



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE 20 AOÛT 1955 – SKIKDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de :

Master

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Ingénierie et Gestion de l'Eau

Synthèse Ag NPs à partir d'une plante médicinale : Application à la photodégradation de vert de malachite

Réalisé par : -FENNIKH Rami
-GUESSABI Selsabil
-LARAFA Djihane

Soutenu le 04/07/2026, devant le jury suivant :

N°	Nom et Prénom	Grade	Établissement d'affiliation	Qualité
1	S. GUENDOUZ	MCB	Université de 20 Août 1955 – Skikda	Encadrant
2	A. HAYOUNE	MCB	Université de 20 Août 1955 – Skikda	Examinateur
3	F. ALIMESSIAID	MCB	Université de 20 Août 1955 – Skikda	Examinateur
4	S.KOURAICHI	MCB	Université de 20 Août 1955 – Skikda	Président

Année Universitaire 2025- 2026

Remerciement

Avant tout, on remercie Dieu le Tout-Puissant de m'avoir donné la santé, la patience et la volonté nécessaires pour réaliser ce travail.

*On adresse nos sincères remerciements à notre encadrante **GUENDOUZ Samira** pour ses conseils précieux, sa disponibilité et son accompagnement tout au long de ce travail.*

On remercie également les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent aussi à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation et à l'enrichissement de nos connaissances.

Enfin, on remercie nos familles, nos amis et toutes les personnes qui nous ont soutenue de près ou de loin durant la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous.

Dédicace

Je dédie ce travail,

À ma famille, source de force et d'inspiration, pour leur confiance et leurs encouragements constants.

À mes amis, qui ont partagé avec moi les moments de doute comme les moments de réussite.

À tous mes enseignants, qui ont contribué à ma formation et à mon épanouissement intellectuel.

Enfin, à toutes les personnes qui ont cru en moi et qui m'ont accompagné tout au long de ce parcours.

Que ce modeste travail soit le témoignage de ma gratitude et de mon respect.

Rami Fennikh

Dédicace

Je dédie ce travail :

À mes chers parents, pour leur amour, leur soutien et
leurs sacrifices.

À ma famille, pour leurs encouragements constants.

À mes enseignants, pour leurs précieux conseils et leur
accompagnement.

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la
réalisation de ce mémoire.

Merci à tous.

Selsabil Guessabi

Dédicace

Hamdoullah,

Pour la force dans la faiblesse, la patience dans l'épreuve et la lumière qui a guidé mes pas jusqu'à l'aboutissement de ce travail.

À moi-même,

Pour tous les efforts accomplis, les défis surmontés et la persévérance dont j'ai fait preuve. Ce mémoire est le fruit de mon courage, de ma détermination et de ma confiance en moi.

À mon cher père,

Aucun mot ne pourra exprimer toute ma gratitude pour les sacrifices que tu as consentis afin de me voir réussir. Merci pour ton amour, ton soutien, tes conseils et ta confiance. Que Dieu te protège et te récompense pour tout ce que tu as fait pour moi.

À ma chère mère,

Toi qui as toujours été mon refuge, ma force et ma source de motivation. Merci pour ton amour inconditionnel, tes prières, ta patience et tes encouragements qui m'ont accompagnée tout au long de mon parcours. Que Dieu te garde en bonne santé et te comble de bonheur.

À mes chères sœurs : Maissa, Rayane et Ritadje,

Merci pour votre affection, votre présence, vos encouragements et tous les moments de joie que nous avons partagés. Je vous souhaite un avenir rempli de réussite et de bonheur.

À mon cher neveu, chaine, mon petit prince,

Tu es le fils que je n'ai pas eu. Ta présence illumine ma vie et ton sourire remplit mon cœur de bonheur. Que Dieu te protège, te bénisse et t'accorde une vie remplie de santé, d'amour et de réussite

À mon fiancé,

Merci pour ton soutien constant, ta patience, ta présence à mes côtés, tes encouragements et la confiance que tu m'as toujours accordée. Ta présence a été une véritable source de motivation tout au long de cette étape.

À mes très chères amies : Batoul et Maroua,

Merci pour votre amitié sincère, votre écoute, votre soutien et les merveilleux souvenirs que nous avons construits ensemble. Votre présence a rendu ce parcours encore plus beau.

