REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES TECHNOLOGIE

Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Thème :

Étude comparative de l'activité photocatalytique des catalyseurs élaborés par la synthèse verte et par voie chimique

---

Présenté par :

BENROUISSI Omaima

proposé et Dirigé par :

Dr. LETTREUCH.H

Dr.BELAISSA .Y

Année universitaire : 2023/2024


بسم الله الرحمن الرحيم

Remerciement

Je remercie tout d'abord dieu , Tout-Puissant qui nous a accordé la santé, le courage, la volonté et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail.

Des mentions de profonde reconnaissance vont à mon promoteur **Dr LETTREUCH. H** qui accepté de m'encadrer, guider et m'avoir fait bénéficier de sa rigueur méthodologique.

J'exprime une profonde gratitude à mon Co -promoteur **Dr BELAISSA. Y** a fourni le meilleur de lui- même pour l'élaboration de ce travail.

Je remercie aussi les membres de jury qui j'ai fait l'honneur d'accepter le jugement de mon travail :Le président **Pr FERHAT. S** qui facilitéme travaux et mis à mon disposition les moyens nécessaires et **Dr FERGANI.Z** qui a fait l'honneur d'examiner mon travail .

Monsincère reconnaissance à mes enseignants du Département génie des procédés et l'environnement.

Je présente aussi mon sincère remerciement à tous les ingénieurs de laboratoire de chimie 5 et 4 « **Mlle Lamia** et **Mlle Meriem** » de la faculté de technologie.

Enfin, à tous ceux qui ont contribué de prés ou loin à la réalisation de ce travail trouvent ici l'expression de mon sincère remerciement.

Dédicace

A mon cher père

رحمه الله وغفرله واسكنه الفردوس الاعلى

À ma mère, qui a été mon plus grand soutien tout au long de mes années d'études. Ton amour inconditionnel, ton encouragement constant et tes précieux conseils m'ont permis d'atteindre ce moment important de ma vie académique. Je te suis profondément reconnaissant pour tout ce que tu as fait pour moi.

A mes chers frères, qui ont été mes compagnons fidèles dans ce parcours éducatif. Votre soutien et votre encouragement m'ont motivé à donner le meilleur de moi-même. Je suis reconnaissant de vous avoir à mes côtés, et je suis fier de partager cette réussite avec vous.

À tous mes amis, ceux de l'école primaire, du CEM, du lycée et de l'université, qui ont partagé avec moi des moments précieux et des souvenirs inoubliables. Votre amitié, votre encouragement et votre soutien mutuel ont rendu ce voyage éducatif encore plus significatif.

Que cette dédicace soit le témoignage de ma gratitude et de ma reconnaissance envers chacun d'entre vous. Votre présence dans ma vie a été un cadeau précieux, et je suis honoré de pouvoir partager cette réussite avec vous tous. Que nos chemins continuent à se croiser et à être empreints de réussite et de bonheur

Omaima



Résume :

La présente étude implique la préparation de catalyseurs par synthèse verte, utilisant des extraits de Ruta montana et d'Ammodaus leucocotrichus, ainsi que par coprécipitation, pour la dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse, le Bleu de méthylène (BM) est choisi comme modèle de polluant organique. La première partie évalue la synthèse verte nanoparticules (Nps), tandis que la seconde se base sur la caractérisation des catalyseurs élaborés par la méthode du point de charge zéro (PZC) et évaluer l'effet de divers paramètres opératoires sur le taux de dégradation du bleu de méthylène. Ces paramètres incluent le choix du catalyseur, utilisé seul (AgBr et CuO) ou en hétérojonction (CuO/AgBr), le pH et la concentration initiale. Les résultats montrent que les catalyseurs élaborés par voie chimique, notamment en hétérojonction CuO/AgBr, offrent des performances très satisfaisantes, ce qui implique que l'utilisation semiconducteur en hétérojonction peut être une technique viable pour atténuer les effets néfastes des polluants organiques dans l'eau et surtout économique par l'utilisation de l'Energie solaire pour l'activation des catalyseurs.

Mot clé : synthèse verte, nanoparticules, photocatalyse et hétérojonction CuO/AgBr

ملخص :

تتضمن الدراسة الحالية تحضير المحفزات عن طريق التخليق الأخضر، باستخدام مستخلصات الفجل الجبلي و الكمون الصوفي ، وكذلك عن طريق الترسيب المشترك، لتحلل أزرق الميثيلين عن طريق التحفيز الضوئي، تم اختيارالازرق الميثيل كنموذج للملوثات العضوية. يقوم الجزء الأول بتقييم التخليق الأخضر (الجسيمات النانوية)، بينما يعتمد الثاني على توصيف المحفزات المنتجة بطريقة نقطة الصفر للشحن وتقييم تأثير معلمات التشغيل المختلفة على معدل تحلل الميثيلين الأزرق هذه تتضمن المعلمات اختيار المحفز، المستخدم بمفرده (بروميد الفضة وكسيد النحاس الثنائي) أو في الترابط غير المتجانس (بروميد الفضة وكسيد النحاس الثنائي)، ودرجة الحموضة والتركيز الأولي. وتظهر النتائج أن المحفزات المنتجة بالوسائل الكيميائية، ولا سيما في الترابط المتغاير، هي أكسيد النحاس/بروميد الفضة . تقدم أداءً مرضيًا للغاية، مما يعني أن استخدام أشباه الموصلات غير المتجانسة يمكن أن يكون تقنية قابلة للتطبيق للتخفيف من الآثار الضارة للملوثات العضوية في الماء وقبل كل شيء اقتصادية من خلال استخدام الطاقة الشمسية لتنشيط المواد الحفازة.

الكلمة المفتاحية: التوليف الأخضر، الجسيمات النانوية، التحفيز الضوئي والترابط المتغاير بروميد الفضة /كسيد النحاس الثنائي

Abstract:

The present study involves the preparation of catalysts by green synthesis, using extracts of Ruta montana and Ammodaus leucocotrichus, as well as by coprecipitation, for the degradation of methylene blue by photocatalysis, the Methylene blue (MB) is chosen as a model organic pollutant. The first part evaluates the green synthesis, while the second part is based on the characterization of the catalysts prepared by the point of zero charge (PZC) method and evaluates the effect of various operating parameters on the degradation rate of methylene blue. These parameters include the choice of catalyst, used alone (AgBr and CuO) or in heterojunction (CuO/AgBr), pH and initial concentration. The results show that the catalysts developed by chemical means, in particular in CuO/AgBr heterojunction, offer very satisfactory performances, which implies that the use of semiconductor in heterojunction can be a viable technique to mitigate the harmful effects of organic pollutants in water and above all economical by the use of solar energy for the activation of the catalysts.

Kay words: nanoparticules, , green synthesis, photocatalysis et heterojunction CuO/AgBr

Table des Matières

Remerciement

Dédicase

Résume

Introduction.....1

Partie Bibliographiqu

Partie 1 : Généralité sur les plantes utilisées.....4

I.1 Ruta montana :.....4

I.1.1. origine :.....4

I.1.2. Appellation :.....5

I.1.3. Répartition géographique :.....5

I.1.4. Position dans la systématique.....5

I.1.5.Les caractéristiques botaniques des espèces de genre Ruta les plus connues :.....6

I.1.6. Utilisation de Rutamontana:.....8

I.1.7. Composition chimique de Ruta montana :.....9

I.2 :d'Ammodaucus leucotrichus.....12

I.2.1. Présentation botanique de la famille apiacées ou ombellifères :.....12

I.2.2. Description botanique D'Ammodaucusleucotrichus :.....12

I.2.3. Position botanique :.....15

Partie2 : Extraction.....17

II.1Extraction par soxhlet.....17

Activité photolyse et photocatalyse des Nps.....18

Partie 3 : Activité photolyse et photocatalyse des Nps :.....18

III.1. Nanotechnologies :.....18

III.2. Nanomatériaux :.....18

III.3. Nanoparticule :.....18

III.3.1 .Définition :.....18

III3.2.Classification.....19
III.3.2.1. Classification de nanoparticules en fonction de leurs sources.....19
III.3.3 Applications des nanoparticules : 20
III.3.4.La synthèse des nanoparticules de Zinc :.....20
III.3.5. Synthèse verte :.....21
III.3.6.Paramètres caractéristiques physiques des nanoparticules :.....22
III.4. Photo catalyse hétérogène :.....23
III.4.1Généralités :.....23
III.4.2 Principe :.....24
III.4.3.Application de la photo catalyse :.....25
III.4.4.Mécanismes de la photo catalyse hétérogène :.....25
III.4.5 .Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène :.....25
III.4.6.Avantages de la photo catalyse.:.....26
III.4.7. Les inconvénients de la photo catalyse :.....27
Partie 4 : Les Semi-conducteurs :.....28
IV.1.Définition :.....28
IV.2.Banade d'énergie Dans un atome isolé :.....28
IV .3. Méthodes d'élaboration des semi-conducteurs :.....29
III.3.1.Méthode sol-gel Le procédé sol-gel (ou solution gélifiante) :.....29
IV.3.2.Co précipitation La méthode de la Co-précipitation :.....30
IV.3 .3.Dopage (semi-conducteur) :.....30
IV.3.4. Types de semi-conducteur :.....30
IV.3.5 Le semi-conducteur AgBr et CuO :.....31
IV .3.6 Hétérojonction (deux semi-conducteurs) :.....32
Partie Expérimentale
I .1 Introduction :.....35
I.2 Matériels :.....35

I.2.1 Matériels végétales : 35
I.2 .2 produits chimique: 36
I.3.Verreries et Appareillage 37
I.3.1.Verreries : 37
I.4.Préparation de catalyseur 38
I.4.1 Synthèse vert de photo-catalyseurs : 38
I.4.2 Synthèse des photo-catalyseurs : 39
I.5.photolyses et photocatalyse 40
I.5.1 Protocole expérimental : 40
I.5. 2 Synthèse et élaboration de bromure d'argent et oxyde de cuivre 41
I.5.2.1 Bromure d'argent : 41
I.5. 2.2 Oxyde de cuivre : 41
I.5.2.3 caractérisation : 41
Résultats et discussion 43
II. Caractérisation physicochimiques des photo-catalyseurs : 44
Semi-conducteur 44
II.1.Hétérojonction : 44
II.2 Photo-catalyseurs obtenus par synthèse verte : 45
II.2.1 Teste de photolyse : 46
II.2.1 Activité d'Argent(AgO) synthétisé à partir des extraits : 46
II.3 Comparaison de l'effet photo-catalytique des catalyseurs étudiés : 47
II.4 Effet de variation de pH pour la dégradation du colorant : 48
II.5 Détermination de point de charge nulle : 50
Conclusion 52
Référence bibiographique 54

Liste des abréviations

AgBr : Bromure d'argent.

B M : Bleu de méthylène

CuO : Oxyde de Cuivre

E.M : Extrait Ruta montana

NpS : nanoparticles

PPM : Partie par Million

pH : Point de charge nulle.

pH : Point de charge nulle

SM : solution mère pHPZC

UV : Ultra – Violet.

% : Pourcent

λ : Longueur d'onde (nm)

.

LIST DES FIGURES

Figure 1:Principales applications médicinales des espèces de Ruta dans les médecines traditionnelles.....8
Figure 2:Structures d' alcaloïde.....9
Figure 3:Substances chimiques des différentes classes de flavonoïdes.....10
Figure 4:Classification des tannins.....11
Figure 5:structure chimique des coumarins.....11
Figure 6:la plante entière d'A. leucotrichus.....13
Figure 7:la tige (A) les fleurs (B) D'A. leucotrichus.....13
Figure 8:Distribution d'A. leucotrichus (les ronds rouges) dans l'Afrique.....14
Figure 9: Montage de soxhlet utilisé.....17
Figure 10:Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales Structures chimiques et biologiques.....19
Figure 11:Schéma représente le principe de la photo catalyse.....24
Figure 12:bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant.....28
Figure 13:Schéma général du procédé sol-gel.....29
Figure 14:plante d'Ammodaucusleucotrichus.....35
Figure 15:la plante de Ruta montana.....36
Figure 16:évaporateur rotatif.....38
Figure 17:La cristallisation et la recristallisation.....38
Figure 18:catalyseur de AgBr/CuO.....39
Figure 19:catalyseur de AgBr/CuO.....39
Figure 20:Solution mer de bleu de méthylène.....40
Figure 21:résulta de hétérojonction AgBr / CuO.....44
Figure 22:Dégradation de BM par en fonction de temps.....47
Figure 23:Taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de catalyseurs.....48
Figure 24:Dégradation du colorant.....48
Figure 25:Le taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de PH (m = 30 mg ; V = 100 ml ; Temps de contact = 3h ; lumière solaire).....49

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Noms usuels de Ruta montana dans différents pays 5
Tableau 2:Caractéristiques botaniques des espèces les plus connues du genre Ruta 6
Tableau 3:Classification botanique d'Ammodaucus leucotrichus Coss. & Dur 15
Tableau 4:Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité. 20
Tableau 5:Les semi-conducteur de type P 31
Tableau 6:les produits utilisés. 36
Tableau 7:Regroupe l'ensemble des matériels non biologiques. 37
Tableau 8:caractéristique physicochimique des photo-catalyseurs 44
Tableau 9:caractéristique des catalyseurs 45
Tableau 10:Taux de dégradation de bleu méthylène par les différents catalyseurs 47
Tableau 11:Taux de dégradation selon la variation de pH 49
Tableau 12:Les Valeurs de PZC 50

Introduction Générale

Introduction:

Depuis des milliers d'années, l'humanité a utilisé diverses plantes trouvées dans son environnement, afin de traiter et soigner toutes sortes de maladies, ces plantes représentent un immense réservoir de composés thérapeutiques

Actuellement, les plantes aromatiques possèdent un atout considérable grâce à la découverte progressive des applications de leurs huiles essentielles dans les soins de santé ainsi que dans d'autres domaines d'intérêt économique. Leurs nombreux usages font qu'elles connaissent une demande de plus en plus forte sur les marchés mondiaux vus leurs propriétés médicinales en l'occurrence les propriétés anti-inflammatoires, antiseptiques, antivirales, antifongiques, bactéricides ..etc., [1].

