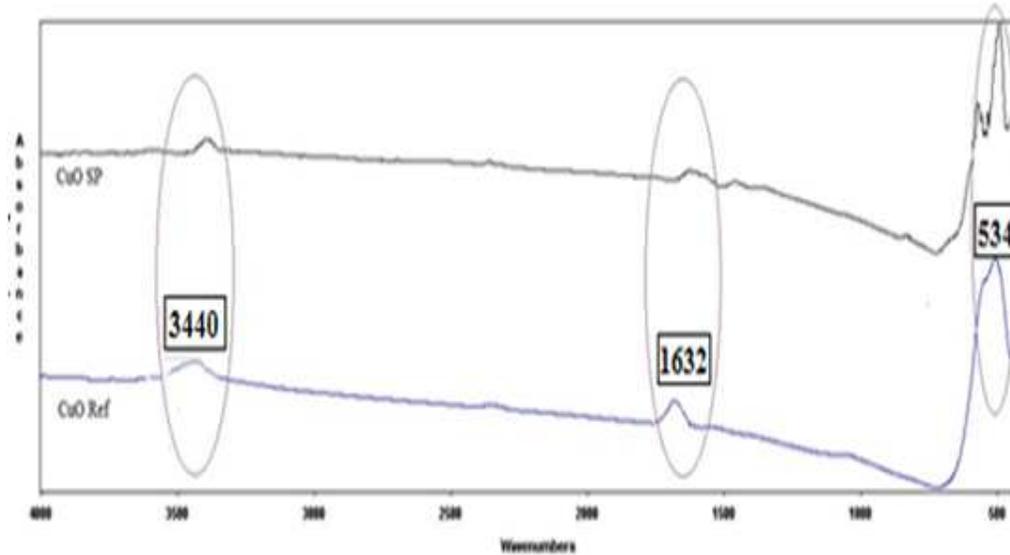


Figure 2.1.6 : Spectre IR de CuO(Ref) et CuO(SP).

Les bandes qui apparaissent à 3448 cm^{-1} ; 1632 et 534 sont généralement attribuées, dans la littérature, à la vibration d'étirement des liaisons hydrogènes établies entre les groupements $-\text{OH}$ d'une part et les groupements $\text{Cu}=\text{O}$ d'autre part respectivement [36].

- **L'effet du stabilisant :**

La figure 2.1.7 présente une juxtaposition des spectres d'infra rouge du CuO(SP), CuO (HPC), CuO (MC), CuO (Ref).

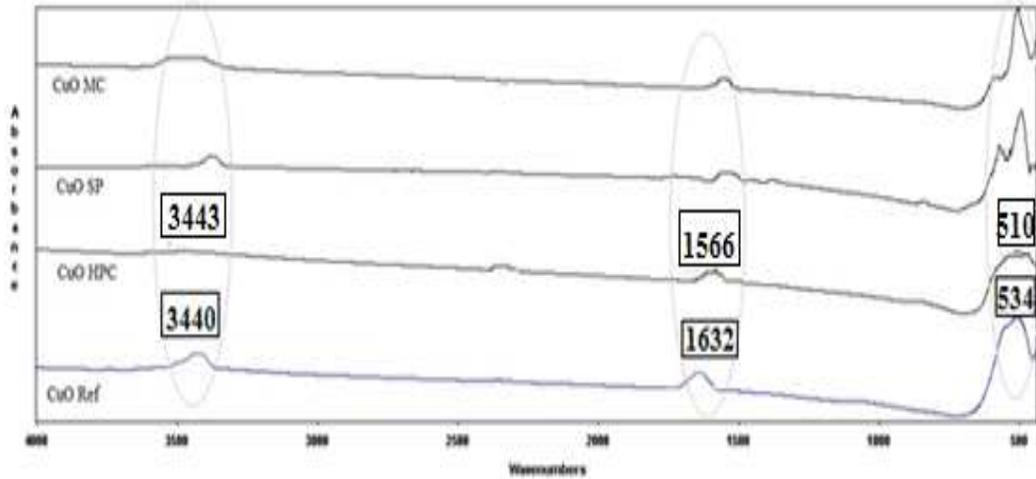


Figure 2.1.7 : Spectres IR de CuO (SP), CuO (HPC), CuO (MC), CuO (Ref).

Dans les spectres FTIR représentés aux figures précédentes, on remarque qu'il y a trois vibrations intenses :

- Les pics observés aux 3440.89 et 3443.93 sont associés à la vibration d'élongation des groupements OH de l'eau.
- Les pics 1566.26 et 1632.15 correspondents à la vibration de l'eau absorbée par le KBr.
- Les pics 534.76, 510.56 correspondents à la vibration de la liaison CuO, la bande large et intense. Cela confirme la formation des nanoparticules de l'oxyde de cuivre avec une grande pureté [37].

2.1.3.2. Analyses par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est un outil indispensable pour la détermination de la structure des phases solides cristallines.

Le principe de la méthode consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle sous une incidence rasante, et à enregistrer les variations d'intensité du faisceau réfléchi lorsque l'angle d'incidence varie. L'angle d'incidence doit être inférieur à l'angle critique de réflexion totale de façon à exalter le signal de l'échantillon et à minimiser celui de la surface. L'intensité et le profil des pics dans le diagramme de diffraction donnent de nombreuses informations sur la microstructure de l'échantillon : la nature et la proportion des phases cristallines en présence, les tailles des cristallites suivant les différentes directions cristallographiques et le taux des défauts de structure.



Figure 2.1.8 : Diffractomètre.

Les spectres de diffraction de rayon x ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre « BRUKER axe D2 PHASER », muni d'un logiciel « Cel ref », utilisant une série raie $K\alpha$ cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 15 et 70° .

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases cristallines contenues dans les catalyseurs, et leurs diffractogrammes DRX sont présentés dans les figures suivantes

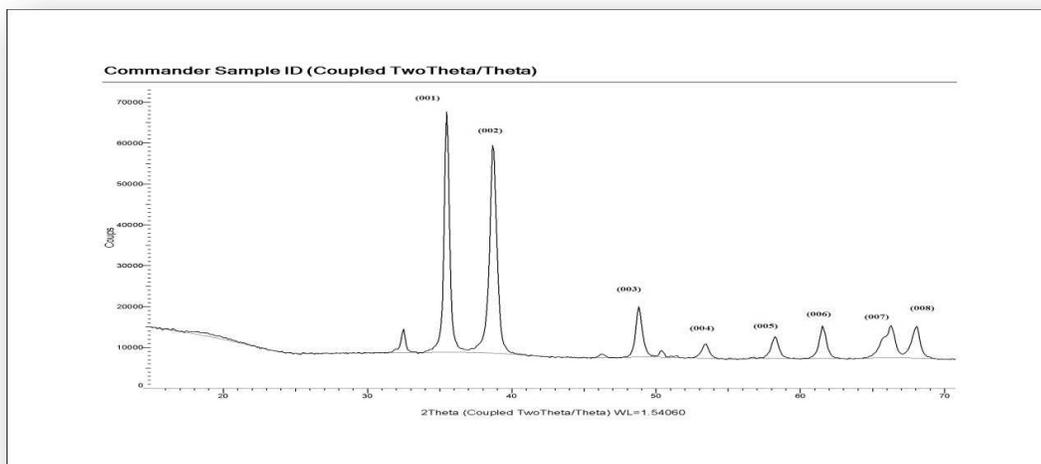


Figure 2.1.9. Diffractogramme de CuO(Ref).

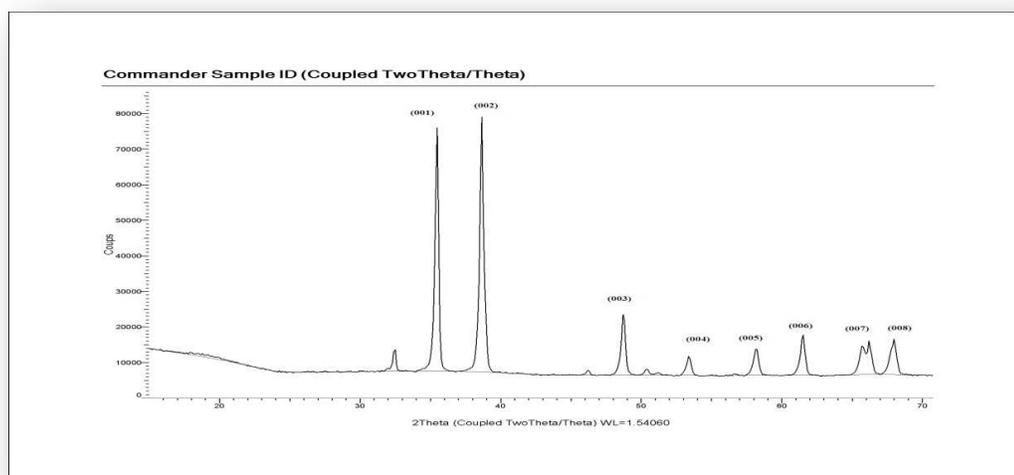


Figure 2.1.10: Diffractogramme de CuO (SP).