À tous mes amis,

Merci à chacun d'entre vous pour votre soutien, de près ou de loin, ainsi que pour tous les moments de partage et d'encouragement.

À toute ma famille,

Merci pour votre amour, vos prières, votre présence et votre soutien indéfectible. Vous avez toujours été une source de force et de réconfort.

À tous mes enseignants,

En témoignage de ma profonde gratitude pour votre savoir, votre patience et votre accompagnement.

Enfin, je dédie ce travail à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à sa réalisation. Qu'elles trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Djihane Larafa

Figure I. 1: Synthèse des nanomatériaux (NPs) VIA approches top-down et bottom-up	8
Figure I. 2: Différentes méthodes de synthèse des nanoparticules.....	9
Figure I. 3: Synthèse de nanoparticules a partir d'extrait végétal	11
Figure II. 1: Schéma simplifié de la photocatalyse homogène	18
Figure II. 2: Schéma simplifié de la photocatalyse hétérogène.....	18
Figure II. 3: Configuration des bandes électriques d'un conducteur, semi-conducteur et d'un isolant.....	20
Figure III. 1: <i>Daphne gnidium</i> L. (Prise personnelle).....	27
Figure III. 2: Extrait aqueux final de <i>Daphne gnidium</i> L	28
Figure III. 3 : Schéma décrit la démarche suivie pour la synthèse des Ag NPs	29
Figure III. 4: Photo de Spectrophotomètre.....	32
Figure III. 5: Principe d'un spectrophotomètre UV-vis.....	32
Figure III. 6: Principe de diffraction des rayons X.....	33
Figure III. 7: Solution de Vert de malachite	34
Figure IV. 1: Photo de (a) l'extrait en début et (b) a la fin de la réaction	38
Figure IV. 2: Spectre UV-VISIBLE de l'extrait de <i>Daphne gnidium</i> L.....	39
Figure IV. 3: Spectre FTIR de l'extrait des feuilles de <i>Daphne gnidium</i> L	40
Figure IV. 4: Effet de température sur la synthèse des AgNPs.....	42
Figure IV. 5: Effet de temps de la réaction sur la synthèse des AgNPs.....	43
Figure IV. 6: Effet de la concentration initiale de AgNO ₃ sur la synthèse des AgNPs.....	44
Figure IV. 7: Effet du rapport volumique d'extrait/ AgNO ₃ sur la synthèse des AgNPs.....	45
Figure IV. 8: Spectre UV-VISIBLE des QgNPs synthésé a partir de <i>Daphne gnidium</i> L.....	46

Figure IV. 9: Spectre FTIR des AgNPs synthétisé a partir de <i>Daphne gnidium L</i>	47
Figure IV. 10: Diffractogramme DRX des AgNPs synthétisé a partir de <i>Daphne gnidium L</i>	47
Figure IV. 11: Balayage spectrale du VM dans le domaine du visible	48
Figure IV. 12: Courbe d'étalonnage de VM	49
Figure IV. 13: Dégradation de VM en présence de AgNPs synthétisé a partir de <i>Daphne gnidium L</i>	50
Figure IV. 14: Rendement d'élimination de VM en présence des AgNPs synthétisé a partir de <i>Daphne gnidium L</i>	50

Tableau I. 1: Quelques recherches sur la synthèse de nanoparticules à l'aide des plantes	11
Tableau I. 2: Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.....	14
Tableau II. 1: Energies bandes gap des semi-conducteurs les plus utilisés en photocatalyse	20
Tableau III. 1: Matériel de la laboratoire.....	26

A :	Absorbance
AgNO₃ :	Nitrate d'argent
AgNPs :	Nanoparticules d'argent
DRX :	Diffraction des Rayons X
EDX :	Spectroscopie Dispersive en Énergie des Rayons X
FTIR :	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
NPs :	Nanoparticules
Ph :	Potentiel Hydrogène
UV :	Ultra-Violet
UV-Vis :	Ultra-Violet Visible
VM :	Vert de Malachite

Sommaire

Liste des figures Erreur ! Signet non défini.

Liste des tableaux Erreur ! Signet non défini.

Liste des abréviations et des symboles Erreur ! Signet non défini.

