



Faculté des Sciences et Technologies
Département de Génie des procédés

**Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MASTER**

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Par : Dahmane fatima Zohra

Negou chahra

Thème

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET APPLICATION
D'UN NANOCOMPOSITE VERT A BASE
DE POLYMER BIOCOMPATIBLE**

Soutenu publiquement le : 21/06/2025

Devant le jury :

Mme BOUAMER Kheira

MCB

Univ. Ghardaïa

Présidente

Mr TOUAITI Farid

MCA

Univ. Ghardaïa

Examinateur

Mr FENNICHE Fares

MCB

Univ. Ghardaïa

Examinateur

Mme MATALLAH Messaouda

MCB

Univ. Ghardaïa

Encadreur

Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Examinateur 1	TOUAITI Farid	
Examinateur 1	FENNICHE Fares	
Encadrant	MATALLAH Messaouda	
Co-encadrant	/	

Soussigne Mme: BOUAMER Kheira

Président de jury des étudiant (s): Mme: BOUAMER Kheira

Filière : Génie des procédés ; Spécialité : Génie chimique

THEME : SYNTHESE, CARACTERISATION ET APPLICATION

D'UN NANOCOMPOSITE VERT A BASE DE POLYMER BIOMÉTIC

Autorise le (s) étudiant (s) mentionné (s) ci-dessus à imprimer et déposer leur (s) manuscrit final au niveau du département.

Ghardaïa le:...24/07/2025.....

Le chef de Filière

Le chef de département

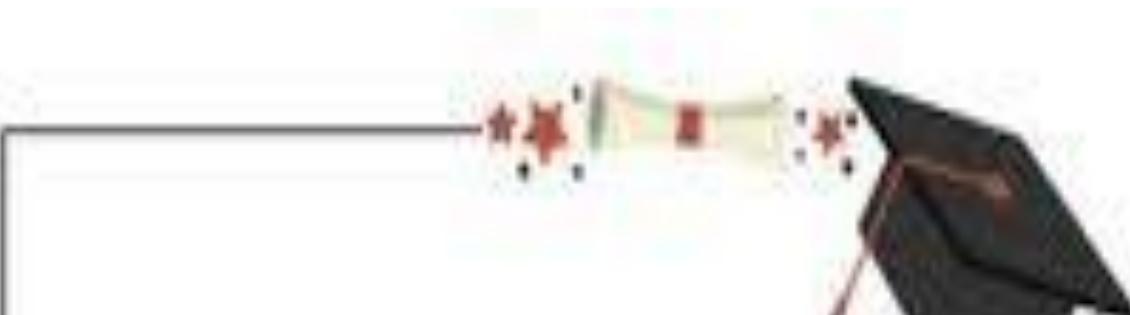


REMERCIEMENTS

Nos vifs remerciements s'adressent tous particulièrement à Allah de nous avoir donné le courage et la volonté de poursuivre nos études. Ce modeste travail est le fruit d'une collaboration de plusieurs personnes auxquelles je tiens à remercier et rendre hommage.

Je voudrais remercier le président et les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail. Je remercie mon encadreur Dr. Matallah messouda qui nous a vivement encouragés, sans son soutien ce travail n'aurait pas abouti à terme.

Nos remerciements vont aussi à tous nos professeurs et toutes les personnes qui nous ont soutenus jusqu'au bout, et qui n'ont pas cessé de nous donner des conseils très importants enseigne de reconnaissance.



DEDICACES

Je dédie humblement ce travail :

À ma tendre mère, source d'amour inconditionnel, de prières sincères et de sacrifices quotidiens. Ta présence m'a donné la force d'aller toujours de l'avant.

À la mémoire de mon père, que Dieu l'accueille dans Son vaste paradis, dont le souvenir demeure ma lumière et ma motivation constante.

À mes frères et sœurs, piliers de soutien et de réconfort à chaque étape de ce parcours.

À mes professeurs respectés, pour leur encadrement précieux et leur générosité dans la transmission du savoir.

À mes amies et collègues, compagnons fidèles de cette aventure académique, avec qui j'ai partagé les moments d'efforts, de défis et de succès.

Que ce modeste travail soit le couronnement de ces années d'efforts, et le point de départ d'un avenir riche en réussites dans le domaine du génie chimique.

Louange à Dieu, par Sa grâce tout s'accomplit.

Fatima zohra





Dédicaces

Je dédie cet humble travail A mon très cher père « Boumama» A ma très chère mère : « Om Ikhair » A mon frère mouhamed A mes sœurs : imene lamaia A mes prés amis« fatna,zineb,aya, safa » Et toutes les familles Negou et Pour leur soutien et Encouragements . A mes amis écrivains et auteurs, A toutes les personnes qui me connaissent de près ou de loin seulement pour leur existence. A tout mes enseignantes du Département des Génie chimie A tout le personnel de l'université de Ghardaïa

CHAHRA

ملخص : العربية

في هذا العمل، اهتممنا بتحليل نانو جسيمات أكسيد الزنك (ZnONPs) باستخدام طريقة خضراء، اعتماداً على مستخلص طبيعي من نبات السدر (Ziziphus spina-christi). الهدف الأساسي هو إنتاج مادة نانوية صديقة للبيئة وفعالة من حيث التكالفة، مع تحجب استخدام المواد الكيميائية الضارة. بعد الحصول على نانو جسيما ZnONPs ، قمنا بدمجها في مصفوفة من الجينات الصوديوم للحصول على نانو ZnO / ALG مركب مستقر ذو توافق حيوي. تم دراسة خصائص هذا المركب باستخدام تقنيات مثل التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) وحبيبات الأشعة السينية (XRD) لاختبار فعالية هذا المركب، اخترنا صبغة الملاكيت الأخضر كمادة ملونة نموذجية، ودرسنا تأثير عدة عوامل مثل كثافة المادة، وندة التماس. أظهرت النتائج فرقة جيدة على الامتصاص والتحفيز الضوئي، مما يدل على فعالية المادة المحضر. هذا العمل مكّننا من فهم إمكانيات المواد النانوية ذات المصدر البيولوجي في معالجة المياه، وتطبيق المعرفة النظرية بشكل عملي.

Résumé

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnONPs) par une méthode verte, en utilisant un extrait naturel de Ziziphus spina-Christi. L'objectif principal était de produire un matériau écologique, efficace et peu coûteux, tout en évitant l'utilisation de produits chimiques dangereux. Après avoir obtenu les nanoparticules de ZnONPs , nous les avons incorporées dans une matrice d'alginate de sodium afin de former un nanocomposite(ALG/ZNO) stable et biocompatible. Nous avons ensuite étudié les propriétés de ce matériau à l'aide de quelques techniques comme la spectroscopie UV-Visible et la diffraction des rayons X. Pour tester son efficacité, nous avons choisi le colorant vert de malachite comme polluant modèle, et nous avons évalué l'effet de plusieurs paramètres comme la masse du matériau, et le temps de contact. Les résultats ont montré que notre matériau est capable d'adsorber et de dégrader ce colorant d'une manière satisfaisante. Cette expérience m'a permis de mieux comprendre le potentiel des nanomatériaux bio sources dans le domaine du traitement de l'eau, tout en mettant en pratique les connaissances acquises au cours de ma formation.

Abstract

In this thesis, we focused on a green synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles using a natural extract from Ziziphus spina-christi as a reducing and stabilizing agent. The main objective was to produce an eco-friendly and cost-effective nanomaterial while avoiding the use of hazardous chemicals. Once the ZnO nanoparticles were obtained, they were incorporated into a sodium alginate matrix to form a stable and biocompatible nanocomposite. The properties of the resulting material were studied using techniques such as UV-Visible spectroscopy and X-ray diffraction (XRD). To test its efficiency, as we used malachite green dye as a model pollutant and evaluated the influence of various parameters including adsorbent mass and contact time. The results showed promising adsorption and photocatalytic performance, confirming the effectiveness of the synthesized material. This work allowed us to better understand the potential of bio-based nanomaterials in water treatment field and to help us apply theoretical knowledge in a practical context.

Nº de figure	Titre de figure	Nº de page
1	Application de la nanotechnologie	5
2	Nanomatériaux et leurs procédés dans le traitement des eaux usées	6
3	Tailles des différents types de nanoparticules	8
4	Type des nanoparticules selon leurs dimensions	11
5	Zinc massif sous forme naturelle (a) et provenant de synthèse hydrothermal (c)	13
6	Trios structures du zinc	14
7	Consommation mondiale de zinc (ZNO)	16
8	schéma de la structure d'une cellule solaire de Zno	16
9	Principaux types de nano composites	18
10	Alginate Stability, high water permeability, biodegradability, low cost, nontoxic nature, high surface area, rich surface functionalities, biocompatibilité	22
11	L'arbre <i>Ziziphus</i>	23
12	Feuilles de <i>Ziziphu</i>	24
13	Exemple d'un Produits cosmétique	25
14	Exemple d'un Produits cosmétique	25
15	Présente un schéma illustrant le mécanisme proposé de la photocatalyse, mettant en évidence la génération de trous (h^+) et d'électrons (e^-)	27
16	Photo originale des Feuilles de <i>ziziphos</i>	41
17	Photo originale de la Poudre <i>ziziphos</i>	41
18	Le protocole de l'extraction par Soxhlet de l'extrait hydroalcoolique de <i>Ziziphos</i>	42
19	Schéma descriptif des étapes de la biosynthèse des nanoparticules de ZnO (ZnO NPs)	44
20	Billes de nano composites (ALG/ ZnO°)	45
21	Photo montrant la poudre du colorant vert de malachite	46
22	Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique	50
23	Détermination de la masse optimale des nanocomposites(ALG /ZnO)	51
24	Photo numérique montrant le dispositif utilisé dans la photodégradation du VM sous irradiation solaire	52
25	Principe de spectroscopie UV-Visible	53

26	Spectre de photoluminescence précis de la bande interdite énergétique	59
27	La fiche technique de spectre FTIR	61
28	Spectre montrant les bandes d'absorption (λ_{max} et λ_{min}) du VM dans le domaine du visible	63
29	<i>Histogramme de la masse optimale en présence de la lumière</i>	64
30	Évolution de la photodégradation du Vert de malachite (VM) par les nanocomposites (<i>ALG/ZNO</i>) synthétisés	65
31	Schéma descriptif le Principe de base de la photocatalyse	66

<i>N^o de tableau</i>	<i>Titre de tableau</i>	<i>N^o de page</i>
1	caractéristiques physiques de l'oxyde de zinc	14
2	Tableau descriptif des produits chimiques et matériels utilisés	40
3	Propriétés physico chimiques de Vert Malachite	47

Liste des abréviations

VM	Vert de malachite
MEB	Microscopie électronique à balayage
Abs	Absorption
DRX	Diffraction des rayons X
ALG/ZnO	Nanocomposite
Eg	Énergie de gap
(POA)	Procédés d'oxydation avancée

	Titre	N° page
Dédicace		
Remerciements		
Abstract		
Résume		
ملخص		
Titre de figure		
Liste des aTbleaux		
<i>Liste des abréviations</i>		
Introduction général		1

Première partie : partie théorique

Chapitre I : Recherche Bibliographique

I.Nanoparticle and Nanotechnology	5
I .1.1.Les nanomatériaux	5
I.1.2-Nanoparticles (NPs)	6
I.1.2.1.Définition des nanoarticules	7
I.1.3.Types des Nanoparticles	7
I.3.1. Nanoparticle polymériques	8
I.3.2. Nanoparticle solide	8
I.3.3. Nanoparticle à base de carbone	8
I.3.4. à base de lipides (LBNPs)	9
I.1.4. Classification des nanomatériaux selon leur forme	9
I.1.5. Synthèse de nanoparticules métalliques	10
I.1.6. Toxicité des nanoparticules	11
I.1.7. Nanoparticules d'oxyde de zinc	11
I.2. L'oxyde de Zinc(ZnO)	12
I.2.1. Généralité du ZnO	12
I.2.2. Propriétés de ZnO	12
I.2.2.1. Propriétés structurales	12
I.2.2.2. Propriétés catalytiques du ZnO	13
I.2.2.3. Propriétés physiques du ZnO	13
I.2.2.4. Propriétés électriques et électroniques	14
I.2.3. Propriétés de surface de Zinc	14
I.2.4. Application de ZnO	15

I.2.4.1. Applications industrielles	15
I.2.4.2. Applications dans les cellules solaires	15
I.3. 4 . Synthèse des NPs ZnO	16
I.4. Nanocomposites polymériques	17
I.4.1. Types de nano composites	17
I.4.2. Nanocomposites dans le traitement des eaux chargées en polluants	18
I.5.Polymère	18
I.5.1.Classification	18
I.5.2. Méthodes de synthèse	18
I.5.3. Propriétés	19
I.5.4. Applications	19
I.5.5. Avantages et limites	19
I-6 Alginates	20
I.7.La plante Ziziphus spina-christi	20
I .7.Présentation de la plante	22
I.7.3.Propriétés de la zizyphus	24
I.8 Nanophotocatalyse	24
I.8.1 Nanocatalyse	24
3.1.1. Les nanomatériaux en tant que photocatalyseurs	24
I.8.2. Application de photo dégradation	26
Références Bibliographiques	27

Chapitre II : Techniques Expérimentaux

II. Introduction	37
II.1. Objectifs du travail	37
II.2. Produits chimiques et réactifs utilisés	38
II. 2.1 Matériels et produits chimiques	38
II. .2.2. Matériel végétal	38
II. 2.1.Préparation de l'extrait des feuilles de Ziziphus	39
II. 3. Préparation de l'extrait hydroalcoolique	39
II. 4 .Biosynthèse des nanoparticules de ZnO	40
II. 5. Préparation des Billes de nano composites (ALG/ ZnO)	41
II.6.Application et étude des performances du nanocomposite ALG/ZnO	42
II.6.1.Utilisation du vert de malachite dans l'évaluation des performances du nanocomposite ALG/ZnO	42
II.6.2.Procédures Photocatalyse expérimentale	44

II.6.2.1.Paramètres influençant le processus catalytique	47
II.6.3.Détermination de la masse optimale de nanocomposites(ZnO/ALG)	48
II.6.4.Détermination du temps de contact optimal optimale des nanocomposite (ALG /ZnO)	49
II.6.5.Photocatalyse solaire	49
II.6.5.1.Etude de l'effet de l'irradiation solaire	50
II.7.Techniques de caractérisation des nanocomposites(ZnO/ALG	51
II.7.1.Spectroscopie UV/visible	51
II.7.2.Spectroscopie	52
FTIR	52
Référence	53

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Caractérisation des ZnONPs et nanocomposites ALG/ZnO	57
III.1.1 Caractérisation par UV visible	57
III.1.1.1 Détermination la bande énergétique (Band Gap)à partir du spectre de photoluminescence (PL)	57
III.1.2 Caractérisation par FTIR	
III .2.Détermination de la longueur d'onde maximale d'adsorption du VM	63
III.3.Etude de L'activité photocatalytique deZNO et des nanocomposites ALG /ZnO	64
III.3.1 Détermination de la masse optimale	64
III.3.2. Étude du temps de contact optimal	65
Référence	67
Annexe	

Introduction générale

Introduction générale

La recherche actuelle s'oriente de plus en plus vers le développement de procédés fiables, efficaces et respectueux de l'environnement, dans le but de réduire, voire d'éliminer, l'utilisation de produits chimiques dangereux. L'une des approches les plus prometteuses pour renforcer ces méthodes dites « vertes » consiste à mettre au point des stratégies de synthèse douce, reposant sur des conditions réactionnelles modérées et des précurseurs non toxiques [1].

Dans ce contexte, la nanotechnologie a connu ces dernières années une croissance remarquable, tant sur le plan scientifique que commercial, avec des investissements cumulés dépassant 9 milliards de dollars. Définie comme une ingénierie à l'échelle nanométrique, elle touche de nombreux domaines d'application, notamment la médecine, l'industrie manufacturière, le textile, l'électronique et les biens de consommation [2].

La synthèse conventionnelle des oxydes métalliques, comme l'oxyde de zinc (ZnO), fait souvent appel à des procédés impliquant des substances chimiques coûteuses et potentiellement polluantes. Face à cette problématique, l'utilisation d'agents naturels, tels que les extraits de plantes ou les microorganismes, apparaît comme une alternative écologique et durable aux méthodes chimiques classiques [3].

Dans la présente étude, nous avons choisi de synthétiser des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) en utilisant un extrait de feuilles de **Ziziphus** comme agent réducteur naturel. Cette approche de biosynthèse s'inscrit dans une dynamique écoresponsable, alliant simplicité, rapidité, faible coût et absence de toxicité. Par ailleurs, les recherches récentes ont montré que la modification de la surface des matériaux améliore considérablement leur activité photocatalytique. Ainsi que, les systèmes composites, incluant les nanocomposites hybrides, sont désormais utilisés dans divers domaines : cellules solaires, optoélectronique, capteurs bioélectrochimiques, électro-oxydation ou encore désinfection [4].

L'objectif principal de notre travail est la biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc(ZnONPs) à l'aide d'un extrait végétal, suivie de l'élaboration de nanocomposites à base d'un polymère biocompatible, l'alginate de sodium. Ces matériaux seront ensuite appliqués à l'élimination de polluants organiques par voie de photodégradation. Leur caractérisation sera réalisée à l'aide de différentes techniques d'analyse telles que la spectroscopie UV-Visible, ,

la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie) électronique à balayage (MEB), afin de déterminer leurs propriétés structurales, leur composition et de confirmer la réussite de la synthèse.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

- **Le premier chapitre** propose une présentation générale des nanoparticules, accompagnée d'une revue bibliographique mettant en lumière leurs propriétés fondamentales et leurs principales applications.
- **Le deuxième chapitre** est consacré à la présentation de la plante utilisée pour l'extraction, ainsi qu'à la description des différentes techniques de caractérisation structurale aux échantillons, telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie UV-Visible.
- **Le troisième chapitre** porte sur la synthèse et la caractérisation des nanoparticules de zinc (ZnO NPs) et des nanocomposites à base d'alginate de sodium (ALG/ZnO). Il détaille la méthodologie adoptée et présente une analyse approfondie des résultats expérimentaux.

Enfin, une conclusion générale récapitule l'ensemble des résultats obtenus et propose des perspectives pour des recherches futures.

Références

- [1] P. Rajoriya, P. Misra, V. Singh, P. Shukla, and P. Ramteke, 2017, “Green Synthesis of Silver Nanoparticles,” *Biotech Today : An International Journal of Biological Sciences*.
- [2] P. Christian, F. Von der Kammer, M. Baalousha, and Th, 2008. Hofmann, “Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media,” *Ecotoxicology*.
- [3] (2011) In situ green synthesis of biocompatible ginseng capped gold nanoparticles with remarkable stability, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*.
- [4] (2020) An amplified voltammetric sensor based on platinum nanoparticle/polyoxometalate/two-dimensional hexagonal boron nitride nanosheets composite and ionic liquid for determination of Nhydroxysuccinimide in water samples.

Chapitre I Recherche Bibliographique

I. Nanoparticules et nanotechnologie

NANOTECHNOLOGIE

La nanotechnologie est reconnue comme la première grande initiative de recherche mondiale du XXI^e siècle. Elle concerne les avancées scientifiques, le développement technologique, l'innovation produit ainsi que l'innovation sociale. De nombreux travaux de recherche sont actuellement en cours dans ce domaine. Cette technologie est explorée dans le but d'apporter de nouvelles solutions pour le nettoyage de l'environnement et l'amélioration des performances des technologies conventionnelles. Elle joue un rôle important dans la lutte contre la pollution, en réduisant les émissions ou en empêchant la formation de polluants grâce au contrôle de la forme et de la taille des matériaux à l'échelle nanométrique(1-100nm).

La nanotechnologie a été abordée pour la première fois dans la seconde moitié du XX^e siècle, sur le plan technique par Feynman en 1960, puis sur le plan commercial par Drexler en 1986. Il a fallu plusieurs décennies pour que cette technologie suscite un investissement public significatif. Au XXI^e siècle, d'importants financements publics ont été mobilisés pour soutenir la recherche scientifique et technologique, ainsi que pour la création de plateformes et d'infrastructures technologiques et industrielles. Ces efforts ont conduit à la publication de plus de deux millions d'articles scientifiques liés aux nanotechnologies, et au dépôt de plus d'un million de demandes de brevets [1, 2]. La nanotechnologie a permis des avancées significatives dans les technologies de protection de l'environnement. Des dispositifs à l'échelle nanométrique sont utilisés pour améliorer la détection, le traitement et la réhabilitation des contaminants environnementaux. En raison de leur très grande surface spécifique (rapport surface/masse), les nanomatériaux présentent des propriétés exceptionnelles. Ces propriétés uniques ont conduit à l'utilisation des nanomatériaux dans de nombreux domaines, tels que le stockage de l'énergie, la défense et la sécurité, la métallurgie et les métaux, l'électronique, l'ingénierie optique et les télécommunications, le biomédical et l'administration de médicaments, l'agriculture et l'agroalimentaire, les cosmétiques et les peintures, la biotechnologie, le textile, la purification de l'eau, la catalyse, les capteurs, etc. **(Fig. 1).** La nanotechnologie implique la conception, la production et l'application de systèmes physiques, chimiques et biologiques à l'échelle nanométrique allant des atomes ou molécules individuels jusqu'à environ 100 nanomètres ainsi que l'intégration des nanostructures résultantes dans des systèmes fonctionnels plus vastes..