La synthèse verte des nanoparticules (NPS) est une méthode durable et respectueuse de l'environnement, utilisant des matériaux et des techniques écoresponsables. Cette approche contraste avec les techniques de synthèse chimique traditionnelles, qui nécessitent souvent des solvants toxiques et des conditions de réaction difficiles. Les principaux aspects de la synthèse verte des nanoparticules incluent l'utilisation d'extraits de plantes, de micro-organismes et de biomolécules comme agents réducteurs et stabilisants naturels. les composés bioactifs présents dans les plantes, tels que les flavonoïdes, les polyphénols et les alcaloïdes, jouant un rôle crucial dans la réduction des ions métalliques et la stabilisation des nanoparticules. [2].

La synthèse verte des nanoparticules, combinée aux propriétés médicinales des plantes, offre une approche prometteuse, alliant les avancées de la nanotechnologie aux principes de la chimie verte, pour une production de nanoparticules plus sûre et plus durable, elle est considérée également comme une méthode respectueuse de l'environnement par sa réussite en photocatalyse.

La photocatalyse est la décomposition et la dégradation de polluants sous l'action de rayons lumineux à la surface d'un catalyseur, généralement du dioxyde de titane (TiO2). Elle permet de détruire les composés organiques volatils, les polluants inorganiques et les microorganismes. Le processus est finalisé par la réduction de ces produits eau et du dioxyde de carbone. [3].

L’objectif de notre travail est de faire une étude comparative entre l’absorbtion des catalyseurs synthétique et catalyseurs modifiés, et l’évaluation de photolyse et photocatalyse des deux systémes

Ce manuscrit contient deux parties essentielles :

Introduction:

Dans la première partie, nous abordons les différentes connaissances bibliographiques sur les deux plantes étudiées et la photolyse ainsi que la photocatalyse des Nps.

La partie expérimentale est divisée en plusieurs volets, à savoir :

- L'extraction des huiles essentielles du Ruta montana
- La synthèse des catalyseurs par coprécipitation ;
- La préparation des nanoparticules à partir les plantes.
- Application photo lytique et la photo catalytique des produits élaborés.

La dernière partie est réservé au discussion les résultats trouvés et leurs interprétations et à la fin nous présentons notre conclusion générale et quelques perspectives.

Partie Bibliographique

Partie 1 : Généralité sur les plantes utilisées

I.1 Ruta montana :

I.1.1. origine :

La Rue est une plante herbacée vivace, originaire de la région méditerranéenne. Cultivé dans de nombreuses régions du monde. La rue fait partie des plantes de la pharmacopée européenne depuis l'Antiquité. Ses vertus ont été reconnues par certains des plus grands auteurs grecs et romains dont Hippocrate, Dioscoride et Pline [4]. La Rutacées forme une famille de plantes appartenant à l'ordre des Sapin dales et comprend près de 1500 espèces regroupées en 150 genres environ. Cette famille est plus ou moins cosmopolite, avec une forte concentration dans la zone intertropicale et dans les régions tempérées de l'hémisphère Sud, notamment, l'Australie et l'Afrique du Sud [5].

La Rutacées forme une famille de plantes appartenant à l'ordre des Sapindales et comprend près de 1500 espèces regroupées en 150 genres environ. Cette famille est plus ou moins cosmopolite, avec une forte concentration dans la zone intertropicale et dans les régions tempérées de l'hémisphère Sud, notamment, l'Australie et l'Afrique du Sud [5].

Les rutacées sont des plantes dicotylédones, ce sont des arbres, des arbustes ou des herbes rares des régions tempérées à tropicales qui sont producteurs d'huiles essentielles [5]signale que, la Rue est largement répandue dans le monde à cause de ses propriétés ornementales et médicinales. Elle est souvent cultivée dans les jardins pour ses qualités décoratives en variété de couleur.

En Algérie, elle est rencontrée dans les zones montagneuses de l'intérieur sur l'Atlas Saharien et les pelouses arides. Le genre Ruta comprend 8 espèces d'arbustes à feuilles caduques ou à feuilles persistantes, de sous-arbustes et d'herbes vivaces qui vivent dans des endroits secs et rocheux de la région méditerranéenne, du nord-est de l'Afrique au sud-ouest de l'Asie. Fleurs et feuilles aromatiques. Il existe plusieurs espèces du genre Ruta, parmi lesquelles on note :

- Rutagraveolens : rue officinale, rue domestique, rue des jardins, herbe de grâce.
- Rutachalpensis : rue d'Alep.
- Rutabracteosa rue d'hiver.
- Ruta montana : rue des montagnes.

– Rutalatifolié [5].

En Algérie. Il existe 4 espèces du genre Ruta, qui se différent entre elles par l'allure des feuilles, la grappe fructifère, les bractées et les sépales :Ruta montana Ruta angustifolié (R.graveolens), Ruta chalpensis et Ruta latifolié.

I.1.2. Appellation :

Les différentes appellations du Ruta montana sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 1: Noms usuels de Ruta montana dans différents pays [6]

Régi onde pays	**Nom commun**
Algérie	Fidjel
Berbère	Aourmi, dje
Maroc	Fijel
Tunisie	El Fijel
Français	Rue de montagne
Turc	Sedef, sedefağacı
Portugal	Arruda, Erva da inveja
Espagne	Ruda, Ruda de jardín

I.1.3. Répartition géographique :

R. montana pousse dans les régions tempérées et chaudes, Elle vit à l'état spontané dans les rochers, collines sèches et elle est abondante dans les terrains calcaires dans le bassin méditerranéen, sur les lieux arides de presque toute la France, l'Europe méridionale et l'Afrique du nord. En Algérie, elle est rencontrée dans les zones montagneuses de l'intérieur sur l'Atlas Saharien et les pelouses arides. [7]

I.1.4. Position dans la systématique : [8]

- Règne : Plantae
- Sous règne : Tracheobionta (plantes vasculaires)
- Super division : Spermatophyte (plantes à graine)
- Division : Magnoliophyta (plantes à fleurs)
- Sous division : Aospermaengi
- Classe : Magnoliopsida (dicotylédons)

- Sous classe : Rosidae
- Ordre : Sapindales
- Famille : Rutaceae
- Genre : Ruta
- origine :Tamazgida de Medea

I.1.5.Les caractéristiques botaniques des espèces de genre Ruta les plus connues :

Tableau 2: Caractéristiques botaniques des espèces les plus connues du genre Ruta [9]

	Ruta montana	**Ruta graveolens L.**
Noms communs	*rue des montagnes, * Rue sauvage * "Fidjel el Djbel .	*Rue fétide, *Rue des jardins, *Herbe de grâce, *Rue officinale, *Rue commune
Caractéristiques	-plante herbacée vivace, d'environ 1 mètre de long. - Les feuilles sont glauques finement découpées en segments linéaires. - Les capsules sont globuleuses 3,5 x 4 mm à 4 loges obtuses très brièvement pédicellées. - Les fleurs petites 5-6 mm à pétales denticulés sur les marge	- Espèce herbacée, c'est une plante méditerranéenne semi arbustive, d'un mètre de haut environ, très ramifiée et ligneuse à la base. - Ses feuilles d'un vert terne, semi persistantes, sont alternes, pennatiséquées (souvent trilobées) et de consistance un peu charnue. - La floraison s'étend de mai à août. Ses fleurs, regroupées en corymbe, sont composées de 4 à 5 pétales jaunes verdâtres soudés à la base, du même nombre de sépales et de 8-10 étamines. La plante est hermaphrodite et entomogame. - Les fruits sont des capsules déhiscentes libérant à maturité de petites graines noirâtres.

Aspect botanique		 
Ecologies	c'est une plante médicinale méditerranéenne bien connue qui pousse sur les rocailles et les pâturages du tell. C'est une espèce commune dans les montagnes jusqu'à l'Atlas saharien	Répartie dans les régions tropicales et tempérées du monde, y compris l'Amérique du Sud et l'Europe du Sud, et est considérée comme originaire de la région méditerranéenne. Elle nécessite un sol léger, sec, calcaire et bien exposé au soleil.
Propriétés biologiques et thérapeutique	A petite dose, R.montana facilite la digestion. Les extraits sont utiles pour traiter les infections internes et les inflammations. - Les parties aériennes sont utilisées contre les affections respiratoires sévères, les gastralgies, les troubles intestinaux, l'épilepsie et les troubles nerveux, les rhumatismes, les courbatures et les douleurs articulaires, C'est un répulsif pour les insectes, notamment les	A des utilisations historiques dans la médecine traditionnelle de différentes civilisations, par exemple, pour le contrôle des troubles menstruels, des maux de tête et d'oreille, des crampes et des inflammations cutanées Elle est connue pour sa grande valeur des médicaments tels que les antioxydants, les anti-inflammatoire.

	pucerons. C'est une plante qui demande à être manipulée avec précaution car son huile essentielle est toxique .	

I.1.6. Utilisation de Rutamontana:

L'utilisation des plantes médicinales et aromatiques pour l'industrie cosmétique et pharmaceutique, ainsi que pour la production alimentaire, reste un domaine vierge en Algérie. [7]

A) Les Rues Plantes Médicinales :

Selon Lima (2007), les Rues sont en effet des plantes médicinales traditionnelles en Europe depuis a période gréco-romaine. La rue malodorante, Rutagraveolens, contient des substances intéressantes sur le plan pharmacologique : des flavonoïdes, des furanocoumarines photosensibles, des alcaloïdes, et surtout des huiles essentielles, dans des teneurs allant de 0,5 % à 3 % selon la partie de la plante. La rutacée est traditionnellement utilisée pour favoriser l'apparition des menstruations et comme aphrodisiaque chez les hommes. Elle n'ajoute que l'huile de rue A des propriétés anthelminthiques (un poison neurotoxique pour les parasites). Ils deviennent rouges et sont utilisés pour frotter les zones douloureuses des articulations ou des Muscles .

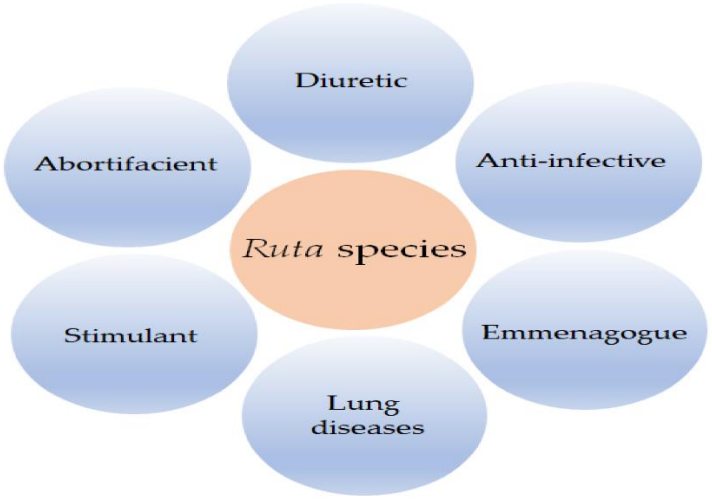


Figure 1: Principales applications médicinales des espèces de Ruta dans les médecines traditionnelles.

B) Utilisations thérapeutiques :

La plante est utilisée fréquemment pour ses propriétés stimulantes, antiseptiques, emménagogues, diurétiques, antispasmodiques, rubéfiantes, abortives, antirhumatismales, antiparasitaires et antalgiques, elle est également utilisée chez les malades sujets aux attaques de l'épilepsie et l'hystérie. Sa tisane est consommée pour soulager les coliques, les douleurs d'estomac, la fièvre, les problèmes cardiaques dus à une colère ou une frayeur, les maux d'oreilles. Le suc obtenu par l'écrasement des feuilles est instillé dans les yeux lors de la maladie oculaire. La plante fraîche est appliquée contre les maux de tête. [7]

I.1.7. Composition chimique de Ruta montana :

Composition chimique des Ruta montana de différentes régions ont été signalés dans des études antérieures. L'espèce présente une source importante de diverses substances photochimiques, y compris les alcaloïdes, les coumarins, les flavonoïdes, les tannins... [6]

a) Les alcaloïdes :

La première définition des alcaloïdes a été introduite par W. Meissner en 1818 et a été attribuée à tous les composés organiques d'origine végétale caractérisée par un caractèrede base. Des études ultérieures ont indiqué la présence de l'atome d'azote dans un système hétérocyclique dans la structure des alcaloïdes. Selon cette définition, ils ont été classés comme primaires, amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. [10]

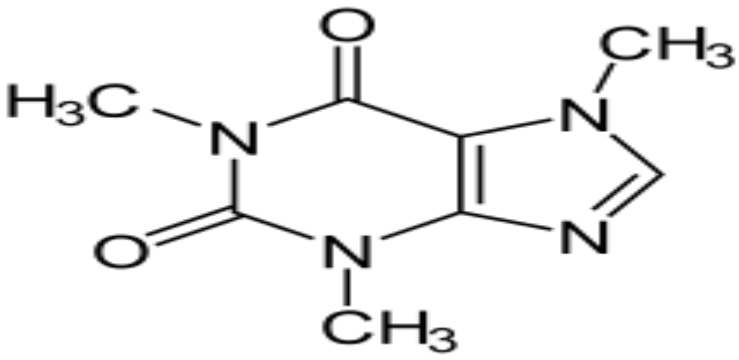


Figure 2:Structures d' alcaloïde

b) Les flavonoïdes :

Constituent un type de composé omniprésent dans le règne végétal. Plus de 4000flavonoïdes naturels ont été découverts et, inévitablement, ils font partie de notrealimentation. [11]

Classification des flavonoïdes Plus de 5000 flavonoïdes naturels ont été caractérisés àpartir de diverses plantes. Ils ont a été classé en six sous-groupes : [12]