Introduction générale1

Chapitre I : Généralité sur les nanoparticules

I.1. Introduction 5

I.2. Définition des nanoparticules 5

I.3. Historique et évolution des nanoparticules..... 5

I.4. Classification 6

I.4.1. Nanoparticules naturelles 6

I.4.2. Nanoparticules involontaires (d'origine anthropique) 6

I.4.3. Nanoparticules manufacturées (intentionnelles) 7

I.4.4. Nanoparticules organiques 7

I.5. Méthodes de synthèse des nanoparticules 8

I.6. Méthodes physiques et chimiques de synthèse des nanoparticules 9

I.6.1. Méthodes chimiques..... 9

I.6.2. Méthodes physiques 10

I.7. Méthodes biologiques (Synthèse verte) 10

I.7.1. Synthèse par les plantes..... 11

I.7.2. Synthèse par les bactéries 12

I.7.3. Synthèse par les champignons.....	12
I.7.4. Synthèse par les levures	13
I.7.5. Synthèse par les algues.....	13
I.7.6. Synthèse par les actinomycètes	13
I.8. Utilisation des nanoparticules.....	13
I.9. Conclusion.....	15

Chapitre II : La photocatalyse

II.1. Introduction.....	17
II.2. Définition de la photocatalyse.....	17
II.3. Classification de la photocatalyse	17
II.3.1. Photocatalyse homogène.....	17
II.3.2. Photocatalyse hétérogène	18
II.4. Généralités sur la photocatalyse hétérogène	18
II.5. Principe de la photocatalyse hétérogène	19
II.6. Matériaux semi-conducteurs	19
II.7. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	20
II.7.1. Influence de la concentration du catalyseur	21
II.7.2. Influence de la longueur d'onde	21
II.7.3. Influence de la concentration initiale du polluant.....	21
II.7.4. Influence de la température	21
II.7.5. Influence du flux lumineux.....	22
II.7.6. Influence du pH.....	22

II.7.7. Influence de l'oxygène.....	22
II.8. Applications de la photocatalyse.....	22
II.9. Avantages et inconvénients de la photocatalyse	23
II.9.1. Avantages.....	23
II.9.2. Inconvénients	23
II.10. Conclusion	24

Chapitre III : Matériel et méthodes

III.1. Introduction.....	26
III.2. Matériel et méthodes.....	26
III.2.1. Matériel de laboratoire	26
III.2.2. Matériel végétal	26
III.3. Synthèse des nanoparticules d'argent (Ag NPs)	27
III.3.1. Préparation de l'extrait de la plante	27
III.3.2. Synthèse des nanoparticules d'argent (AgNPS)	28
III.4. Optimisation des conditions opératoires.....	30
III.4.1. Effet de la durée de la réaction	30
III.4.2. Effet de la température.....	30
III.4.3. Effet de la concentration de AgNO ₃	30
III.4.4. Effet du rapport AgNO ₃ /Extrait.....	30
III.5. Caractérisation des nanoparticules d'argent	31
III.5.1. Spectroscopie UV-Visible	31
III.5.2. Diffraction à rayon X (DRX).....	32

III.5.3. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	33
III.6. Application de l'activité catalytique des Ag NPs	33
III.6.1. Préparation de la solution de vert de malachite	33
III.6.2. Détermination du temps de saturation (temps d'équilibre de l'adsorption).....	34
III.6.3. Evaluation de la dégradation photocatalytique des AgNPs sous irradiation solaire	34
III.7. Conclusion	35

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction	37
IV.2. Biosynthèse de Ag NPs	37
IV.3. Caractérisation de l'extrait de <i>Daphne gnidium</i> L.	38
IV.3.1. Caractérisation par UV-VIS	38
IV.3.2. Caractérisation par analyse FTIR	39
IV.4. Effet des paramètres opératoires sur la synthèse des Ag NPs	42
IV.4.1. Effet de température	42
IV.4.2. Effet de temps de la réaction	42
IV.4.3. Effet de la concentration de AgNO ₃	43
IV.4.4. Effet du rapport volumique extrait/ AgNO ₃	44
IV.5. Caractérisation des AgNPs	46
IV.5.1. Caractérisation des AgNPs par UV-VIS	46
IV.5.2. Caractérisation des AgNPs par FTIR	47
IV.5.3. Caractérisation des AgNPs par DRX	47
IV.6. Evaluation de l'application de photodegradation de vert de malachite par AgNPs.....	48