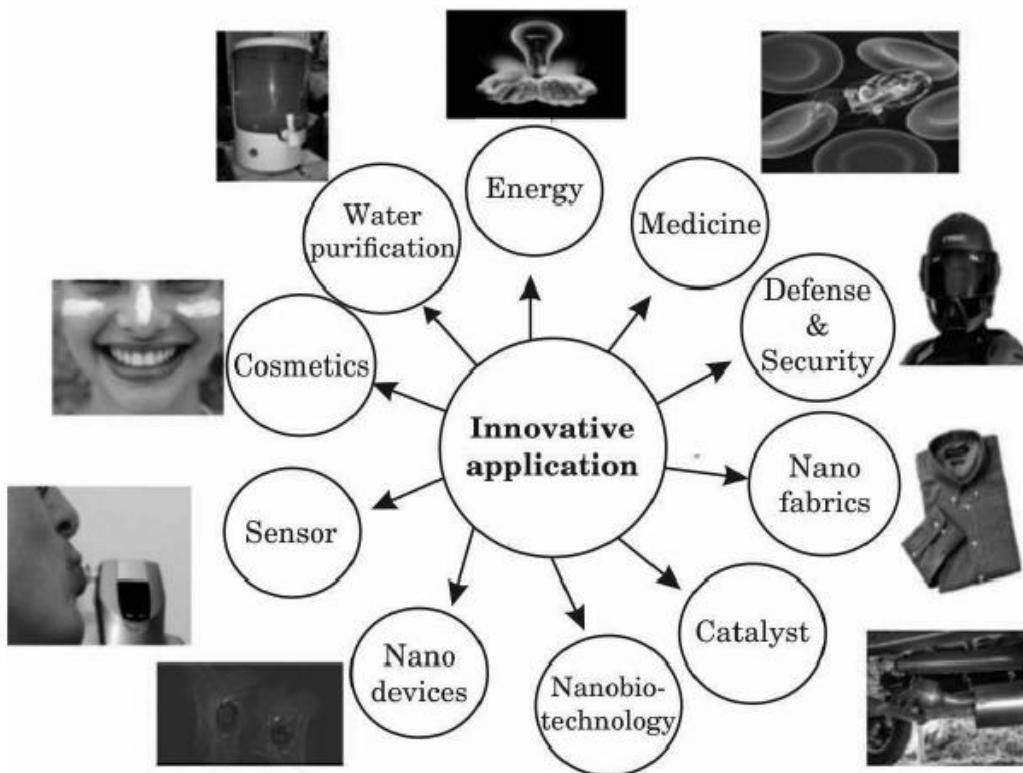


Fig. I.1 : Applications de la nanotechnologie

I .1.Nanomatériaux

Les nanomatériaux présentent des dimensions allant de quelques nanomètres à moins de 100 nm [3]. Parfois, certains matériaux possédant des nanostructures sont également considérés comme des nanomatériaux. À l'échelle mondiale, de nombreux problèmes environnementaux pourraient potentiellement être résolus grâce aux nanomatériaux. Ceux-ci se déclinent en différentes formes, telles que les nanofils, les nanotubes, les films, les particules, les colloïdes et les boîtes quantiques (quantum dots) [4]. Quatre principales catégories de nanomatériaux peuvent jouer un rôle essentiel dans le traitement des eaux usées : les nanophotocatalyseurs, les nanoréducteurs, les nanomembranes et les nanoadsorbants (**Figure I.2**).

Les propriétés distinctives des nanomatériaux – notamment leur grande surface spécifique, la présence de pores de taille importante, leur réactivité élevée, leurs solides propriétés mécaniques, leur facilité de dispersion ainsi que leurs caractéristiques hydrophiles ou hydrophobes – en font des candidats prometteurs pour les technologies de traitement des eaux usées [5,6]. Ces approches ont été appliquées dans de nombreuses études afin d'éliminer des

microorganismes pathogènes, des polluants organiques et inorganiques, ainsi que des ions métalliques lourds toxiques [7–8].

Ainsi, l'objectif de la présente revue est de mettre en lumière les contributions potentielles de ces quatre types de nanomatériaux à l'élimination des contaminants organiques présents dans les eaux usées. De plus, cette revue propose une synthèse des éventuelles limites liées à l'utilisation de ces techniques nanotechnologiques, tout en soulignant les défis à relever pour le développement de technologies durables à long terme.

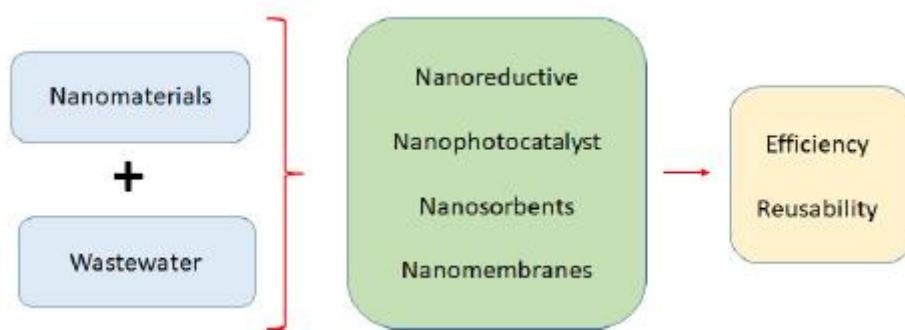


Figure I.2.Nanomatériaux et leurs procédés dans le traitement des eaux usées

I.1.2.Nanoparticles NPs

au cours des dix dernières années, la discipline de la nanotechnologie a connu une croissance considérable, et de nombreux produits contenant des nanoparticules sont désormais utilisés dans divers domaines tels que les sciences alimentaires, les cosmétiques et les produits pharmaceutiques [9]. Les particules ayant une dimension comprise entre 1 et 100 nm sont appelées nanoparticules (NPs). Les NPs présentent diverses caractéristiques en fonction de leur taille et de leurs fonctions de surface [10]. Leur petite taille et leur grande surface spécifique expliquent leur utilisation étendue dans de nombreux domaines, notamment les applications médicales thérapeutiques et diagnostiques, l'électronique et les cosmétiques[11].

-Les nanoparticules peuvent être synthétisées à l'aide de diverses techniques et à partir de différentes substances. Par exemple, Des nanoparticules d'argent (Ag-NPs) ont été produites

par des procédés chimiques humides de type "flash" ainsi que par combustion, selon les travaux de El-Bassuony et Abdelsalam [12,13].

Les nanomatériaux sont principalement classés en différentes catégories en fonction de leurs propriétés physiques et de surface. Parmi ces nanomatériaux, on trouve, les nano-adsorbants métalliques (comme les nanoparticules d'alumine, d'oxyde de zinc, de dioxyde de titane et de céryum : Al_2O_3 NPs, ZnO NPs, TiO_2 NPs, CeO_2 NPs), les nanoparticules métalliques (notamment les nanoparticules d'or et d'argent : Au et Ag NPs), les nanoparticules d'oxydes mixtes (comme les Fe-Ti NPs), les nano-adsorbants polymériques, les nanofibres et les nanoargiles. Par ailleurs, on exploite également l'existence de pores nanoscopiques dans les membranes de filtration à base de zéolites, ainsi que l'utilisation de nanocatalyseurs. Des nanoparticules métalliques ou d'oxydes métalliques, telles que les nanoparticules de dioxyde de titane et de palladium, sont utilisées comme capteurs pour l'analyse des polluants organiques et inorganiques dans les systèmes aquatiques.

I.1.2.1 Définition des nanoparticules

Une nanoparticule est un agglomérat de millions d'atomes formant une molécule dont la taille se situe généralement entre 5 et 200 nanomètres, et le plus souvent inférieure à 1 micromètre. À cette échelle nanométrique, la surface de contact entre les matériaux est considérablement augmentée, ce qui leur confère une réactivité chimique accrue. La taille des nanoparticules est comparable à celle des protéines et des virus, ce qui les rend particulièrement intéressantes pour de nombreuses applications, notamment dans les domaines biomédical et technologique. [14]

I.1-3 Types des Nanoparticle

La composition du cœur des nanoparticules présente une grande diversité, pouvant être composée d'assemblages organiques ou inorganiques. Dans ce contexte, nous nous concentrerons sur les nanoparticules les plus fréquemment rencontrées.[15]

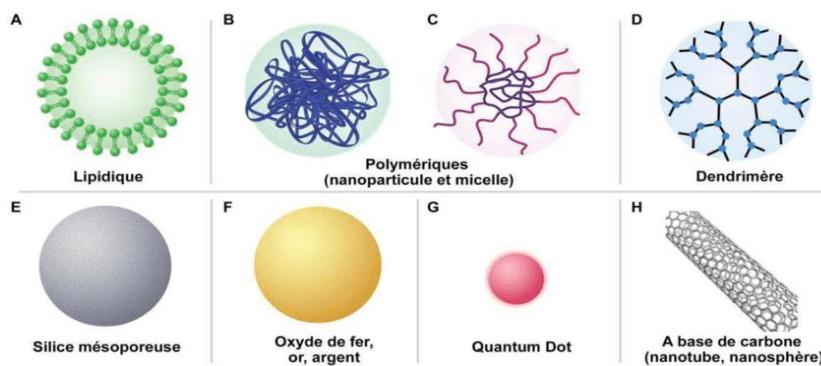


Figure I.3 : Tailles des différents types de nanoparticules

I.3.1. Nanoparticules polymériques

Les nanoparticules polymériques peuvent présenter une grande variété de formes et de caractéristiques, car elles peuvent être produites à partir de monomères ou de polymères préformés, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique. Elles peuvent être conçues pour permettre un contrôle précis de diverses propriétés des nanoparticules, présentent des exigences de formulation relativement simples et sont souvent utilisées comme systèmes d'administration efficaces. Plusieurs techniques sont utilisées pour leur synthèse, notamment l'émulsification (par déplacement ou diffusion de solvant) [15], la nanoprecipitation [16,17], la gélification ionique [18] et la microfluidique, chacune de ces méthodes produisant un produit final distinct [19].

I.3.2. Nanoparticules solides (inorganiques)

Les nanoparticules solides comprennent notamment celles à base de métaux tels que l'argent, l'or ou l'oxyde de fer. Les nanoparticules d'oxyde de fer sont généralement produites par association d'un polymère biocompatible à un noyau organique de magnétite (Fe_3O_4) ou de maghémite (Fe_2O_3). Depuis la dernière décennie, ces nanoparticules suscitent un intérêt croissant, en particulier en raison de leurs propriétés superparamagnétiques[20,21]. Elles sont utilisées en combinaison avec l'hyperthermie par fluide magnétique, l'administration ciblée de médicaments ou de gènes, ainsi que l'IRM dans les biocapteurs [16]. Grâce à leurs propriétés optiques spécifiques, elles peuvent également fonctionner comme biocapteurs in situ dans les cellules vivantes, ce qui permet des applications en imagerie et en diagnostic[22]. Un autre groupe de nanoparticules solides ayant attiré l'attention est celui des nanoparticules d'argent. En raison de leurs propriétés optiques et de leur capacité à absorber et à diffuser la lumière, elles peuvent être utilisées comme biocapteurs. Elles sont largement utilisées dans l'électronique, les textiles, les dispositifs biomédicaux, les revêtements antimicrobiens et les pansements pour plaies [23,24]. les nanoparticules inorganiques ont également été développées. Les plus courantes sont les nanoparticules métalliques d'or ou d'argent, les

nanoparticules magnétiques, les nanoparticules en silice et les nano cristaux semi-conducteurs.

I.3.3. Nanoparticules à base de carbone

Les nanoparticules à base de carbone sont de plus en plus utilisées dans diverses applications biologiques, telles que l'administration de médicaments, la thérapie génique et l'imagerie.

Une classe importante de ces nanoparticules est celle des nanotubes de carbone (CNTs), qui se déclinent en nanotubes à paroi multiple (MWCNTs) et à paroi simple (SWCNTs). En raison de leurs propriétés physico-chimiques particulières, les CNTs sont considérés comme d'excellents candidats pour de nombreuses applications biologiques, notamment en ingénierie tissulaire, dans les biocapteurs, ainsi que pour la délivrance de gènes et de médicaments [20-23]. De plus, ils présentent une chimie de surface unique et une grande stabilité, ce qui renforce leur capacité de chargement de substances actives.

Les nanomatériaux carbonés, tels que le graphène, les points quantiques de graphène (GQDs), les nanotubes de carbone (CNTs) et les points quantiques de carbone (CQDs), possèdent des propriétés électriques, optiques, mécaniques et thermiques distinctives. Ils peuvent être facilement fonctionnalisés[25]. Ces nanomatériaux suscitent un intérêt croissant dans les domaines de l'environnement, de l'énergie, de la nanomédecine et de la biomédecine [26,27].

I.3.4. Nanoparticules à base de lipides (LBNPs)

Les nanoparticules à base de lipides (LBNPs), telles que les liposomes, les transporteurs lipidiques nanostructurés (NLC) et les nanoparticules lipidiques solides (SLN), ont fait l'objet de nombreuses études. En raison de leur longue demi-vie et de leur capacité à libérer les médicaments de manière contrôlée, ces nanoparticules permettent de prolonger la durée d'action pharmacologique. Elles peuvent transporter aussi bien des molécules hydrophobes qu'hydrophiles, tout en présentant un risque très faible[28].

Les nanosystèmes lipidiques peuvent subir des modifications chimiques (telles que l'ajout de polyéthylène glycol (PEG) ou de gangliosides glycolisés) afin d'échapper à la détection par le système immunitaire ou d'améliorer la solubilité des principes actifs. Par ailleurs, ces systèmes peuvent être conçus pour être sensibles au pH acide de l'environnement tumoral, ce qui facilite la libération ciblée du médicament. De plus, ils peuvent être associés à des anticorps spécifiques se liant aux récepteurs présents à la surface des cellules tumorales, tels que l'acide folique [29].

I.1.4. Classification des nanomatériaux selon leur forme

A) Matériaux de dimension 1

Ces matériaux se présentent sous forme dispersée, de manière aléatoire ou organisée, comme c'est le cas dans les cristaux colloïdaux utilisés en optique ou dans les fluides magnétiques.

B) Matériaux de dimension 2

Ils sont constitués de structures allongées telles que les nano fils ou les nanotubes, offrant des propriétés particulières en raison de leur géométrie unidimensionnelle.

C) Matériaux de dimension 3

Ces matériaux se présentent sous forme de couches minces, obtenues notamment par dépôt d'agrégats ou par des techniques comme la projection plasma ou les procédés électrochimiques. Ils sont largement utilisés dans les revêtements fonctionnels.

D) Matériaux de dimension 4

Il s'agit de matériaux compacts, tels que les céramiques ou les métaux nanostructures, dans lesquels la structuration à l'échelle nanométrique est présente dans tout le volume du matériau.[30]

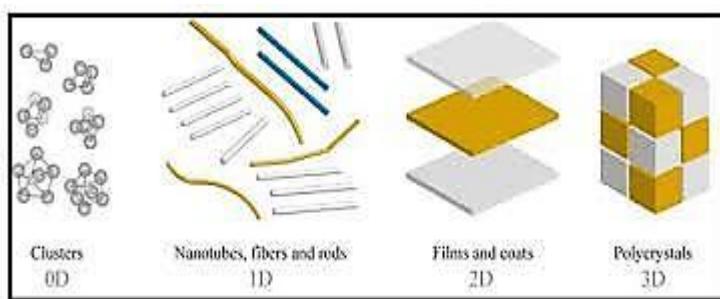


Figure I.4 : Types des nanoparticules selon leurs dimensions

Synthèse de nanoparticules métalliques I.1.5.

De nombreuses méthodes ont été mises au point pour la synthèse de nanoparticules métalliques. Deux approches principales sont généralement utilisées pour obtenir des matériaux à l'échelle nanométrique : la méthode physique et la méthode chimique .[30]

La première approche, dite **descendante** (ou *top-down*), repose sur des procédés physiques visant à réduire la taille de matériaux massifs. L'un des inconvénients majeurs de cette méthode est qu'elle implique l'élimination d'une grande quantité de matière. Des techniques comme l'ablation laser ou l'irradiation par faisceau d'ions sont couramment utilisées pour fragmenter, par exemple, de l'or en vrac[29]. Ces procédés permettent la production d'une large gamme de nanoparticules.

À l'inverse, la voie **ascendante** (ou *top-down*) repose sur l'assemblage progressif d'atomes ou de molécules pour former des nanoparticules. Cette méthode comprend différentes techniques chimiques permettant la réduction d'ions métalliques, notamment la réduction chimie et l'électrochimie. chimique, la sono

Parmi ces méthodes, **la réduction chimique** est la plus répandue pour la synthèse de nanoparticules métalliques, en particulier celles à base d'or. Elle permet un meilleur contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules, ce qui en fait une technique de choix dans de nombreux domaines de recherche et d'application.

I.1.6. Toxicité des nanoparticules

La toxicité des nanoparticules est influencée par divers paramètres physico-chimiques tels que leur composition chimique, leur taille, leur forme et leur structure. Chaque type de nanoparticule possède ainsi un profil de toxicité spécifique. Des études épidémiologiques, ainsi que des expérimentations contrôlées sur l'homme, indiquent que l'exposition à ces particules peut entraîner des effets sur le système respiratoire et cardiovasculaire, notamment chez les individus les plus vulnérables. Ces impacts seraient principalement liés à certains nanomatériaux fabriqués industriellement.[31,32]

I.1. 7 Nanoparticules d'oxyde de zinc

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) sont fréquemment utilisées dans de nombreuses applications destinées aux consommateurs. On estime que la production mondiale de nanoparticules de ZnO se situe entre 0,1 et 1,2 million de tonnes par an [33]. De couleur blanche et d'origine naturelle, les nanoparticules de ZnO possèdent une grande stabilité thermique et une large gamme d'applications.

Elles sont largement utilisées dans les domaines des biocapteurs, du ciment, du caoutchouc et des plastiques. On les retrouve également dans les revêtements et les pigments (comme fongicides dans les peintures ou agents de protection UV), les additifs alimentaires, les dispositifs électroniques et les catalyseurs [34]. Grâce à leurs propriétés démontrées anti-inflammatoires, cicatrisantes, antibactériennes, antitumorales et antidiabétiques, les

nanoparticules de ZnO font l'objet de recherches pour des applications biomédicales. Elles sont également intégrées dans des biocapteurs et des agents d'imagerie [35,36].

Les nanoparticules de ZnO (ZnO NPs) et leurs agrégats, présentant diverses structures tridimensionnelles, modifient les propriétés de surface des structures poreuses hiérarchisées, ce qui influence à son tour les processus biologiques [37,38]. Grâce à la présence de micro- et macrocanaux dans les nanomatériaux, ces conceptions poreuses hiérarchisées favorisent la diffusion de la lumière ainsi que les réflexions multiples, ce qui améliore le transfert de masse [39,40].

I.2.L'oxyde de zinc(ZnO)

Le ZnO est un semi-conducteur typique à large bande interdite. En raison de ses propriétés particulières, il est bien adapté à de nombreuses applications biomédicales, notamment pour ses effets antibactériens, antifongiques et anticancéreux [40, 41].

I.2.1. Généralité du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique constitué d'environ 80,36 % de zinc et 9,66 % d'oxygène. Sa masse molaire est de 81,38 g/mol [42], sa température de fusion atteint 1975 °C [43], et sa densité est de 5,6 g/cm³.

À l'état naturel, l'oxyde de zinc se présente sous forme de "zincite", un minéral rare. Il peut également être synthétisé industriellement sous forme massive.

Ce composé se manifeste généralement sous forme d'une poudre inodore, de couleur blanc cassé à jaune pâle.

En tant qu'oxyde, le ZnO possède plusieurs avantages : il n'est ni inflammable ni explosif en cas d'incendie, et il est relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain, ce qui le rend sûr pour diverses applications. [44]



FigueurI.5 : Zinc massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c)

I.2.2. Propriétés de ZnO

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, qui se présente sous différentes formes : solide, couche mince ou nanostructure. Il se distingue par des propriétés physico-chimiques remarquables, telles que sa nature semi-conductrice, sa transparence sur une large partie du spectre visible, sa bonne activité catalytique, sa faible toxicité et son abondance. Par ailleurs, l'oxyde de zinc est une substance insoluble dans l'eau, naturelle sur Terre[45]. mais il se dissout facilement dans les milieux acides.[46]

I.2.2.1. Propriétés structurales

D'un point de vue cristallographique, l'oxyde de zinc (ZnO) peut adopter trois types de structures selon les conditions de synthèse. La première est la structure hexagonale, qui est stable dans les conditions normales. La deuxième est la structure cubique, instable et apparaissant uniquement sous des pressions élevées. La troisième est la structure de type Rock Salt. En général, le ZnO cristallise selon la structure la plus stable, à savoir la structure wurtzite. Dans cette configuration, les ions d'oxygène sont arrangés selon un réseau hexagonal compact, tandis que les atomes de zinc occupent la moitié des sites interstitiels tétraédriques, suivant le même agencement que les ions d'oxygène. Cependant, il convient de noter que l'environnement de chaque ion ne présente pas une symétrie tétraédrique parfaite.[47]

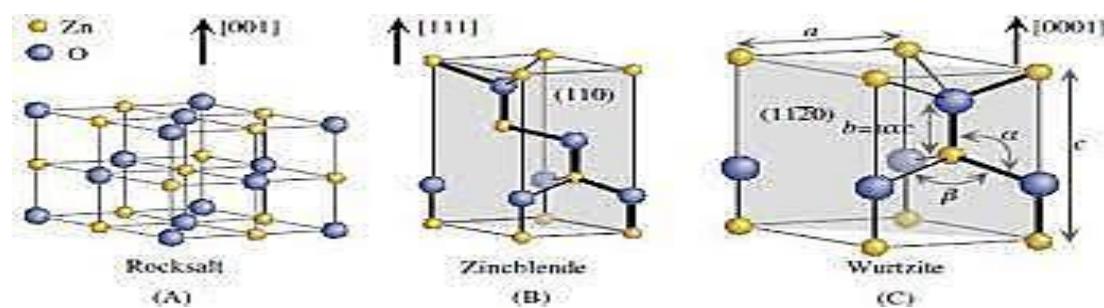


Figure I.6 : Trois structures du ZnO

I.2.2.2. Propriétés catalytiques du ZnO

La capacité d'une substance à agir en tant que catalyseur dans un système donné dépend de sa nature chimique ainsi que de ses propriétés de surface. L'oxyde de zinc présente également des propriétés catalytiques, en particulier lors des réactions d'oxydation et de déshydrogénération. En effet, ses poudres suspendues dans l'eau servent de catalyseur dans diverses réactions, telles que l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ainsi que l'oxydation des phénols. Grâce à ces propriétés, le ZnO est utilisé pour la minéralisation des polluants organiques et comme

capteur de gaz (CH_4 , H_2 , CO_2 , H_2S), entre autres. Ces capacités catalytiques dépendent en grande partie du degré de perfectionnement du réseau cristallin, qui influence son énergie de surface, ainsi que de ses propriétés conductrices (lacunes, atomes en positions interstitielles, dopants, etc.)[48] .