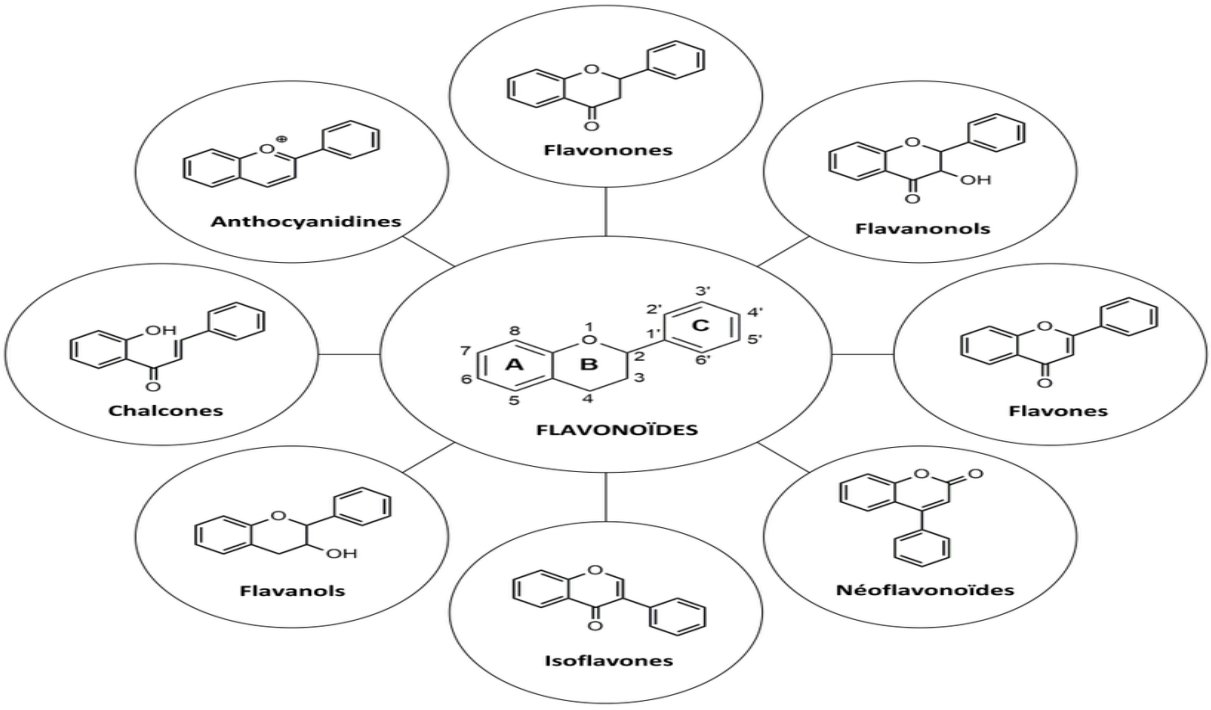


Figure 3: Substances chimiques des différentes classes de flavonoïdes.

Les effets biologiques de ces composés sont divers. Ils sont impliqués dans la production de pigmentation des fleurs. Par exemple, couleur bleue résultats de la présence d'anthocyanine (delphinidinbased) dans les pétales. Anthocyanines sont, aussi, responsable pour les couleurs de l'automne dans de nombreuses espèces végétales et photo-protection des cellules des feuilles. Leur capacité d'agir comme filtres UV naturels vient de leur absorption dans la région 280-315 nm. Plante différente flavonoïdes ont un rôle dans la protection contre les microbes et les insectes. Certains d'entre eux (isoflavones, saveurs et flavanones) sont reconnus comme constitutifs agents végétaux antifongiques. Autres (flavonoïdes, tannins, etc.) jouent un rôle dans la protection des plantes contre les insectes et herbivorie de mammifères.

c) Les tannins :

Selon la définition classique de Bate-Smith, les tanins sont un groupe de métabolites secondaires végétaux qui ont la capacité de bronzer ou de convertir la peau animale en cuir. Ces composés sont classés comme phénoliques solubles dans l'eau avec une masse Molaire entre 300 et 3000, et avec la capacité de précipiter des alcaloïdes, gélatines et autres protéines. [13]

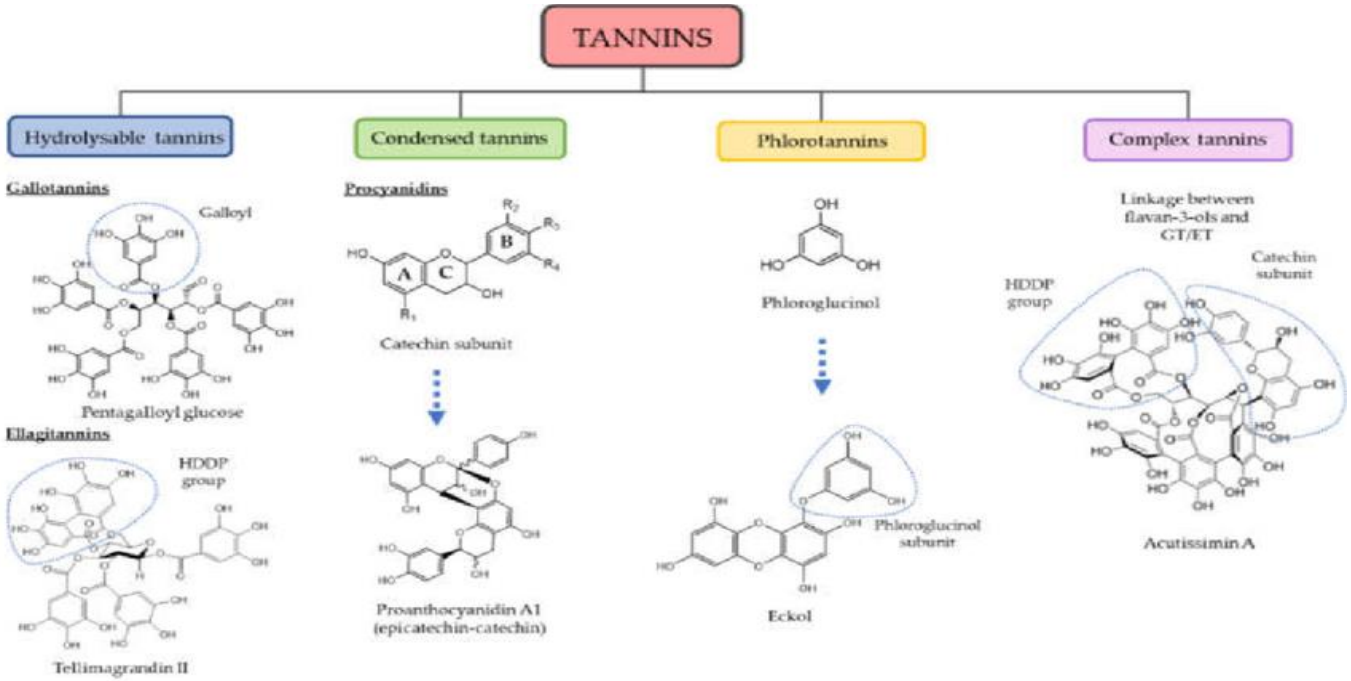


Figure 4: Classification des tannins.

D) Les coumarins :

Les coumarins sont un groupe de composés polyphénoliques d'origine végétale. ILS appartiennent à la famille des benzopyrones et possèdent une grande variété Fonctionscytoprotectrices et modulatrices, qui peuvent être traduites en potentiels thérapeutiques pour de multiples maladies. Leurs propriétés physicochimiques Semblent définir l'étendue de l'activité biologique. [14]

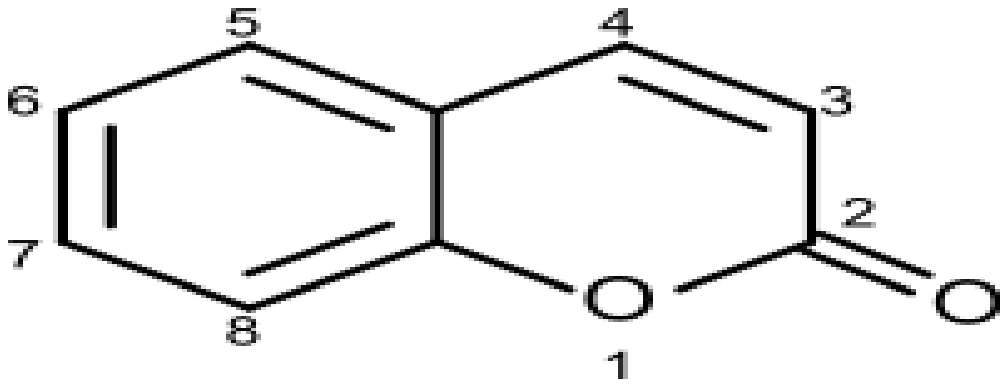


Figure 5:structure chimique des coumarins.

I.2 :d'Ammodaucus leucotrichus

I.2.1. Présentation botanique de la famille apiacées ou ombellifères :

Les Apiacées sont une famille de plantes très évoluées au sein des Angiospermes, ils étaient appelés autrefois Ombellifères de par leur inflorescence en ombelle.

Cette famille comprend près de 3000 espèces réparties en 420 genres qui sont surtout présentes dans les régions tempérées du monde. C'est une famille très homogène facile à reconnaître grâce à son inflorescence en ombelles composées.

Les plantes appartenant à la famille des Apiacées sont essentiellement herbacées, annuelles, bisannuelles ou le plus souvent vivaces.

Les fleurs sont en effet groupées en ombelles simples et le plus souvent, en ombelles composées, L'appareil souterrain pérennant est très varié (racine pivotante, rhizome ou tubercule), la tige est ordinairement cannelée et creuse et les feuilles sont alternes, souvent très découpées. [15]

Cette famille est représentée en Algérie par 55 genres et 130 espèces. [16]

Cette famille riche en métabolites secondaires est utilisée tant sur le plan alimentaire que médicinal et présente des intérêts économiques, Elle comporte :

- Des coumarines,
- Des flavonoïdes, des composés acétyléniques
- Des lactones sesquiterpéniques.
- Une grande ri chesse en huile essentielle

Cette famille de plantes est bien connue pour avoir une quantité importante d'huile essentielle dans la quasi-totalité de ses organes anatomiques. A nos jours, 760 constituants d'huiles essentielles ont été isolés des Apiacées. [15]

I.2.2. Description botanique D'Ammodaucusleucotrichus :

A. leucotrichusCoss. & Dur. Appartient à la famille des Ombellifères (Apiacées). [17]

est une plante aromatique endémique des pays sahariens et subsahariens d'Afrique du Nord qui s'étend à l'Égypte et à l'Afrique tropicale Il est connu sous le nom de « cumin velu » en raison des poils blancs soyeux denses qui recouvrent les fruits. [18].



Figure 6:la plante entière d'A. leucotrichus [19].

a) La classification systématique botanique :

En Algérie, A. leucotrichus est appelé « Kammounessof », « Nessoufa », « Akaman » ou « Oumdriga », c'est un aliment épicé à usage médical fréquent et étendu par les populations indigènes, en particulier dans le sud du Sahara. [18]

A leucotrichus est une petite plante annuelle, de 10 à 12 cm de hauteur, glabre avec des tigesdroites et finement striées. Les feuilles sont finement disséquées et légèrement charnues. Les fleurs sont petites groupées en ombelles de 2 à 4 branches. Le fruit est un diachène, long de 6 à 10 mm et est couvert de poils blancs soyeux denses. [19]



A **B**

Figure 7:la tige (A) les fleurs (B) D'A. leucotrichus [20]

b) HE d'A. leucotrichus :

Les huiles essentielles obtenues des organes d'A. leucotrichus se distinguent par leurs couleurs légèrement jaune foncé pour les racines et les tiges/feuilles, jaune clair pour les fleurs et gris pour les fruits. Les odeurs d'OE de tous ces organes étaient fortement pénétrants avec une viscosité modérée [20].

Localisation géographique dans l'Afrique :

Cette plante comprend deux sous espèces : A. leucotrichies Cosson &Durieu. Pousse en Afrique du Nord principalement au Sahara Algérienne, Niger, Mauritanie, Libye ets'étend jusqu'à l'Afrique tropicale et l'Egypt. [21]

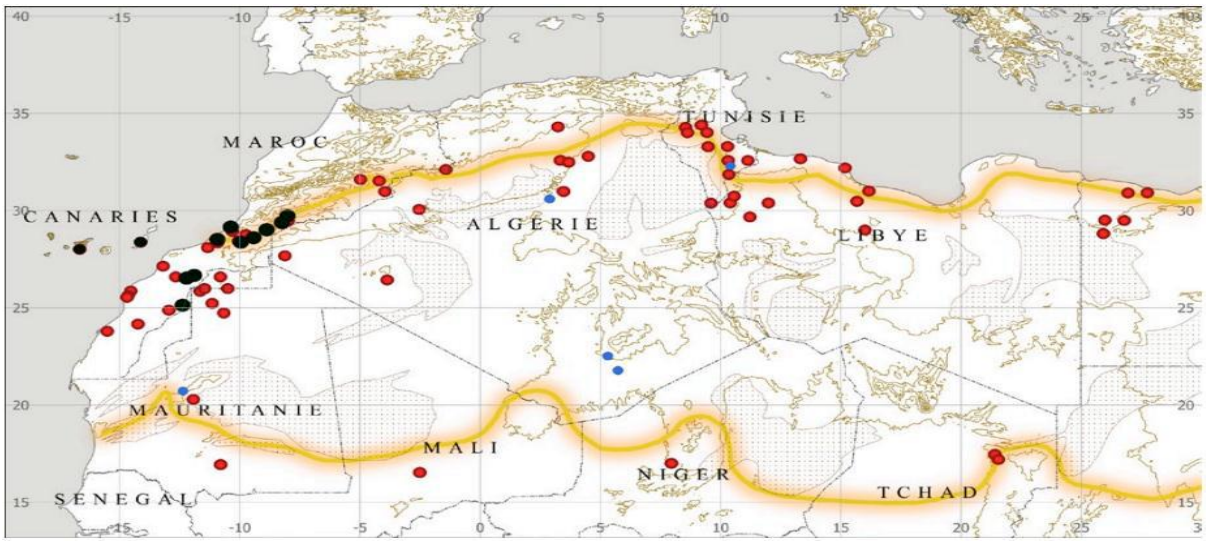


Figure 8: Distribution d'A. leucotrichus (les ronds rouges) dans l'Afrique. [22]

c) Utilisations traditionnelles et Vertus d'A. leucotrichus :

Aleucotrichus est utilisé dans les pays d'Afrique du Nord comme condiment ou épice et pour diverses médicales variées [23]. Les différentes parties de cette plante, en particulier Les fruits et les graines, sont souvent utilisées pour traiter les douleurs gastro-intestinales, les gastralgies, les otites, les hypotensions, les indigestions, les refroidissements, les fièvres, les maladies pulmonaires, les douleurs de l'accouchement, l'anorexie et les maladies cardiaques. [24]

d) Mode d'emploi :

Les fruits, en infusion, sont utilisés dans diverses maladies infantiles du système digestif. Ils sont également mélangés pour traiter les douleurs d'estomac. La décoction des fleurs et des graines est utilisée pour les douleurs abdominales chez les enfants et les adultes. Les fruits en infusion sont indiqués pour traiter les douleurs intestinales chez les nourrissons. [19]

Les graines préparées en soupe ou en infusion, sont utilisées pour calmer les douleurs abdominales, les nausées, vomissements chez les nouveau-nés. L'infusion est recommandée pour aider les personnes âgées à dormir.