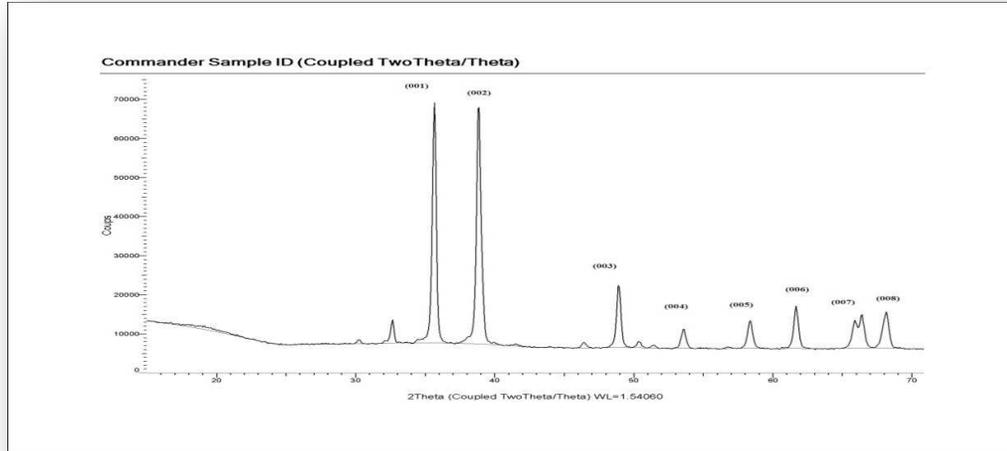


Figure 2.1.11 : Diffractogramme de CuO (HPC).

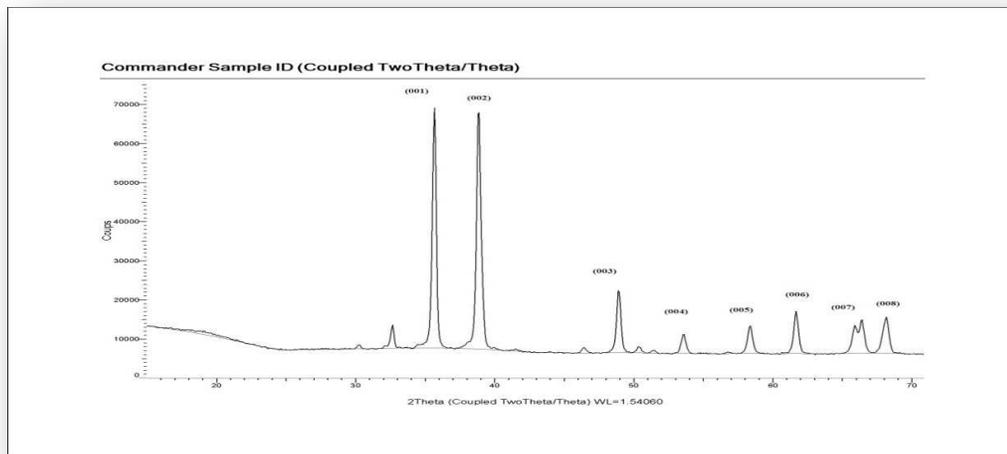


Figure 2.1.12 : Diffractogramme de CuO (MC).

Sur ces deux spectres on remarque une série de pic de diffraction qui se surpassent en intensité représentant les plans de diffraction de notre composé dont les positions en $2\theta = 35.55^\circ, 38.87^\circ, 48.9^\circ, 53.57^\circ, 58.36^\circ$ et $61.66^\circ, 65.17^\circ, 68.1^\circ$ correspondant respectivement aux plans de diffractions (001),(002), (003), (004), (005), (006),(007) et (008) ces pics de diffraction correspondent à la formation de CuO.

Le diffractogramme suivant représente les spectres de CuO (SP), CuO (HPC) et CuO (MC) superposés.

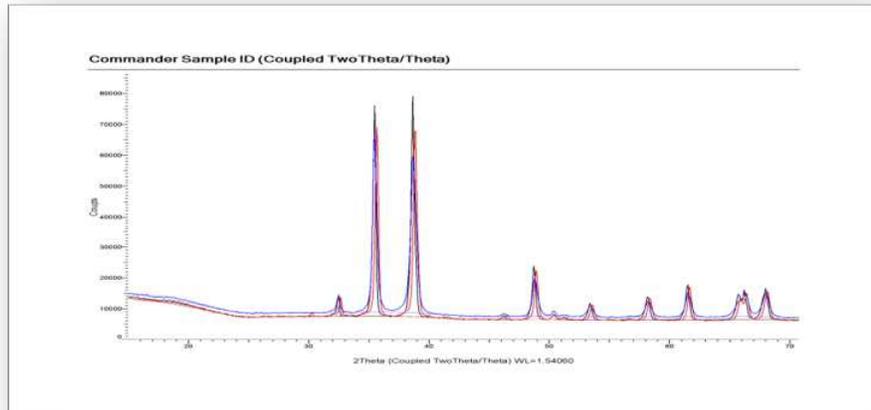


Figure 2.1.13 : Diffractogramme de CuO(Ref): bleu ; CuO(HPC): noir ; CuO(MC):rouge.

Une grande similitude des spectres apparait à travers cette représentation. Les bandes caractéristiques montrent bien que la présence des polymères ne peut affecter la structure des cristaux mais pourrait avoir un effet sur leur morphologie.

CHAPITRE 2
PROTOCOLE EXPERIMENTAL
ET
METHODES D'ANALYSES

Partie 2

Application des nanoparticules d'oxydes de
cuivre à la photodégradation du bleu de
méthylène

2.2.1. Produits utilisés :

- Bleu de méthylène BM.
- Oxyde de cuivre [**CuO (Ref)**, **CuO (SP)**, **CuO (polym)**].
- Peroxyde d'hydrogène H₂O₂.

Bleu méthylène : est un colorant basique qui fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone (figure 2.2.1).

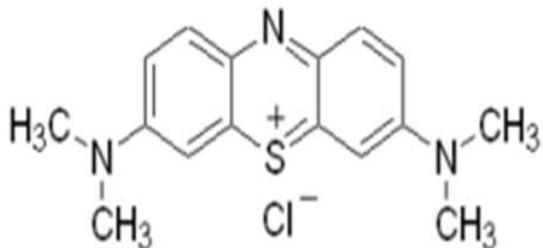


Figure 2.2.1 : Structure moléculaire de bleu méthylène.

Les propriétés chimiques et physiques du bleu de méthylène sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 2.2.1 : Propriétés chimiques et physiques du bleu de méthylène.

Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire	319 g/mol
T fusion (°C)	Décomposition à 180°
Solubilité	50g.l ⁻¹ eau à 20°C 10g.l ⁻¹ éthanol à 20°C
Apparence	Cristaux bleu foncé

2.2.2. Appareillage utilisée :

▪ Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) :

La spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible a été utilisée pour quantifier la concentration du bleu de méthylène durant les tests de photocatalyse. Le bleu de méthylène absorbe les photons dans le domaine UV-Vis, cette absorption est liée à la concentration du bleu de méthylène par la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot C \cdot l$$

Où A_{λ} est l'absorption pour une longueur d'onde λ , ϵ_{λ} l'absorptivité molaire pour une longueur d'onde λ , l le trajet optique et C la concentration molaire du bleu de méthylène.

L'appareil utilisé est de type spectrophotomètre UV-Vis : SHIMADZU UV-1800 à double faisceaux, piloté par un micro-ordinateur. Il comprend : un monochromateur (fentes, des miroirs en réseau) ; un détecteur ; une source de rayonnement ; une lampe d'UV et une lampe du Visible ; une cellule en verre d'épaisseur 0.5 cm.



Figure 2.2.2 : Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis).



Figure 2.2.3. : Lampe UV germicide.

2.2.3. Méthodologies expérimentales :

2.2.3.1. Etalonnage des solutions :

Pour le colorant étudié, nous avons utilisé une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée (0.01g/l), à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successive, une série de solutions de concentration bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotomètre UV-Visible.

Mode opératoire :

La solution mère en bleu de méthylène a été préparée par dissolution de 10 mg dans 1L d'eau oxygénée (H₂O₂). Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage du colorant ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles.

Nous avons préparé 5 solutions diluées à partir de la solution mère :

Tableau 2.2.2 : Concentration et absorbances des solutions fille.

Solution	1	2	3	4	5	6
C (mg/l)	0	2	3	5	8	10
Abs	0.042	0.394	0.577	0.935	1.441	1.690

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance, au maximum de la bande d'adsorption, en fonction de la concentration.

Le spectre UV-Visible du bleu de méthylène solubilisé dans l'eau est caractérisé par une bande d'absorption maximale de longueur d'onde (λ_{\max}) égales à 623 nm. Par ailleurs, nous avons vérifié que les absorbances à 623 nm varient linéairement avec les concentrations du bleu de méthylène (figure 2.2.3).