I.2.2.3. Propriétés physiques du ZnO

Les principales caractéristiques physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale sont présentées dans le tableau ci-dessous. [49]

Tableau I.1 : Caractéristiques physiques de l'oxyde de zinc

Propriétés physiques	valeurs
Masse volumique	5,606 g.cm ³
Masse moléculaire	81,38 g /mol
Température de fusion	1975°C
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24 fois la masse d'un électron
Conductivité thermique	≈1,1 W/cm.K

I.2.2.4. Propriétés électriques et électroniques

Les propriétés électriques et électroniques de l'oxyde de zinc dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanomatériaux. Les nanoparticules de zinc sont semi-conductrices (avec une bande interdite de 3,37 eV à température ambiante) en raison de la petite taille des nano cristaux. Elles présentent une résistance supérieure à 20 GΩ, notamment pour les nanoparticules de zinc obtenues par synthèse organométallique. [50]

I.2.3. Propriétés de surface de Zinc :

À température ambiante, les groupes hydroxyles présents à la surface des oxydes métalliques jouent un rôle crucial dans les processus d'adsorption. On distingue généralement trois types de groupes hydroxyles adsorbés à la surface :

1. **L'eau libre**, qui peut être éliminée à environ 100 °C ;
2. **L'eau physisorbée**, fixée par des liaisons hydrogène à la surface, qui se détache entre 100 °C et 200 °C ;
3. **L'eau chimisorbée**, liée fortement à la surface par des liaisons chimiques, éliminée à des températures avoisinant 200 °C.

La quantité de groupes hydroxyles présents à la surface des oxydes est généralement mesurée par spectroscopie infrarouge, par des méthodes chimiques ou encore par analyse thermogravimétrique (TGA).

La plupart des oxydes métalliques disponibles dans le commerce sont généralement soumis à un traitement thermique supérieur à 500 °C, afin d'éliminer les composés volatils et les additifs résiduels issus du procédé de synthèse. La concentration d'eau adsorbée varie considérablement selon la méthode de fabrication et les conditions de traitement thermique. Des concentrations relativement faibles, de l'ordre de 7,5 groupes OH⁻/nm², ont par exemple été observées à la surface de particules commerciales d'oxyde de zinc. [51]

I.2.4. Application de ZnO

I.2.4.1. Applications industrielles

L'oxyde de zinc est utilisé dans de nombreux domaines grâce à ses propriétés variées. Il sert de pigment dans la fabrication des peintures, des encres, des plastiques et des produits cosmétiques, en raison de sa grande blancheur et de son pouvoir couvrant. Il est également employé comme agent de protection solaire dans les crèmes et les lotions. [32]

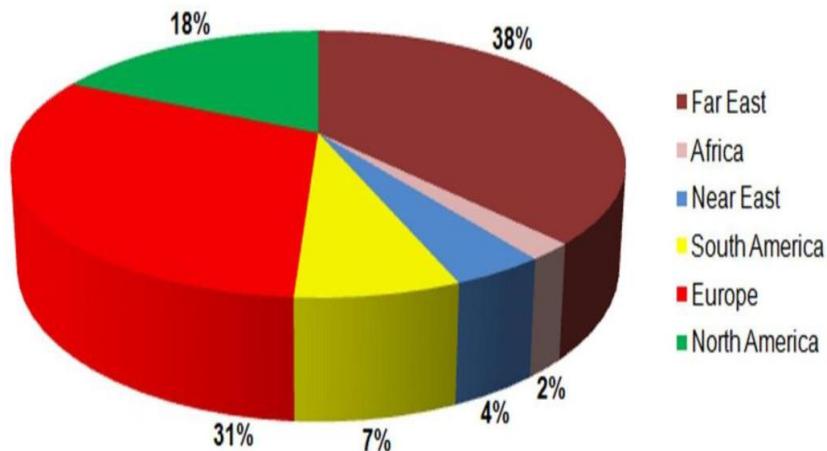


Figure I.7 : Consommation mondiale de zinc (ZnO)

I.2.4.2. Applications Les cellules solaires

Les cellules solaires sont des dispositifs composés de matériaux semi-conducteurs capables de convertir l'énergie solaire en électricité. Cette conversion repose sur l'effet photovoltaïque, un phénomène par lequel les photons provenant du soleil transfèrent leur énergie aux électrons du matériau, les faisant passer de la bande de valence à la bande de conduction.

Aujourd'hui, la majorité des cellules solaires sont fabriquées à base de silicium. Dans ce contexte, l'oxyde de zinc peut être utilisé comme électrode transparente, appelée "contact

frontal", placée sur la couche supérieure. Ce rôle consiste à permettre à la fois le passage du courant électrique et celui de la lumière à travers le composant. [52]

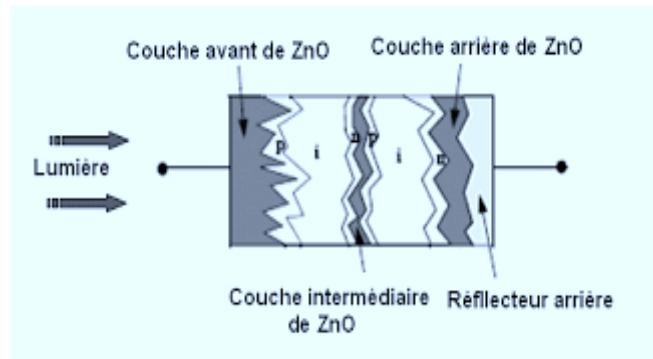


Figure I.8 : schéma de la structure d'une cellule solaire de ZnO

I.3.4. Synthèse des NPs ZnO

Il existe plusieurs méthodes permettant de synthétiser des nanoparticules d'oxyde de zinc peuvent être classées en deux grandes catégories : (ZnO), qui

- **Méthodes physiques (Top-Down)**

Les méthodes physiques suivent le principe "du grand vers le petit", où les matériaux de grande taille sont réduits à des nanoparticules par des procédés mécaniques ou thermiques. Ces méthodes nécessitent généralement des températures élevées et des équipements complexes et coûteux.

- **Méthodes chimiques (Bottom-Up)**

Contrairement aux méthodes physiques, les méthodes chimiques reposent sur le principe "du petit vers le grand", où les nanoparticules sont formées à partir de molécules ou d'atomes. Ces méthodes utilisent des précurseurs métalliques pour construire les particules, et elles sont généralement plus simples à mettre en œuvre, offrant un meilleur contrôle sur la taille et la forme des nanoparticules produites.

I.4. Nanocomposites polymériques

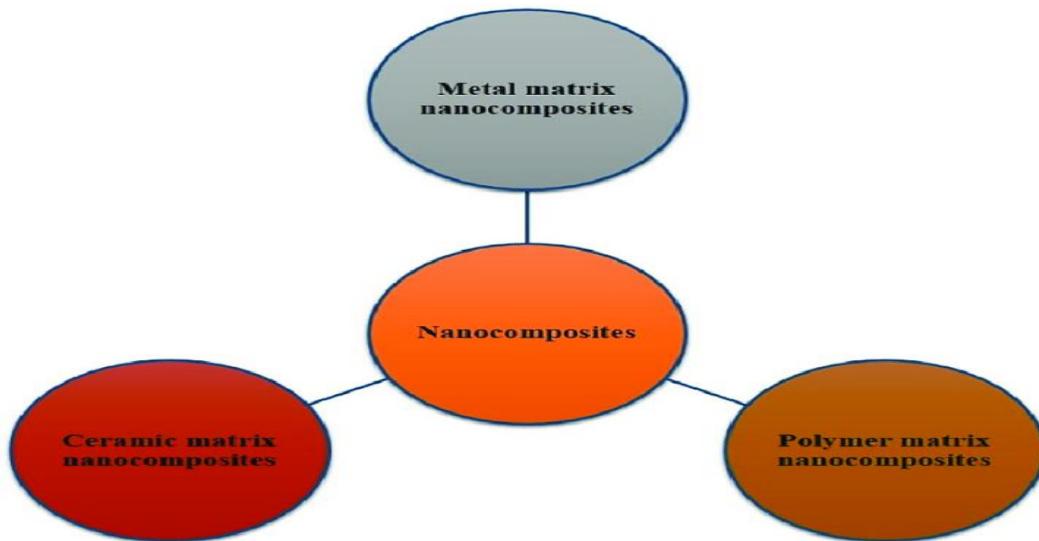
composites sont des matériaux constitués d'une matrice polymère ou métallique. Les nano dans laquelle sont dispersées des nanoparticules. Ces dernières peuvent être des particules

métalliques, des oxydes métalliques, des nanotubes de carbone ou encore d'autres types de matériaux à l'échelle nanométrique. [53]

Grâce aux avancées de la nanotechnologie au cours des dernières décennies, les polymères naturels ont pu être modifiés avec succès pour donner naissance à des nanomatériaux polyvalents, utiles et présentant des améliorations structurelles notables [54]. Comparés aux matériaux granulaires traditionnels (à l'échelle millimétrique ou micrométrique), les nanomatériaux présentent des propriétés mécaniques et physiques supérieures, ce qui en fait un sujet d'intérêt majeur pour les nanoscientifiques [55]. Toutefois, l'essor de la nanotechnologie et la demande croissante anticipée pour les nanocomposites dans les années à venir, l'intégration des PSAs dans ce domaine s'annonce prometteuse pour une bioéconomie circulaire. En effet, les matériaux abiotiques actuellement utilisés pourraient être remplacés par des alternatives biotiques aux propriétés comparables, voire supérieures, notamment en termes de stabilité dans des environnements extrêmes et de durabilité [56-58].

I.4.1. Types de nano composites

Il existe différents types de nano composites, qui varient en fonction de la nature des nanoparticules utilisées ainsi que du type de matrice, qu'elle soit polymère ou métallique.



FigureI.9 : Principaux types de nano composites

composites : Voici les principaux types de nano

- **Nano composites polymères** : composés de nanoparticules dispersées dans une matrice polymère.

- **Nano composites métalliques** : constitués de nanoparticules métalliques intégrées dans une matrice métallique.
- **Nano composites céramiques** : formés de nanoparticules céramiques réparties dans une matrice céramique.[59]

I.4.2. Nanocomposites dans le traitement des eaux chargées en polluants

Les particules nanocomposites de type PSA – d'une taille comprise entre 10 et 100 nm – peuvent être incorporées dans une matrice polymérique. Lorsqu'elles sont réparties de manière homogène au sein des polymères, leurs propriétés sont influencées par leurs caractéristiques fonctionnelles. Les paramètres clés qui jouent un rôle déterminant dans l'amélioration des propriétés incluent la taille des particules, le type de biopolymère, le rapport stœchiométrique des composants, l'ossature macromoléculaire ainsi que la diversité des groupes fonctionnels présents [60,61]. Les sections suivantes abordent l'utilisation des nanocomposites polymères (PNCs) dans les procédés de traitement des eaux usées – adsorption, traitement photocatalytique et filtration/séparation par membrane [61].

I.5. Polymère :

Pour une application efficace des nanoparticules sur une matrice polymère, il suffit d'exploiter les propriétés intrinsèques et la nature des charges à l'échelle nanométrique¹. Cette stratégie s'avère particulièrement efficace dans la fabrication de composites à haute performance, à condition que les charges soient bien dispersées et qu'elles présentent des caractéristiques égales ou supérieures à celles de la matrice. L'uniformité de cette dispersion est assurée par une séparation de phase guidée thermodynamiquement dans l'ensemble des nano composites[62]

I.5.1. Classification :

Les nano polymères sont des polymères conçus ou modifiés à l'échelle nanométrique (1-100 nm). On distingue principalement [63]:

- Les nano composites polymères (polymères renforcés par des nanoparticules)
- Les nano capsules polymères (utilisées pour l'encapsulation et la libération contrôlée de substances)
- Les hydrogels nanostructures

I.5.2. Méthodes de synthèse :

- Polymérisation in situ avec nanoparticules
- Auto-assemblage
- Techniques de nano-impression [64]

I.5.3. Propriétés :

- Surface spécifique élevée
- Capacité de réponse à des stimuli externes (pH, température)
- Amélioration de la résistance mécanique, thermique et chimique [65]

I.5.4. Applications :

- Médecine : administration ciblée de médicaments, imagerie
- Environnement : traitement des eaux, capteurs de polluants
- Industrie : emballages intelligents, revêtements fonctionnels [66]

I.5.5. Avantages et limites :

Avantages : efficacité accrue, fonctionnalités multiples, compatibilité avec d'autres matériaux

Limites : coûts de production, risques potentiels pour la santé et l'environnement [66]

I-6 Alginates

Les matériaux biopolymères tels que la cellulose, la lignine, la gélatine, la chitine et l'alginate possèdent certaines propriétés stimulantes en raison de la présence de leurs groupes fonctionnels et de leurs microstructures variées. Ils ont été largement utilisés dans des domaines tels que la médecine, l'énergie, etc. [67]. Parmi les différents biopolymères, **l'alginate de sodium** est l'un des matériaux les plus fiables, largement utilisé dans les domaines de la médecine, de l'ingénierie tissulaire, des cosmétiques et de l'adsorption, en raison de ses propriétés physico-chimiques uniques. En outre, l'alginate de sodium contient plusieurs groupes carbonyle, hydroxyle et carboxyle à sa surface et sur ses bords. Néanmoins, le principal inconvénient de l'alginate pur réside dans sa faible résistance mécanique, qui le rend facilement soluble dans l'eau. Cependant, il est possible d'améliorer cette résistance mécanique en utilisant des procédés de réticulation ou de modification de surface [68].

L' alginate est un polysaccharide linéaire dont la chaîne principale est composée d'unités d'acide β -D-mannuronique (unités M) et d'acide α -L-guluronique (unités G) reliées en (1-4). Les blocs polymères peuvent former différents arrangements de M, G, MG, ou GG [69]. La grande quantité de groupes carboxyle et hydroxyle présents dans le réseau fait de l'alginate un excellent candidat pour l'élimination des métaux lourds. Les blocs G sont connus pour leur capacité à se complexer efficacement avec des cations divalents grâce à deux chaînes d'alginate, formant ainsi une structure en « boîte à œufs » (egg-box) [70,71]. De plus, l'excès de groupes fonctionnels hydroxyle et carboxyle disponibles le long de la chaîne principale de l'alginate en fait un biopolymère idéal pour se lier à différentes espèces présentes dans l'eau [72-76].

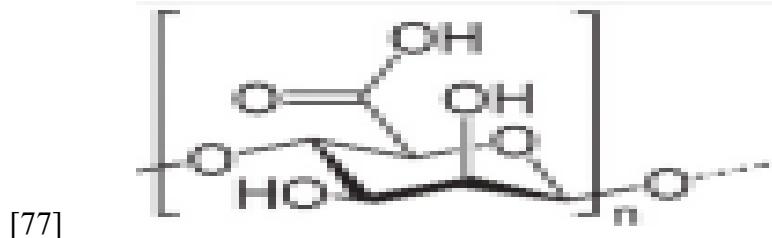


Figure I.10 : Alginate

(perméabilité élevée à l'eau, biodégradabilité, faible coût, nature non toxique, grande surface spécifique, richesse en fonctionnalités de surface, biocompatibilité.)

I.7.La plante *Ziziphus spina-christi*

Ziziphus spina-christi, communément appelé le jujubier épineux ou “Christ’s Thorn Jujube”, est un arbre à feuilles persistantes de la famille des Rhamnacées, largement répandu en Afrique du Nord, au Moyen-Orient et dans certaines régions d’Asie. Cet arbre est réputé pour sa résistance à la sécheresse et sa capacité à prospérer dans des environnements arides.

I.7.1.Présentation du plante

Ziziphus spina-christi est une espèce d’arbre appartenant à la famille des *Rhamnaceae*, communément

Appelé « sidr » ou « jujubier épineux » dans les pays arabes. Originaire des régions arides et semi-Arides d’Afrique du Nord, du Moyen-Orient et d’Asie du Sud-Ouest, cet arbre est particulièrement bien adapté aux climats secs et aux sols pauvres, ce qui lui confère un rôle crucial dans la lutte contre la désertification. Sur le plan botanique, *Ziziphus spina-christi* est un arbre à feuilles persistantes pouvant atteindre une hauteur de 10 mètres. Ses feuilles sont

alternes, ovales, coriaces et brillantes sur la face supérieure. Les rameaux sont souvent pourvus d'épines, caractéristiques de l'espèce. Les fleurs, de petite taille et de couleur jaunâtre, apparaissent généralement à la fin de l'été ou au début de l'automne. Le fruit, une drupe sphérique comestible devenant brunâtre à maturité, est réputé pour sa saveur sucrée et ses propriétés médicinales.

D'un point de vue chimique et pharmacologique, différentes parties de l'arbre — feuilles, fruits et écorce — renferment des composés bioactifs tels que les flavonoïdes, alcaloïdes, saponines et triterpénoïdes. Ces substances confèrent à la plante une diversité de propriétés thérapeutiques, notamment antimicrobiennes, antioxydants, anti-inflammatoires et analgésiques. En médecine traditionnelle, *Ziziphus spina-Christi* est utilisé pour le traitement de douleurs, infections cutanées, troubles digestifs et maladies respiratoires.

Au-delà de son intérêt médicinal, l'arbre revêt également une importance socio-économique : ses fruits sont consommés localement, ses feuilles sont employées dans divers rites religieux, en particulier dans la tradition islamique, et son bois, apprécié pour sa robustesse, est utilisé dans différents usages artisanaux. [78]

I.7.2. Classification de la plante :

Ziziphus spina-christi (L.) Willd, également appelé jujubier épineux, fait partie de la famille des *Rhamnaceae*, et est classé sous le genre *Ziziphus*.

Royaume : Plantae

Sous-Royaume : Tracheobionta (Plantes vasculaires)

Division : Magnoliophyta (Plantes à fleurs)

Classe : Magnoliopsida (Dicotylédones)

Ordre : Rosales

Famille : Rhamnaceae

Genre : *Ziziphus*

Espèce : *Ziziphus spina-christi*



Figure I.11 : l'arbre *zizyphus*



Figure I.12 : faille de *zizyphus*

I.7.3. Propriétés de la zizyphus

Le *Zizyphus* est une plante largement utilisée dans plusieurs domaines en raison de ses composés bioactifs et de son importance écologique. Les feuilles contiennent des substances naturelles aux propriétés antioxydantes, antibactériennes et anti-inflammatoires, ce qui en fait un ingrédient potentiel dans les industries pharmaceutiques. Les fruits du *Ziziphus*, souvent appelés “jujubes”, sont consommés frais ou séchés. Ils sont riches en sucres naturels, vitamines et fibres, et présentent une valeur nutritionnelle importante.

Dans la médecine traditionnelle, différentes parties de la plante – feuilles, écorce, racines – sont utilisées pour traiter divers troubles de santé. Par ailleurs, le *Ziziphus* est également exploité dans des programmes de lutte contre la désertification et d'amélioration des sols, grâce à sa résistance aux conditions climatiques extrêmes et sa capacité à stabiliser les sols.

I.7.4. Utilisation de la plante zizyphus :

1. En pharmacie :

Les feuilles de *Ziziphus* suscitent un vif intérêt dans le domaine de la pharmaceutique et de la médecine

Traditionnel, en raison de leur teneur élevée en composés bioactifs tels que les flavonoïdes, les saponines et les acides phénoliques. Ces substances naturelles leur confèrent des propriétés thérapeutiques multiples, notamment antioxydantes, anti-inflammatoires, antibactériennes et antifongiques, ce qui les rend particulièrement efficaces dans le traitement de diverses affections dermatologiques. En médecine traditionnelle, les extraits de feuilles sont utilisés pour soulager les irritations

Cutanées, l'eczéma, les plaies superficielles, ainsi que d'autres troubles de la peau, grâce à leur effet apaisant et leur capacité à favoriser la cicatrisation. [79]

Par ailleurs, des études récentes ont révélé que les extraits de feuilles de *Ziziphus* possèdent une capacité notable à réduire le stress oxydatif, un facteur clé impliqué dans le développement de nombreuses maladies chroniques telles que les affections cardiovasculaires, le diabète, ou encore certains types de cancers. Ces découvertes ont ouvert la voie à une exploration approfondie du potentiel des feuilles de *Ziziphus* dans le cadre du développement de médicaments à base de plantes et de compléments nutritionnels. [80]



Figure I.13 : Exemple d'un Produits cosmétique

2. Cosmétique

Le *Ziziphus spina-christi* est un ingrédient prisé dans l'industrie des cosmétiques, notamment en raison de sa richesse en composés bioactifs qui lui confèrent des bienfaits considérables pour la peau et les cheveux.