Une préparation à base de graines d'A. leucotrichus, réduites en poudre et mélangées à du vinaigre de pomme et à du miel pur. Est utilisée pour les cystites et les coliquesnéphrétiques. Le patient prend une cuillère à café du mélange dans un verre d'eau chaude à jeun.

Une préparation à base de graines d'A. leucotrichus décoctée dans l'eau, est utilisée en cas de pyélonéphrite. Le patient boit deux verres par jour.

La décoction des fruits et des graines est également utilisée pour la diarrhée, l'émétique, la toux, les maladies pulmonaires, l'anorexie, l'allergie, la tachycardie, les douleurs de fatigue, l'helminthiase et la gastro-entérite.

e) Toxicité

A leucotrichus est connu pour être toxique, mais il n'y a pas de dossier pharmacologique disponible sur l'effet toxique de son huile essentielle. En outre, aucune donnée scientifique publiée ne confirme l'allégation ethno-pharmacologique de l'activité anti-inflammatoire de l'huile essentielle d'A. Leucotrichus [25]

j) Caractérisation d'He d'Ammodaucuse :

Activités pharmacologiques A. leucotrichus a été étudié en ce qui concerne leurs caractéristiques bioactives. Plusieurs extraits et composés isolés ont été évalués pour leurs activités biologiques, notamment leurs activités antioxydants, antibactériennes, antifongiques, antidiabétiques, anti-inflammatoires, anticholinestérasiques et cytotoxiques. [19]

I.2.3. Position botanique :

Tableau 3: Classification botanique d'Ammodaucus leucotrichus Coss. & Dur

Le tableau suivant présenté la classification botanique d'ammodaucus leucotrichus Coss & Dur :

Embranchement	Spermaphytes
Sous Embranchement	Angiospermes
Classe	Eudicots
Sous Classe	Astéridées

Ordre	Apiales
Famille	Apiacées
Origine	Laghouat
Espèce	Ammodaucus leucotrichus Coss. & Dur
Noms Vernaculaires	
Arabe	الكمون الصوفي، المصوفة، المسوفة
Berbère	Akaman
Français	Cumin velu, Cumin de Sahara

Partie2 : Extraction

II.1Extraction par soxhlet : La méthode de soxhlet : est une procédure d'extraction des composés organiques non volatils et semi-volatils. Le procédé d'extraction Soxhlet garantit contact de la matrice de l'échantillon avec le solvant d'extraction. [26] C'est une méthode utilisée pour extraire des composés d'intérêt à partir d'un solide, en utilisant un solvant.

✓ **Appareillage :** Dans un système conventionnel de Soxhlet comme montré dans la figure11, la matière végétale est placée dans une cartouche, et remplie de solvant condensé à partir d'un ballon à distiller.

Quand le liquide atteint le niveau de débordement, un siphon aspire la solution de la cartouche et la décharge de nouveau dans le ballon à distiller, portant les corps dissous extraits dans le liquide en bloc. Dans le ballon, le corps dissous (soluté) est séparé du solvant par distillation. Le soluté reste dans le flacon et le solvant frais passe de nouveau dans le lit de solide. L'opération est répétée jusqu'à ce que l'extraction complète soit réalisée. [27]

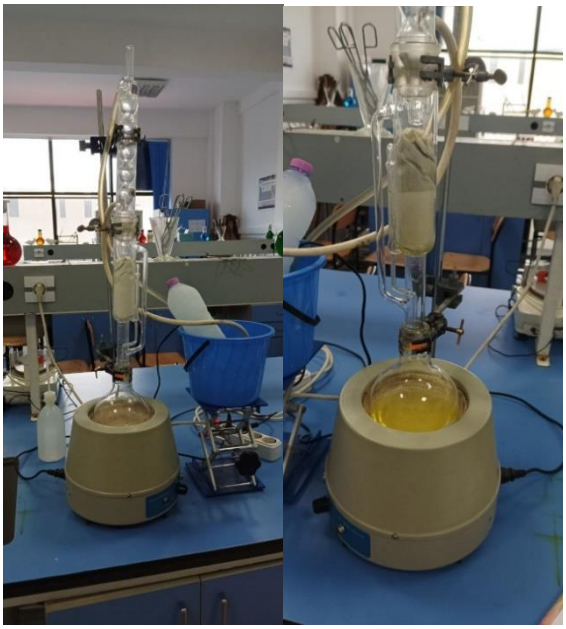


Figure 9: Montage de soxhlet utilisé

Le choix du solvant dépend de la nature chimique de l'échantillon ainsi que de son point d'ébullition, qui doit être inférieur à celui de l'échantillon pour permettre une extraction efficace.

Activité photolyse et photocatalyse des Nps

Partie 3 : Activité photolyse et photocatalyse des Nps :

III.1. Nanotechnologies :

Étudient les propriétés des systèmes de dimensions de l'ordre de quelques angströms à une centaine de nanomètres. Les nanomatériaux établirent un espace de recherche et de développement impliquant l'utilisation de procédés permettant l'organisation de la matière au niveau moléculaire ou atomique à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres (nm) [28].

III.2. Nanomatériaux :

Sont produits à partir de la destruction d'un matériau macroscopique, ou par l'aménagement d'un groupe d'atomes ou de molécules, Ces nanoparticules peuvent avoir différentes formes (nano sphères, nanotubes, nano fils, cellules, monocristaux…) [29].

Les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique, grâce à leur taille. Certainement, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par unité de masse croît. Les nanoparticules possèdent des propriétés qui dépendent de leurs tailles en raison de la proportion importante des atomes existants sur leurs surfaces par rapport à leurs volumes, ce qui entraîne une importante surface spécifique [30].

Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières différant parfois des propriétés du même matériau à une échelle différente [31].

III.3. Nanoparticule :

III.3.1 .Définition :

Une nanoparticule (NPs) est un agglomérat des millions d'atomes qui forment une molécule dont la dimension est comprise entre 5 et 200 nm ou plus globalement inférieure à 1µm La taille nanométrique augmente la surface de contacts entre les matériaux, Ce qui leur confère une plus grande réactivité. Les tailles des nanoparticules sont donc du même que les protéines et les virus **[32].**

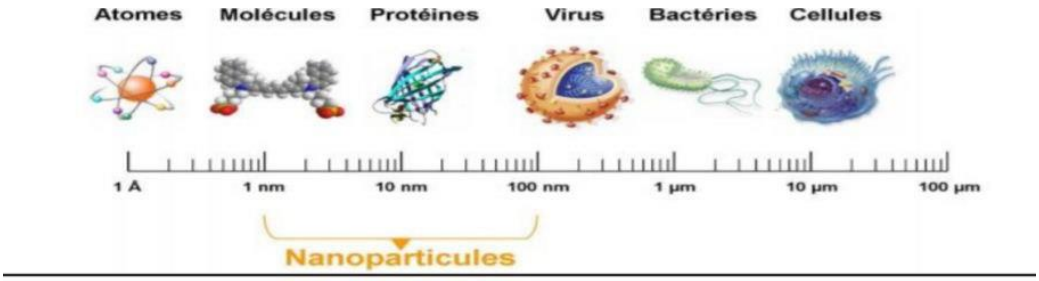


Figure 10: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales Structures chimiques et biologiques [33]

III3.2.Classification

III.3.2.1. Classification de nanoparticules en fonction de leurs sources

A) Origine naturelle

a) Biologique

L'ADN - diamètre de l'ordre de 2,5 nm, plusieurs bactéries - 30 nm à 10 mm, plusieurs virus

10 à 60 nm) [34].

Minérale ou environnementale

La fraction fine du sable de désert, les fumées originaires d'activité volcanique ou de feux de forêt et certaines poussières atmosphériques [35].

b) Origine humaine

Les « engineered nanoparticules », ou nanoparticules manufacturées, qui sont les nanomatériaux fabriqués dans un but d'application technologique comme les particules ultrafines d'oxyde de titane et des métaux ultrafins, les pigments de peinture, etc. Les « bulknanoparticules » : le noir de carbone, la fumée de silice, la fumée d'huile le « smog » et les particules diesel…etc [36]

III.3.3 Applications des nanoparticules :

Tableau 4:Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [37].

Secteurs d'activité	**Exemples d'applications actuelles et potentielles**
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anti-corrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables…
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, anti-agglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion catalyseurs multi-fonctionnels ; textiles et revêtements anti-bactériens et ultra-résistants…
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats…
Construction	Ciments autonettoyants et anti-pollutions, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics…
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales antiallergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale…
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible…
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue…

III.3.4.La synthèse des nanoparticules de Zinc :

Diverses méthodes sont utilisées pour la synthèse des nanoparticules de *Z*inc. Ces méthodes peuvent être divisées en trois types : les méthodes chimiques, physiques et biologiques. [38-39]

III.3.5. Synthèse verte :

Le besoin de biosynthèse de nanoparticules a augmenté étant donné que les processus physiques et chimiques étaient coûteux. Pour réduire les coûts, les chercheures ont utilisé des extraits de plantes et des microorganismes pour la synthèse de nanoparticules. Les méthodes vertes encouragent les scientifiques à minimiser l'utilisation de produits chimiques toxiques et à réduire la production de déchets en effectuant des opérations en milieu aqueux. La synthèse verte est une nouvelle approche pour lutter contre la pollution en prévenant les problèmes environnementaux. La synthèse des nanoparticules de Zinc est dominée par diverses méthodes physiques et chimiques qui nécessitent de haute pression et température, En général, les méthodes physiques consomment de l'énergie supplémentaire et le vide poussé obligatoire, alors que les méthodes chimiques sont des méthodes de production de masse coûteuses et nuisibles.[40]Ainsi, Les méthodes de synthèse chimique conduisent souvent à la présence de certaines espèces chimiques toxiques adsorbées sur la surface qui peuvent avoir des effets indésirables dans les applications médicales. La synthèse verte des nanoparticules devance les autres méthodes car elle est simple, rentable et relativement reproductible et se traduit souvent par des matériaux plus stables. Les matériaux à base de plantes semblent être les meilleurs candidats. Ce sont des nanoparticules de production à grande échelle et des alternatives respectueuses de l'environnement aux méthodes physiques et chimiques. Des techniques pourraient être envisagées pour la synthèse de nanoparticules de métal d'origine naturelle à l'aide de réactifs tels que des plantes (feuilles, racines, latex, graines et tiges) et des microorganismes. L'utilisation des plantes pour synthétiser des nanoparticules de zinc a pour principal avantage de permettre leur disponibilité, de les manipuler en toute sécurité et d'avoir une grande capacité de transformation des métabolites lorsqu'elles peuvent contribuer à la réduction. La synthèse verte de nanoparticules est un type d'approche ascendante dans laquelle la réaction principale est la réduction / oxydation. Les photochimiques végétaux antioxydants ou les enzymes microbiennes sont généralement responsables de la réduction des composés métalliques dans leurs propres nanoparticules. L'agent actif primordial dans certaines de ces synthèses est les 24 composés phénoliques. De nos jours, on s'intéresse de plus en plus à l'utilisation de précurseurs non toxiques et respectueux de l'environnement, l'abaissement de la température de réaction, l'absence de rejets de sous-produits non désirés et la pollution sont les principaux problèmes qui méritent une attention particulière dans une stratégie de synthèse [41]

III.3.6.Paramètres caractéristiques physiques des nanoparticules :

A).Taille

On appelle nanoparticules, ou particules ultrafines, les particules de dimension inférieure à 100nanomètres (nm), en notant que cette valeur est arbitraire, choisie par l'observation mais non représentative d'une quelconque barrière physique.Les particules nanostructures sont des agglomérats comportant des caractéristiques structurelles inférieures à 100 nm qui peuvent influer ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Ce sont des groupes de particules liées par des forces relativement faibles, comme les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques ou encore les forces provoquées par les tensions de surface. Leur dimension totale peut être supérieure à cette valeur de 100 nm mais c'est « leurs éléments constitutifs » qui sont de taille inférieure ou égale à 100 mn. [42]

B). Diamètre équivalent :

Les nanoparticules sont rarement sphériques, mais plutôt de formes irrégulières. Il est donc nécessaire pour caractériser la taille de ces particules, de définir des diamètres qui seront associés à d'autres propriétés. Ces diamètres sont les suivants : diamètres équivalents en masse, en volume, optique, diamètre aérodynamique, de Stokes, thermodynamique, de mobilité électrique. Nous définissons ici les plus utilisés :

Ba). Le diamètre équivalent en masse :

correspond au diamètre d'une sphère de même densité et de même masse que la particule étudiée. On le notera DM. [42]

Bb).Le diamètre équivalent en volume (dV) :

Correspond au diamètre d'une sphère de même volume que la particule, en incluant les cavités inaccessibles par le fluide environnant. On peut donc confondre diamètre équivalent en masse et en volume pour les particules non poreux

C).Forme des particules :

Les diamètres équivalents ne suffisent pas toujours à caractériser complètement les nanoparticules. On définit également la forme des particules à l'aide de plusieurs facteurs. Facteur de forme dynamique, morphologie fractale des particules, diamètre des particules primaires nombre de particules primaires, rayon de giration de l'agrégat….,ces différents paramètres permettent de caractériser plus précisément les particules, mais surtout les agrégats de particules, pouvant prendre des formes complexes. [42]

D).Propriétés de surface :

Les réactions ayant lieu entre les nanoparticules et le milieu environnant se produisent pour la majorité à la surface de ces particules. On pourra donc caractériser les nanoparticules en fonction de la surface exposée, ou tout du moins les comparer entre elles à surface exposée égale. Les nanoparticules réagissent aussi en fonction de la nature et de la composition de la surface : présence de sites actifs comme des ions métalliques ou des radicaux, caractère hydrophile/hydrophobe,
charges superficielles. [42]

III.4. Photo catalyse hétérogène :

III.4.1Généralités :

La photo catalyse apparaît comme l'un des POA s les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la dégradation des composés organiques, la réduction des cations métalliques ou bien le mélange des deux. En outre, comme cette technique est assurée par l'utilisation des irradiations UV, la lumière solaire peut être utilisée en tant que source gratuite des photons UV.