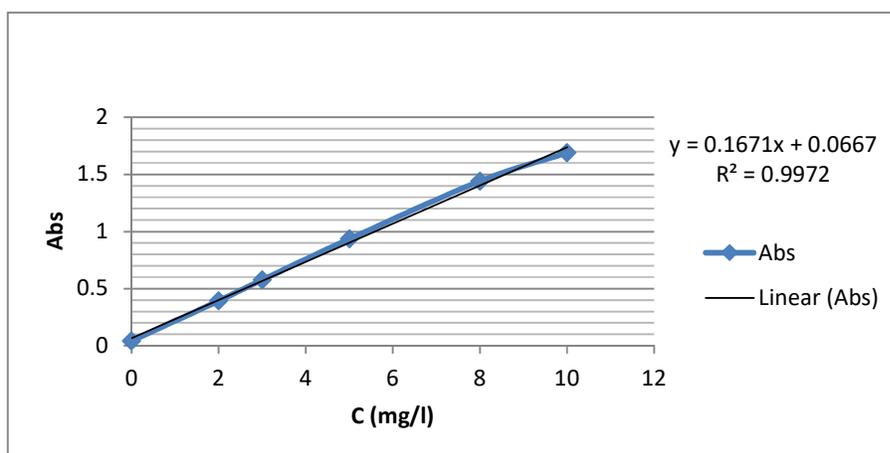


Figure 2.2.4 : Courbes d'étalonnage de la solution de bleu de méthylène.

2.2.3.2. Protocole expérimental des essais de photodégradation du BM :

Les tests de photodégradation sur des matériaux de l'oxyde de cuivre [CuO(Ref), CuO (SP), CuO (polym)] dans le but d'évaluer les pourcentages de décoloration.

Mode opératoire :

10 mg de matériaux : [CuO(Ref), CuO (SP), CuO (polym)] sont placés dans une cuve contenant 50 ml d'une solution aqueuse à 10mg.L^{-1} de bleu de méthylène à 10% de l'eau oxygéné (H_2O_2). Les solutions ont été soumises à une agitation magnétique dans l'obscurité pendant 30 min pour avoir une bonne suspension du photo-catalyseur et une uniformité du mélange réactionnel, d'une part, et augmenter la surface de contact entre le photo-catalyseur et la solution. L'instant $t=0$ est défini par le moment de déclenchement de la lumière UV.

Les échantillons sont ensuite prélevés régulièrement, filtrés et analysés par spectroscopie UV-visible.

On s'est limité au suivi de la dégradation photo-catalytique du BM jusqu'à 1h45 min.

- ✚ Les échantillons prélevés à la seringue à 0, 15, 30, 45, 1h, 1h30, 1h45 sont soumis à des centrifugations systématiques (6000 trs/ min pendant 10 min) afin d'éliminer la poudre en suspension.
- ✚ Les absorbances du colorant sont déterminées par spectrophotométrie UV-Vis en fonction du temps.

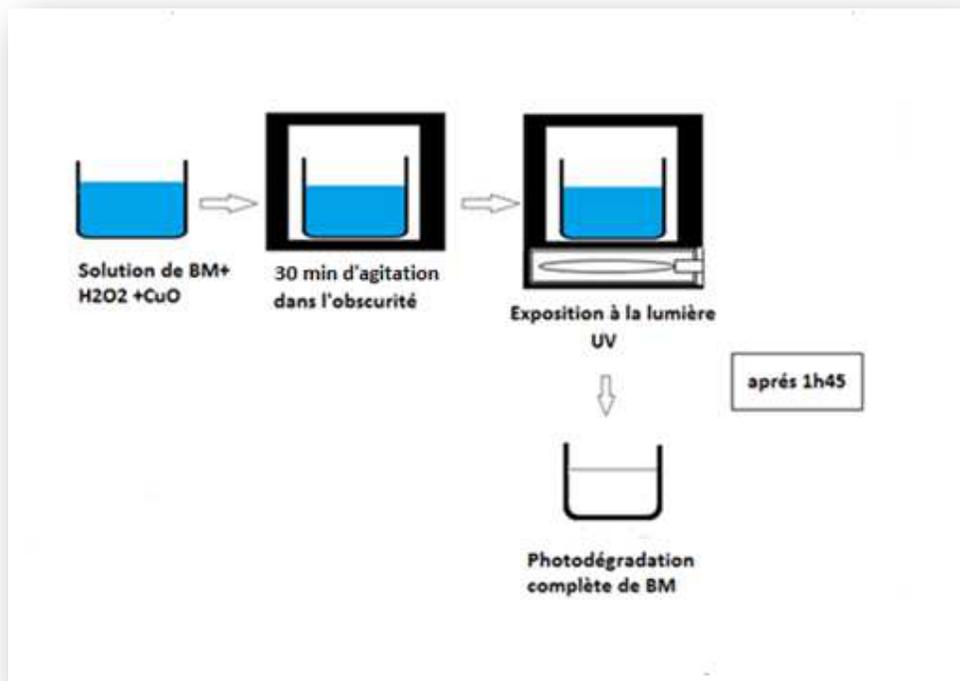


Figure 2.2.5 : Protocole expérimental de photodégradation du BM.

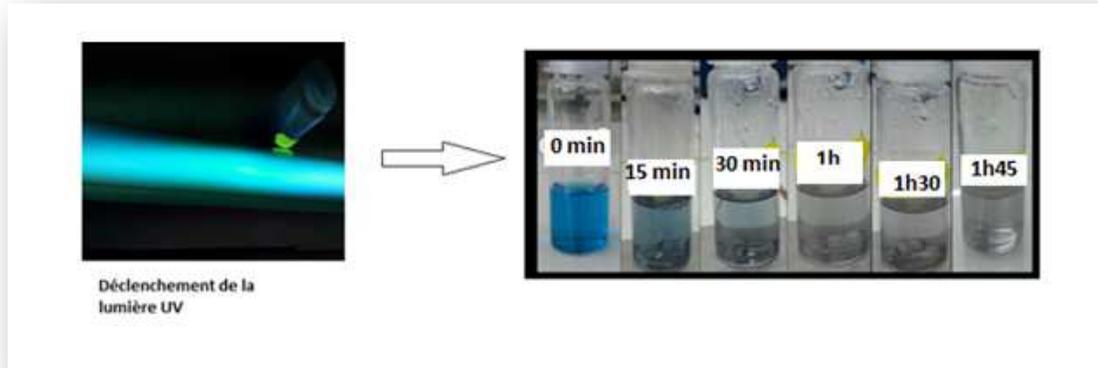


Figure 2.2.6 : Cinétique typique de la décoloration des solutions de BM en présence de CuO.

2.2.4. Résultats et discussions de l'analyse spectroscopique UV-Visible :

Pour évaluer l'avantage de l'introduction de l'oxyde de cuivre, les échantillons à base de CuO commerciale ainsi que les solutions exemptes de CuO sont comparées en premier lieu. En second lieu, l'effet de l'introduction du HPC ou de la MC a été mis en relief en comparant l'évolution de la décoloration des solutions à base de la poudre issue sans introduction de polymères avec celles préparées en présence des polymères.

Un moyen pour apprécier le pouvoir catalytique est de déterminer le pourcentage de décoloration des colorants en fonction du temps. On a calculé le pourcentage de décoloration Pd du BM en utilisant la formule suivante :

$$Pd = \frac{m_0 - m}{m_0} * 100$$

Avec :

m_0 : La masse de BM dans les solutions à l'instant $t=0$

m : La masse de BM dans les solutions à l'instant t

La figure 2.2.7 juxtapose l'évolution des pourcentages de décoloration des solutions avec et sans oxyde de Cu. Elle montre bien l'effet catalytique de l'oxyde de cuivre d'origine commerciale.

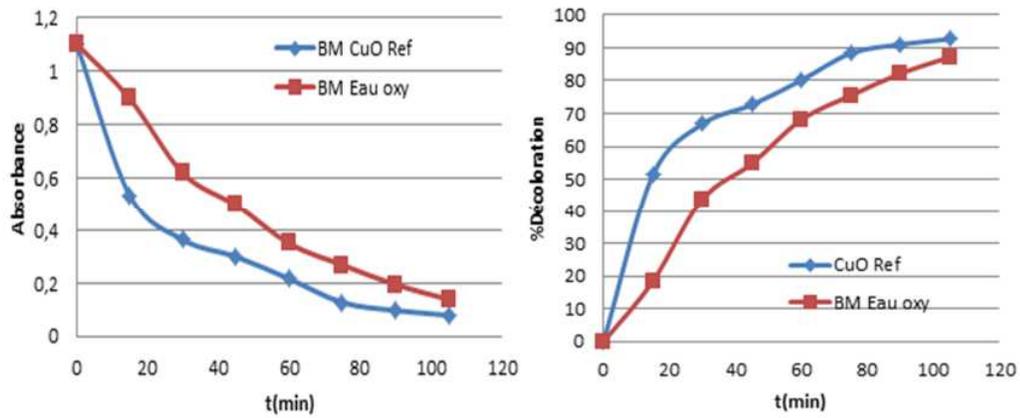


Figure 2.2.7 : Evolution des absorbances et des pourcentages de décoloration du BM en fonction du temps pour les échantillons à base de CuO (Ref) et sans CuO.

Par contre, la juxtaposition des évolutions des pourcentages de décoloration donne un léger avantage à la poudre stabilisée par HPC. En effet, si 90% de BM sont dégradés en 60 mn avec la poudre CuO (HPC), cette performance n'est atteinte avec le matériau CuO(MC) qu'au bout de 80 mn (figure 2.2.8).