 **Avantages pour la peau :** de sa richesse en composés bioactifs qui lui confèrent des bienfaits considérables pour la peau et les cheveux.

Propriétés antibactériennes et anti-inflammatoires : Les extraits de feuilles de *Ziziphus spina-christi* sont reconnus pour leur capacité à inhiber la croissance des bactéries responsables de l'acné, telles que *Propionibacterium acnes*, ce qui en fait un allié efficace pour les soins de la peau.

Propriétés antioxydantes : Les feuilles de cet arbre contiennent des antioxydants naturels qui aident à protéger la peau des effets néfastes des radicaux libres, contribuant ainsi à retarder l'apparition des signes de vieillissement.

Amélioration de l'éclat et de l'élasticité de la peau : Des études ont révélé que les extraits de *Ziziphus spina-christi* sont capables de réduire les taches pigmentaires et d'améliorer le taux d'hydratation et de lipides dans la peau, ce qui lui confère plus de souplesse et d'éclat.[81]

I.7.5. Développements en cours :

Des recherches sont en cours pour concevoir des produits cosmétiques encore plus efficaces en utilisant des extraits de *Ziziphus spina-christi*, notamment en les intégrant dans des systèmes de délivrance avancés, comme les liposomes, afin d'améliorer leur absorption et leur efficacité sur la peau.

Grâce à ses multiples bienfaits, le *Ziziphus spina-christi* se distingue comme un ingrédient naturel prometteur dans l'industrie cosmétique, offrant des solutions efficaces pour maintenir et améliorer la santé et l'apparence de la peau et des cheveux. [82]



FigureI.14 : Exemple d'un Produits cosmétique

I.8 Nanophotocatalyse

I.8.1 Nanocatalyse

3.1.1. Les nanomatériaux en tant que photocatalyseurs

Les nanocatalyseurs suscitent un intérêt croissant en tant que matériaux pour le traitement des eaux usées, en particulier ceux constitués de substances inorganiques telles que les semi-

conducteurs et les oxydes métalliques. Divers nanocatalyseurs sont utilisés dans ce contexte, notamment pour l’oxydation des polluants organiques [83] et pour leurs effets antimicrobiens [84]. Ces nanocatalyseurs comprennent les photocatalyseurs [85 ,86], les électrocatalyseurs [87], les matériaux photocatalytiques à hétérojonction [88], ainsi que les catalyseurs basés sur le procédé de Fenton [89] .

Grâce à leur activité photocatalytique étendue et efficace vis-à-vis de divers contaminants, les réactions photocatalytiques impliquant des nanoparticules – basées sur l’interaction entre l’énergie lumineuse et les nanoparticules métalliques – revêtent une importance majeure. Généralement constitués de métaux semi-conducteurs, ces photocatalyseurs sont capables de décomposer divers polluants organiques persistants présents dans les eaux usées, tels que les colorants, les détergents, les insecticides et les composés organiques volatils [90]. De plus, les nanocatalyseurs semi-conducteurs sont hautement efficaces pour la dégradation de composés organiques halogénés et non halogénés, ainsi que de certains médicaments, produits de soins personnels et métaux lourds [91]. Ces matériaux présentent une grande efficacité même à faibles concentrations et requièrent des conditions opératoires relativement douces.

Dans le même contexte à [92] ont montré que les performances photocatalytiques des catalyseurs varient, principalement en raison des conditions expérimentales, mais surtout en raison du **gap énergétique (bandgap)**, qui est un facteur déterminant de l’activité photocatalytique. Selon la couleur du catalyseur et les composants qui le constituent, la largeur de ce gap varie. Cette différence peut s’expliquer par le mécanisme selon lequel un semi-conducteur est excité par une irradiation lumineuse absorbant des photons dont l’énergie est supérieure ou égale à celle de son gap. Cela permet la génération de paires électron-trou (e^- et h^+) [92].

Ensuite, l’oxygène moléculaire (O_2) à la surface du semi-conducteur réagit avec l’électron (e^-) de la bande de conduction pour former un radical superoxyde $O_2^- \bullet$ par un processus de réduction. Ce radical est ensuite protoné pour produire un radical hydroperoxyde $H_2O \bullet$ [93]. Les électrons piégés interagissent alors avec ces radicaux pour former du peroxyde d’hydrogène (H_2O_2) et des radicaux hydroxyles $OH \bullet$. Les trous de la bande de valence générés peuvent réagir avec l’eau (H_2O) ou les ions hydroxyles (OH^-) adsorbés à la surface du catalyseur pour former également des radicaux $OH \bullet$, qui sont des oxydants puissants et les principales espèces réactives dans la dégradation photocatalytique des contaminants organiques [94].

Ainsi, il est possible que les trous (h^+) contribuent à la formation des radicaux OH \cdot , participant ainsi à la décomposition des polluants organiques [95]. Baaloudj et al. [96] ont donc caractérisé le mécanisme de dégradation des polluants organiques impliquant la formation de paires électron-trou et d'espèces radicalaires actives de la manière suivante :

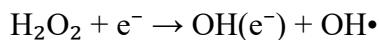
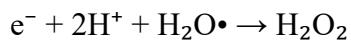
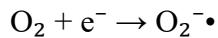
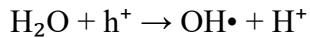


Figure I.15 : Présente un schéma illustrant le mécanisme proposé de la photocatalyse, mettant en évidence la génération de trous (h^+) et d'électrons (e^-) [16].

I.8.2. Application de photo dégradation

Il y a plusieurs décennies, l'idée d'utiliser des nanoparticules de TiO₂ pour la dégradation photocatalytique des colorants a été proposée [97]. Des nanoparticules d'argent, produites par synthèse verte, ont également été appliquées en tant que photocatalyseurs pour le traitement des colorants et d'autres composés organiques [98]. À cette époque, la nanotechnologie n'était pas encore largement exploitée pour le traitement des eaux chargées en polluants. Toutefois, elle l'est aujourd'hui en raison des preuves accumulées concernant son efficacité remarquable [99].

Des nanoparticules d'or (GNP) d'un diamètre de 43 nm ont été utilisées par Singh et al. pour étudier la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM). Les taux de dégradation catalytique calculés après 2 et 3 minutes étaient respectivement de 78,97 % et 96,26 %. Cette activité catalytique s'explique par la diminution du potentiel rédox des GNP à une valeur négative à l'échelle nanométrique [100].

Haque et al. se sont intéressés à l'activité photocatalytique en utilisant des sphères hybrides de carbone dopées au lanthane (La) et au molybdène (Mo), à base de TiO₂, présentant de fortes capacités d'adsorption, notamment pour les composés organiques tels que les colorants azoïques. En 120 minutes, un TiO₂ dopé à 2,0 % de La et un autre dopé à 1,5 % de Mo ont respectivement dégradé 94 % et 44 % du colorant Acid Green 25. Dans ce cas, les composés

organiques et les colorants ont été transformés en substances inoffensives grâce aux photocatalyseurs dopés au La et au Mo. Comparées à d'autres concentrations en dopants, les teneurs de 2,0 % en La et de 1,5 % en Mo ont montré la plus grande efficacité photocatalytique pour la dégradation des colorants azoïques [101].

Références Bibliographiques

- [1] **Youtie, J. and Shapira, P. (2008).** Mapping the nanotechnology enterprise: A multiindicator analysis of emerging nanodistricts in the US South. *Journal of Technology Transfer*
- [2] **Mangematin, V. and Errabi, K. (2012).** The determinants of the science-based cluster growth: The case of Nanotechnologies. *Environment and Planning C-Government and Policy* forthcoming.
- [3] **Amin, M.T.; Alazba, A.A.; Manzoor, (2014).** U. A Review of Removal of Pollutants from Water/Wastewater Using Different Types of Nanomaterials. *Adv. MaSter. Sci. Eng.*
- [4] **Paramasivam, G.; Palem, V.V.; Sundaram, T.; Sundaram, V.; Kishore, S.C.; Bellucci, S. (2021).** Nanomaterials: Synthesis and Applications in Theranostics. *Nanomaterials* .
- [5] **Tang, X.; Zhang, Q.; Liu, Z.; Pan, K.; Dong, Y.; Li, Y. (2014).** Removal of Cu(II) by Loofah Fibers as a Natural and Low-Cost Adsorbent from Aqueous Solutions. *J. Mol. Liq.*
- [6] **Wu, S.; Pan, Y.; Wang, N.; Lu, T.; Dai, W. (2019).** Azo Dye Degradation Behavior of AlFeMnTiM (M = Cr, Co, Ni) High-Entropy Alloys. *Int. J. Miner. Metall. Mater.*
- [7] **Mir, N.; Khan, A.; Umar, K.; Muneer, (2013) .** M. Photocatalysis. Study of a Xanthene Dye Derivative, Phloxine B in Aqueous Suspension of TiO₂: Adsorption Isotherm and Decolourization Kinetics. *Energy Environ. Focus*.
- [8] **Mbarek, W.B.; Escoda, L.; Saurina, J.; Pineda, E.; Alminderej, F.M.; Khitouni, M.; Suñol, (2022).** J. Nanomaterials as a Sustainable Choice for Treating Wastewater: A Review. Materials.
- [9] **KUMAR, V., KUMARI, A., GULERIA, P., YADAV, S. K. J. R. O. E. C. (2012) & TOXICOLOGY.** Evaluating the toxicity of selected types of nanochemicals. Apoptosis, cell signaling, and human diseases.
- [10] **GWINN, M. R. & VALLYATHAN, V. J. E. H. P.** 2006. Nanoparticles: health effects—pros and cons. Nanoparticles for biomedical applications.

- [11] **MISSAOUI, W. N., ARNOLD, R. D. & CUMMINGS, B. S. J. C.-B. I.** 2018. Toxicological status of nanoparticles: what we know and what we don't know. The National Agricultural Library.
- [12] **EL-BASSUONY, A. A. & ABDELSALAM, H. J. T. E. P. J. P.** 2020. Correlation of heat treatment and the impurities accompanying Ag nanoparticles. *Journal of Biomedical Nanotechnology*.
- [13] **EL-BASSUONY, A. A. & ABDELSALAM, H. J. T. E. P. J. P.** 2020. Impacts of hematite, bunsenite and maghemite impurities on the physical and antimicrobial properties of silver nanoparticles. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*.
- [14] C. Kumar, *Biological and Pharmaceutical Nanomaterials*. (2006). *Nanotechnologies for life science*, Ed. C. Kumar. Vol 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim .
- [15] BROWN, S. B., WANG, L., JUNGELS, R. R. & SHARMA, B. J. A. B. 2020. Effects of cartilage-targeting moieties on nanoparticle biodistribution in healthy and osteoarthritic joints. *The New England journal of medicine*.
- [16] LE, Z., CHEN, Y., HAN, H., TIAN, H., ZHAO, P., YANG, C., HE, Z., LIU, L., LEONG, K. W., MAO, H.-Q. 2018. A. M. & *INTERFACES* Hydrogen-bonded tannic acid-based anticancer nanoparticle for enhancement of oral chemotherapy. *Current Medicinal Chemistry*.
- [17] ZHANG, C.-X., CHENG, Y., LIU, D.-Z., LIU, M., CUI, H., ZHANG, B.-L., MEI, Q.-B. & ZHOU, S.-Y. 2019. O. N.. Mitochondria-targeted cyclosporin A R28 delivery system to treat myocardial ischemia reperfusion injury of rats. *Apoptosis, cell signaling, and human diseases*.
- [18] HE, C., YUE, H., XU, L., LIU, Y., SONG, Y., TANG, C. & YIN, C. J. A. B.. siRNA 2020. release kinetics from polymeric nanoparticles correlate with RNAi efficiency and inflammation therapy via oral delivery. *The New England journal of medicine*.
- [19] ZHANG, L., BEATTY, A., LU, L., ABDALRAHMAN, A., MAKRIS, T. M., WANG, G., WANG, Q. J. M. S. & C, E. 2020. Microfluidic-assisted polymer-protein assembly to fabricate homogeneous functionalnanoparticles. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*.

- [20] XIE, J., CHEN, K., HUANG, J., LEE, S., WANG, J., GAO, J., LI, X. & CHEN, X. J. B. 2010. PET/NIRF/MRI triple functional iron oxide nanoparticles. *Neural regeneration research*,
- [21] WU, W., WU, Z., YU, T., JIANG, C., KIM, W.-S. J. S. & MATERIALS, T. O. A. 2015. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *nature Biotechnology*.
- [22] KUMAR, D., SAINI, N., JAIN, N., SAREEN, R. & PANDIT, V. J. E. O. O. D. D. 2013. Gold nanoparticles: an era in bionanotechnology. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*,
- [23] LI, W.-R., XIE, X.-B., SHI, Q.-S., ZENG, H.-Y., OU-YANG, Y.-S., CHEN, Y.-B. J. A. M. & BIOTECHNOLOGY 2010. Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on *Escherichia coli*. *The New England journal of medicine*,
- [24] DESHMUKH, S. P., PATIL, S., MULLANI, S., DELEKAR, S. J. M. S. & C, E. 2019. Silver nanoparticles as an effective disinfectant: A review. *Environmental Science and Pollution Research International*,
- [25] SERPELL, C. J., KOSTARELOS, K. & DAVIS, B. G. J. A. C. S. 2016. Can carbon nanotubes deliver on their promise in biology? Harnessing unique properties for unparalleled applications. *nature Biotechnology*,
- [26] KLUMPP, C., KOSTARELOS, K., PRATO, M. & BIANCO, A. J. B. E. B. A.-B. 2006. Functionalized carbon nanotubes as emerging nanovectors for the delivery of therapeutics. *Multidisciplinary Approach for Colorectal Cancer*,
- [27] 27ALSHEHRI, R., ILYAS, A. M., HASAN, A., ARNAOUT, A., AHMED, F. & MEMIC, A. J. J. O. M. C. 2016 b. Carbon nanotubes in biomedical applications: factors, mechanisms, and remedies of toxicity: miniperspective. *Toxicological and Environmental Chemistry*.
- [28] OZPOLAT, B., SOOD, A. K. & LOPEZ-BERESTEIN, G. J. A. D. D. R. 2014. Liposomal siRNA nanocarriers for cancer therapy. *Journal of Biomedical Nanotechnology*,
- [29] R RAMA, A., JIMENEZ-LOPEZ, J., CABEZA, L., JIMENEZ-LUNA, C., C LEIVA, M., PERAZZOLI, G., HERNANDEZ, R., ZAFRA, I., ORTIZ, R. &

- MELGUIZO, C. J. C. D. D. 2016. Last advances in nanocarriers-based drug delivery systems for colorectal cancer. The National Agricultural Library,
- [30] A. de l'Afsset, R.d.E. Collective, (2010) Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement, La Doctorat Fr,
- [31] Zouhair SOFIANI 2007 Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces `à base de ZnO THESE DE DOCTORAT Université d'Angers.Université d'Ibn Tofail
- [32] Mohanpuria, N. K. Rana, and S. K. Yadav, 2008 J. Nanopart. Res "Biosynthesis of nanoparticles: technological Concepts and future applications",.
- [33] SWAIN, P. S., RAO, S. B., RAJENDRAN, D., DOMINIC, G. & SELVARAJU, S. J. A. N. 2016. Journal of Biomedical Nanotechnology, Nano zinc, an alternative to conventional zinc as animal feed supplement: A review.,
- [34] JIANG, J., PI, J., CAI, J. J. B. C. & APPLICATIONS 2018 c. The advancing of zinc oxide nanoparticles for biomedical applications. Nanoparticles for biomedical applications,
- [35] JIANG, J., PI, J., CAI, J. J. B. C. & APPLICATIONS 2018b. The advancing of zinc oxide nanoparticles for biomedical applications. Multidisciplinary Approach for Colorectal Cancer.
- [36] MISHRA, P. K., MISHRA, H., EKIELSKI, A., TALEGAONKAR, S. & VAIDYA, B. J. D. D. T. 2017. Zinc oxide nanoparticles: a promising nanomaterial for biomedical applications. Current Medicinal Chemistry,
- [37] JIN, S.-E., JIN, J. E., HWANG, W. & HONG, S. W. J. I. J. O. N. 2019. Photocatalytic antibacterial application of zinc oxide nanoparticles and selfassembled networks under dual UV irradiation for enhanced disinfection. Environmental Science and Pollution Research International,
- [38] CHEN, X., WU, Z., LIU, D. & GAO, Z. J. N. R. L. 2017. Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes. Journal of Biomedical Nanotechnology,

- [39] FALGENHAUER, J., FIEHLER, F., RICHTER, C., RUDOLPH, M. & SCHLETTWEIN, D. J. P. C. C. P. 2017. Consequences of changes in the ZnO trap distribution on the performance of dye-sensitized solar cells. *Cancer nanotechnology*,
- [40] RASMUSSEN, J. W., MARTINEZ, E., LOUKA, P. & WINGETT, D. G. J. E. O. O. D. D. 2010b. Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications. *Journal of Biomedical Nanotechnology*,
- [41] JIANG, J., PI, J., CAI, J. J. B. C. & APPLICATIONS 2018a. The advancing of zinc oxide nanoparticles for biomedical applications. *Bioinorganic chemistry and applications*.
- [42] T. Ootsuka, Z. Liu, M. Osamura, Y. Fukuzawa, R. Kuroda, Y. Suzuki et al., *Thin Solid Films* (2005)
- [43] Y. Mao, S. Ma, X. Li, C. Wang, F. Li, X. Yang, J. Zhu, L. Ma, (2014). *Appl. Surf. Sci.*
- [44] A. Dongmin, L. Yan, L. Xiaoxue, Z. Yunling, D. (2014). *Guozhi, Colloids Surf. A*
- [45] A. Boukhanoufa, (2015). *Mémoire de Master Université Ferhat Abbas - Sétif 1*
- [46] S. Hammachi, (2017). *Mémoire de Master Université M'hamed Bougara de Boumerdès*
- [47] A. Abdallah. (2007). *Mémoire de Magister Université de Constantine*
- [48] **ChibaneYoughertaAbderrahim-BencharifChaki**2020 **SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DE : TM PAR LA METHODE HYDROTHERMALE; APPLICATION A LA DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE** UNIVERSITE LARBI BEN MHIDI OUM EL BOUAGHi
- [49] A. Boukhanoufa, (2015). *Mémoire de Master Université Ferhat Abbas - Sétif 1*
- [50] A. Elkaiem, 2015 *Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO Et Polymère Etude Structural et Optique*, Thèse de doctorat, département de physique, Université MENTOURI, CONSTANTINE,
- [51] TEDJANI Mohammed TEDJANI Mohammed Laid TOUATI Brahim Omar 2018 *MéMOIRE MASTER Synthèse de nanoparticules de ZnO par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera*. L'Université Echahid Hamma Lakhdar-Eloued
- [52] D. Kim, H. Kim, (2010) *Proc. of SPIE*
- [53] E. Omanović-Mikličanin, A. Badnjević, A. Kazlagić, (2020) M. Hajlovac, *Nanocomposites: A brief review*, *Health Technol. (Berl)*.

- [54] S. Sur, A. Rathore, V. Dave, K.R. Reddy, R.S. Chouhan, V. Sadhu(2019), Recent developments in functionalized polymer nanoparticles for efficient drug delivery system Nano-Structures & Nano-Objects,
- [55] Khan, K. Saeed, I. Khan 2019. Nanoparticles: properties, applications and toxicities Arab. J. Chem.,
- [56] S. Deepika, R.H. Kumar, C.I. Selvaraj, S.M. (2018).RoopanToxicity of metal/metal oxide nanoparticles and their future prospects. The Macabresque: human Violation and Hate in Genocide Mass Atrocity and Enemy-Making ,
- [57] M. Alavi, M. Rai (2020), Topical delivery of growth factors and metal/metal oxide nanoparticles to infected wounds by polymeric nanoparticles: an overview Expert Rev. Anti Infect. Ther.,
- [58] P. Kanniah, P. Chelliah, J.R. Thangapandi, E.J.J.S.B. Thangapandi, M. Kasi, S. Sivasu(2022)bramaniam Benign Fabrication of Metallic/metal Oxide Nanoparticles from Algae. Agri-Waste and Microbes for Production of Sustainable Nanomaterials Elsevier
- [59] HINANA Asma .BECHGAG Chaima fida ; (2024) ;Mémoire ;master université Ghardaïa
- [60] R. Ghanbari, N. Amanat (2022) , Approaches of membrane modification for water treatment Materials Chemistry Horizons,
- [61] J.H. Koo (2019)Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications McGraw-Hill Education.
- [62] T. Naseem, M. Waseem, (2022) A comprehensive review on the role of some important nanocomposites for antimicrobial and wastewater applications, Int. J. Environ. Sci. Technol.
- [63] Gaharwar, A. K., Peppas, N. A., & Khademhosseini, A. (2014). Nanocomposite hydrogels for biomedical applications. Biotechnology and Bioengineering.
- [64] Koo, J. H. (2016). Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications. McGraw-Hill.
- [65] Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. Journal of Advanced Research.
- [66] Bhattacharya, S., & Prausnitz, M. R. (2008). Polymer nanoparticles for drug delivery. Advanced Drug Delivery Reviews.
- [67] I. Aswin Kumar, N. Viswanathan, (2018) Development and reuse of amine-grafted chitosan hybrid beads in the retention of nitrate and phosphate, J. Chem. Eng.
- [68] H. Luo, X. Zeng, P. Liao, H. Rong, T.C. Zhang, Z. Jason Zhang, X. Meng, (2019)Phosphorus removal and recovery from water with macroporous bead adsorbent constituted of alginate-Zr⁴⁺ and PNIPAM-interpenetrated networks, Int. J. Biol. Macromol.