Ce processus pourrait s'appliquer avec succès en Algérie, où la durée d'ensoleillement moyenne est d'environ 2500 heures par an [43].

La photo catalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution. On présentera dans ce cette partie les principes de la photo catalyse, les matériaux utilisés ainsi que les applications actuellement développées avec la photo catalyseur connu jusqu'à aujourd'hui [44].

La photo catalyse hétérogène est basée sur le processus de génération de paires électron/trou en excitant un semi-conducteur (catalyseur) par un rayonnement lumineux. Ils réagissent avec les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Par conséquent, la photo réaction devient plus facile et plus rapide. Le procédé photo catalytique hétérogène peut être divisé en 5 étapes distinctes comme tout procédé catalytique hétérogène :

1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur

2 - Adsorption d'au moins d'un réactif

3 - Réactions en phase adsorbée

4 - Désorption des produits intermédiaires et/ou finals

5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide

III.4.2 Principe :

Le principe de la photo catalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière.

Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur [45]

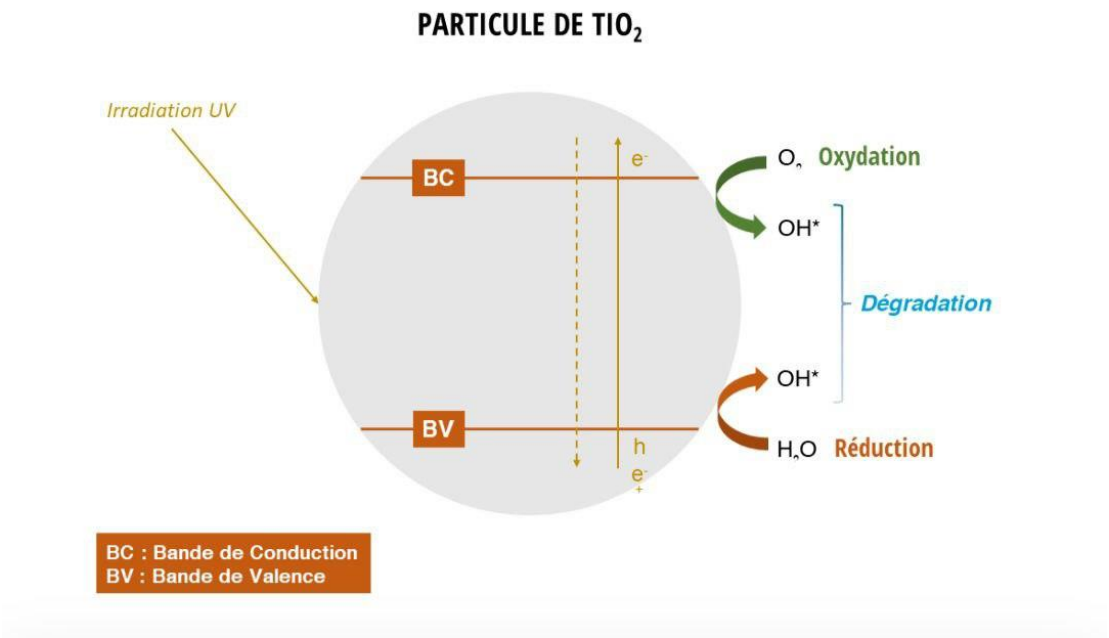


Figure 11: Schéma représente le principe de la photo catalyse

C'est l'absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure à celle de gap (le niveau d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction).

Il en résulte la formation d'une paire électron-trou dans le semi-conducteur. Il y a émission d'un électron au niveau delà bande de conduction et formation d'un trou positif sur la bande de valence.

Cette paire électron-trou permet la formation de radicaux libres qui vont soit réagir avec des composés présents dans le milieu, soit se recombiner suivant divers mécanismes. Chaque semi-

conducteur possède une différence d'énergie entre sa bande de conduction et sa bande de valence qui lui est propre

- Absorption des photons et formation d'une paire (e- /h+)
- Migration de la paire (e- /h+) dans le catalyseur
- Recombinaison de la paire (e- /h+) en surface de la particule.
- Oxydoréduction de l'espèce adsorbée à la surface.

III.4.3.Application de la photo catalyse :

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

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, Ciments,).

- Purification et potabilisation de l'eau.

- Purification de l'air.

- Elimination des odeurs.

- Détoxication des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.

- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

III.4.4.Mécanismes de la photo catalyse hétérogène :

La photo catalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur (généralement un semi-conducteur). Pour l'excitation lumineuse, le photon absorbé par le semi-conducteur doit avoir une énergie supérieure à l'écart d'énergie entre sa bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC). Générez ensuite des paires électron-trou (e- /h+) dans le volume du catalyseur [46 -47].

La charge migre ensuite vers la surface. Ces paires de donneurs d'électrons ou d'accepteurs d'électrons qui migrent pour donner des électrons à la surface, et ces donneurs d'électrons ou accepteurs d'électrons déclenchent des réactions redox [48-49].

III.4.5 .Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène :

Les principaux facteurs influençant la photo catalyse hétérogène sont [50] :

· La concentration en catalyseur

· La concentration initiale du polluant

· Le pH

· Le flux lumineux

· La structure cristalline

· La taille des particules

· La composition aqueuse

· L'oxygène dissous

· La température

· Le débit

III.4.6.Avantages de la photo catalyse.:

La photo catalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer [51-52] :

• Installation simple, dégradation efficace des organiques.

• La minéralisation complète

• Processus pouvant être exécuté à la basse température.

• Pas d'additif chimique.

• Pas de résidus polluants.

• Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante

• Effet bactéricide fort.

• Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.

• Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.

• Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas cout énergétique.

• Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.

• L'aide perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique.

III.4.7. Les inconvénients de la photo catalyse :

Comme toute technique, la photo catalyse est limitée par [51-52] :

• Limitation par le transfert de masse

• Récupération nécessaire de la photo catalyseur après réaction

• Colmatage des filtres

Partie 4 : Les Semi-conducteurs :

Les Semi-conducteurs nous permettent d'accéder à la plupart des technologies dont nous avons besoin. Ils combinent les caractéristiques d'un conducteur et d'un isolant, ce qui permet de les utiliser dans une multitude d'applications électroniques.L'histoire des semi-conducteurs remonte au début du 19e siècle, mais ce n'est qu'au 20e siècle qu'ils ont vraiment commencé à évoluer pour devenir les types de composants si importants pour nous aujourd'hui.

IV.1.Définition :

Le semi-conducteur est un composé chimique solide, qui peut conduire l'électricité danscertaines conditions mais pas dans d'autres, ce qui en fait un bon moyen de contrôler un courant électrique. En effet, ses propriétés électriques lui permettent à la fois d'être conducteur (comme les métaux) et isolant [53]

IV.2.Banade d'énergie Dans un atome isolé :

On montre au moyen de la mécanique quantique, que les électrons ne peuvent se trouver que dans certains états possibles caractérisés par des paramètres quantiques auxquels

correspondent des niveaux énergétiques discrets. Quand des atomes identiques se rapprochent pour former un solide, l'interaction qui apparaît entre les électrons des atomes du cristal démultiplie chaque niveau discret en un ensemble d'états infiniment proches : une bande d'énergie électronique dans un cristal résulte donc de l'hybridation des niveaux individuels des atomes qui composent le cristal. Les énergies possibles pour un électron dans un solide forment ce qu'on appelle des bandes permises séparées par des bandes interdites. Les orbitales liantes forment la bande de valence (la dernière pleine) et les anti-liantes celle de conduction (la première vide), séparées par une bande interdite (gap) de largeur Eg [54]

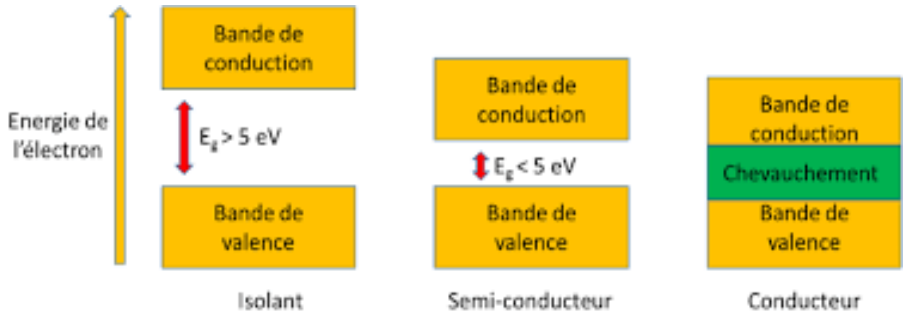


Figure 12:bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant

IV .3. Méthodes d'élaboration des semi-conducteurs :

III.3.1.Méthode sol-gel Le procédé sol-gel (ou solution gélifiante) :

permet la production de matériaux vitreux par polymérisation (éventuellement post-traitement), qui peuvent être microporeux ou macroporeux. Dans la méthode sol-gel, la réaction basique à lieu autour de la température ambiante, on voit aisément qu'il est possible de combiner la partie organique avec la partie minérale sans dégradation thermique ultérieure.

L'avantage de la méthode sol-gel est qu'elle permet de contrôler l'homogénéité et lananostructure aux premiers stades de la fabrication. Cette méthode peut être utilisée dans

divers domaines, tels que le développement desemballages et des matériaux super poreux,

mais elle a trouvé une application majeure dans la production de dépôts en couches minces [54]

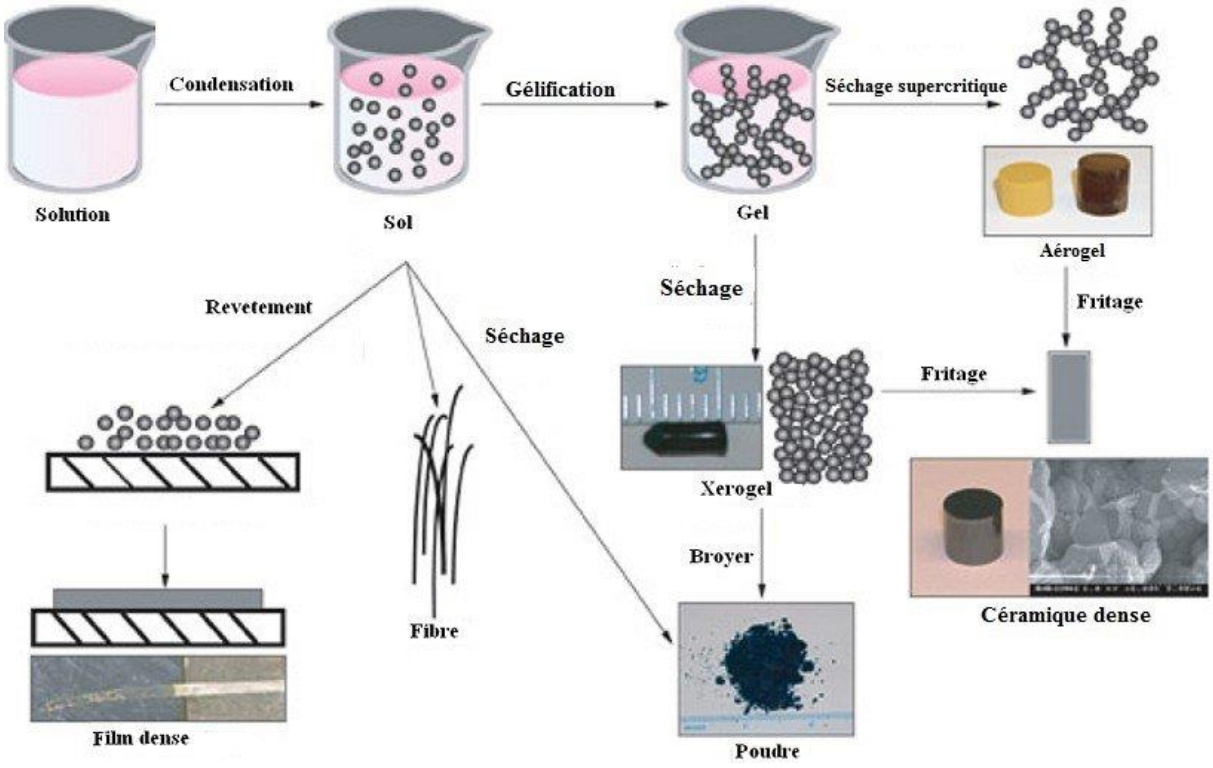


Figure 13: Schéma général du procédé sol-gel

IV.3.2.Co précipitation La méthode de la Co-précipitation :

C'est une méthode de synthèse en phase liquide consistant à mélanger deux solutions afin d'obtenir, par réaction de précipitation, un composé insoluble(les oxydes mixtes).

D'une manière générale après le mélange des deux solutions contenant les composants métalliques, la mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation dont on utilise le pH basique sous forme d'oxalate ou d'hydroxyde pour précipiter les ions réactifs. Après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à enlever les impuretés organiques. Le produit obtenu est séché pour évaporer le solvant, ensuite broyé pour diminuer la taille des grains de poudre (Le poudre de précurseurs peut être constituée d'hydroxydes d'oxalates ou d'oxalates). Finalement le précipité doit subir une calcination pour obtenir les oxydes mixtes

IV.3 .3.Dopage (semi-conducteur) :

Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage des impuretés en

petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité.est l'action d'ajouterLes propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial[55]

IV.3.4. Types de semi-conducteur :

A). Les semi-conducteur de type n :

Les semiconducteurs de type n possède des niveaux additionnels entre la bande de valance et la bande de conduction. Ces niveaux sont occupés à basse température s'il y a une excitation énergétique convenable, alors leurs électrons peuvent passer dans la bande de conduction vide.