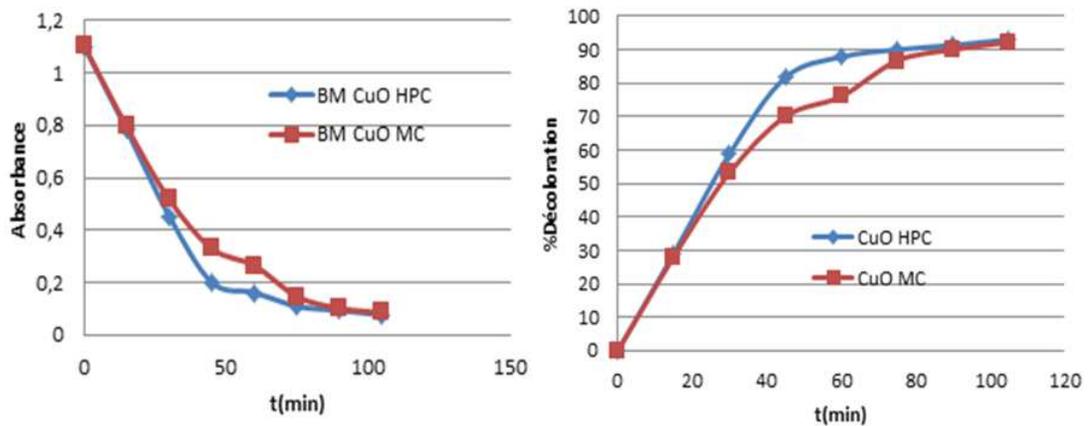


Figure 2.2.8: Evolution des absorbances et des pourcentages de décoloration du BM en fonction du temps pour les échantillons à base de CuO (MC) et CuO (HPC).

La figure 2.2.9 juxtapose l'évolution des pourcentages de décoloration des solutions avec et sans polymères. Elle montre bien l'effet catalytique de l'oxyde de cuivre avec la nature du polymère utilisé en tant que stabilisant.

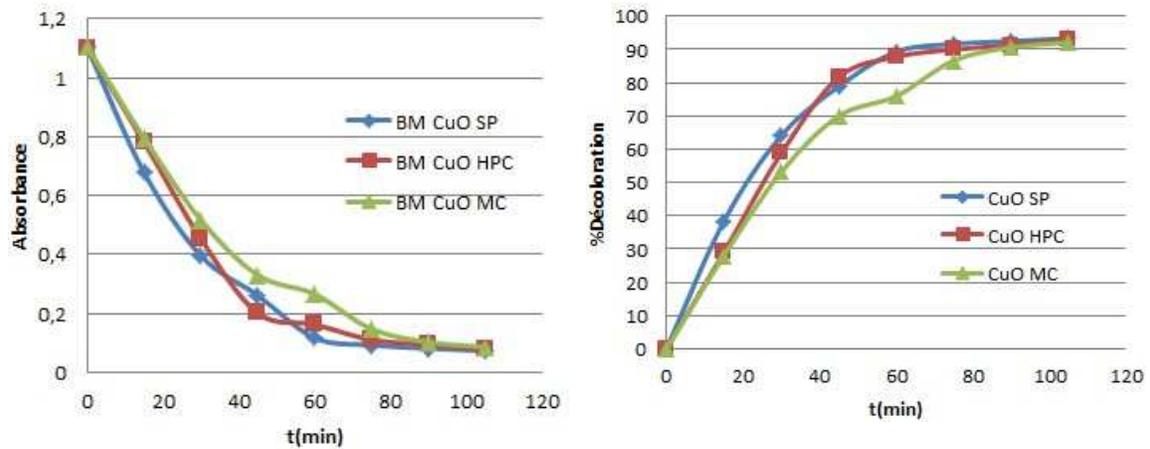


Figure 2.2.9: Evolution des absorbances et des pourcentages de décoloration du BM en fonction du temps pour les échantillons à base de CuO (MC), CuO (HPC) et CuO (SP).

La figure 2.2.10 montre bien l'effet de l'énergie que peuvent apporter les polysaccharides HPC et MC comparé à celui de la poudre commerciale notamment après certain temps de la cinétique de photodégradation du BM.

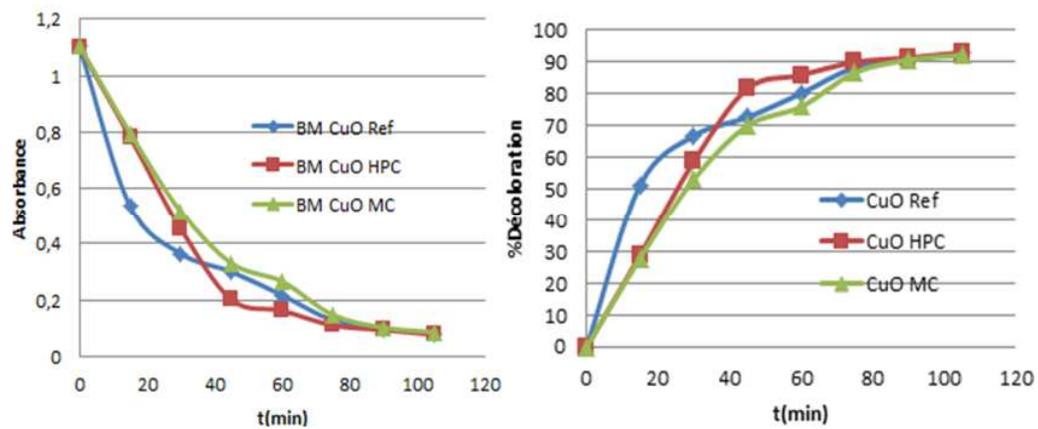


Figure 2.2.10: Evolution des absorbances et des pourcentages de décoloration du BM en fonction du temps pour les échantillons à base de CuO (MC), CuO (HPC) et CuO (Ref).

2.2.5. Conclusion:

Cette présente étude avait pour objectif principal d'application des nanoparticules de cuivre dans la photo-dégradation d'un colorant textile : bleu de méthylène.

Les résultats des expériences photo-catalytiques montrent que:

1. L'eau oxygénée a une habilité pour la dégradation de colorant mais on peut l'améliorer avec l'ajout des nanoparticules de cuivre car ils ont une photo-activité pour la photo-dégradation des colorants BM.
2. Les quatre catalyseurs utilisés ont une activité photo-catalytique mais les NPs de CuO synthétisées en présence de polymère donnent la meilleure dégradation du colorant avec un pourcentage de décoloration pouvant atteindre 93%. La différence entre leur capacité d'adsorption résulte de différentes morphologies de surfaces, la surface des NPs de CuO (polym) contient des pores qui augmentent la capacité d'adsorption par rapport à celles de CuO(Ref) et CuO(SP).
3. Le matériau préparé en présence de l'HPC se montre plus photoactif que le matériau préparé sans stabilisant (SP). Etant donné que la photocatalyse est un phénomène surfacique, Cette différence peut être expliquée par la différence des morphologies qui dépendent du mode de fabrication ou encore des surfaces spécifiques des poudres, sans doute influencés par la présence du polysaccharide

Partie 3

Application antibactérienne et antifongique
des nanoparticules d'oxyde de cuivre

Introduction :

Les nanoparticules sont devenues une stratégie prometteuse pour détruire des bactéries [38]. Les chercheurs ont un réel engouement pour les nanoparticules en grande partie pour la toxicité des nanoparticules envers les bactéries. L'application des nanomatériaux comme de nouveaux antimicrobiens pourrait fournir des modes d'action et différentes cibles cellulaires comparé aux antibiotiques classiques [39].

Cependant, les propriétés nanométriques sont très mal connues, les chercheurs essaient de déterminer l'impact possible toxique des nanoparticules sur les microorganismes et les mécanismes de toxicité qui sont utilisés. Leur toxicité dépend de plusieurs propriétés physico-chimique telles que leur forme (cubique ou sphérique) leur caractérisation de surface, leur attraction électronique, leur taille et aussi à la composition des nanoparticules [40]. Les chercheurs supposent que l'effet antimicrobien peut être aussi du au type d'espèces microbiennes étudiées (Gram positif ou Gram négatif) [41]. Il est connu que plusieurs nanoparticules (argent, zinc, cuivre) sont toxiques pour les bactéries. L'argent a été l'un des premiers antibactériens utilisés historiquement, mais des études montrent que les agents antibactériens à base de cuivre peuvent être plus efficaces que l'argent.

L'effet antimicrobien des nanoparticules de cuivre contre de nombreux organismes a été rapporté dans diverses études. Plusieurs paramètres rentrent en considération pour l'augmentation de l'effet antimicrobien des NPs de cuivre et oxyde de cuivre notamment la concentration des nanoparticules et leur taille nanométrique [42].

L'objectif principal de cette partie est de déterminer l'effet antibactérien de nanoparticule d'oxyde de cuivre synthétisés au laboratoire par une méthode hydrothermique mettant en jeu des biopolymères en tant que stabilisateurs.

Tableau 2.3.1 : Travaux antérieurs sur l’application microbiologie des nanoparticules métalliques.

Oxyde métallique	Souche bactérienne	Méthode	Référence
CuO	Micrococcus	Dilution liquide	2011 [43]
	Staphylococcus-aureus		
	E.Coli	Diffusion en disque	2016 [44]
	Klebsiella pneumonia	Diffusion en disque	2014 [45]
ZnO	Streptococcus mutans ATCC.35668	Dilution liquide	2015 [46]
TiO ₂	E. coli	Dilution liquide	2008 [47]
	Staphylococcus-aureus		
FeO	E. coli	Diffusion en disque	2014 [48]
	Staphylococcus-aureus		

2.3.1. Tests antibactériens :

Il existe trois méthodes pour déterminer la sensibilité d’une souche bactérienne à un agent antimicrobien : la diffusion en disque, la dilution liquide et la dilution solide. Ces trois méthodes permettent de déterminer la concentration minimale d’inhibition (CMI). La CMI, comme son nom l’indique, est la concentration minimale qui permet une inhibition de la croissance bactérienne (bactériostatique) après 24h de contact.