- [69] C.K. Siew, P.A. Williams, N.W. Young, (2005) New insights into the mechanism of gelation of alginate and pectin: charge annihilation and reversal mechanism, *Biomacromolecules*
- [70] I.M.N. Vold, K.A. Kristiansen, B.E. Christensen, (2006) A study of the chain stiffness and extension of alginates, in vitro epimerized alginates, and periodate-oxidized alginates using size-exclusion chromatography combined with light scattering and viscosity detectors, *Biomacromolecules*
- [71] N. Emmerichs, J. Wingender, H.C. Flemming, C. Mayer, (2004) Interaction between alginates and manganese cations: identification of preferred cation binding sites, *Int. J. Biol. Macromol.*
- [72] A.G. da Silva Carvalho, A.T. Machado, H.D. Barros, C.B.B. Cazarin, M.D. Hubinger, (2019) Anthocyanins from jussara (*Euterpe edulis* Martius) extract carried by calcium alginate beads pre-prepared using ionic gelation, *Powder Technol.*
- [73] E. Dantas de Freitas, P.C.P. Rosa, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, (2019) Development of sericin/alginate beads of ketoprofen using experimental design: Formulation and in vitro dissolution evaluation, *Powder Technol.*
- [74] X. Jiang, Q. An, Z. Xiao, S. Zhai, Z. Shi, (2019) Versatile core/shell-like alginate@polyethylenimine composites for efficient removal of multiple heavy metal ions (Pb^{2+} , Cu^{2+} , CrO_4^{2-}): Batch and fixed-bed studies, *Mater. Res. Bull.*
- [75] S.H. Park, K. Kim, J.H. Lim, S.J. Lee, (2019) Selective lithium and magnesium adsorption by phosphonate metal-organic framework-incorporated alginate hydrogel inspired from lithium adsorption characteristics of brown algae, *Sep. Purif. Technol.*
- [76] J. Ding, D. Huang, W. Wang, Q. Wang, A. Wang, (2019) Effect of removing coloring metal ions from the natural brick-red palygorskite on properties of alginate/palygorskite nanocomposite film, *Int. J. Biol. Macromol.*
- [77] Miral Al Sharabati a, Raed Abokwiek a, Amani Al-Othman c, Muhammad Tawalbeh d, Ceren Karaman e,*, Yasin Orooji b, Fatemeh Karimi f, (2021) Biodegradable polymers and their nano-

composites for the removal of endocrine-disrupting chemicals (EDCs) from wastewater: A review
Environmental Research.

[78] Asgarpanah, J., & Haghigat, E. (2012). Phytochemistry and pharmacologic properties of *Ziziphus spina-christi* (L.) Willd. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*

[79] Rout, S. K., et al. (2013). Phytochemical and pharmacological properties of *Ziziphus* species. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*,

[80] 80Khan, M. A., et al. (2012). *Ziziphus jujuba*: A comprehensive review of its medicinal properties. *Pharmacognosy Review*

[81] HMPublisher. (2023). Study of phytochemical and antioxidant potential of *Ziziphus spina-christi* leaf extract. *Archives of Medical and Clinical Research*.

[82] Advanced delivery systems of natural plant extracts for cosmetic applications. (2025). *Journal of Colloid and Interface Science*. ScienceDirect

[83] Ma, H.; Wang, H.; Na, C. **2015** Assisted Optimization of Platinum-Nickel Nanoalloys for Catalytic Water Treatment. *Appl. Catal. B Environ.*

[84] Chaturvedi, S.; Dave, P.N.; Shah, N.K. **2012** Applications of Nano-Catalyst in New Era. *J. Saudi Chem. Soc.*

[85] Dutta, A.K.; Maji, S.K.; Adhikary, B. **2014** -Fe₂O₃ Nanoparticles: An Easily Recoverable Effective Photo-Catalyst for the Degradation of Rose Bengal and Methylene Blue Dyes in the Waste-Water Treatment Plant. *Mater. Res. Bull.*

[86] Luo, Y.; Wang, Y.; Hua, F.; Xue, M.; Xie, X.; Xie, Y.; Yu, Y.; Shouhan, Z.; Longshuai, Y.; Zuozhu, X.; et al. **2023** Adsorption and photodegradation of reactive red 120 with nickel-iron-layered double hydroxide/biochar composites. *J. Hazard. Mater.*

[87] Low, J.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A. **2017**.A. Heterojunction Photocatalysts. *Adv. Mater.*

[88] Kurian, M.; Nair, D.S. **2015** Heterogeneous Fenton Behavior of Nano Nickel Zinc Ferrite Catalysts in the Degradation of 4-Chlorophenol from Water under Neutral Conditions. *J. Water Process Eng.*

Lin, S.T.; Thirumavalavan, M.; Jiang, T.Y.; Lee, J.F. **2014** Synthesis of ZnO/Zn Nano Photocatalyst Using Modified Polysaccharides for Photodegradation of Dyes. *Carbohydr. Polym.*

- [89] Adeleye, A.S.; Conway, J.R.; Garner, K.; Huang, Y.; Su, Y.; Keller, A.A. **2016** Engineered Nanomaterials for Water Treatment and Remediation: Costs, Benefits, and Applicability. *Chem. Eng. J.*
- [90] Baaloudj, O.; Assadi, I.; Nasrallah, N.; El Jery, A.; Khezami, L.; Assadi, A. **2021** A. Simultaneous Removal of Antibiotics and Inactivation of Antibiotic-Resistant Bacteria by Photocatalysis: A Review. *J. Water Process Eng.*
- [91] . Reyes, C.; Fernandez, J.; Freer, J.; Mondaca, M.A.; Zaror, C.; Malato, S.; Mansilla, H.D. **2006** Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*
- [92] . Dong, S.; Cui, L.; Zhang, W.; Xia, L.; Zhou, S.; Russell, C.K.; Fan, M.; Feng, J.; Sun, J. **2020** Double- efficient photocatalytic degradation of antibiotic wastewater. *Chem. Eng. J.*
- [93] Liu, M.; Zhang, D.; Han, J.; Liu, C.; Ding, Y.; Wang, Z.; Wang, A. Adsorption enhanced photocatalytic degradation sulfadiazine antibiotic using porous carbon nitride nanosheets with carbon vacancies. *Chem. Eng. J.*
- [94] Kumar, R.; Barakat, M.A.; Al-Mur, B.A.; Alseroury, F.A.; Eniola, J.O ,**2020**. Photocatalytic degradation of cefoxitin sodium antibiotic using novel BN/CdAl₂O₄ composite. *J. Clean. Prod.*
- [95] Musial, J.; Mlynarczyk, D.T.; Stanisz, B.J. **2023**,Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole Using TiO₂-Based Materials–Perspectives for the Development of a SustainableWater Treatment Technology. *Sci. Total Environ.*
- [96] Sharma, V.K.; Yngard, R.A.; Lin, Y. **2009** Silver Nanoparticles: Green Synthesis and Their Antimicrobial Activities. *Adv. Colloid Interface Sci.*
- [97] Musial, J.; Mlynarczyk, D.T.; Stanisz, B.J. **2023** Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole Using TiO₂-Based Materials–Perspectives for the Development of a SustainableWater Treatment Technology. *Sci. Total Environ.*
- [98] Sharma, V.K.; Yngard, R.A.; Lin, Y. 2009 Silver Nanoparticles: Green Synthesis and Their Antimicrobial Activities. *Adv. Colloid Interface*
- [99] Durgalakshmi, D.; Rajendran, S.; Naushad, M. 2019 Current Role of Nanomaterials in Environmental Remediation. In *Advanced Nanostructured Materials for Environmental Remediation. Environmental Chemistry for a Sustainable World*; Naushad, M., Rajendran, S., Gracia, F., Eds.; Springer: Cham, Switzerland,
- [100] Singh, T.; Jayaprakash, A.; Alsuwaidi, M.; Madhavan, A. **2021** A. Green Synthesized Gold Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic

Activity. *Mater. Today Proc*

[101] 101 **Raza, W.; Haque, M.M.; Muneer, M.; Fleisch, M.; Hakki, A.; Bahnemann, D.**
2015 Photocatalytic Degradation of Different Chromophoric Dyes in Aqueous Phase Using
La and Mo Doped TiO₂ Hybrid Carbon Spheres. *J. Alloys Compd.*

Chapitre II Techniques Expérimentaux

II. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrirons les conditions expérimentales et les techniques utilisées pour ce travail, tel que les différents appareillages, les produits chimiques et végétaux utilisés avec les protocoles de synthèses. La partie expérimentale a été réalisée au niveau du laboratoire pédagogique de génie des procédés à la Faculté des Sciences et Technologies de l'Université de Ghardaïa (Algérie).

II.1 Objectif du travail

L'objectif principal de ce travail est de **développer un nanocomposite à base de polymère biocompatible**, en élaborant une matrice constituée d'**alginate de sodium (ALG)** et de **nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)**. Ce matériau composite sera obtenu par **polymérisation chimique de l'alginate** en présence des particules ZnO à l'échelle nanométrique.

Le travail s'articule autour de trois axes principaux :

1. **La synthèse** du nanocomposite ALG/ZnO à l'aide d'une méthode respectueuse de l'environnement ;
2. **La caractérisation physico-chimique** du matériau obtenu, à l'aide de techniques d'analyse appropriées (FTIR, DRX, MEB, etc.) ;
3. **L'évaluation des performances** du nanocomposite pour **l'élimination de polluants environnementaux**, notamment à travers des tests d'adsorption et/ou de photocatalyse sur des colorants organiques tels que le vert de malachite.

II.2. Produits chimiques et réactifs utilisés

Toutes les solutions aqueuses et réactions sont effectuées avec l'eau distillée (DI). Le tableau suivant regroupe tous les produits chimiques et matériels utilisés dans cette étude.

II. 2.1 Matériels et produits chimiques :

Tableau II.1: Tableau descriptif des produits chimiques et matériels utilisés

Produit	
<ul style="list-style-type: none"> • L'eau distillée • Zinc acetate dihydrate $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $M=219,50\text{g/mol}$, Densité 1.74 g/ml à 20 °C, Solubilité dans l'eau 434,78 g/l à 20 °C, Point de fusion 237,00 °C, Pourcentage de pureté 98%) • Hydroxyde de sodium NaOH $M=39,997\text{ g/mol}$, Masse volumique 2,13 g.cm-3, Point de fusion 318,4°C, Point d"ébullition 1390°C Solubilité dans l"eau à 0°C : 42 g/100 g d"eau à 100°C : 347 g/100 g d"eau. • Alginate de Sodium (C₆H₇NaO₆) : Masse molaire : 198,105 g/mol. 	<ul style="list-style-type: none"> • Éthanol C₂H₆O $M= 46,07\text{ g/mol}$, Masse volumique 789 kg/m³, Point d'ébullition 78,37 °C, Point de fusion -114,1 °C,

Matériels et verreries :	
Four à moufle	Balance analytique
Etuve	pH mètre (AD 130)
Centrifuge	UV- visible (UVILINE 9400C)
Chauffe-ballon avec agitation	Thermomètre

Chambre noire	
---------------	--

II.2.2. Matériel végétal

Le matériel végétal utilisé dans cette étude est constitué des **feuilles de la plante *Ziziphus***.

II.2.1. Préparation de l'extrait des feuilles de *Ziziphus* :

- ✓ **Lavage** : Les feuilles ont été soigneusement lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés, la poussière et les particules indésirables.
- ✓ **Séchage** : Les feuilles fraîches de *Ziziphus* ont ensuite été séchées à l'air libre, à température ambiante, afin de réduire leur teneur en humidité.
 - ✓ **Broyage** : Après séchage, les feuilles ont été finement broyées afin d'obtenir une poudre homogène. Cette étape facilite l'extraction par Soxhlet



Figure II .1: Photo originale des Feuilles de *ziziphos*



Figure II.2.: Photo originale de la Poudre *ziziphos*

II.3. Préparation de l'extrait hydroalcoolique

⊕ Extraction par Soxhlet

L'extrait hydroalcoolique a été préparé en plaçant 25 g de Poudre de feuilles séchées du *ziziphos* dans une cartouche d'extraction, puis en procédant à une extraction par Soxhlet à l'aide d'un mélange de 150 mL d'éthanol et 150 mL d'eau distillée. L'extraction a été réalisée pendant quatre cycles jusqu'à l'épuisement du matériau végétal.



Figure II.3. Le protocole de l'extraction par Soxhlet de l'extrait hydroalcoolique de *Ziziphos*

II.4 .Biosynthèse des nanoparticules de ZnO

D'après la littérature, plusieurs études ont été consacrées au développement de méthodes de préparation des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs), incluant des approches biologiques, chimiques et physiques. Cependant, l'utilisation de techniques traditionnelles présente certains inconvénients, tels que l'emploi de solvants et de précurseurs toxiques, une consommation importante de temps et d'énergie, ainsi qu'un coût de production relativement élevé [1].

Ainsi, au cours des dernières décennies, des méthodes de synthèse dites « vertes » ont été développées, faisant appel à des extraits de plantes, des micro-organismes, des algues ou encore des champignons pour la préparation des ZnO NPs [2, 3]. L'objectif principal de la synthèse verte des nanoparticules de ZnO est de **réduire les risques environnementaux et sanitaires**, en recourant à des précurseurs, solvants et procédés de synthèse respectueux de l'environnement et non toxiques [3].

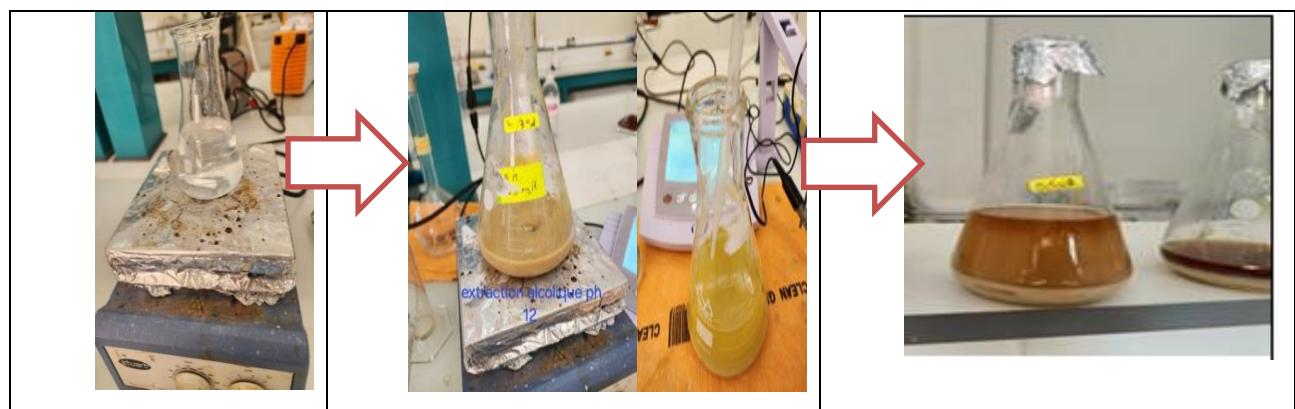
Dans cette étude, Le processus de biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) a été réalisé en suivant la méthode décrite par Muthuvel [4,5], avec quelques modifications.

En résumé, 30mL d'une solution de ZnO à 0,2 M ont été versés dans un erlenmeyer. Ensuite, 15 mL de l'extrait hydroalcoolique de *Ziziphus* ont été ajoutés goutte à goutte sous agitation vigoureuse sous température ambiante .

Le pH de la solution a été ajusté à 12 à l'aide d'une solution de NaOH à 2 M, ce qui a entraîné l'apparition d'une couleur jaune pâle. Le mélange a ensuite été maintenu sous agitation continue pendant 2 heures, puis porté à une température de 80 °C pendant 30 minutes.

Un précipité blanc s'est formé, indiquant la formation des nanoparticules. Ce précipité a été filtré, puis lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, suivi d'un lavage à l'éthanol afin d'éliminer les impuretés.

Enfin, le précipité obtenu a été calciné dans un four à moufle à une température de 400 à 500 °C pendant 4 heures. Les nanoparticules de ZnO Les nanoparticules de ZnO ainsi obtenues ont ensuite été soumises à une caractérisation physico-chimique afin d'évaluer leurs propriétés[5-8].



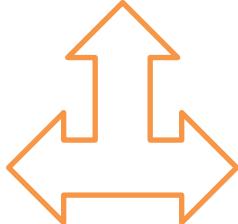
ZNO + extrait de <i>Ziziphus</i>	L'ajustement de PH à 12	Après 2h précipité blanc
	<p>Calicnation 500 °C pendant 4 heures</p> 	 <p>(ZnO NPs)</p>

Figure II.4 : Schéma descriptif des étapes de la biosynthèse des nanoparticules de ZnO (ZnO NPs)

II.5. Préparation des Billes de nano composites (ALG/ ZnO)

Les billes de nanocomposites ont été préparées selon le protocole suivant : une quantité d'alginate de sodium a été dissoute dans 10 mL d'eau distillée sous agitation jusqu'à dissolution complète. Une quantité déterminée de nanoparticules de ZnO (ZnO NPs) a ensuite été ajoutée goutte à goutte à la solution d'alginate sous agitation, afin d'assurer une bonne dispersion des particules dans la suspension. Par la suite, une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) à 4 % (m/v) a été préparée et maintenue sous agitation magnétique. Pour la formation des billes mixtes alginate-nanoparticules, la solution obtenue a été introduite goutte à goutte dans le bain de CaCl_2 à l'aide d'une seringue, afin d'induire la réticulation ionique et la formation des billes. Les billes ont été formées à température ambiante selon le protocole décrit[9 ,10].

Enfin, les billes obtenues ont été lavées plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès de réactifs, puis conservées à une température de 4 °C jusqu'à leur utilisation(**figure II.5**).



Figure II.5. Billes de nano composites (ALG/ ZnO)

II.6.Application et étude des performances du nanocomposite ALG/ZnO

II.6.1.Utilisation du vert de malachite dans l'évaluation des performances du nanocomposite ALG/ZnO

Dans le cadre de cette étude, le **vert de malachite (VM)** a été sélectionné comme polluant modèle pour évaluer l'efficacité du nanocomposite biosynthétisé à base d'alginate et d'oxyde de zinc (ALG/ZnO). Le vert de malachite est un **colorant synthétique de la famille des triphénylméthanes**, couramment utilisé dans l'industrie textile. Il appartient à la classe des colorants **cationiques**, connus pour leur affinité avec les fibres naturelles et leur persistance dans l'environnement aquatique. Le colorant utilisé se présente sous la forme d'une **poudre vert foncé, inodore, soluble dans l'eau et l'éthanol** (Figure II.6). Ces caractéristiques physico-chimiques le rendent particulièrement adapté pour les tests de dégradation menés dans le cadre de cette recherche. En raison de sa structure complexe et de sa stabilité, le vert de malachite constitue un excellent indicateur de performance pour les matériaux nanocomposites à visée dépolluante. L'objectif principal de cette étude est donc d'examiner la capacité du nanocomposite ALG/ZnO, obtenu par biosynthèse, à éliminer le vert de malachite des milieux aqueux, par des mécanismes photocatalyse .

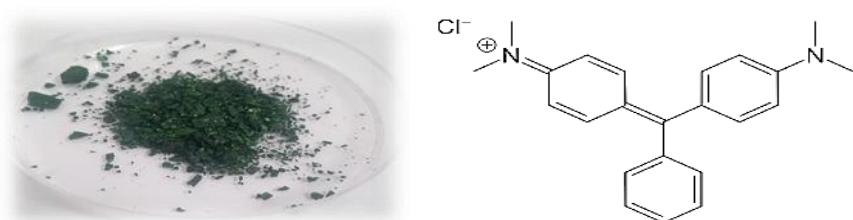


Figure II.6. Photo montrant la poudre du colorant vert de malachite et sa struture chimique

1)Le choix du vert de malachite comme polluant modèle

Le choix du **vert de malachite (VM)** en tant que polluant modèle dans cette étude repose sur plusieurs considérations scientifiques et environnementales. Ce colorant cationique est largement utilisé dans les industries textile, du cuir et de l'aquaculture, ce qui entraîne une **présence fréquente dans les effluents industriels**. Il est bien connu pour sa **toxicité élevée**, son **caractère cancérogène potentiel**, et sa **résistance à la biodégradation naturelle**, ce qui en fait un **polluant préoccupant** pour les milieux aquatiques.