IV.6.1. Balayage spectral de vert de malachite.....	48
IV.6.2. courbe d'étalonnage de vert de malachite	49
IV.6.3. Application de photodegradation de vert de malachite par AgNPs	49
IV.7. Conclusion.....	51
Conclusion générale.....	52
Références bibliographique.....	54
Résumé.....	62

Introduction générale

Les nanosciences et les nanotechnologies suscitent un intérêt considérable depuis plusieurs décennies en raison de leur potentiel disruptif dans des domaines variés tels que l'énergie, la médecine, l'électronique et les sciences de l'environnement. Cette technologie repose sur la manipulation de structures dont les dimensions sont comprises entre 1 et 100 nanomètres. À cette échelle, les nanoparticules (NPs) présentent des propriétés chimiques, physiques, optiques, électroniques, magnétiques et photocatalytiques uniques, radicalement différentes de celles de la matière macroscopique. Ces caractéristiques singulières sont généralement attribuées à leur petite taille, à leur grande surface spécifique ainsi qu'à leur morphologie.

Face aux enjeux environnementaux croissants, l'utilisation des nanoparticules s'est étendue à la dépollution, notamment via la photocatalyse [1]. Cependant, les méthodes de synthèse conventionnelles (physiques et chimiques), bien qu'efficaces pour obtenir des tailles uniformes, restent coûteuses et reposent sur l'utilisation de réactifs toxiques et dangereux. Ces produits chimiques limitent l'utilisation des NPs dans les secteurs biomédicaux, cosmétiques ou alimentaires et génèrent une pollution secondaire [2]. Par conséquent, le développement de voies de synthèse "vertes" ou "biologiques" est devenu une priorité. Ces méthodes, utilisant des micro-organismes ou des extraits de plantes, offrent une alternative économique, écologique et propre [3].

Parmi les voies vertes, l'utilisation d'extraits de plantes médicinales présente un intérêt particulier. En effet, ces plantes sont riches en métabolites secondaires (polyphénols, flavonoïdes, alcaloïdes, terpènes) qui agissent à la fois comme agents réducteurs et comme agents stabilisants pour la formation des nanoparticules [4]. Cette approche, appelée phytosynthèse, permet d'obtenir des nanoparticules exemptes de contaminants, avec une taille et une morphologie bien définies, tout en bénéficiant de la biocompatibilité inhérente aux composés naturels. Parmi les diverses nanoparticules synthétisées, les nanoparticules d'argent (AgNPs) se distinguent particulièrement. Leur remarquable activité optique, leur grande stabilité et leur excellente capacité catalytique en font des candidats de choix pour la dégradation des polluants organiques [5].

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons à la dégradation du vert de malachite (VM). Il s'agit d'un colorant triarylméthane largement utilisé dans les industries textiles, la teinturerie et même l'aquaculture comme antiseptique. Néanmoins, le VM est reconnu pour sa forte toxicité, sa persistance dans l'environnement et ses effets cancérigènes, mutagènes et

tératogènes sur les organismes vivants [6]. L'élimination efficace de ce polluant avant son rejet dans les milieux aquatiques constitue donc un défi environnemental majeur.

Les méthodes classiques de traitement des eaux usées sont souvent inefficaces pour éliminer complètement ce type de colorants. C'est pourquoi la photocatalyse hétérogène utilisant des nanoparticules métalliques a émergé comme une solution prometteuse [7]. Les AgNPs, en raison de leur résonance plasmonique de surface, sont capables d'absorber la lumière visible et de générer des espèces réactives de l'oxygène, accélérant ainsi la photodégradation du vert de malachite [8].

Ainsi, ce travail s'inscrit dans une démarche de chimie verte. Il vise à synthétiser des nanoparticules d'argent via une approche biologique innovante utilisant une plante médicinale *Daphne gnidium L* à caractériser les AgNPs obtenues, et à évaluer leur efficacité photocatalytique pour la dégradation du vert de malachite sous irradiation lumineuse. Cette étude explore non seulement une solution de remplacement aux méthodes de synthèse polluantes, mais propose également un outil durable et performant pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants récalcitrants.