La méthode de diffusion en disque consiste à la dilution d’un agent antimicrobien à une concentration spécifique (sur un disque) sur une gélose solide qui a été préalablement

ensemencée de la souche bactérienne voulue. Lorsque le disque de l'agent antimicrobien est sur la gélose, un gradient de la concentration de l'antibactérien se forme. Lorsque l'application est trop diluée, l'antimicrobien ne peut plus inhiber la croissance bactérienne.

L'estimation de l'activité antibactérienne est basée sur une échelle de mesure, ils ont classé le pouvoir antibactérien, en fonction des diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne en quatre classes :

Tableau 2.3.2 : Relation entre le diamètre d'inhibition et la sensibilité des souches [49].

Diamètre d'inhibition (mm)	Sensibilité des souches
D > 30 mm	Très fortement inhibitrice
21mm < D < 30 mm	Fortement inhibitrice
16 mm < D < 21 mm	Modérément inhibitrice
11mm < D < 16 mm	Légèrement inhibitrice
D < 11 mm	Non inhibitrice

2.3.2. Etude du pouvoir antibactérien :

2.3.2.1. Matériels et méthodes

C'est une méthode de mesure *in vitro* du pouvoir antibactérien. Différents types d'aromatogrammes, en milieux solide ou liquide, sont exploitables. Cependant, en pratique quotidienne, c'est le milieu solide qui est le plus simple et facilement reproductible. L'aromatogramme représente cependant un point de repère essentiel puisque sa technique est identique à celle utilisée pour mesurer l'activité bactéricide des antibiotiques [50].

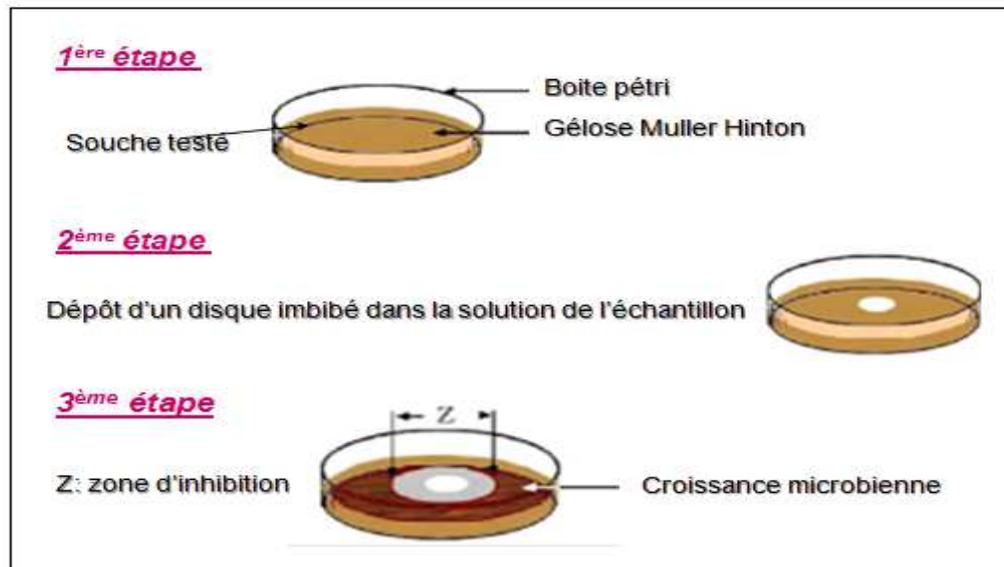
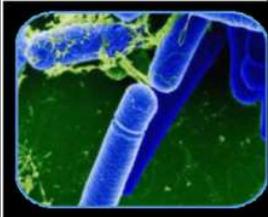
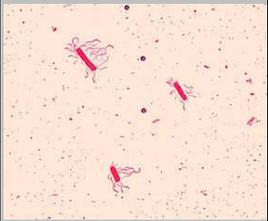
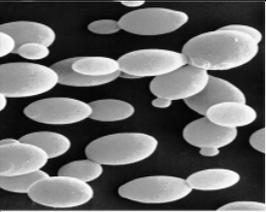


Figure 2.3.1 : Illustration de la méthode des aromatogrammes dans une boîte de pétri.

Souches microbiennes choisies : Les souches utilisées pour les tests antimicrobiens, dans ce travail, sont reportées dans le (tableau 3.2) Les tests d'antibiogrammes ont été réalisés au niveau de l'unité de bactériologie clinique du laboratoire centrale de l'établissement publique hospitalier de Blida.

Tableau 2.3.3 : Description des Souches bactériennes et fongiques [51].

Souches	Référence	Gram	Allures	Pathologie
<i>Escherichia coli</i>	ATCC 25922			Entéropathogène Gastroentérite, infections intestinales
<i>Bacillus subtilis</i>	ATCC 663			Non pathogène
<i>B. cereus</i>				Pathogène
<i>Agrobacterium</i>		(-)		pathogène
<i>Micrococcus</i>		(+)		Il peut être pathogène opportuniste
<i>Salmonella</i>		(-)		pathogène

<p><i>Staphylococcus aureus</i></p>	<p>ATCC 25923</p>	<p>(+)</p>		<p>Pathogène</p>
<p><i>Candida albicans</i></p>	<p>IPA 200</p>	<p>levure</p>		<p>Responsable d'infections superficielles</p>
<p><i>Aspergillus Braziliensis</i></p>	<p>ATCC 16404</p>	<p>Champignon imparfait</p>		
<p><i>Saccharomyces</i></p>		<p>Levure</p>		<p>Rarement incriminé en pathologie humaine</p>

2.3.2.2. Protocole expérimental :

L'activité inhibitrice de nos produits a été déterminée selon le procédé indiqué précédemment dans la littérature, avec de légères modifications.

- **Repiquage des espèces bactériennes** : les différentes espèces bactériennes ont été repiquées par la méthode des stries, puis incubées à 37 °C afin d'obtenir des colonies isolées qui vont servir à la préparation de l'inoculum.
- **Préparation de l'inoculum** : des colonies bien séparées des espèces bactériennes concernées ont été prélevées à l'aide d'une anse de platine stérile et homogénéisées dans 10 ml de bouillon nutritif puis portées à l'incubation pendant 18 à 24 h à 37 °C.
- **Préparation des disques** : des disques de 9 mm de diamètre, stériles, sont chargés de produits à tester.
- **Préparation des milieux de culture** : la gélose de Muller Hinton stérile prête à l'usage pour l'activité antibactérienne et Sabouraud pour l'activité antifongique, elles sont coulé dans des boîtes de Pétri stériles de 90 mm de diamètre, l'épaisseur est de 4 mm répartie uniformément dans les boîtes. Ces dernières doivent être séchées 30 min à une température ambiante du laboratoire avant leur emploi. Comme elles sont illustrées dans la figure. ..



Figure 2.3.2 : Gélose coulé dans des boîtes de pétri.

- **Ensemencement** : des boites de Pétri stériles préalablement coulées, sont ensemencées par étalement à l'aide d'un étaioir, l'ensemencement s'effectue de telle sorte à assurer une distribution homogène des bactéries, à l'aide d'une pince stérile.
- **Dépôt des disques** : les nanoparticules **CuO(SP)**, **CuO(HPC)**, **CuO(MC)**, sont solubilisées dans le DMSO à tester à une concentration de 15mg/ml et 20mg/ml. Les disques de 9 mm de diamètre, sont imbibés dans les solutions de chaque composé, les disques de papier filtre contenant les produits **CuO(SP)**, **CuO (HPC)**, **CuO(MC)**, sont déposés à la surface de la gélose inoculée au préalable. Pour permettre une bonne diffusion de ces composés dans le milieu, et inhiber momentanément la croissance du germe testé, les boites sont placées à 4°C pendant trois heures, puis incubées à 37°C pendant 24h.pour les bactéries et 120 h d'incubation à 25 °C pour les levures.

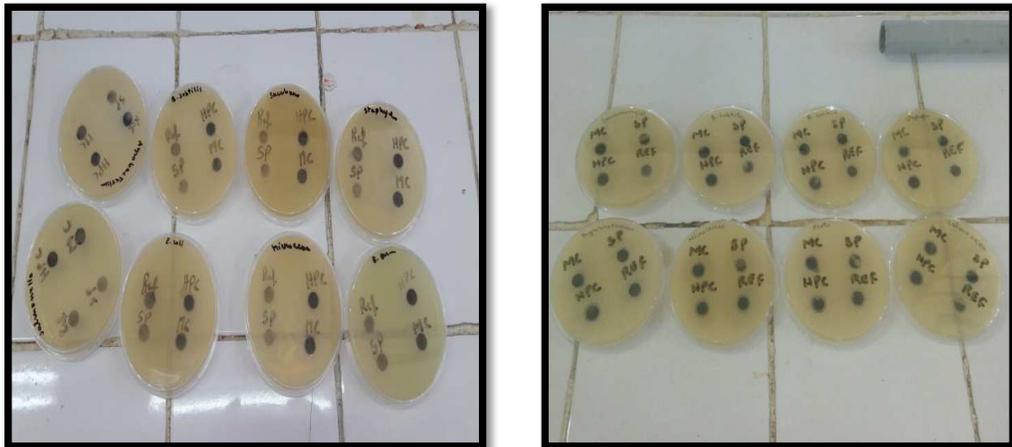


Figure 2.3.3 : Disques imbibés dans des boites de pétri.