Ce colorant est également largement utilisé dans les industries du papier et du textile pour teindre des matières telles que le nylon, la laine, la soie et le coton. [11]

En outre, la structure chimique complexe du VM, appartenant à la classe des triphénylméthanes, le rend particulièrement stable face aux procédés de traitement conventionnels. Cette stabilité justifie son utilisation comme **molécule cible dans les études de photodégradation**, car elle permet d'évaluer l'efficacité réelle des matériaux photocatalytiques dans la décomposition de composés organiques persistants. Ainsi que, l'utilisation du vert de malachite dans cette recherche vise à **démontrer les performances photocatalytiques du nanocomposite ALG/ZnO**, et à explorer son potentiel pour le traitement des eaux contaminées par des colorants industriels tenaces

TableauII.1 : Propriétés physico chimiques de Vert Malachite

Colorant vert de malachite	caractéristiques
Formule brute	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂
Nom UIPAC	4(Dimethylamino)phenyl](phenyl)methylideneN,N-dimethylcyclohexa-2,5-dien-1-iminium chloride
Masse moléculaire (g /mol)	364.911 g/mol
Solubilité dans l'eau (25°C)	66.6 g/l

Longueur d'onde (nm)	617 nm
Densité	1 g/ml
Point d'ébullition (C°)	521°C
Point de fusion (C°) Pka₁ Pka₂	164 °C 1.3 12.8

2). Preparation de solution mère de *Vert de malachite* .

Les colorants ont été utilisés sans subir de purification préalable pour la préparation des solutions aqueuses. La solution mère a été préparée en dissolvant une quantité précise de colorant dans de l'eau distillée. Pour obtenir des solutions filles à différentes concentrations, on a appliqué la formule de dilution suivante :

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

Avec :

- C_1 : concentration de la solution mère (g/L)
- V_1 : volume de la solution mère à prélever (L)
- C_2 : concentration de la solution fille (g/L)
- V_2 : volume final de la solution fille (L)

3) Établissement de la courbe d'étalonnage du colorant(VM)

La courbe d'étalonnage a été réalisée en deux étapes :

1. La première étape a consisté à déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) de Vert malachite (VM). Pour ce faire, un spectre d'absorption a été enregistré en effectuant un balayage des longueurs d'onde dans l'intervalle de 300 à 800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. La longueur d'onde à laquelle l'absorption est maximale a été trouvée à $\lambda_{max} = 617\text{nm}$.
2. La deuxième étape a consisté à mesurer l'absorbance des solutions filles préparées à partir de la solution mère de colorant Vert malachite (VM), à différentes concentrations comprises entre 5 et 20 g/L, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Ces mesures ont ensuite permis de tracer la courbe d'étalonnage appropriée.

II.6.2. Procédés Photocatalyse expérimentale

Dans le présent travail, nous allons nous concentrer sur le procédé photocatalytique

pour le traitement d'une eau contaminée avec les colorants (VM).

Définition et principe

La photocatalyse s'inscrit parmi les technologies récentes dites de détoxification avancée, développées dans le but d'éliminer efficacement les polluants organiques présents dans les eaux contaminées [12].

D'un point de vue chimique, la photocatalyse est définie comme un processus thermodynamiquement favorable, dans lequel une substance permet d'accélérer une réaction chimique photo-induite, par l'absorption de lumière par un catalyseur ou une molécule co- existante (voir l'annexe). Cette définition, couramment retenue, englobe divers aspects du phénomène, y compris la photosensibilisation [12].

Ce procédé fait partie des procédés d'oxydation avancée (POA), reposant sur l'utilisation d'un rayonnement UV (ou de lumière visible) en présence d'un catalyseur, tel que l'oxyde de zinc (ZnO), intégré ici dans un nanocomposite de type ALG/ ZnO . La photocatalyse a été largement étudiée pour sa capacité à dégrader les polluants organiques jusqu'à leur minéralisation complète, c'est-à-dire leur transformation en dioxyde de carbone (CO_2), en eau (H_2O), en azote, ainsi qu'en divers minéraux inorganiques (équation I.1) [12].

Ce processus est activé par une source lumineuse qui déclenche des réactions photochimiques à la surface du catalyseur semi-conducteur, tel que le ZnO (nanocomposite ALG/ ZnO).

L'efficacité du procédé photocatalytique peut être significativement améliorée par l'utilisation de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes.

II.6.2.1. Paramètres influençant le processus catalytique

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

1. Concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photo-réacteur. La vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photo-réacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [ZnONPs].

Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le ZnONPs.

Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet

d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.

2. Concentration initiale en polluant

Généralement, les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation.

Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [19].

3. Effet de pH

Dans une photocatalyse hétérogène, le pH est l'un des facteurs de fonctionnement qui influe sur le rendement de processus photocatalytique [12].

En fonction de la charge de surface du photocatalyseur et de la nature du composé organique, le pH est considéré comme un paramètre très complexe.

Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre.

Flux lumineux 4.

Il n'est pas nécessaire de travailler avec une source lumineuse très puissante car le processus est limité par le transfert de matière à la surface du catalyseur. La Figure I.6 montre que la vitesse de réaction (r) varie en fonction de l'intensité de la lumière (I) d'excitation. En effet à faibles valeurs de I , la loi est linéaire, alors qu'à moyennes valeurs, r est fonction de : $I^{0.5}$. Par contre à des intensités importantes, la vitesse de réaction est indépendante de I [20].

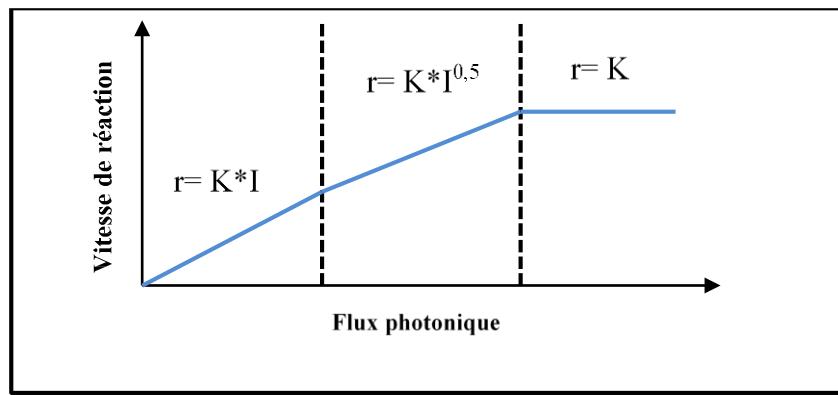


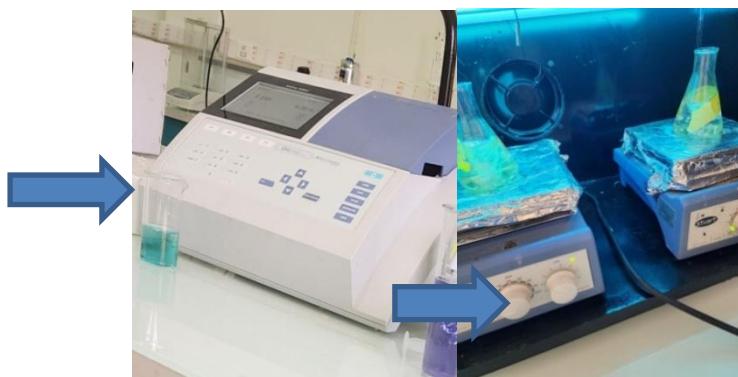
Figure I.6 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique [20].

II.6.3.Détermination de la masse optimale de nanocomposites(ZnO/ALG)

Cette expérimentation vise à identifier la masse optimale de nanocomposites permettant une élimination maximale du colorant Vert de malachite (VM). À cet effet, une solution aqueuse de VM, préparée à une concentration de 10mg/L, sont placés dans des béchers de 100 mL. Des quantités croissantes de nanocomposites (ALG/ZnO) (0,1 g, 0,2 g, 0,4 g , 0,8 1g et1.5 g) y sont ensuite ajoutées.

Les suspensions sont d'abord soumises à une agitation mécanique pendant 10 minutes à l'obscurité complète (dans une chambre noire), afin de permettre l'adsorption initiale. Par la suite, une seconde phase d'agitation de 10 minutes est effectuée sous irradiation UV, à l'aide de deux lampes émettrices (modèle Vilber, Allemagne, 2012) installées dans la chambre noire. Ces lampes possèdent une longueur d'onde de 360 nm et une intensité de rayonnement de 1 mW/cm².

À l'issue du traitement, les mélanges sont séparer les phases solides et liquide. Les surnageants obtenus sont ensuite analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, en mesurant l'absorbance à la longueur d'onde caractéristique du VM ($\lambda = 617$ nm), correspondant à son maximum d'absorption.



FigureII.8 .Détermination de la masse optimale des nanocomposites(ALG /ZnO)

II.6.4.Détermination du temps de contact optimal optimale des nanocomposite (ALG /ZnO)

Après avoir déterminé la masse optimale du nanocomposite, nous avons procédé à l'étude pour la dégradation de verte malachite (VM). Préparées à quatre concentrations différentes (5ppm et 10ppm et 50ppm, 100ppm), ont été placés dans des bêchers de 100 mL. Dans 1g d'échantillon

Les mélanges ont été agités pendant des durées variées Sous irradiation UV (chambre noire équipée de deux lampes UV) : 10, 20, 30, 50 et 60 minutes.

Après traitement, puis analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde maximale d'absorption du VM ($\lambda = 617$ nm)

II.6.5.Photocatalyse solaire

La photocatalyse hétérogène sous rayonnement solaire repose sur le principe de l'excitation photo-induite d'un semi-conducteur, en l'occurrence les nanoparticules de ZnO (ZnONPs), par la composante UV de la lumière solaire. Cette excitation génère des espèces radicalaires très réactives, capables d'engendrer des réactions d'oxydation avancée.

Les radicaux formés présentent un fort pouvoir oxydant, leur permettant de dégrader efficacement un large éventail de polluants organiques persistants, notamment ceux appartenant aux familles des polychlorobiphényles (PCB), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des solvants chlorés, des phénols et de leurs dérivés, ainsi que des

produits phytosanitaires.

L'utilisation du ZnONPs activé par la lumière solaire dans les procédés de photodégradation constitue une alternative écologiquement durable et économiquement avantageuse, en tirant profit d'une source d'énergie renouvelable, gratuite et abondante.

II.6.5.1. Etude l'effet de l'irradiation solaire

Une expérience de photocatalyse sous les rayonnements solaires a été réalisée, en utilisant les mêmes conditions opératoires.

Ces conditions sont :

- Volumes de la solution : 100 mL
- Concentration du VM à éliminer : 50 mg.L^{-1}
- Masse de catalyseur ZnONPs : 1g.
- pH =8



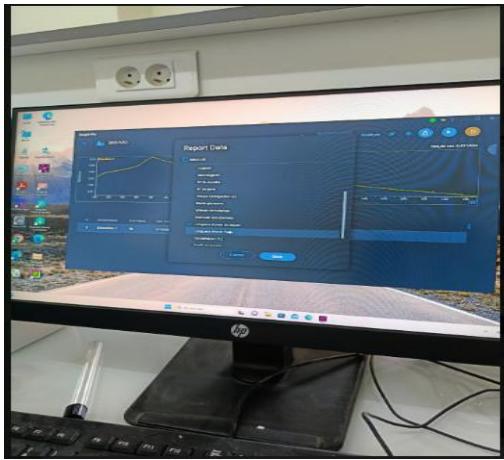
Figure II.9 : Photo numérique montrant le dispositif utilisé dans la photodégradation du VM sous irradiation solaire

II.7. Techniques de caractérisation des nanocomposites(ZnO/ALG)

II.7.1. Spectroscopie UV/visible

La spectrophotométrie dans l'ultraviolet et le visible (UV-Vis) est une technique analytique non destructive, utilisée pour déterminer la quantité de lumière absorbée ou diffusée par un échantillon. Elle s'applique aux entités atomiques ou moléculaires capables d'absorber le rayonnement électromagnétique dans les gammes de l'ultraviolet (200 à 400 nm) et du visible (400 à 800 nm) [21]. Les échantillons de nanocomposites (ZnO/ALG) sont

caractérisés par leur capacité à absorber la lumière, afin de déterminer l'énergie de gap du ZnO, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis au laboratoire de Génie des Procédés (GP-04) de l'université de Ghardaïa.



FigureII.10 : L'appareil spectrophotomètre UV-Vis

II.7.2.Spectroscopie FTIR

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

En spectroscopie infrarouge (IR), on n'observe pas la transition des électrons comme dans le cas de la spectroscopie ultraviolet/visible, mais l'énergie associée à la vibration des liaisons chimiques. En effet, quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer : ceci à pour effet de modifier les distances interatomiques (vibrations de valence ou d'elongation) et les angles de valence (vibrations de déformation). La fenêtre spectrale de l'IR, qui s'étale entre 12 800 cm⁻¹ et 10 cm⁻¹, se décompose en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain IR. En spectrophotométrie infrarouge moyen, on effectue un balayage de fréquences (comprises entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹). Ce domaine correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation, lesquelles conduiront à des absorptions.. L'usage veut que l'on caractérise un rayonnement infrarouge par le nombre d'onde en cm⁻¹ (et non par sa longueur d'onde ou par sa fréquence) Lorsqu'une molécule est irradiée par un rayonnement IR, elle peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement. Les liaisons chimiques qui la composent sont considérées comme des oscillateurs anharmoniques (ressort), car une liaison n'est pas parfaitement élastique. Si une liaison oscille à la même fréquence que l'onde lumineuse IR, celle-ci pourra transmettre son énergie à la liaison. Plus précisément, un rayonnement de fréquence donnée peut être absorbé et entraînera un état excité, avec une amplitude de vibration plus élevée.

Ainsi, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Dans le moyen IR, tout composé organique possède une signature qui lui est propre. Ainsi, cette technique est très utilisée pour caractériser un échantillon. L'étude des spectres IR permet de donner deux informations :

- informations qualitatives : les liaisons chimiques absorbent à une longueur d'onde caractéristique. Les tables IR permettent d'attribuer les absorptions aux différentes fonctions chimiques présentes,
- informations quantitatives : en utilisant la loi de Beer-Lambert, l'intensité de la bande d'absorption permet de déterminer la concentration de fonction chimique caractéristique de cette absorption.

Références

- [1] **Thi TUD, Nguyen TT, Thi YD et al (2020)** Green synthesis of ZnO nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities.
- [2] **Nehru L, Kandasamy GD, Sekar V et al (2023)** Green synthesis of ZnO-NPs using endophytic fungal extract of *Xylaria arbuscular* from *Blumea axillaris* and its biological applications. *Artif Cells Nanomedicine Biotechnol*
- [3] **Verma R, Pathak S, Srivastava AK et al (2021)** ZnO nanomaterials: Green synthesis, toxicity evaluation and new insights in biomedical applications. *J Alloys Compd*
- [4] **Muthuvel A, Jothibas M, Manoharan C (2020)** Effect of chemically synthesis compared to biosynthesized ZnONPs using *Solanumnigrum* leaf extract and their photocatalytic, antibacterial and in-vitro antioxidant activity, *Nanotechnol Envir on*
- [5] **Mirzaei H, Darroudi M (2017)** Zinc oxide nanoparticles: biological synthesis and biomedical applications.
- [6] **Bala N, Saha S, Chakraborty M et al (2015)** Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Hibiscus subdariffa* leaf extract: effect of temperature on synthesis, anti-bacterial activity and anti-diabetic activity.
- [7] **Dhandapani P, Siddarth AS, Kamalasekaran S et al (2014)** Bio-approach: ureolytic bacteria mediated synthesis of ZnO nanocrystals on cotton fabric and evaluation of their antibacterial properties.
- [8] **Abdul Wafi1,2 · Mohammad Mansoob Khan (2024)** Green synthesized ZnO and ZnO-based composites for wound healing, *applications Bioprocess and Biosystems Engineering*
- [9] **Messaouda Matallaha, Hicham Gouzib, Boubakeur Saidata, Hamida Fekirinic,**

- Gomaa A.M. Alid, Alexander V. Soldatove, Yasmina Khanef,g, Djilali Boulerbah, Abdelhalim Zoukelh (2022)** Statistical design of experiments for biocomposite (*Zea mays* sponge/Na-alginate) preparation optimization for Pb(II) removal from aqueous media *Desalination and Water Treatment*
- [10] **Ahmed Abdelkhalek , and Abdulaziz A. Al-Askar (2020)**.Green Synthesized ZnO Nanoparticles Mediated by *Mentha Spicata* Extract Induce Plant Systemic Resistance against Tobacco Mosaic Virus Plant Protection and Biomolecular Diagnosis *Appl.*
- [11] **SUHAS, P.J.M; CARROT, M.M.L; CARROTT, R 2007**, Lignine frome Natural adsorbent to activâtes Carbone. *Bio.*
- [12] **Zeghoud H., Khellaf N., Djelal H., Amrane A., Bouhelassa M., 2016.**
'hotocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic
'ollutants: Kinetics , Mechanistic Aspects , and Design- A Review. *Chemical
Engineering Communications*,
- [13] **Guergour S., 2014.** Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas,
- [14] **Boukhenoufa A., Bouhelassa M., Zoulaian A., 2011.** Photocatalytic Degradation of Solophenyl Red 3 BL in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide. *Journal of Advanced Chemical Engineering*, Article ID
- [15] <http://www.Slideplayer.fr/slide/1628557/>. Consulté le 23 Mars 2017.
- [16] **Nam S., Renganathan V., Tratnyek P.G., 2001.** Substituents effects on azo dye oxidation by the Fe³⁺-EDTA-H₂O₂ system. *Chemosphere*,
- [17] **Herrmann J. M., 2010.** Environmental photocatalysis: Perspectives for China, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Université Lyon1.
- [18] **Simon Ing. J. C., Dauby Ir B., Nonet Ir S., Gramme., Cebedeau., 2008.**
Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants),
- [19] **Alaton A., 2003.** A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater. *Coloration Technology*,
- [20] **Ahmed S., Rasul M., Martens W.N., Richard B., Hashib M. A., 2010.**
Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review.
- [21] **S. MAHBOUB, Biosynthèse et application des nanoparticules (Ag, CuOet ZnO) à partir des plantes sahariennes, (n.d.).**

Chapitre III. Résultats et discussions

Ce chapitre présente les résultats obtenus suite à la biosynthèse d'un nanocomposite de type ALG/ZnO et à son application dans l'étude de la performance vis-à-vis des polluants, en particulier dans le cadre du processus de photodégradation du colorant Vert de Malachite (VM).

Dans un premier temps, les nanoparticules de ZnO (ZnONPs) ainsi que les nanocomposites ALG/ZnO synthétisés ont été caractérisés à l'aide de la spectroscopie UV-Visible, permettant notamment de déterminer leur énergie de gap spécifique. Cette caractérisation a été complétée par une analyse FTIR, comme mentionné précédemment dans le chapitre II.

ar la suite, l'efficacité photocatalytique du nanocomposite a été étudiée à travers la dégradation du VM, en examinant l'influence de différents paramètres : masse optimale du catalyseur, temps d'exposition et pH, sous irradiation lumineuse ou en son absence. Avec une étude approfondie a été menée pour évaluer l'activité photocatalytique du matériau sur le polluant organique ciblé, dans le cadre d'un processus de photodégradation.

III.1 Caractérisation des ZnONPs et nanocomposites ALG/ZnO

III.1.1 Caractérisation par UV visible

III.1.1.1 Détermination la bande énergétique (Band Gap)à partir du spectre de photoluminescence (PL)

La détermination de la bande interdite énergétique (**Band Gap**) constitue l'un des fondements scientifiques essentiels pour tout chercheur travaillant dans le domaine des applications optoélectroniques variées. Il est courant d'estimer cette valeur à partir du **spectre d'absorption** obtenu par **spectroscopie UV-Visible**, Cependant, cette méthode demeure relativement imprécise, en raison d'éventuelles interférences liées à la présence de **solvants** ou d'**impuretés** dans les échantillons.

Nous proposons, à travers les deux figures jointes, une méthode alternative permettant un **calcul plus précis de la bande interdite**, cette fois-ci à partir du **spectre de photoluminescence (PL)**, tel qu'illustré(figureIII .1)

✚ Importance de la bande interdite (band gap) pour les matériaux comme le ZnO

La **bande interdite énergétique** (*band gap*) représente l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron de la **bande de valence** vers la **bande de conduction** dans un matériau semi-conducteur. Ce paramètre joue un rôle crucial dans la détermination des **propriétés optiques, électroniques et photocatalytiques** du matériau.

Dans le cas du **ZnO**, qui possède une bande interdite directe d'environ **3,37 eV**, cette valeur élevée confère plusieurs avantages :

1. **Réactivité sous rayonnement UV** : La largeur de la bande interdite permet au ZnO d'absorber efficacement les rayons UV, ce qui le rend idéal pour les applications en **photocatalyse, photodétection, et désinfection**.
2. **Stabilité chimique et thermique** : Le ZnO est chimiquement stable dans divers environnements, ce qui, combiné à sa bande interdite, favorise son utilisation dans les **capteurs, nanocomposites, et matériaux électroniques**.
3. **Applications en optoélectronique** : Sa bande interdite permet la génération de **photoluminescence intense** dans l'UV, ce qui en fait un candidat de choix pour la fabrication de **LED UV, de diodes laser** et de dispositifs photovoltaïques.
4. **Capacité de génération de radicaux** : Dans les applications de dégradation de polluants, la largeur du band gap permet la création d'électrons et de trous efficaces sous lumière UV, capables de produire des **radicaux hydroxyles (•OH)** très réactifs.