B). Les semi-conducteur de type P :

Le dopage de type P, qui consiste à produire une carence en électrons (un niveau accepteur d'électron), donc un excès de trous, considérés comme positivement chargé. L'introduction d'atome accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence L'énergie à fournir aux électrons de la bande valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence [56]. Les semiconducteurs n et p sont classés dans le tableau 5.

Tableau 5: Les semi-conducteur de type P [57]

Semi-conducteur de type n	**Semi-conducteur de type p**
ZnO, CdO, HgO, SnO_2, As_2O_5, Pb_2O_3 Al_2O_3, TiO_2, V_2O_5, Fe_2O_3, ZrO_2, GeO_2, M_0O_3, Ta_2O_5, WO_3, UO_3, Nb_2O_5	NiO, Cr_2O_3, MnO, FeO, C_OO, CuO, Ag_2O,

IV.3.5 Le semi-conducteur AgBr et CuO :

L'AgBr (bromure d'argent) et le CuO (oxyde de cuivre) sont tous deux des composés semi-conducteurs. Les semi-conducteurs sont des matériaux qui ont une conductivité électrique entre celle des conducteurs (comme les métaux) et celle des isolants (comme le verre).

Dans le cas spécifique de l'AgBr et du CuO, voici quelques caractéristiques :

A) **Bromure d'argent (AgBr)** :

- L'AgBr est un semi-conducteur de type II-V, ce qui signifie qu'il est composé d'un métal (Ag) et d'un non-métal (Br) appartenant à la colonne II et V du tableau périodique respectivement.
- Il est largement utilisé dans les dispositifs optoélectroniques tels que les détecteurs de lumière et les capteurs.
- L'AgBr a une largeur de bande interdite d'environ 2,6 à 2,8 électronvolts (eV), ce qui le rend approprié pour les applications optiques.

B) **Oxyde de cuivre (CuO)** :

- Le CuO est également un semi-conducteur, mais il a une structure cristalline différente de l'AgBr.
- Il est souvent utilisé dans les dispositifs électroniques tels que les cellules solaires, les diodes électroluminescentes (DEL) et les capteurs de gaz.
- Le CuO a une largeur de bande interdite d'environ 1,2 à 1,5 eV, ce qui le place dans la plage des semi-conducteurs à bande interdite étroite[57]

IV .3.6 Hétérojonction (deux semi-conducteurs) :

Une hétérojonction de semi-conducteurs est une interface entre deux matériaux semi-conducteurs différents. Cette interface peut être formée par contact direct entre deux matériaux semi-conducteurs ou par l'insertion d'une fine couche d'un matériau semi-conducteur entre deux matériaux semi-conducteurs différents. Les hétérojonctions sont d'une importance cruciale dans de nombreux dispositifs électroniques et optoélectroniques avancés[57]

Voici quelques aspects importants des hétérojonctions de semi-conducteurs :

Bande interdite et niveaux de Fermi : Lorsque deux semi-conducteurs différents se rencontrent pour former une hétérojonction, les niveaux d'énergie des deux matériaux peuvent se déplacer pour s'aligner. Cela peut entraîner la formation de bandes interdites plus étroites ou plus larges à l'interface, ce qui affecte les propriétés de transport des charges à travers la jonction.

- **Effets de confinement et de séparation de charges** : Les hétérojonctions peuvent induire des effets de confinement quantique, ce qui signifie que les porteurs de charge peuvent être piégés dans certaines régions de la structure hétérojonctionnelle. De plus, en raison des différences de niveaux de Fermi entre les deux matériaux, des régions de séparation de charge peuvent se former à l'interface, ce qui peut donner lieu à des phénomènes tels que l'effet tunnel et la génération de courant.
- **Avantages Principaux :**
- Contrôle de la barrière de potentiel : En utilisant des semi-conducteurs avec des bandes interdites différentes, il est possible de contrôler précisément la barrière de potentiel à l'interface. Cela permet de créer des dispositifs avec des propriétés électroniques spécifiques, comme des diodes électroluminescentes (LED) à haute efficacité, des photodiodes à haute sensibilité, etc.

– Amélioration des performances des dispositifs : Les hétérojonctions peuvent améliorer les performances des dispositifs en réduisant les pertes par recombinaison de porteurs minoritaires. Par exemple, dans les transistors à effet de champ à hétérojonction (HJFET), la mobilité électronique peut être améliorée, conduisant à des transistors à haute fréquence de commutation et à faible bruit.

– Innovation de nouveaux dispositifs : Les hétérojonctions permettent la conception de nouveaux dispositifs qui exploitent les propriétés des deux matériaux. Par exemple, les cellules solaires à hétérojonction peuvent combiner des avantages de différents matériaux semi-conducteurs pour améliorer l'efficacité de conversion photovoltaïque.

– Optimisation de la réponse spectrale : Dans les dispositifs optoélectroniques, comme les photodétecteurs et les photodiodes, les hétérojonctions permettent d'optimiser la réponse spectrale en utilisant des matériaux avec des bandes interdites adaptées à la longueur d'onde d'intérêt.

Partie Expérimentale

I .1 Introduction :

Cette étude présente les différents produits et matériaux utilisés, ainsi que les méthodes et les différents protocoles utilisée. La partie expérimentale est réalisée au laboratoire de chimie de l'Université Yahia Farès à Médéa,

I.2 Matériels :

I.2.1 Matériels végétales :

Les deux plantes, fraîchement récoltées ensuite séchées à l'air libre, à l'abri de la lumière et l'humidité La durée du séchage est variée dépend les plantes utilisées.

I.2.1.a.Ammodaucusleucotrichus **(cumin velu):** c'est une plante glabre, annuelle, à tiges dressées, rameuses, finement striées, feuilles très divisées, à lanières étroites, un peu charnues ; ombelles à 2-4 rayons, involucre à bractées très divisées et petites ; fruits très velus, portant de longs poils crépus, jaune-roux à la base, puis blancs, et longs de 8 à10 mm [59]. La plante est récoltée dans la région de Meniaa la wilaya de Ghardaïa durant le mois de novembre.



Figure 14:plante d'Ammodaucusleucotrichus.

I.2.1.b.Ruta montana (rue de la montagne) : c'est une plante annuelle qui fleurit de juin à septembre. Les feuilles sont glauques de couleur verte plus ou moins jaunâtres, sa tige est grêle.

Ses feuilles sont finement découpées en segment linéaire et ses fleurs plus petites de 5-6 mm à pétales denticulées sur les marges très brièvement pédicellées. Fruits aigue acuminés de 6 à 9 mm en grappes fructifères étalées leur saveur est amère, herbacée. La plante est récoltée dans la région de BOUSMAIL la wilaya de TIPAZA durant le mois de septembre.



Figure 15:la plante de Ruta montana.

I.2 .2 produits chimique:

Tableau 6:les produits utilisés.

Produit	La formule brute	Pureté (%)	Firme (marque)
Èthanol	C_2H_5OH	96	SPECLAB
Chlorure d'hydrogène	HCl	/	
Nitrate d'argent.	$AgNO_3$	/	RIEDEL-DE HAEN
Sulfate de magnésium	$MgSO_4$	/	Honeywell
Heptane	C_7H_{16}	99	RIEDEL-DE HAEN
Bleu de méthyle	$C_{37}H_{27}N_3Na_2O_9S_3$	/	SIGMA-ALDRICH
Bromure de potassium	KBr,	/	RIEDEL-DE HAEN
Oxyde de cuivre	CuO	/	RIEDEL-DE HAEN

I.3.Verreries et Appareillage

I.3.1.Verreries :

Bécher, fiole, pipette, Burette, tubes à essai, Ballon (1000ml), réfrigèrent, soxhlet.

Tableau 7: Regroupe l'ensemble des matériels non biologiques.

Appareille	Marque
Agitateur Magnétique	BANTE, MS300STIIRER
Balance électrique	Sortorius
Chauffe-ballon	Lab-Heat
Centrifugeuse	Hettichzentrifugen
Spectroscopie UV-visible	SHIMADZU UV mini1240

Mode opératoire (Extraction):

- Peser avec précision de 50 g d'échantillon séché et broyé dans une cartouche propre.
- Mettre la cartouche avec son contenu dans l'extracteur (le bord supérieur doit être au-dessus du niveau du siphon)
- Remplir le ballon jusqu'aux 2/3 Heptane sur bain marie
- Installer l'extracteur sur le ballon et mettre le tout au-dessous du réfrigérant
- Faire circuler l'eau dans les réfrigérants et allumer la plaque chauffante.
- Fin de l'extraction : L'extraction se poursuit jusqu'à ce que le solvant dans le soxhlet soit clair, ce qui indique que tous les composés d'intérêt ont été extraits.

Évaporation du solvant :

Le solvant d'extraction est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif de marque Stuart pour récupérer les composés d'intérêt.

• Remplir le ballon jusqu'à 2 /3 de l'extrait

•Faire circuler l'eau dans les réfrigérants et régler la température de bain marrie a T° ébullition de solvant.

• Apres la récupération de la majorité de solvant mettre le reste dans une boite de pétrie pour le séchage complet.



Figure 16:évaporateur rotatif



Figure 17:La cristallisation et la recristallisation

I.4.Préparation de catalyseur

I.4.1 Synthèse vert de photo-catalyseurs :

Dans cette étape, peser un échantillon d' ($AgNO_3$), ($CuSO_4$) et ($ZnCl_2$), d'une masse de 1g et le placer dans un bécher en verre mettre chaque échantillon dans son propre bécher en verre), puis ajouter 12 ,5 ml d'eau distillée.

Ensuite, placer sur l'agitateur électromagnétique pendant 30 minutes. Après 30 minutes, ajoutez 12 ,5 ml de l'extrait des plantes préparé à l'étape précédent sous agitation pendant 2 heures. On le met ensuite au repos pendant 24 heures, et après la précipitation complète des particules, on les filtre à l'aide de papier filtre.

I.4.2 Synthèse des photo-catalyseurs :

Nous avons mis 2,13 litres d'eau distillée dans un récipient et ajouté 1 gramme d'oxyde de cuivre et 2,54 grammes de brome de potassium sous un mélangeur électrique. D'autre part, nous avons ajouté 3,61 de nitrate d'argent dans 2,13 litres d'eau distillée sous le mélangeur électrique et puis dans la burette pour démarrer le processus de titrage goutte à goutte. Après l'achèvement du processus d'étalonnage, nous effectuons le processus de filtration, puis le mettons dans l'étuve.

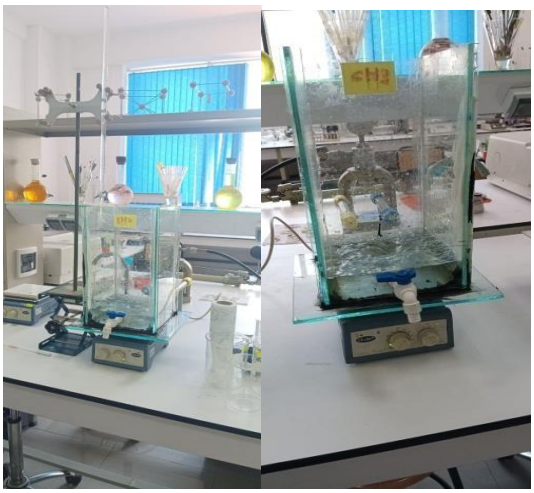


Figure 18:catalyseur de AgBr/CuO

I.4.2.1.Hétérojonction :

Lors de cette étude, nous avons utilisé comme photo catalyseur l'Oxyde de cuivre (CuO) et Bromure d'argent (AgBr) et mélange80/20AgBr/CuO

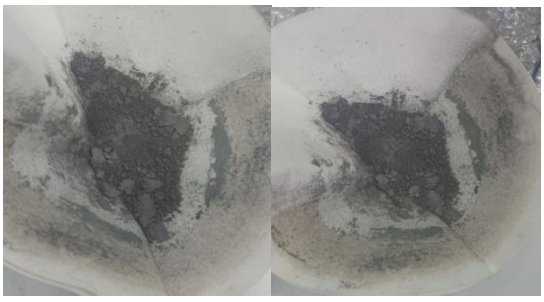


Figure 19:catalyseur de AgBr/CuO

I.5.photolyses et photocatalyse

I.5.1.Protocole expérimentale :

Pour tester l'activité photocatalique de nos catalyseurs , nous avons utilisé le BM comme polluant modèle :

✓ Préparation de la solution aqueuse du colorant :

Une solution aqueuse de colorant (Bleu de Méthylène) 20 ppm est préparée en dissolvant 20mg de colorant dans une fiole de 1L et compléter avec l'eau distillé.



Figure 20: Solution mére de bleu de méthylène

✓ Test de photolyse :

Dans cette partie, la solution aqueuse du colorant BM (20 mg/l) est traitée par irradiation UV-Vis en absence de photo catalyseur.

Dosage :

- Elaboration du courbe d'étalonnage

- Préparer la solution mère de concentration connue.

- A partir la solution mère préparer les solutions filles.

- Choisir une longueur d'onde maximum qui correspond à la plus forte absorption

- Mesurer l'absorbance de chaque solution filles.

- Tracer la courbe: A=DO=f(C). (Une droite passant par l'origine).

- La concentration Cx est obtenue par interpolation graphique.

✓ Semi-conducteur

Les semi-conducteurs utilisés comme catalyseurs au cours de ce travail sont l'oxyde de cuivre et le bromure d'argent, qui se présentent sous forme de poudre et ils sont utilisés en suspension dans la solution à traiter.