- **La lecture** : L'activité antibactérienne et antifongique est déterminée par la mesure avec précision des diamètres de zones d'inhibition à l'aide d'un pied à coulisse métallique, à l'extérieur de la boite fermée, produite.

2.3.3. Résultats et discussions :

Cette étude est basée sur la mesure des diamètres des halos d'inhibition des produits **CuO (SP), CuO (HPC), CuO (MC)**.

L'étude du pouvoir antibactérien et antifongique des produits a été effectuée par un test appelé « Aromatogramme » qui est une méthode de diffusion sur milieu gélosé ou méthode des disques absorbants. La mesure des diamètres des zones d'inhibition permet la détermination de l'activité antibactérienne des produits *in vitro*.

Les résultats qualitatifs concernant les diamètres des zones d'inhibition du développement des différentes souches bactériennes testées, sont regroupés dans le tableau.

Souches bactériennes

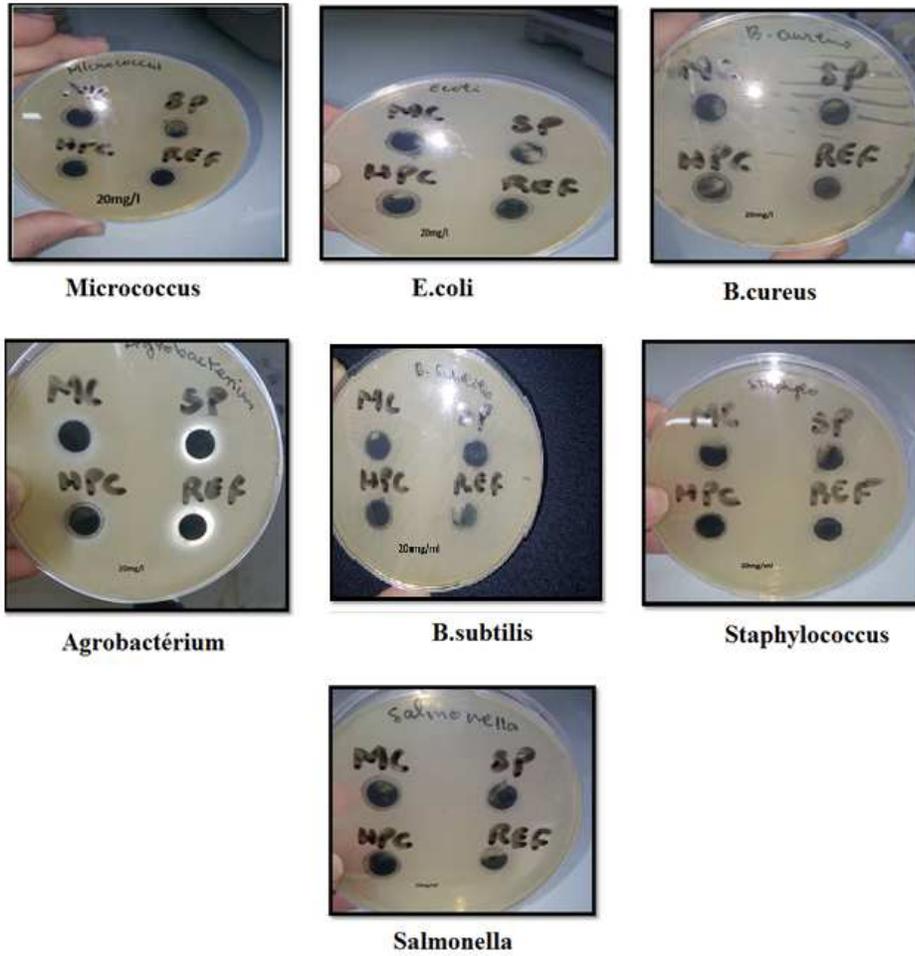


Figure 2.3.4 : Zone d'inhibition des produits testés pour les différentes souches.

SP : (Sans polymère), **MC:** (Méthycellulose), **HPC :** (Hydroxypropylcellulose).

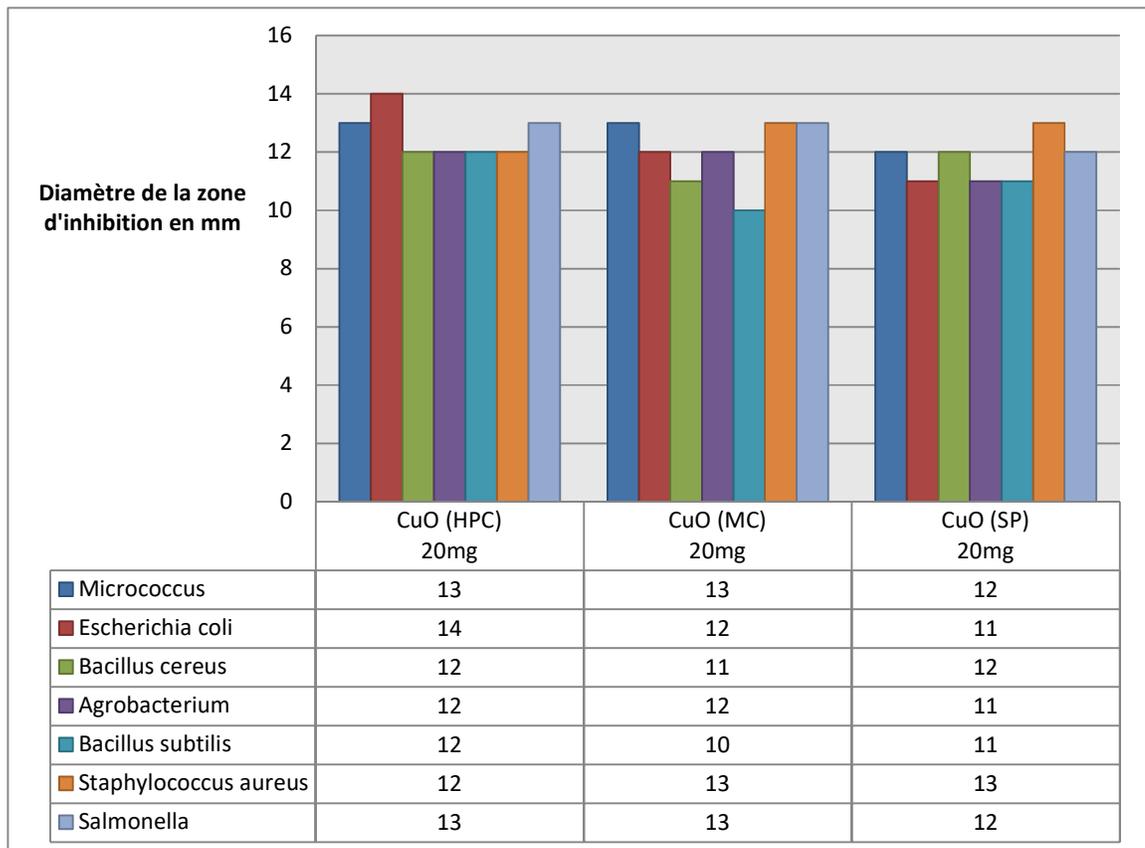


Figure 2.3.5 : Histogramme des diamètres des zones d'inhibition des produits aux différentes souches bactériennes.

L'examen des résultats obtenus montre que les produits *CuO(SP)*, *CuO (HPC)*, *CuO(MC)*], présentent une activité antibactérienne vis-à-vis des sept souches testées, à savoir : *Escherichia coli* (*Gram*⁻) *Agrobactérium* (*Gram*⁻), *Staphylococcus aureus* (*Gram*⁺), *Micrococcus* (*Gram*⁺), *Salmonella* (*Gram*⁻), *Bacillus subtilis* (*Gram*⁺), *Bacillus cereus* (*Gram*⁺) .

- La bactérie *Agrobacterium* est légèrement inhibitrice pour tous produits avec des zones d'inhibition de 11 et 12 mm.
- La bactérie *Staphylococcus aureus* est légèrement inhibitrice pour tous les produits avec des zones d'inhibition qui varient entre 12 et 13 mm.
- La bactérie *Bacillus subtilis* est légèrement inhibitrice pour les produits, CuO(HPC), CuO(Sp) avec des zones de 11 et 12 mm et non inhibitrice face au produit CuO (MC) avec une zone de 10 mm.
- La bactérie *Bacillus cereus* est légèrement inhibitrice pour tous les produits avec une zone d'inhibition de 11 et 12 mm.
- La bactérie *Micrococcus* est légèrement inhibitrice pour tous les produits avec des zones d'inhibition qui varient entre 12 et 13 mm.
- La bactérie *E.coli* est légèrement inhibitrice avec une zone d'inhibition de 14 mm pour le produit CuO (HPC) et entre 11 et 13 mm pour CuO(MC) et CuO(SP).
- La bactérie *Salmonella* est légèrement inhibitrice pour tous les produits avec des zones d'inhibition qui varie entre 12 et 13 mm.