Au-delà La bande interdite est donc un paramètre déterminant pour adapter le ZnO à des **applications spécifiques**, que ce soit en **photocatalyse, en électronique**, ou dans le domaine des **matériaux fonctionnels avancés**. Elle influence directement l'efficacité, la sélectivité et les performances globales du matériau.

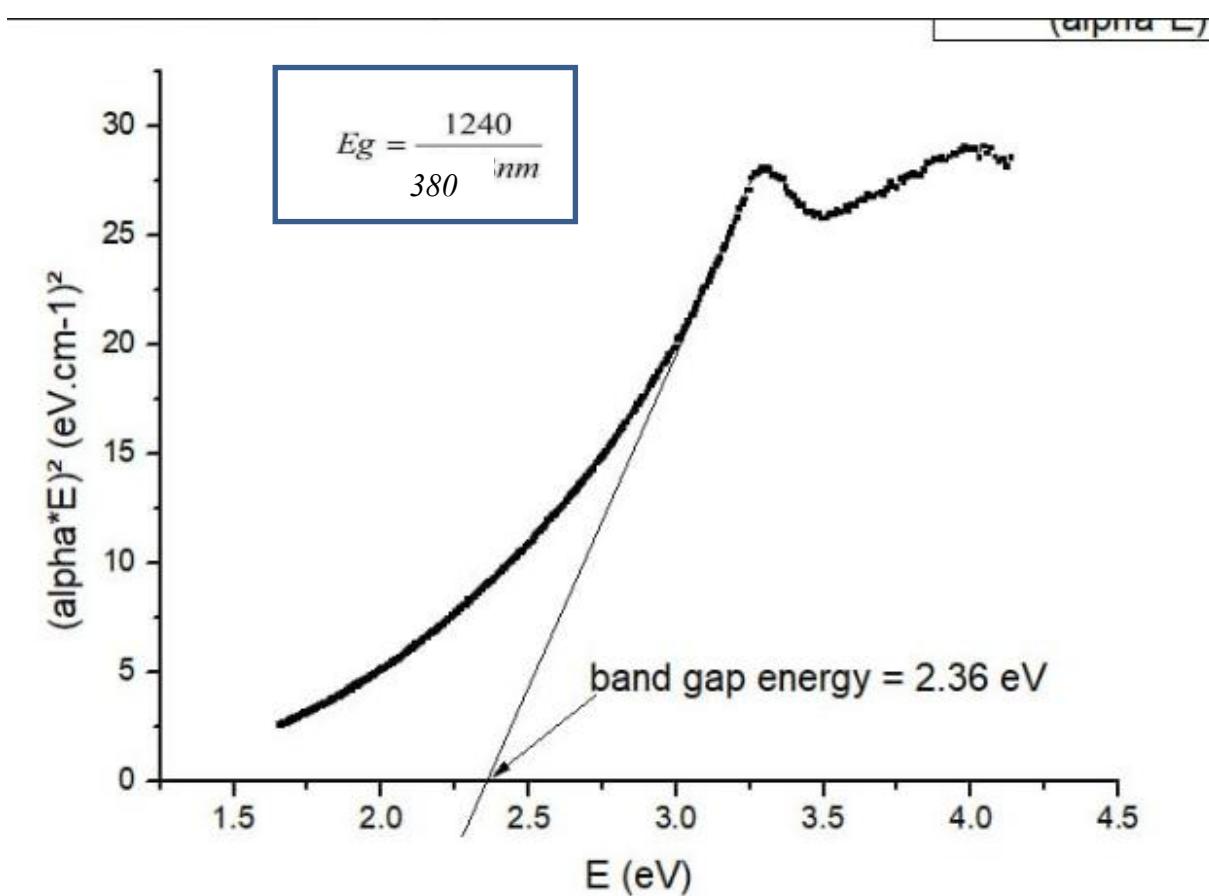
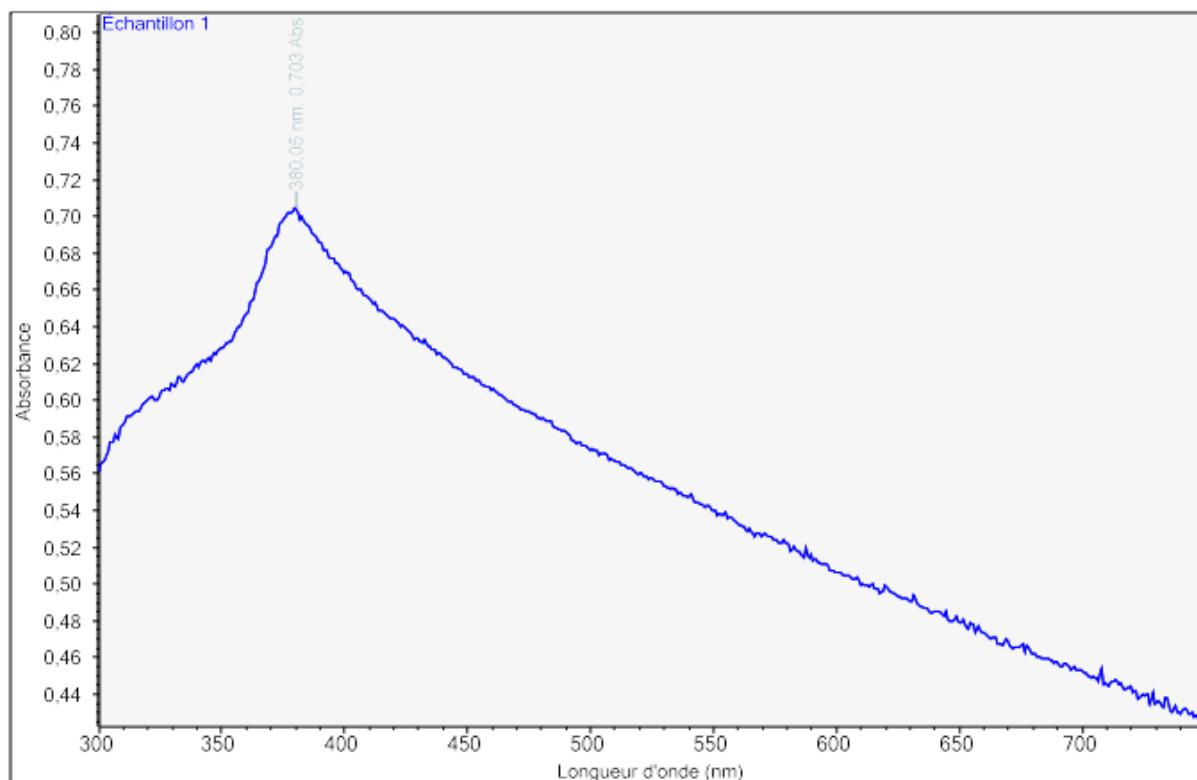


Figure III .1.Spectre de photoluminescence précis de la bande interdite énergétique

La formule générale pour l'énergie est : $E(J) = h \times v = h \cdot c \lambda$ avec

h = constante de Planck = 6.625×10^{-34} J.s c = vitesse de la lumière = 3×10^8 m/s

λ = longueur d'onde (en mètres, mmm)

➤ Pour passer de **joules (J)** à **électron-volts (eV)** :

$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ On ajuste aussi les unités pour passer de :

-vitesse de la lumière c en m/s

-longueur d'onde λ en **nanomètres (nm)** au lieu de mètres.

Alors

La Formule simplifiée (approximative) utilisée dans les calculs pratiques devient :

$$E \text{ (eV)} = 1240\lambda$$

Cette formule permet de calculer rapidement la **valeur de la bande interdite énergétique E_g en eV** à partir de la **longueur d'onde du pic de photoluminescence**.

Dans le présent d'étude

1. La valeur du band gap obtenue ici est **$E_g = 2.36 \text{ eV}$** . Cette valeur est **inférieure à la valeur théorique du ZnO pur** (environ **3.3 à 3.4 eV**). [1,2]
Cela **indique une modification** des propriétés électroniques du ZnO.

D'après littératures . Cette baisse de la bande interdite pourrait résulter :

-de la **formation de nanocomposites** (ex. : ZnO incorporé dans un polymère comme l'alginate),

-de la **présence de défauts cristallins**, dopage, ou **taille nanométrique** (effet de confinement quantique),

-ou encore d'**impuretés résiduelles** introduites pendant la synthèse.

➤ **Impact sur les applications :**

- Une bande interdite réduite permet au ZnO d'**absorber des photons de plus basse énergie**, donc de s'activer **sous lumière visible** (et pas seulement UV).
- Cela **améliore son efficacité** dans les domaines de la **photocatalyse**, **photodégradation** de colorants, ou encore en **capteurs optiques**.

Par conséquent, le spectre obtenu montre que le matériau étudié (probablement un **ZnO modifié ou dopé**) présente un **band gap réduit à 2.36 Ev** [2], ce qui pourrait améliorer ses performances en **photocatalyse visible**. Ce type de comportement est souhaitable pour des applications environnementales comme la **dégradation de colorants organiques** en conditions solaires.

III.1.2 Caractérisation par FTIR



Agilent Technologies

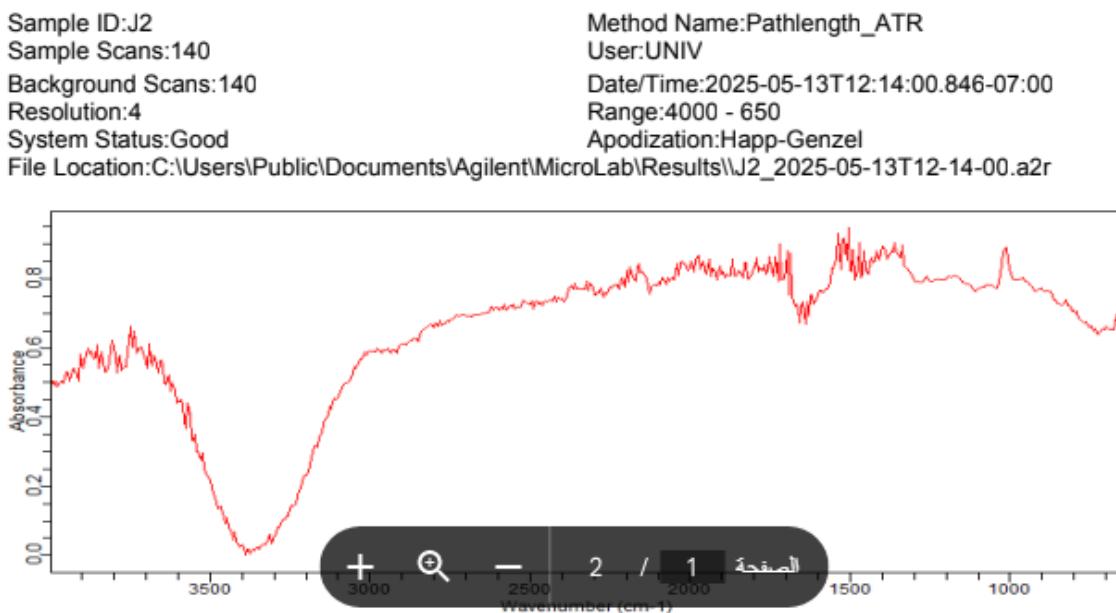


Figure III.2 .La fiche technique de spectre FTIR

D'après les Données générales de l'analyse :

-**Méthode** : ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance – FTIR)

-**Plage spectrale** : $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$

On peut constater que :

1. **Bandé large entre $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$** :

- Cette bande est généralement attribuée à la **vibration d'elongation des groupements –OH**, associée à l'**humidité adsorbée** ou à la **présence d'eau de surface** sur les nanoparticules.
- Elle peut aussi indiquer la présence de **groupes hydroxyles** en surface, pouvant favoriser la photocatalyse.

2. Bande autour de 1600 cm^{-1} :

- Correspond souvent à la **vibration de déformation du groupement $-\text{OH}$** de l'eau ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$ bending). Confirme la présence d'eau adsorbée, typique pour des nanopoudres. Ces bandes sont associées à la vibration de déformation $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ des molécules d'eau adsorbées. L'étude de Heshmat Noei et al., [7] montre que la surface des ZnO nanométriques présente souvent des défauts et des lacunes en oxygène, favorisant la dissociation de l'eau et la formation de groupes $-\text{OH}$. Cela est bien décrit dans les publications utilisant notamment la spectroscopie à transformée de Fourier.

3. Autres bandes (entre $1000 - 1400\text{ cm}^{-1}$) :

- Ces bandes peuvent correspondre à :
 - des **groupes carboxylates ou alcools** s'ils proviennent d'un polymère support (ex. : alginate),
 - ou des **contaminants organiques** légers éventuellement introduits pendant la préparation.

4. Bande à faible nombre d'onde ($500-600\text{ cm}^{-1}$) :

- Zone autour de 500 à 600 cm^{-1}** correspond à la **vibration d'elongation $\text{Zn}-\text{O}$** .
- Conclusion** : La présence d'un **pic significatif dans cette zone** confirme la **présence du ZnO** dans l'échantillon.

En général, les **modes vibrationnels du $\text{Zn}-\text{O}$** apparaissent dans cette région en raison de l'elongation métal-oxygène

Le spectre FTIR montre clairement une **bande caractéristique autour de $500-600\text{ cm}^{-1}$** , confirmant la présence de **liaisons $\text{Zn}-\text{O}$** , et donc la **formation de ZnO** . [3-6] Les autres bandes présentes sont cohérentes avec la **présence d'humidité** ou de **groupes fonctionnels hydrophiles**. En surface, ces groupes sont fréquemment observés dans les nanomatériaux ou les composites à base de ZnO . Cette observation est cohérente avec les résultats rapportés par Heshmat Noei et al. (2008) [7].

Ces résultats sont cohérents avec des études sur la **structure et les défauts de surface** des nanoparticules ZnO qui favorisent l'adsorption d'eau et la formation de surfaces hydrophile

III .2.Détermination de la longueur d'onde maximale d'adsorption du VM :

Le dosage du colorant VM par spectrophotométrie UV-Vis. S'avère nécessaire afin de suivre l'évolution de sa concentration avec le temps et de déterminer l'efficacité du traitement envisagé. Dans ce contexte, un balayage spectral est effectué en premier lieu pour des longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. La concentration initiale du VM colorant choisie dans cette étude est C_0

$(C_0 = [VM] = 10 \text{ mg.L}^{-1})$.

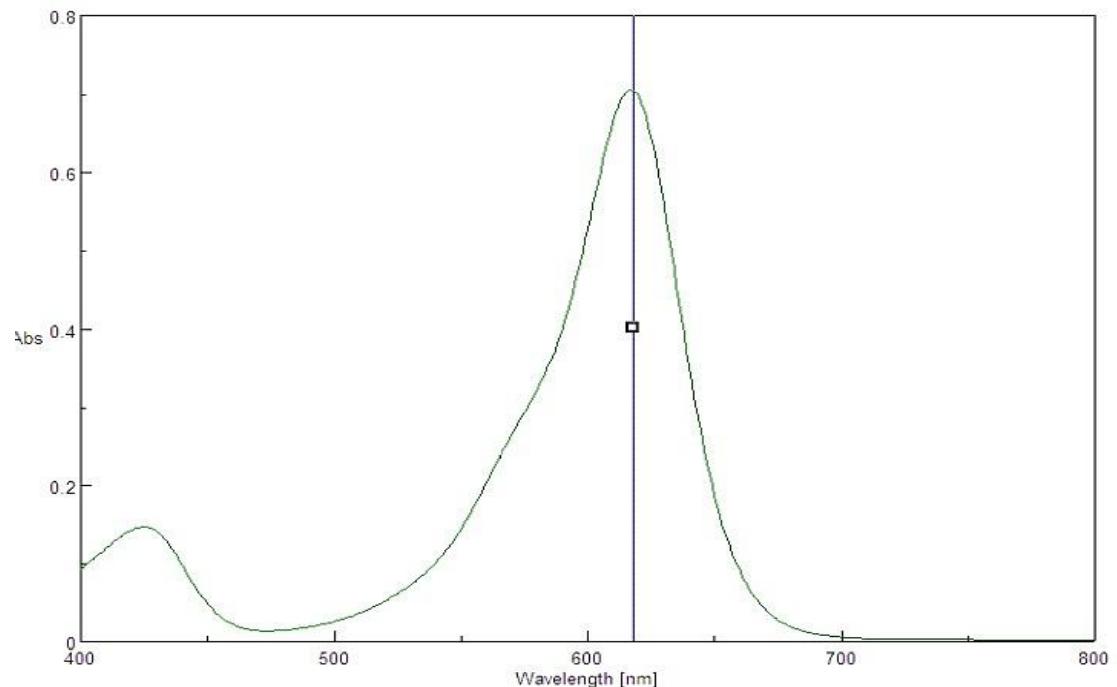


Figure III.3 : Spectre montrant les bandes d'absorption (λ_{\max} et λ_{\min}) du VM dans le domaine du visible.

Les résultats donnés montrent que le spectre d'absorption de la molécule de VM présente un maximum d'absorption à $\lambda_{\max} = 618 \text{ nm}$. Cette valeur sera prise dans la suite de l'étude comme étant la longueur d'onde maximale d'absorption λ_{\max} .

III.3. Etude de L'activité photocatalytique de ZNO et des nanocomposites ALG /ZnO

III.3.1 Détermination de la masse optimale

Au cours de la photocatalyse, certains facteurs peuvent affecter le milieu réactionnel et donc il faut contrôler l'efficacité de l'activité photocatalytique. C'est pourquoi la recherche de la masse optimale nécessaire et suffisante pour une substance donnée afin d'adsorber un polluant spécifique est une étape essentielle dans toute étude sur la photodégradation pour la dégradation de vert malachite (VM), en présence et en absence de lumière. Les résultats obtenus sont représentés dans (figure III.5) ci-dessous :

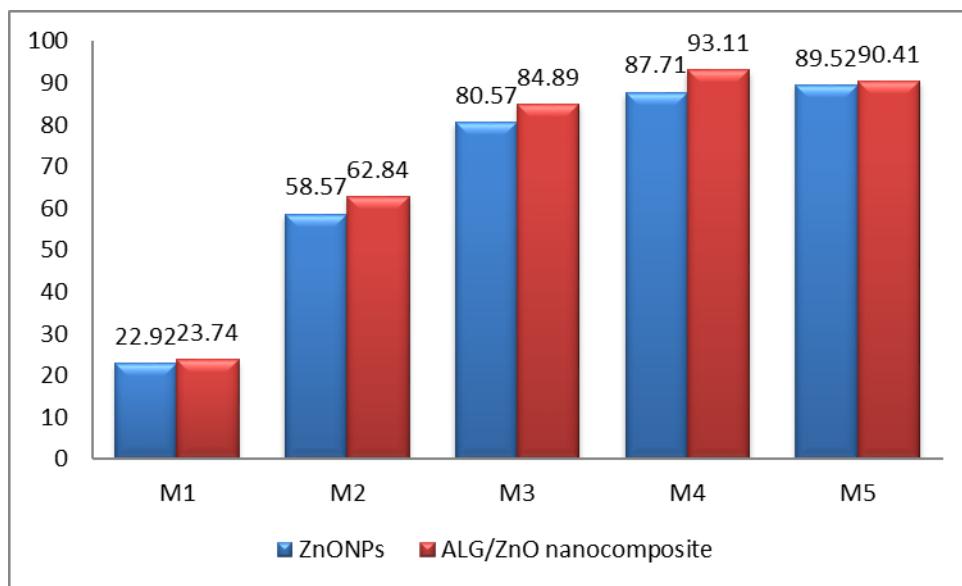


Figure III.4: Histogramme de la masse optimale en présence de la lumière
L'histogramme de la Figure III.5 illustre les rendements de l'efficacité sous l'effet de la lumière, le processus d'adsorption s'est transformé en un mécanisme de photodégradation, dû à l'excitation des électrons et la génération de trous dans le catalyseur. Ce nombre augmente proportionnellement avec la masse du catalyseur jusqu'à ce que la solution de colorant VM soit épuisée au maximum après avoir atteint la masse optimale du catalyseur, évaluée à 1 g en présence de lumière. Malgré cela, la masse optimale approximative permettant une performance maximale en présence de lumière a été estimée à environ 1 g. En raison de la différence observée entre les masses optimales avec et sans lumière, nous avons opté pour une masse unifiée de 1 g de catalyseur dans les deux conditions. Nous pouvons ainsi observer que le nanocomposite ALG/ZnONPs synthétisées a une masse optimale de 1 g, afin de garantir une quantité constante de catalyseur et d'assurer la cohérence des résultats tout au long de l'étude.

III.3.2. Étude du temps de contact optimal

L'expérience avait pour but d'étudier comment la durée de contact entre le colorant et le catalyseur influence l'efficacité du processus d'élimination du colorant. Pour cela, différentes concentrations initiales de colorant (5, 10, 20 et 50 mg/L) ont été testées dans un volume constant de 100 mL, en utilisant une masse fixe (1 g) d'oxyde de zinc comme catalyseur.