I.5.2. Synthèse et élaboration de bromure d'argent et oxyde de cuivre

I.5.2.1 Bromure d'argent :

Bien que ce composé puisse être extrait d'un minéral disponible dans la nature, AgBr est typiquement préparé par la réaction de précipitation du nitrate d'argent avec un bromure alcalin, le plus souvent le bromure de potassium :

$$AgNO_3\ (aq) + KBr\ (aq) \rightarrow AgBr\ (s) + KNO_3\ (aq)$$

I.5.2.2 Oxyde de cuivre :

L'oxyde cuivrique peut être obtenu avec un meilleur degré de pureté en chauffant dunitrate de cuivre(II) $Cu(NO_3)_2$, de l'hydroxyde de cuivre(II) $Cu(OH)_2$ ou du carbonate de cuivre(II) CuCO3 (Réaction par voie chimique).

$$Cu\ (NO_3)_2 \rightarrow CuO + 2\ NO_2 + 1/2\ O_2.$$

I.5.2.3 caractérisation :

A)Effet du pH sur la photo dégradation du colorant :

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de dégrdadtion du BM, des expériences ont étéréalisées à des différentesvaleurs de pH

• On prend 5 prélèvements de 100 ml dans des cristallisoirs à partir de la solution mère ; Les expériences ont été réalisées à des valeurs de pH différentes, allant de **pH = 3 ,7, 9et 11**

• Le pH est ajusté avec l'acide chlorhydrique HCL (0,1 ou 1N) pour le milieu acide ou l'hydroxyde de sodium NAOH (0,1ou 1N) pour le milieu basique

• On ajoute 30 mg decatalyseurAg Br /CuOdans les cristallisoirs pour chaque solution etmélangependant 30 minutes, mettre dans un endroit sombre 30minutespuis mettre

Au soleil pondant 3heures

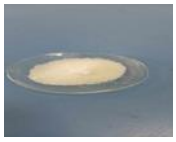
• On filtre et On mesure l'absorbance à l'aide d’un spectromètre UV 662 nm

Résultats et discussion

II. Caractérisation physicochimiques des photo-catalyseurs :

Semi-conducteur

Tableau 8:**caractéristique** physicochimique des photo-catalyseurs

Nom	Bromure d'argent	Oxyde de cuivre
Formule chimique	AgBr	CuO
Gap (eV)	2.5	1.2
Masse volumique (g.cm-3)	6.473	6.315
Etat physique	Poudre blanc 	Poudre noir 

II.1.Hétérojonction :

Lors de cette étude, nous avons utilisé comme photo catalyseur le Oxyde de cuivre (CuO) et Bromure d'argent (AgBr) et mélange AgBr/CuO

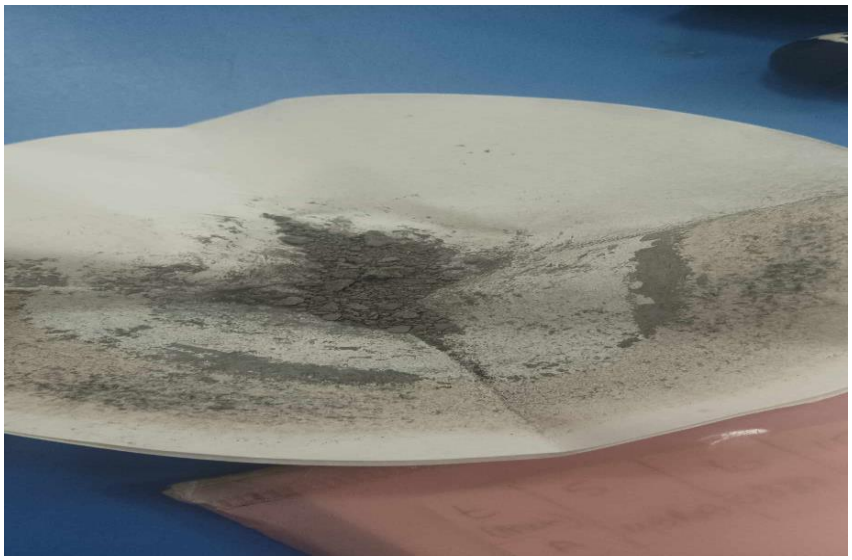


Figure 21:résulta de hétérojonction AgBr / CuO

II.2 Photo-catalyseurs obtenus par synthèse verte :

Les caractéristiques des catalyseurs obtenus par synthèse verte sont représenté dans le tableau suivant :

Tableau 9:caractéristique des catalyseurs

La plante	L'échantillon	Couleur	Le rendement (%)
Ruta montana L.	AgO		13,5
	CuO		76,4

Ammodaucusleucotrichus	AgO		15
	CuO		78

II.2.1 Teste de photolyse :

La longueur d'onde maximale de solution mère de BM λ_{max} = 659 nm avec A=2,50

Plusieurs expériences ont été fait pour investir l'activité photolyse des Nps synthétisés, les solutions aqueuses du colorant BM (20 ppm) sont traitées par les Nps sous la lumière du soleil ou à l'obscurité pour l'étape d'adsorption.

II.2.1 Activité d'Argent(AgO) synthétisé à partir des extraits :

D'après les résultats de la figure, l'expérience de photolyse a montré que l'AgO synthétisé à partir des extraits de la rue et de cumin velu a montré une dégradation moyenne du bleu de méthylène, ou les résultats les plus importantes ont été obtenus on utilisant le catalyseur synthétisé à partir de l'extrait de la plante *Ruta montana* avec un taux de dégradation de 40%

alors que l'AgO obtenus à partir de l'extrait de cumin velu a causé la dégradation de 30% de bleu de méthylène.

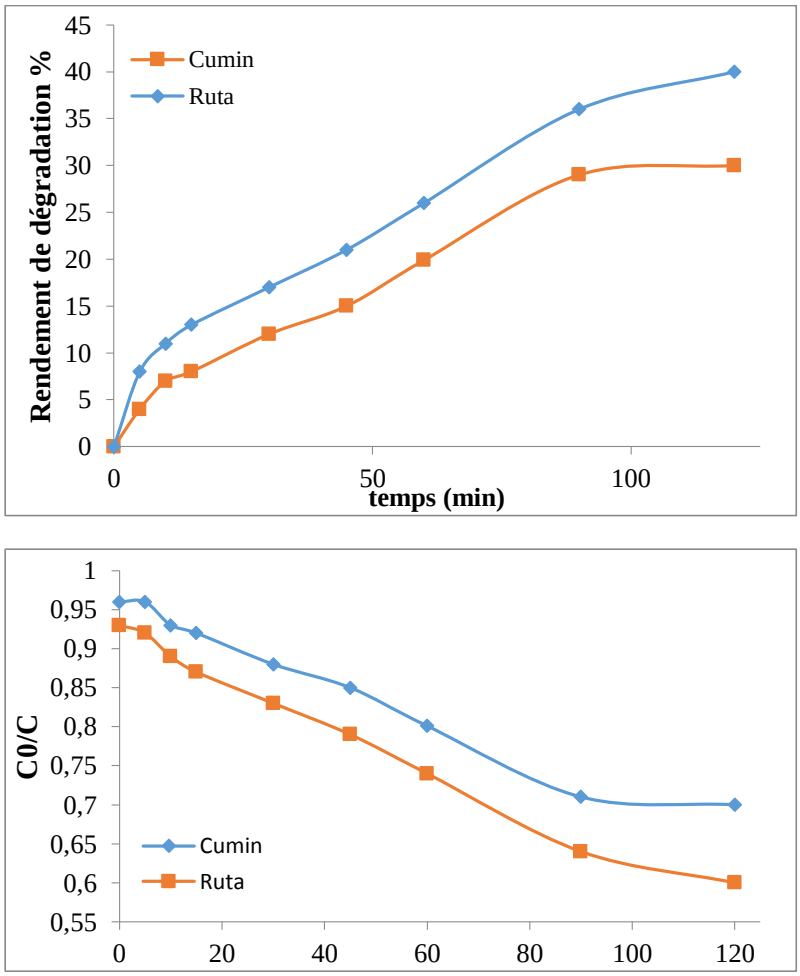


Figure 22:Dégradation de BM par en fonction de temps

II.3 Comparaison de l'effet photo-catalytique des catalyseurs étudiés :

La comparaison a été faite pour la même quantité du catalyseur (20 mg) et le même temps de traitement. Les résultats sont présenté dans le Tableau.

Tableau 10:Taux de dégradation de bleu méthylène par les différents catalyseurs

Catalyseurs	Absorbance	Taux %
Solution mère seule	1,664	0
SM+CuO	1,402	15
SM+AgBr	0,562	66
SM+AgBr/CuO	0,248	85

La variation de taux de dégradation de BM en fonction du catalyseur représenté ainsi dans la Figure 23, montre que l'oxyde de cuivre CuO donne les plus faibles taux de dégradation ; on remarque que les résultats de CuO commercial sont comparables avec ceux qui sont synthétisé

avec les extraits des plantes. D'une autre part l'Ag synthétisé à partir des extraits de la rue et de cumin velu a montré une dégradation moyenne du bleu de méthylène, 30 et 40% respectivement alors que l'AgBr a causé la dégradation de 66% du colorant. Il a été observé que l'hétéro jonction de l'AgBr avec le CuO a conduit à l'augmentation du taux de dégradation du colorant jusqu'à 85%.

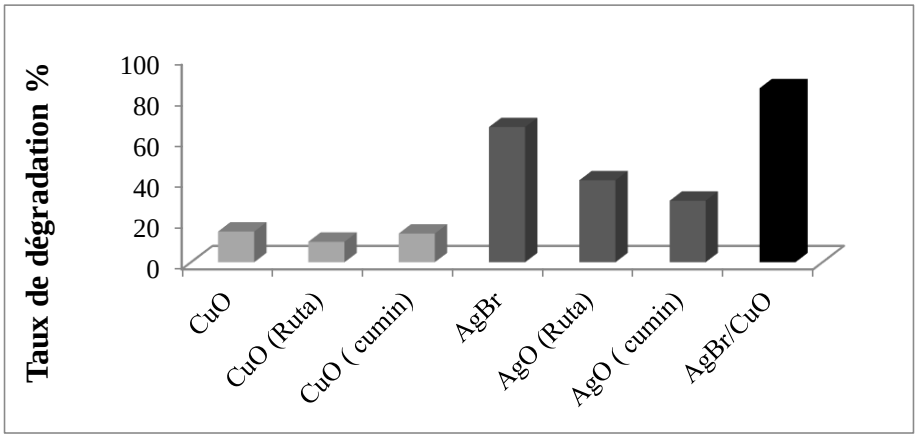


Figure 23: Taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de catalyseurs

La dégradation du colorant a été observé par la décoloration de la solution on fonction du temps comme représenté dans la **figure**.



Figure 24:Dégradation du colorant

II.4 Effet de variation de pH pour la dégradation du colorant :

Il est judicieux de débuter l'étude par la détermination du pH optimal pour le procédé. Dans ce contexte, l'influence du pH initial des solutions sur la dégradation a été étudiée dans un intervalle allant de 3 à 11. Les expériences ont été réalisées avec un volume de solution de 100 ml et une masse fixe de 30 mg.

En réalisant des expériences à différents pH, vous pourrez obtenir des données expérimentales pour établir une courbe de dégradation en fonction du pH.

Cette courbe vous permettra de déterminer le pH optimal, c'est-à-dire celui qui offre les meilleures performances de dégradation du bleu de méthylène

Tableau 11: Taux de dégradation selon la variation de pH

pH	Taux%
pH=3	21
pH=5	36
pH=7	43
pH=9	76
pH=11	98

A travers les résultats obtenus, on constate que L'efficacité de dégradation du colorant plus élevée obtenue à pH alcalin (pH = 11) est égale 92.39 % par rapport au milieu acide n'est pas importante du fait de la force de répulsion entre la surface du catalyseur et le colorant.

Ce qui montre que La meilleure valeur pour la dégradation de BM par le procédé d'oxydation avancée est à pH=11

Est attribuée à l'interaction électrostatique attractive entre la surface négative du catalyseur et les groupes positifs du colorant cationique, La présence d'un grand nombre d'ions OH° à la surface du catalyseur et du milieu réactionnel favorise la formation de radicaux libres OH°.

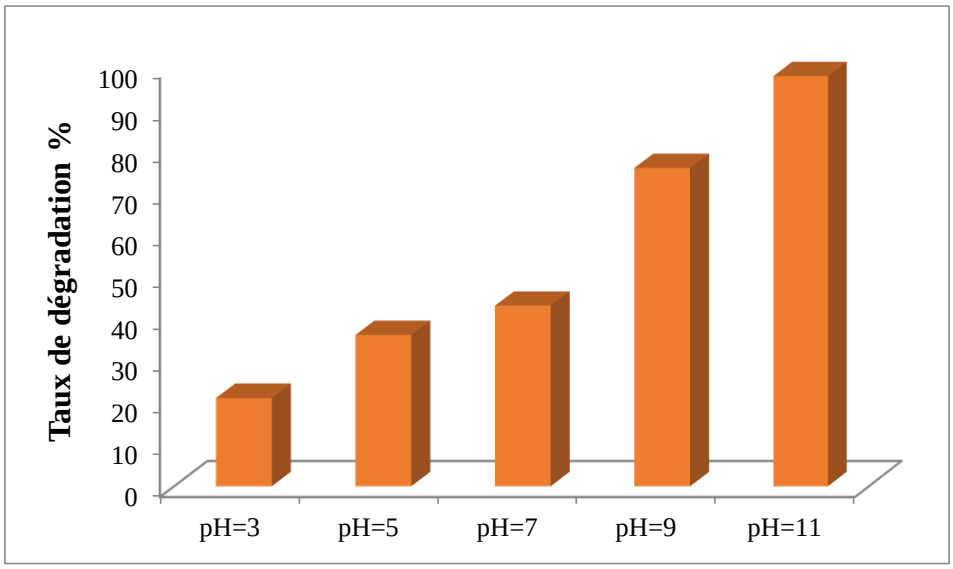


Figure 25:Le taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de PH (m = 30 mg ; V = 100 ml ; Temps de contact = 3h ; lumière solaire).

II.5 Détermination de point de charge nulle :

Effectivement, le pH joue un rôle essentiel dans le phénomène d'adsorption, en particulier lorsque le matériau est un semi-conducteur tel que le AgBr/CuO. La forme moléculaire ou ionique des espèces présentes dans la solution, comme le chlorure de potassium (KCl), ainsi que la charge de surface du catalyseur, sont grandement influencées par la valeur du pH. Par conséquent, il est important d'étudier l'effet du pH de la solution sur le processus d'adsorption.