Ce travail se décline en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente des généralités sur les nanoparticules, leurs propriétés, leurs méthodes de synthèse ainsi que leurs principaux domaines d'application.
- Le deuxième chapitre est consacré à la photocatalyse. Il décrit les principes fondamentaux de ce procédé, les mécanismes de dégradation des polluants organiques et les différents facteurs influençant l'activité photocatalytique.
- Le troisième chapitre détaille les matériels et les méthodes expérimentales utilisés dans cette étude. Il comprend la préparation des extraits végétaux, la synthèse verte des nanoparticules d'argent ainsi que les différentes techniques de caractérisation et le protocole de dégradation photocatalytique.
- Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus et leur discussion. Enfin, ce travail termine par une conclusion

Chapitre I : Généralité sur les nanoparticules

I.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, le développement des nanotechnologies a profondément transformé le domaine des sciences et des matériaux. Les nanoparticules, en raison de leur taille extrêmement réduite (généralement comprise entre 1 et 100 nanomètres), présentent des propriétés physiques, chimiques et biologiques particulières, différentes de celles des matériaux à l'échelle macroscopique.

Grâce à ces caractéristiques spécifiques, elles occupent aujourd'hui une place essentielle dans plusieurs secteurs tels que la médecine, l'électronique, l'environnement, l'énergie et l'industrie. Leur surface spécifique élevée, leurs effets quantiques et leur réactivité accrue expliquent l'intérêt scientifique et technologique croissant qu'elles suscitent.

I.2. Définition des nanoparticules

Une nanoparticule est selon la norme ISO/TS 27687 un nanoobjet dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire une particule dont le diamètre nominal est inférieur à 100 nm environ. D'autres définitions évoquent un assemblage d'atomes dont au moins une des dimensions se situe à l'échelle nanométrique (ce qui correspond au « nano-objet » tel que défini par la norme ISO précitée) ou insistent sur leurs propriétés nouvelles (dus au confinement quantique et à leur surface spécifique) qui n'apparaissent que pour des tailles de moins d'une centaine de nanomètres.

I.3. Historique et évolution des nanoparticules

La nanotechnologie s'agit de comprendre et de maîtriser la matière à l'échelle nanométrique. L'échelle nanométrique concerne les dimensions comprises entre 1 et 100 nanomètres. Pour donner un ordre de grandeur, un cheveu humain mesure environ 80 000 à 100 000 nanomètres (nm) de large. Selon la National Nanotechnology Initiative, la nanotechnologie n'est pas la microscopie. Ils précisent : « La nanotechnologie ne consiste pas simplement à travailler à des dimensions toujours plus petites. Travailler à l'échelle nanométrique permet plutôt aux scientifiques d'exploiter les propriétés physiques, chimiques, mécaniques et optiques uniques des matériaux présents naturellement à cette échelle. »

Le physicien américain Richard Feynman est considéré comme le père des nanotechnologies. Il a introduit ce concept en 1959, lors de sa conférence intitulée « Il y a beaucoup de place en bas ». Bien qu'il n'ait pas employé le terme « nanotechnologie » à

proprement parler, il a décrit un processus permettant aux scientifiques de manipuler et de contrôler les atomes et les molécules.

Les nanotechnologies ont véritablement pris leur essor en 1981, lorsque les scientifiques Gerd Binnig et Heinrich Rohrer ont inventé le microscope à effet tunnel permettant d'observer puis de manipuler des atomes individuels. Leurs travaux leur ont valu le prix Nobel de physique en 1986. À la fin du XXe siècle, les investissements dans les nanosciences et les nanotechnologies n'ont cessé de croître. La découverte des nanotubes de carbone dans les années 1990 a constitué une avancée majeure dans ce domaine. Le début des années 2000 a marqué le début de l'essor des nanomatériaux ; des équipements sportifs aux appareils photo numériques, ces matériaux se sont généralisés. [9]

I.4. Classification

La classification des nanoparticules repose sur plusieurs critères, au premier rang desquels leur source, ce qui les divise en trois catégories principales :

I.4.1. Nanoparticules naturelles

Ce sont celles qui se forment naturellement dans l'environnement sans intervention humaine. Elles comprennent :

- Sources géologiques : telles que les poussières et cendres volcaniques, et les nanoparticules argileuses résultant de l'altération des roches et des minéraux.
- Sources biologiques : telles que les nanoparticules virales, ou celles émises par les plantes (pollens fins) et les micro-organismes.
- Sources cosmiques : les poussières issues des météorites et des étoiles filantes.