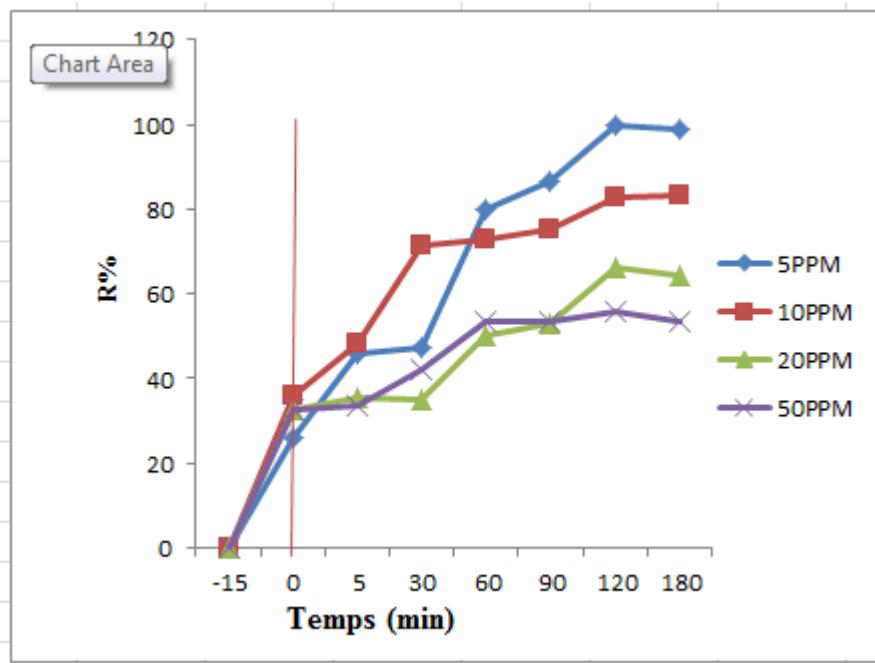


Figure III.5: Évolution de la photodégradation du Vert de malachite (VM) par les nanocomposites (ALG/ZnO) synthétisés.

Ce catalyseur a été choisi en raison de ses bonnes performances, notamment lorsqu'il est exposé à la lumière, condition qui favorise la **photodégradation** du colorant. Les résultats obtenus ont permis de démontrer une efficacité significative dans l'élimination du colorant.

Le courbe des rendements de photodégradation du VM fonction du temps de contact à différents concentrations (Figure II.6) indique que L'augmentation de la concentration de VM accélère sa diffusion en raison de l'augmentation des forces d'attraction du gradient de concentration à l'équilibre et la diminution du colorant augmente avec l'augmentation du temps de contact, atteignant une valeur constante et maximale de la quantité dégradée. on peut conclure que le temps de photocatalytique dégradation d'équilibre approprié est de 120 minutes pour les catalyseurs ZnO,.

En particulier, les **nanocomposites ALG/ZnO** (alginate/zinc) synthétisés ont confirmé leur bon comportement photocatalytique, comme l'illustre la Figure III.6, en montrant qu'ils peuvent efficacement dégrader le colorant en fonction du temps de contact.

III.3.3. Dégradation solaire

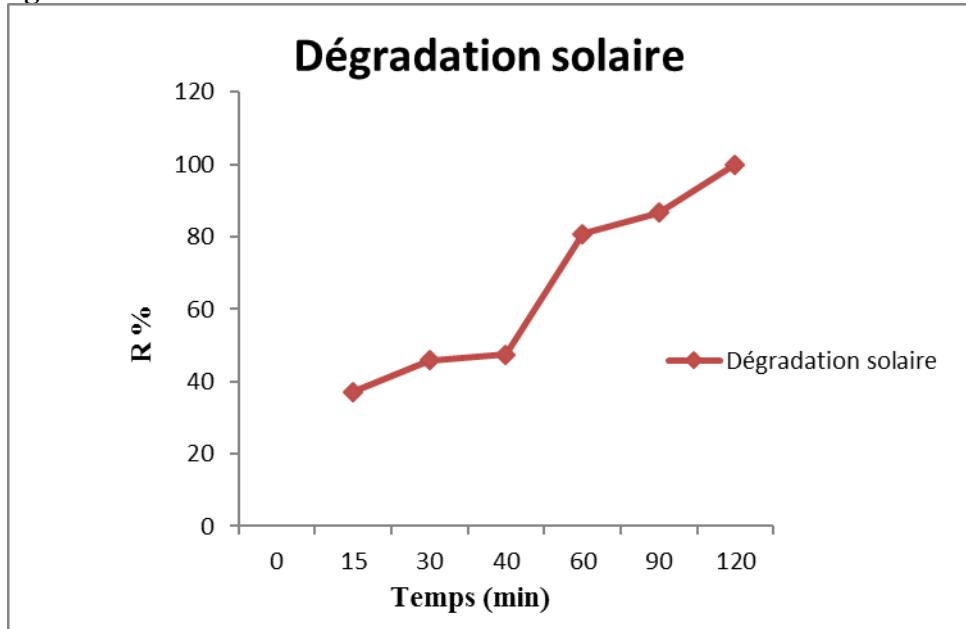


Figure III .6 : Etude de dégradation solaire VM PAR nanocomposite ALG/ZnO)

- Le graphique met en évidence une **cinétique de dégradation photo-induite** sous l'effet de la lumière solaire. La **phase initiale (0–45 min)** montre une augmentation lente, probablement due à la phase d'activation du catalyseur (temps nécessaire à la génération des radicaux réactifs). À partir de **60 minutes**, la **dégradation devient plus rapide**, traduisant une **activité photocatalytique accrue**, potentiellement liée à la saturation des sites actifs du catalyseur. À **120 minutes**, la dégradation atteint **quasiment 100 %**, ce qui indique une **efficacité maximale** du système sous lumière solaire. Ces résultats confirment que le système étudié (probablement un nanocomposite tel que **ALG/ZnO**) est **photocatalytiquement actif** sous **rayonnement solaire**. Il permet une dégradation progressive, rapide et presque complète du polluant ciblé, ce qui rend ce procédé **écologiquement avantageux et économiquement viable**.
- Le graphique met en évidence une **cinétique de dégradation photo-induite** sous l'effet de la lumière solaire.
- La **phase initiale (0–45 min)** montre une augmentation lente, probablement due à la phase d'activation du catalyseur (temps nécessaire à la génération des radicaux réactifs).
- À partir de **60 minutes**, la **dégradation devient plus rapide**, traduisant une **activité photocatalytique accrue**, potentiellement liée à la saturation des sites actifs du catalyseur.

Références

- [1] **Zhang, H.; Zong, R.; Zhao, J.; Zhu, Y.** Dramatic Visible Photocatalytic Degradation Performances Due to Synergetic Effect of TiO₂ with PANI. *Environ. Sci. Technol.* **2008**,
- [2] **Elkady, M.F.; Hassan, H.S.** **2021**, Photocatalytic Degradation of Malachite Green Dye from Aqueous Solution Using Environmentally Compatible Ag/ZnO Polymeric Nanofibers. *Polymers*.
- [3] **Rad, S.S.; Sani, A.M.; Mohseni, S.** **2019**, Biosynthesis, characterization and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles from leaf extract of *Mentha pulegium* (L.). *Microb. Pathog.*
- [4] **Sangeetha, G.; Rajeshwari, S.; Venkatesh, R.** **2011**, Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. *Mater. Res. Bull.*
- [5] **Tas, A.C.; Majewski, P.J.; Aldinger, F.** **2000**, Chemical preparation of pure and strontium-and/or magnesium-doped lanthanum gallate powders. *J. Am. Ceram. Soc.*
- [6] **Mohammadi-Aloucheh, R.; Habibi-Yangjeh, A.; Bayrami, A.; Latifi-Navid, S.; Asadi, A.** **2018**, Green synthesis of ZnO and ZnO/CuO nanocomposites in *Mentha longifolia* leaf extract: Characterization and their application as anti-bacterial agents. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*
- [7] Heshmat Noei¹, Hengshan Qiu, Yuejin Wang, Elke Löffler, Christof Wöll, Martin Muhler **2008** **The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy** *Phys Chem Chem Phys*.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de cette étude, nous avons développé une méthode de biosynthèse verte, simple et respectueuse de l'environnement, permettant la fabrication de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) à partir d'un extrait aqueux de feuilles de *Ziziphus*, agissant comme agent réducteur et stabilisant naturel. Cette approche s'inscrit dans la démarche actuelle de la chimie verte, visant à remplacer les méthodes classiques coûteuses et potentiellement nocives par des alternatives durables.

Les nanoparticules ainsi obtenues ont été incorporées dans une matrice d'alginate de sodium afin de former des nanocomposites ALG/ZnO. Ces derniers ont été appliqués à la dégradation photocatalytique d'un colorant organique (vert de malachite), démontrant une efficacité notable sous irradiation lumineuse.

Bien que certaines techniques de caractérisation aient été employées, telles que l'UV-Visible et la FTIR, nous n'avons pas eu l'opportunité, dans le cadre de cette étude, de réaliser des analyses approfondies par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique en transmission (TEM). Ces techniques permettraient d'obtenir des informations plus détaillées sur la structure cristalline, la morphologie fine et la taille exacte des particules, et seront envisagées comme perspectives pour de futurs travaux.

En conclusion, cette recherche met en lumière le potentiel des extraits végétaux pour la synthèse écologique de nanomatériaux, ouvrant ainsi des perspectives prometteuses pour leur application dans la dépollution de l'eau et dans d'autres domaines environnementaux. L'intégration future d'analyses structurales plus poussées permettra de mieux comprendre les propriétés des nanocomposites élaborés et d'optimiser leurs performances.

ANNEXE

ANNEXE

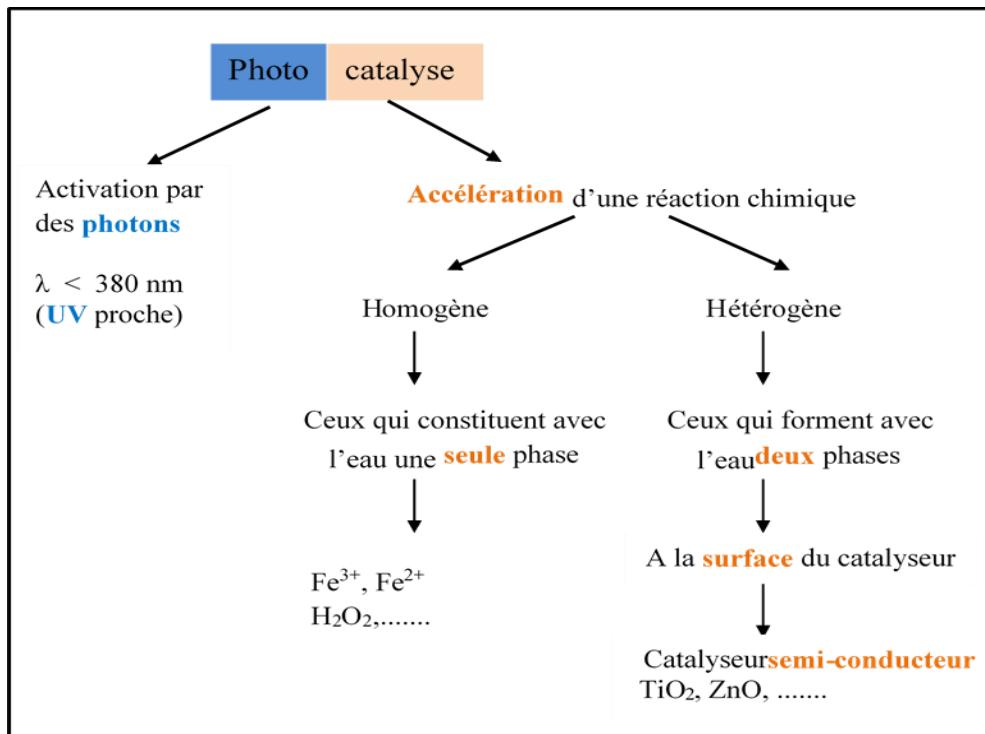
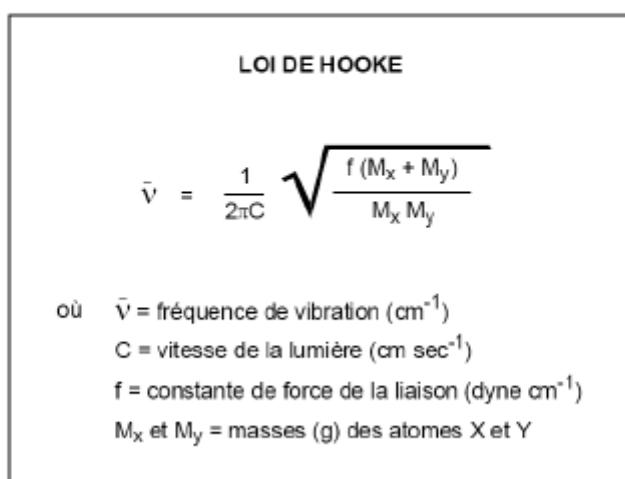
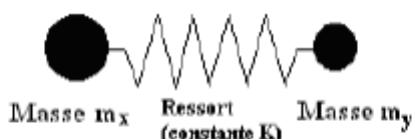


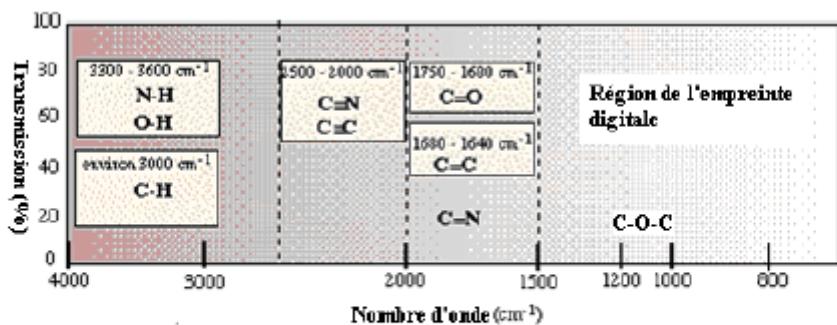
Figure II.7 : Schéma descriptif le Principe de base de la photocatalyse [52].

Selon la loi de Hooke, la fréquence de vibration entre deux atomes dépend de la force de la liaison qui les unit et de leur masse atomique respective (m₁ et m₂):



$$1/2\pi C = k = \text{constante}$$

Chaque type de liaisons possède une fréquence de vibration propre. Le spectreIR est donc extrêmement important pour identifier les groupements. Certains d'entre eux possèdent une fréquence extrêmement caractéristique qui permet de les identifier à coup sur, comme la fonction hydroxyle (OH, 3200 à 3600 cm⁻¹), le carbonyle (C=O 1680-1850 cm⁻¹) ou des groupements méthyle (CH₃), méthylène (CH₂) et (CH).



région	vibrations d'elongation
4000 cm ⁻¹ à 2500 cm ⁻¹	liaisons : N-H, C-H et O-H
2500 cm ⁻¹ à 2000 cm ⁻¹	triples liaisons
2000 cm ⁻¹ à 1500 cm ⁻¹	doubles liaisons : C=O, C≡N et C=C
1750 cm ⁻¹ à 1680 cm ⁻¹	groupement carbonyle
1680 cm ⁻¹ à 1640 cm ⁻¹	bandes alcènes

Les spectres infrarouges sont cependant très complexes et on ne peut attribuer toutes les fréquences.

1° .Procédés Photocatalyse expérimentale

⊕ Définition et principe

La photocatalyse s'inscrit parmi les technologies récentes dites de détoxification avancée, développées dans le but d'éliminer efficacement les polluants organiques présents dans les eaux contaminées [12].

D'un point de vue chimique, la photocatalyse est définie comme un processus thermodynamiquement favorable, dans lequel une substance permet d'accélérer une réaction chimique photo-induite, par l'absorption de lumière par un catalyseur ou une molécule co-existante . Cette définition, couramment retenue, englobe divers aspects du phénomène, y compris la photosensibilisation [12].

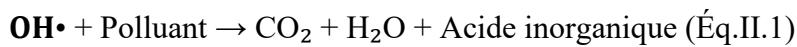
Ce procédé fait partie des procédés d'oxydation avancée (POA), reposant sur l'utilisation d'un rayonnement UV (ou de lumière visible) en présence d'un catalyseur, tel que l'oxyde de zinc (ZnO),

intégré ici dans un nanocomposite de type ALG/ZnO. La photocatalyse a été largement étudiée pour sa capacité à dégrader les polluants organiques jusqu'à leur minéralisation complète, c'est-à-dire leur transformation en dioxyde de carbone (CO₂), en eau (H₂O), en azote, ainsi qu'en divers minéraux inorganiques (équation I.1) [12].

Ce processus est activé par une source lumineuse qui déclenche des réactions photochimiques à la surface du catalyseur semi-conducteur, tel que le ZnO(nanocomposite ALG/ZnO).

L'efficacité du procédé photocatalytique peut être significativement améliorée par l'utilisation de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus utilisés figurent notamment le ZnO, le TiO₂ et le CdS [13]. Le ZnO, ces particules, sont considérés comme des matériaux les plus efficaces pour la dégradation de divers micropolluants organiques [14].

Réaction type :

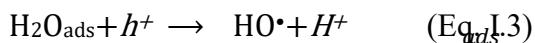


✚ Photocatalyse hétérogène

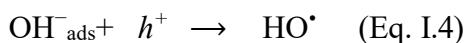
Le principe de la photocatalyse hétérogène la photocatalyse hétérogène (voir Figure II.7 en annexe) repose sur l'absorption de photons UV par un semi-conducteur (l'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV) : lorsque l'énergie incidente dépasse l'énergie d'activation (ΔE), des électrons sont excités de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant des trous (h^+) dans les couches de valence et libère des électrons libres (e^-) dans la bande de conduction (Eq. I.2) [16].



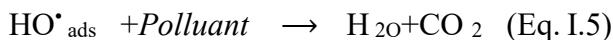
Les trous générés oxydent l'eau adsorbée pour produire des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$):



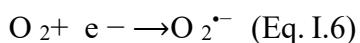
De même, les ions hydroxyle adsorbés sont convertis en radicaux $\cdot\text{OH}$:



Ces radicaux très réactifs oxydent ensuite les molécules organiques (Polluants), conduisant à leur minéralisation complète en eau et dioxyde de carbone (Eq. I.5) [17] :



En présence d'oxygène dissous, la surface du ZnO adsorbe O_2 , lequel capte un électron pour former le radical superoxyde $\text{O}_2^\cdot-$ (Eq. I.6) [17] ; ce processus limite la recombinaison e^-/h^+ et accroît l'efficacité de la dégradation oxydative des colorants, fortement dépendante de la concentration en oxygène [12].



Le cycle photocatalytique hétérogène se décompose généralement en cinq étapes indépendantes [18] :

1. Transfert des réactifs de la phase liquide jusqu'à la surface du photocatalyseur ;
2. Adsorption d'au moins un réactif sur cette surface ;
3. Réaction photocatalytique se déroulant dans la phase adsorbée ;
4. DéSORPTION du ou des produits formés ;
5. Évacuation des produits hors du système.

Ces étapes successives conditionnent la performance globale du procédé

2°) Principe de spectroscopie UV-Visible

Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie dans l'ultraviolet et le visible (UV-Vis) est une technique analytique non destructive, utilisée pour déterminer la quantité de lumière absorbée ou diffusée par un échantillon. Elle s'applique aux entités atomiques ou moléculaires capables d'absorber le rayonnement électromagnétique dans les gammes de l'ultraviolet (200 à 400 nm) et du visible (400 à 800 nm).

Cette méthode fournit des informations essentielles sur les propriétés optiques de l'échantillon, telles que la transmission (T), l'absorption (A) et la réflexion (R) de la lumière. L'échantillon est placé entre une source lumineuse et un détecteur. L'intensité du faisceau lumineux est mesurée avant et après son passage à travers l'échantillon. La comparaison de ces intensités, à chaque longueur d'onde, permet de tracer le spectre d'extinction, révélant ainsi le comportement optique de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde.[21]

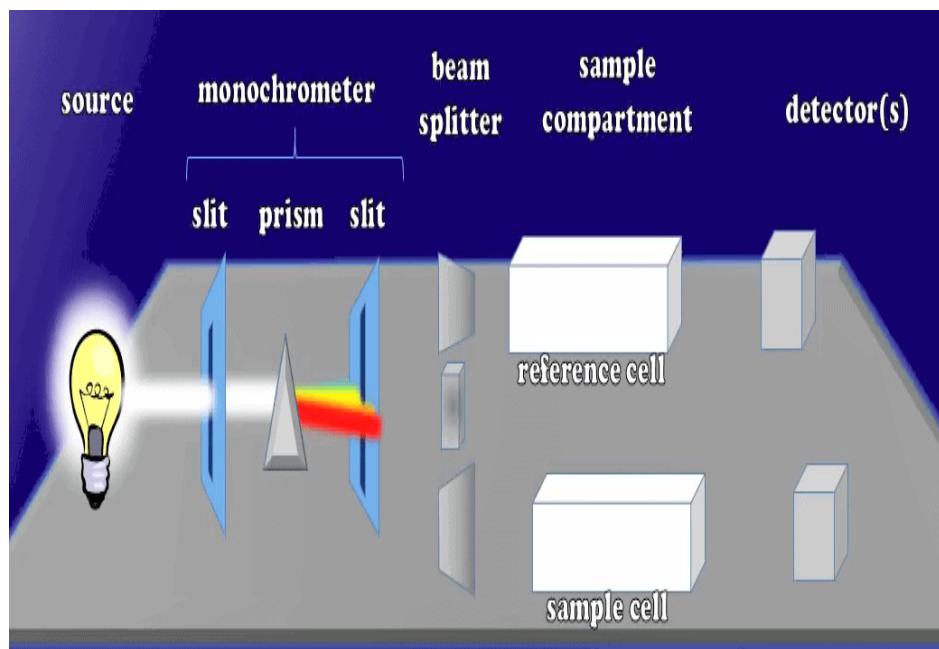


Figure : Principe de spectroscopie UV-Visible