Souches fongiques

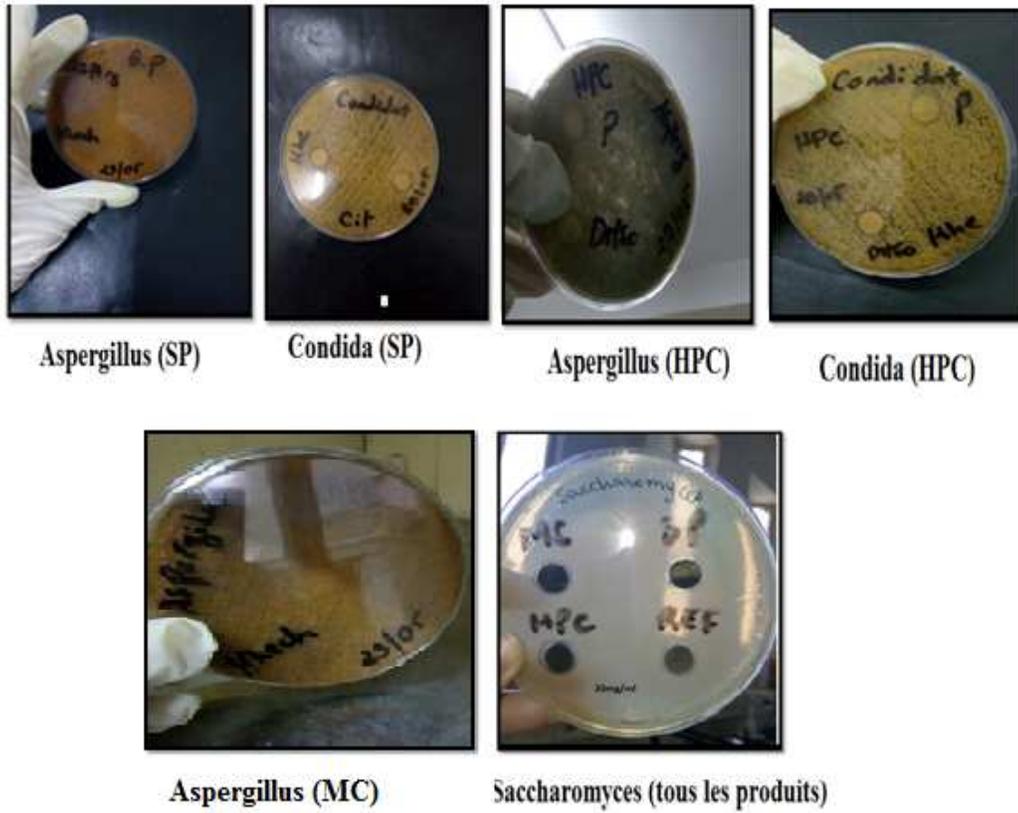


Figure 2.3.6 : Zones d'inhibition des produits CuO (HPC, MC, SP) testés pour les souches fongiques.

	CuO (HPC)	CuO (MC)	CuO (SP)
Souche fongique			
<i>Candida albicans</i>	12 mm	-	11 mm
<i>Aspergillus Braziliensens</i>	-	-	-
<i>Saccharomyces</i>	13 mm	12 mm	12 mm

Tableau 2.3.4 : Les valeurs de diamètre des zones d'inhibition (mm) des nanoparticules CuO (HPC, MC, SP) testés par les souches fongiques.

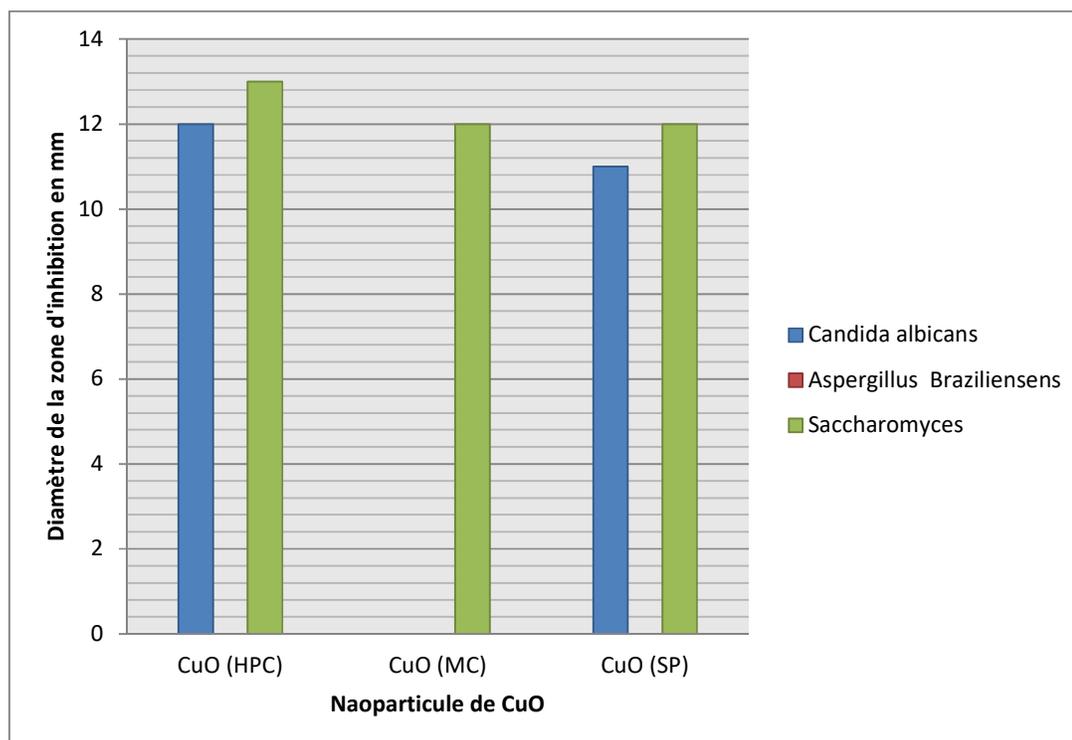


Figure 2.3.7 : Histogramme des diamètres des zones d'inhibition de CuO (HPC, MC, SP) aux différentes souches fongiques.

L'examen des résultats obtenus montre que les produits **CuO(SP)**, **CuO (HPC)**, **CuO(MC)**], présentent une activité antifongique vis-à-vis *Candida albicans*, *Aspergillus (champignon)* et *Saccharomyces*.

- La levure *Candida albicans* est légèrement inhibitrice pour les deux produits : CuO (SP) et (HPC) avec des zones d'inhibition varies entre 11 et 12 mm, et résistante au produit CuO (MC).
- Le champignon *Aspergillus* est résistant pour les trois produits CuO(HPC), et CuO(SP).
- La levure *Saccharomyces* est légèrement inhibitrice avec les trois produits CuO(HPC), CuO(MC et CuO (SP) avec des zones d'inhibition qui varie entre 12 et 13mm.

2.3.4. Conclusion :

Les résultats obtenus dans cette étude ont révélé que les produits synthétisés présentaient des activités antibactériennes et antifongiques. Ainsi, Le pouvoir antibactérien sur les souches *Agrobacterium*, *E.coli*, et *Bacillus subtilis* est plus puissant chez le **CuO(HPC)**. En plus, le pouvoir antibactérien sur les souches *Micrococcus* et *Salmonella* est plus élevé chez les poudres stabilisés par les deux polymères. Alors que pour l'activité antifongique, le pouvoir de CuO (HPC) est se montre le plus actif.

CONCLUSION GENERALE

Cette présente étude avait pour objectif principal la préparation et l'application des nanoparticules d'oxyde de cuivre dans la photo-dégradation d'un colorant cationique (le bleu de méthylène) ainsi que dans la microbiologie.

Au cours de ce travail, qui a été structuré en trois parties, plusieurs résultats intéressants ont été obtenus :

Dans une première partie, on a synthétisé les nanoparticules de l'oxyde de cuivre avec une voie de synthèse très simple qui est la méthode de co-précipitation. Elle a l'avantage de présenter peu d'étapes, d'utiliser peu de réactifs, donc peu coûteuse.

La caractérisation des nanoparticules de l'oxyde de cuivre par : l'analyse des échantillons par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IR-TF) et l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé la formation des NPs de CuO.

Nous avons examiné la pureté et la structure chimique par la spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR) et on confirme l'effet de la nature du polymère utilisé en tant que stabilisant dans la morphologie finale de l'oxyde cuivreux.

Dans la deuxième partie, on a utilisé les NPs synthétisées comme catalyseur pour la photo-dégradation de bleu de méthylène. Les résultats des expériences photocatalytiques montrent que :

-L'application de l'oxyde de cuivre permet d'activer la vitesse de photodégradation du colorant.

-Les nanoparticules de l'oxyde de cuivre synthétisées en présence de polymère ont une photo-activité légèrement plus appréciée que celle des NPs synthétisées en absence de polymère.

Dans une proche perspective, de nouvelles synthèses seront abordées en usant de

techniques de caractérisation plus avancées telle que la microscopie électronique afin de délimiter les morphologies des cristallites. En plus, l'application de ces nanoparticules dans des traitements autres que la photodégradation catalytique des colorants sera abordée.