Ces particules jouent un rôle dans les processus environnementaux naturels, mais certaines (comme les poussières volcaniques fines) peuvent présenter un risque pour la santé. [10]

I.4.2. Nanoparticules involontaires (d'origine anthropique)

Ce sont des sous-produits indésirables générés par les activités humaines et les processus industriels. Elles comprennent :

- Émissions de combustion : les particules de diesel et les émissions des centrales électriques et des systèmes de chauffage fonctionnant aux combustibles fossiles.

- Processus de fabrication : les fumées et vapeurs résultant des opérations de soudage, de coupe, de meulage et de fabrication métallique.
- Frottement des matériaux : les particules émises par l'usure des pneus et des freins de véhicules.

Ces particules sont une source majeure de préoccupation sanitaire et environnementale, car leur inhalation a été liée à des maladies respiratoires et cardiovasculaires. Elles sont étudiées dans le cadre de la pollution de l'air par les particules fines. [11]

I.4.3. Nanoparticules manufacturées (intentionnelles)

Ce sont les particules délibérément conçues et fabriquées pour exploiter les propriétés uniques qui apparaissent à l'échelle nanométrique. Elles peuvent être classées de plusieurs manières :

- Par composition chimique : organiques (dendrimères, liposomes), inorganiques (oxydes métalliques comme TiO_2 , ZnO , métaux comme l'or et l'argent), et hybrides.
- Par structure : sphériques, tubulaires (nanotubes de carbone), nanofils, nanofeuillets (graphène), ou à structure poreuse.
- Par application : médicales (pour l'administration de médicaments, le diagnostic), électroniques, optiques, catalytiques, ou structurelles (dans les matériaux composites).

Ce secteur connaît une croissance considérable, portée par les investissements dans les nanotechnologies, ces matériaux avancés étant utilisés dans divers domaines, notamment la médecine, l'électronique, l'énergie et les matériaux. [11]

I.4.4. Nanoparticules organiques

Ces nanoparticules sont considérées comme respectueuses de l'environnement puisqu'elles sont biodégradables et non toxiques. Elles représentent une solution idéale pour l'administration de médicaments grâce à leur grande stabilité, leur biocompatibilité, leur morphologie de surface, ainsi que leur capacité et efficacité de transport des principes actifs.

Parmi les nanoparticules organiques, on distingue :

- les systèmes micellaires ou lipidiques,
- les nanoparticules à base de polymères,

- les nanoparticules à base de carbone, etc. [12]

I.5. Méthodes de synthèse des nanoparticules

Il existe deux stratégies distinctes employées pour la synthèse des nanoparticules (NPs):

- **La méthode « top-down » (descendante)** : repose sur des techniques physiques. Elle commence avec une matière brute contenant déjà des structures à l'échelle nanométrique. Le biomatériau est obtenu par décomposition d'une entité complexe en éléments plus petits, comme la formation de petits cristaux à partir d'un matériau solide via une gravure acide.
- **La méthode « bottom-up » (ascendante)** : s'appuie sur des procédés chimiques. Elle consiste à assembler des entités de base (atomes, molécules) afin de construire des structures nanométriques plus complexes. [13]