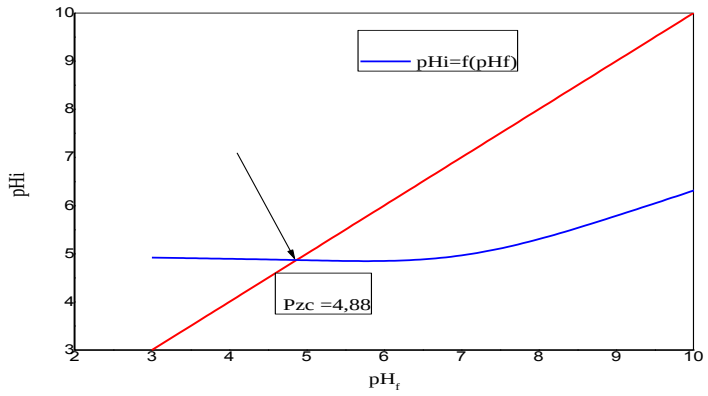
Le pH PZC (Point de Charge Zéro) correspond au pH de la solution pour lequel la courbe d'adsorption traverse la première bissectrice (Y=X) lorsque le pH initial est égal au pH final. En d'autres termes, c'est le pH pour lequel la surface du catalyseur est électriquement neutre. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH PZC, la surface du catalyseur présente une charge positive. Dans ce cas, les espèces négativement chargées, telles que les anions, ont une plus grande affinité pour la surface chargée positivement, favorisant ainsi le processus d'adsorption.

Inversement, lorsque le pH de la solution est supérieur au pH PZC, la surface du catalyseur présente une charge négative. Dans cette situation, les espèces positivement chargées, telles que les cations, sont plus susceptibles d'être adsorbées sur la surface du catalyseur.

En étudiant l'effet du pH sur l'adsorption, on peut déterminer les conditions optimales de pH pour maximiser l'efficacité de l'adsorption du catalyseur.

Tableau 12: Les Valeurs de PZC

pH initial de la solution de KCl (50ml de Catalyseur)	pH final de la solution de KCl (50ml de Catalyseur)
pH=3	pH=4.92
pH=5	pH=4.87
pH=7	pH=4.79
pH=9	pH=5.77
pH=11	pH=6.85



CONCLUSION

CONCLUSION

Notre travail avait comme objectif de synthétiser des nanoparticules des oxydes métalliques et de tester leurs activités photolyse, photo-catalyse et antibactérienne. La synthèse verte de ses NPS à montrer la différence des oxydes synthétisés en rendement et activité selon la nature de plante utilisée. Le meilleur rendement de produit a été réalisé avec les NPs de CuO à partir de l'extrait de Punica granatum par rapport aux plante de Ruta montana et Ammodaucus leucotrichus. Les tests photolyse et photo-catalyse pour la dégradation de BM ont montré une bonne variation de concentration en fonction de temps a été réaliser pour la pla
nte de Punica granatum avec les NPs de trois oxydes métalliques (Cu, Ag, Zn), cela indique une bonne dégradation du polluant. Les résultats de l'activit.

L'évaluation de l'efficacité de l'activité photocatalytique du CuO et AgBr, montre que l'AgBr combiné avec le CuO en hétérijonction a entraîné la plus forte taux de dégradation, avec des résultats atteignant 85% à un pH=11.

En conclusion, ce mémoire a approfondi notre compréhension de l'utilisation des nanoparticules et des catalyseurs pour l'élimination du bleu de méthylène. Les résultats obtenus ouvrent de nouvelles perspectives prometteuses pour le développement de techniques durables et respectueuses de l'environnement dans le traitement des eaux usées.

Référence bibiographique

Référence bibiographique

[1]Hachi, M., Hachi, T., Belahbib, N., Dahmani, J., & Zidane, L. (2015). Contribution a l'étude floristique et ethnobotanique de la flore médicinale utilisée au niveau de la ville de Khenifra (Maroc)/[contribution to the study and floristic ethnobotany flora medicinal use at the city of Khenifra (Morocco)]. International Journal of Innovation and Applied Studies, 11(3), 754.

[2]KHEMISSAT, G., & ALLOUNE, M. Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules à l'aide de d'extrait de menthe (Doctoral dissertation, Université KASDI-MERBAH Ouargla).

[3] Helali, S. (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV- A/UV- B) (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).

[4]Nebo, L., Varela, RM, Molinillo, JM, Sampaio, OM, Severino, VG, Cazal, CM, ... et Macías, FA (2014). Phytotoxicité des alcaloïdes, coumarines et flavonoïdes isolés de 11 espèces appartenant aux familles des Rutacées et des Méliacées. Lettres de phytochimie , 8 , 226-232.

[5]Nicolini, E. A. (1991). Premières données sur l'architecture des genres Citrus et Poncirus (Rutaceae). Fruits, 46(6), 653-669..

[6]Benkhaira, N., Koraichi, SI et Fikri-Benbrahim, K. (2022). Ruta montana (L.) L. : Un aperçu de sa valeur médicinale, de sa phytochimie, de ses propriétés biologiques et de sa toxicité. Journal de pharmacologie herbacée , 11 (3), 305-319.

[7]Kara Ali, W., & Abidli, N. Effet des extraits de la plante médicinale Ruta montana)(الفيجلsur la cardiotoxicité induite par la doxorubicine et sur la multi-drug résistances (MDR) des cellules cancéreuses ovarien (A2780) (Doctoral dissertation, Université Frères Mentouri-Constantine 1).

[8]Allouni, R. (2018). Etude des aspects morphologiques, phytochimiques et pharmacotoxicologiques de la plante Ruta montana (Doctoral dissertation).

[9]Deorper, 2008 ; Merghache et al. 2009 ; Attou, 2011 ; Hazzit et al., 2015 ; Sharifi et al., 2019 ; Eman et al., 2020

[10]KUKULA-KOCH, W. A. et WIDELSKI, J. Alkaloids. In : Pharmacognosy.Academic Press, 2017. p. 163-198.

[11] MARIN, F. R., FRUTOS, M. J., PEREZ-ALVAREZ, J. A., et al. Flavonoids as nutraceuticals: structural related antioxidant properties and their role on ascorbic acid preservation. Studies in natural products chemistry, 2002, vol. 26, p. 741-778.

[12] JANIĆIJEVIĆ, Jelena, TOŠIĆ, Svetlana, et MITROVIĆ, Tatjana. Flavonoids in plants. In : Proceeding of the 9th Symposium on Flora of Southeastern Serbia and Neighbouring Regions. Niš, Serbia. 2007. p. 153-156.

[13] COUIC-MARINIER, Françoise et LOBSTEIN, Annelise. Composition chimique des huiles essentielles. Actualités pharmaceutiques, 2013, vol. 52, no 525, p. 22-25.

[14] KONTOGIORGIS, Christos, DETSI, Anastasia, et HADJIPAVLOU-LITINA, Dimitra. Coumarin-based drugs: a patent review (2008–present). Expert opinion on therapeutic patents, 2012, vol. 22, no 4, p. 437-454

[15] LANDOULSI, Ameni. Etude chimiotaxonomique et activité biologique des métabolites secondaires des plantes du genre Eryngium. 2016. Thèse de doctorat. Université du Droit et de la Santé-Lille II; Université de Tunis El Manar

[16] DE GROOT, Anton C. et SCHMIDT, Erich. Essential oils, part III: chemical composition. Dermatitis, 2016, vol. 27, no 4, p. 161-169

[17] MANSSOURI, Mounir, ZNINI, Mohamed, et MAJIDI, Lhou. Studies on the antioxidant activity of essential oil and various extracts of Ammodaucus leucotrichus Coss. & Dur. Fruits from Morocco. Journal of Taibah University for Science, 2020, vol. 14, no 1, p. 124-130.

[18] MOUDERAS, Faiza, LAHFA, Farid Boucif, MEZOUAR, Dounia, et al. Valorization and identification of bioactive compounds of a spice Ammodaucus leucotrichus. Advances in Traditional Medicine, 2020, vol. 20, p. 159-168

[19] IDM'HAND, Elhassan, MSANDA, Fouad, et CHERIFI, Khalil. Medicinal uses, phytochemistry and pharmacology of Ammodaucus leucotrichus. Clinical Phytoscience, 2020, vol. 6, no 1, p. 1

[20] CHATELAIN, Cyrille, CHAMBOULEYRON, Mathieu, CHARRIER, Matthieu, et al. Révision du genre Ammodaucus (Apiaceae) en Afrique du Nord. Candollea, 2021, vol. 76, no 2, p. 191-200

[21] BENAHMED, Nor el Houda. Contribution à la recherche de l'effet des extraits d'Ammodaucus leucotrichus sur la captation de glucose par les coupes fines de tissu musculaire isolées à partir des rats «Wistar. Thèse de doctorat

[22] CHATELAIN, Cyrille, CHAMBOULEYRON, Mathieu, CHARRIER, Matthieu, et al. Révision du genre Ammodaucus (Apiaceae) en Afrique du Nord. Candollea, 2021, vol. 76, no 2, p. 191-200

[23] LEE, Kyung-Woo, EVERTS, H., et BEYNEN, A. C. Essential oils in broiler nutrition. Int J Poult Sci, 2004, vol. 3, no 12, p. 738-752.

[24] ABOUGHE ANGONE, S., AWORET SAMSENY, R. R. R., et EYELE MVE MBA, C. Quelques propriétés des huiles essentielles des plantes médicinales du Gabon. Phytothérapie, 2015, vol. 13, no 5, p. 283-287.

[25] MOHAMMEDI, Hichem, IDJERI-MECHERARA, Samira, MENACEUR, Fouad, et al. Chemical compositions of extracted volatile oils of Ammodaucus leucotrichus L. fruit from different geographical regions of Algeria with evaluation of its toxicity, anti-inflammatory and antimicrobial activities. Journal of Essential Oil Bearing Plants, 2018, vol. 21, no 6, p. 1568-1584.

[26] Lacy A, O'Kennedy R. (2004) Studies on coumarins and coumarins-related compounds to determine their therapeutic role in the treatment of cancer.p:3797-3811

[27] Marion ROBIN. (2011). LES PLANTES PHOTOSENSIBILISANTES.p :45-85

[28] Meng L. J., Teixiera V. & Dos Santos M. P. Thin Solid Films, 442, 93-97.2003.

[29] S.E. Chitour, Chimie des surface, introduction à la catalyse ; 2ème édition avec Complément (1981).

[30] S. HELALI, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), thèse de doctorat, Université de Lyon 2012. (1981).

[31] Mills A., Le Hunte S. 1997. An overview of semiconductor photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. A., 108, 1-35.

[32] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J.F., 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, Rev. Des sciences de l'eau. 22, 535-564.

[33] Shiragami C. P.C., Yanagida S., 1989. Nonmetallized CDS-catalysed photoreduction of the aromatic ketones to alcohols and or pinacols, J. Chem., Com., 831-832.

[34] Gerrischer H., Heller A., 1992. Photocatalytic oxidation of organic molecules at TIO2 particul by sunlight in aerated water, J. Electrochem. Soc., 139, 113-118.

[35] S.Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Thèse de doctorat Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.

[36] Zawlotzki guivarch. E, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse doctorat ; Université de Marne-LaVallée, (2004).

[37] Mahmoodi N.M, Arami Mokhtar; Nargess Y.L , Nooshin S.T, "Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO2 as a photocatalyst", Chemical Engineering Journal 112, 191–196, (2005).

[38] de l'Afsset, A. (2006). Les nanomatériaux.

[39] Lazoul, L. (2017). Synthèse et caractérisation des nanoparticules hybrides à base de ZnO (Application en photocatalyse) (Doctoral dissertation, UMMTO).

[40] SAHRAOUI, W., & MEKHLOUFI, R. Synthèse vert et caractérisation des nanoparticules à base de CuO et leur application en photocatalyse (élimination de bleu de méthylène) (Doctoral dissertation, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA).

[41] Ngnintedem Yonti, C. (2023). Synthèse verte de nanoparticules d'oxydes par co-précipitation en utilisant l'huile de palmiste (Doctoral dissertation, UCL-Université Catholique de Louvain).

[42] James, G. Introduction à la nanotechnologie. Gilad James Mystery School.

[43] Meng L. J., Teixiera V. & Dos Santos M. P. Thin Solid Films, 442, 93-97.2003.

[44] S.E. Chitour, Chimie des surface, introduction à la catalyse ; 2ème édition avec Complément (1981)

[45] S. HELALI, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), thèse de doctorat, Université de Lyon 2012.

[46] Mills A., Le Hunte S. 1997. An overview of semiconductor photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. A., 108, 1-35.

[47] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J.F., 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, Rev. Des sciences de l'eau. 22, 535-564.

[48] Shiragami C. P.C., Yanagida S., 1989. Nonmetallized CDS-catalysed photoreduction of the aromatic ketones to alcohols and or pinacols, J. Chem., Com., 831-832.

[49] Gerrischer H., Heller A., 1992. Photocatalytic oxidation of organic molecules at TIO2 particul by sunlight in aerated water, J. Electrochem. Soc., 139, 113-118.

[50] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Thèse de doctorat Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.

[51] Zawlotzki guivarch. E, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse doctorat ; Université de Marne-LaVallée, (2004).

[52] Chantal et al.; Bizani E., Fytianos K., Poulios I, Tsiridis V. ,"Photocatalytic

[53] Lévy, F. (1995). Physique et technologie des semiconducteurs (Vol. 18). PPUR presses polytechniques.

[54] Zellag, S. (2018). Modélisation et simulation des propriétés électriques d'une structure Métal-Isolant-Semi-conducteur MIS (Doctoral dissertation, Univercité mohamed khider biskra).

[55] https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_(semi-conducteur).

[56] N.boumahdi, Thèse de magister de l'université de saad dahleb-blida<< étude de l'influence de l'ajout du tungstène das une montmorillonite pontée par TiO2 sur l'élimination photocatalytique du pentachlorophénol dans l'eau>>,(2008)

[57] Rodney, PJ (1998). La photophysique des semi-conducteurs ioniques à basse température : bromure d'argent, iodure d'argent et oxyde cuivreux . Université de Rochester.

[58] Hétérojonction — Wikipédia (wikipedia.org).

[59] KUKULA-KOCH, W. A. et WIDELSKI, J. Alkaloids. In : Pharmacognosy. Academic Press, 2017. p. 163-19