Dans une perspective plus lointaine, les nanoparticules d'oxyde de cuivre stabilisés par des polysaccharides pourraient servir comme traitement antibactérien et antifongique afin de prévenir les infections. Ainsi cela permettrait de venir à bout de la résistance microbienne.

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

BM : Bleu de méthylène.

CuO (Polym) : Oxyde de cuivre en présence de polymère.

CuO (Ref) : Oxyde de cuivre (Référence).

CuO (SP) : Oxyde de cuivre (sans polymère).

CuSO₄: Sulfate de cuivre.

DMSO : Diméthyl sulfoxyde.

DRX : Diffraction des Rayon X.

FT-IR : Infra Rouge a Transformée de Fourier.

HPC : Hydroxypropylcellulose.

HPMC : Hydroxypropylmethylcellulose.

MC : Méthylcellulose.

NaBH₄: Tetrahydruroborate de sodium.

NaCl: Chlorure de sodium.

NPs: Nanoparticules.

Pd : Pourcentage de décoloration.

PEG: Poly Ethylène Glycol.

PPC: Poly propylene carbonate.

PVA: Poly (vinylalcool).

PVE: Poly (vinyléther).

PVP: Poly (*N*-vinyl-2-pyrrolidone).

SiO₂: Dioxyde de silicium.

TiO₂: Dioxyde de titane.

UV-Vis : Ultra Violet-Visible.

ZnO: Oxyde de zinc.

Zn (CH₃COO)₂: Acétate de zinc.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- [1] Boury.B et coll. Green Chemistry. 17, 72-88 **2015**.
- [2] Li.Y, Liang.J , Tao.Z, CuO particles and plates: synthesis and gas-sensor application. Mater Res Bull 43:2380–2385, **2007**.
- [3] Carnes LC, Klabunde KJ. The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts. J. Mol. Catal. A Chem 194(1–2):227–236, **2003**.
- [4] Guo. Z. Differential scanning calorimetry investigation on vinyl ester resin curing process for polymer nanocomposite fabrication. J.Nanosci. nanotechnology 9(5):3278–3285, **2009**.
- [5] Borkow.G, Gabbay.J; Putting copper into action: copper impregnated products with potent biotical activities. FASEB J 18(14):1728–1730, **2004**.
- [6] Borkow. G, Zatcof.C, Gabbay.J. Reducing the risk of skin pathologies in diabetics by using copper impregnated socks. Med Hypotheses 73(6):883–886, **2009**.
- [7] ISI .Thomson Reuters, Piccinno.F, Gottschalk. F, Seeger. S, Nowack.B .Industrial production quantities and uses of ten engineered nonmaterial for Europe and the world. J. Nanopart Res. 14:1109, **2012**.
- [8] S. kandouli ; «Préparation et fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme de nanofibres», Thèse de Magister, Université MENTOURI de Constantine, (**2012**).
- [9] Wang.Z; J. Phys: Condens. Matter, 16, 829-858, **2004**.
- [10] N.V, Kaneva.G, Yordanov. C, Dushkin. React. Kinet.Catal.Lett. 98, 259-263, **2009**.
- [11] GuO.L, Simon.Z .Chem.Soc.124, 14864 **2012**.
- [12] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Nature Materials. 2, 673–677 **2003**.
- [13] Amine Mezni. « Synthèse et caractérisation des NPs métalliques vers la nanomedecine ». Nanophysique. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse **2013**.
- [14] Kamil Rahme, « Stabilisation de NPS dans l'eau par des copolymères à bloc ». Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, **2008**.
- [15] Chattopadhyay, D.P et coll, Int. J.Pure. Appl. Sci. Technol. 9(1), 1-8, **2012**.
- [16] Arun, K.J et coll, Int. J.Pure. Appl. Sci. Technol. 9(1), 1-8, **2012**.
- [17] Khan, S.B et coll, Int. J. Electrochem. Sci. 7, 10965-10975. **2012**.
- [18] Bhatti, H.S et coll, J. Mater. Sci. 48, 5536-5542-**2013**.
- [19] Thirugnanam.T, J. of Nanomaterials.1-6. **2013**.
- [20] Hong, R.Y et coll, J. Powder Technology., 189, 426-432. **2009**.

- [21] Ru. J, Huayue. Z, Xiaodong.L, Ling.X. “Visible light photocatalytic decolourisation of C. I. Acid Red 66 by chitosan capped CdS composite nanoparticles”. Chemical Engineering Journal, V.152, 537–542 **2009**.
- [22] Vincent. G, Zahraa.O ; “ Réduction de la nuisance olfactive par oxydation photocatalytique”, Séminaire de l’Ecole Doctorale RP2E ‘Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement’, Nancy, 226-235, 11 janvier **2007**.
- [23] Souna.E, Contribution à l’étude de la photodégradation du borbier en milieux aqueux, Université Saad Dale-Blida. **2009**.
- [24] Villermaux.J. « Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs ». Edition Lavoisier, Paris, pp. 3-10, **1982**.
- [25] Danion. A « Développement d’un réacteur à base de fibres optiques photocatalytiquement actives pour la dépollution de l’eau » Thèse de doctorat, Ecole centrale de lyon, 17 septembre **2004**.
- [26] Josset.S ; « Décontamination photocatalytique d’un bioaérosol contaminé par *Leginella pneumophila* et autres agents biologiques, contribution à la conception de dispositifs de décontamination de l’air » Thèse de Doctorat, Université de Louis Pasteur de Strasbourg, **2008**.
- [27] Samiha Hammami. « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d’oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ». Sciences de l’environnement. Université de Marne la Vallée, **2008**.
- [28] Banat. F, Al-Asheh.S, Al-Rawashdeh. M, Nusair. M, J. Désaliénation, 181, 225-232, **2005**.
- [29] Aleboye. A, Moussa.Y, Aleboye.H; J.Separation and Purification Technology, 43, 143- 148, **2005**.
- [30] J.Mater.Environ. SCI.4 (2) 239-250 **2013**.
- [31] Samiha.H. « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d’oxydation avancée ». Thèse de doctorat. University Paris.Est. **2008**.
- [32] Hadj Salah, « Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organique en présence de dioxyde de titane en suspension aqueuse et en lit fixe ». Thèse de doctorat, **2012**.
- [33] Tanur.Sinha. Green synthesis of copper nanoparticules for the efficient removal (degradation) of dye from aqueous phase. Environ.Sci.Pollut.Res. 22:20092-20100 **2015**.
- [34] Zayami.GH, « Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique de colorant commerciale azoïque jaune cibacron » Thèse de doctorat, **2002**.

- [35] G.P.Sahoo et al. Journal of Molecular liquide 212 665-670 **2015**.
- [36] Sinha.T et coll. Environ Sci. Pollt Res. 22, 20092-20100, **2015**
- [37]: Zhang YC, Tang JY. Wang GL. Zhang. M, Hu XY.Facile synthesis of submicron Cu₂O and CuO crystallites from a solid metallorganic molecular precursor. J.Crys Growth. **2006**; 294(2):278-282.
- [38] Saho, S.K, Parveen.S & Panda. J; The present and future of nanotechnology in human health care. Nanomedicine, 3(1), 20-31. Doi: 10.1016 J.nano.11.008 **2006**.
- [39] Ren, Cheng & Allaker. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. International Journal of Antimicrobial Agents. **2009**.
- [40] Aruoja.V, Dubourguier.H. C, Kasemets.K. Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae Pseudokirchneriella subcapitata. Science of the Total Environment, doi: 10.1016 **2009**.
- [41] Jiang.W, Yang. Interaction between oxide nanoparticles and bimolecular of the bacterial cell envelope as examined by infrared spectroscopy. Journal of surfaces and colloids **2010**.
- [42] Esteban-Cubillo, A. Pecharromán, C. Aguilar, E. Santar & Moya. "Antibacterial activity of copper monodispersed nanoparticles into sepiolite". Journal of Materials Science **2011**.
- [43] Harish.Kumar, Renu.Rani." Antibacterial study of copper oxide nanoparticles synthesized by Microemulsion technique". Advances in biomedical and chemical Engineering and material **2011**.
- [44] Amjady.Fariba. An Investigation of the effect of copper oxide and silver Nanoparticles on E.coli **Genome by Raped Molecular Markers. Biotech &Microbiology, August 2016**.
- [45] **Maqusood.Ahames, Hisham A.** "Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Copper Oxide nanoparticles" .Journal of nanoparticles. ID: 637858.**2014**.
- [46] Ramazanzadeh.B et al. Comparison of Antibacterial Effects of ZnO and CuO Nanoparticles Coated brackets against Streptococcus Mutans. J.Dent Shiraz Univ.Med Sci. 16(3): 200-205 **2015**.
- [47] Erdural.B, Yurum.A, Antimicrobial propriétés of titanium nanoparticls. Nato. Science Peace. S.2 :409-414 **2008**.
- [48] Talantikit.M ; « Effets antibactériens des nanoparticules de cuivre, oxyde de cuivre et oxyde de fer ». Thèse de doctorat. Université Montréal.**2014**.

[49] L'antibiogramme: la détermination de la sensibilité aux antibiotiques.

[50] E. Jawetz, J.-L. Melnick, E.-A. Adelberg. « Microbiologie médicale », Presses Université Laval, 629 **1973**.

[51] Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences, Section A.5, (2) ; 1228-1238 **2015**.