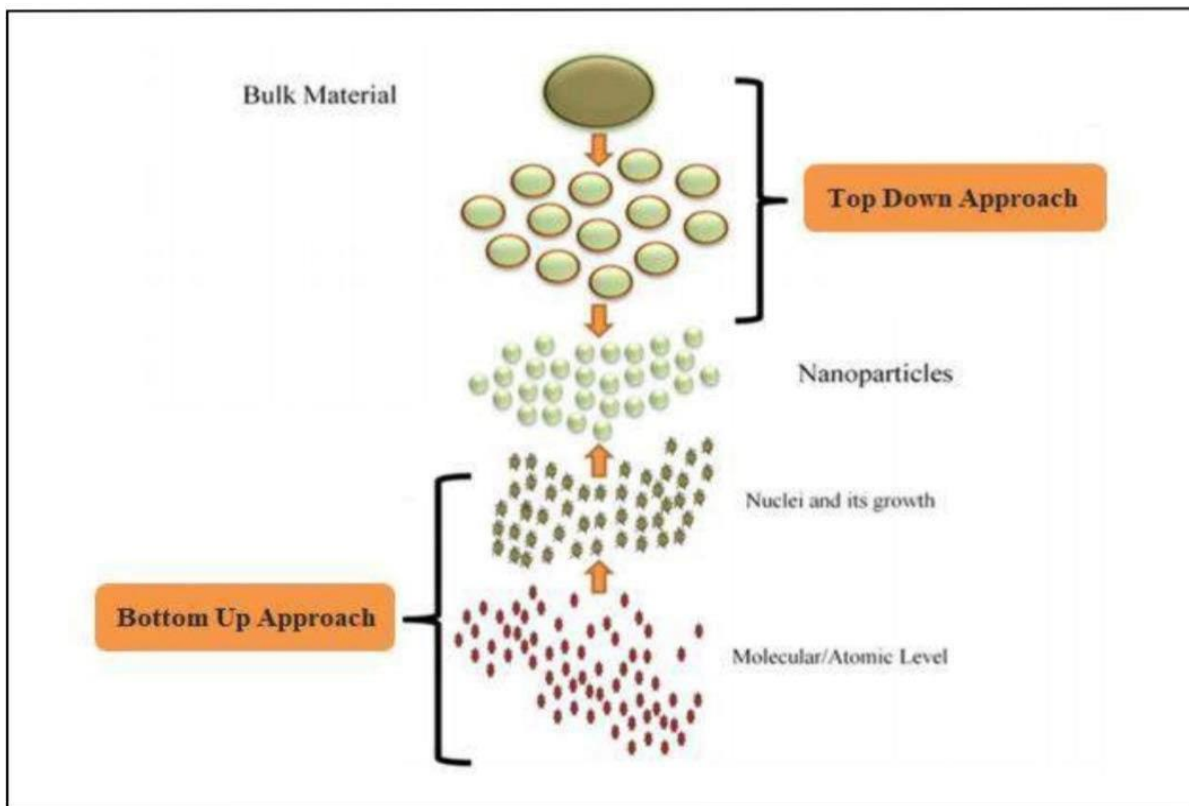


Figure I. 1: Synthèse des nanomatériaux (NPs) VIA approches top-down et bottom-up [13]

I.6. Méthodes physiques et chimiques de synthèse des nanoparticules

La production de nanoparticules fait appel à trois types de méthodes :

- Méthodes physiques
- Méthodes chimiques
- Méthodes biologiques (encore en développement) [14]

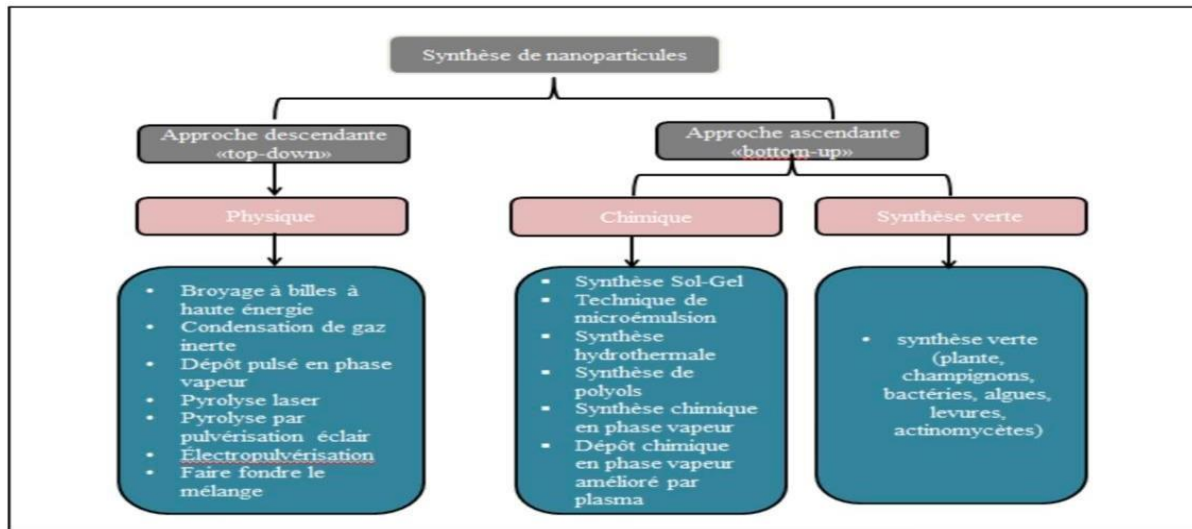


Figure I. 2: Différentes méthodes de synthèse des nanoparticules [15]

I.6.1. Méthodes chimiques

a) Réduction chimique

Transformation d'un sel ionique en présence d'agents réducteurs (ex : borohydrure de sodium, hydrazine, citrate de sodium), de tensioactifs stabilisants. [16]

b) Méthode solvothermique

Technique à basse température utilisant des solvants polaires, sous pression et à des températures supérieures à leur point d'ébullition. Elle augmente la solubilité des réactifs et favorise les réactions à température réduite.

c) Méthode sol-gel

Procédé chimique humide permettant de produire des oxydes métalliques à partir d'un précurseur en solution :

- Formation d'un gel (réseau de particules ou polymères),
- Possibilité d'obtenir des films (dépôt sur substrat) ou bien des poudres (dans un conteneur). [16]

I.6.2. Méthodes physiques

a) Ablation laser (élimination au laser)

Extraction de matière d'une surface solide par faisceau laser :

- Échauffement → évaporation ou sublimation,
- Forte intensité → formation de plasma.

Cette technique dépend des propriétés optiques du matériau, et de la longueur d'onde du laser.

b) Condensation de gaz inerte

Procédé basé sur :

- La vaporisation de métaux dans une enceinte sous vide,
- Présence d'un gaz inerte (argon ou hélium),
- Collisions atomiques → perte d'énergie,
- Condensation en nanoparticules,
- Collecte sur surface refroidie (azote liquide). [22]

I.7. Méthodes biologiques (Synthèse verte)

Les méthodes biologiques sont privilégiées en raison de la toxicité des procédés chimiques et physiques, et des conditions extrêmes utilisées. Elles utilisent : Plantes, bactéries, champignons, levures, algues et actinomycètes.

I.7.1. Synthèse par les plantes

Les extraits végétaux offrent la facilité d'approvisionnement, la sécurité, et le processus en une seule étape. Le mécanisme se déroule entre les interaction entre les précurseurs métalliques et extraits végétaux (l'extrait jou le rôle d'agent réducteur, et d'agent stabilisant (coiffant)).

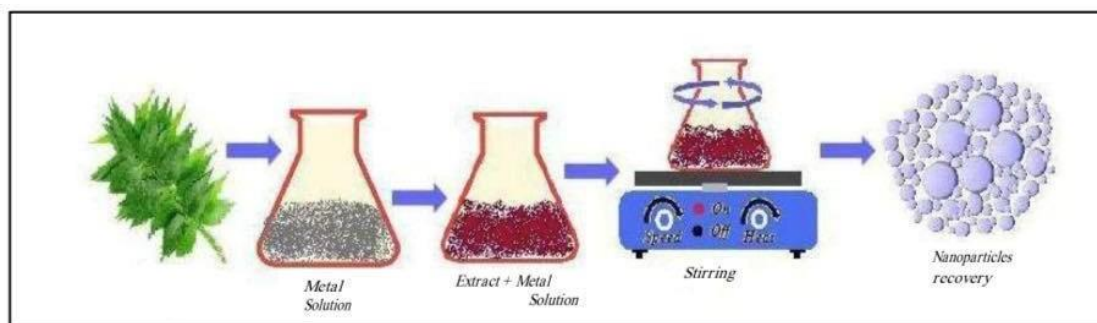


Figure I. 3: Synthèse de nanoparticules a partir d'extrait végétal [17].

Le mécanisme exact reste encore à préciser, mais plusieurs biomolécules jouent un rôle clé, notamment les protéines, les acides aminés, les polyphénols, les vitamines ainsi que les métabolites secondaires. Ces différentes substances interviennent principalement dans la réduction des ions métalliques et participent également à la stabilisation des nanoparticules formées. [18]

Tableau I. 1: Quelques recherches sur la synthèse de nanoparticules à l'aide des plantes [19].

Microorganisme	Produit	Taille (nm)
Bacteries :		
Klebsiella pneumonia	Ag	26,84 – 44,42
E. coli	Ag	20 – 50
Shewanella algae	Pt	Environ 5
Lactobacillus acidophilus	Se	2 – 15
Staphylococcus aureus	Ag	160 – 180
Bacillus subtilis	ZnO	16 – 20
Pseudomonas aeruginosa	Ag	30 – 75
Pseudomonas aeruginosa	Au	30
Pseudomonas sp	Ag	10 - 30

Champignons :		
<i>Penicillium duclauxii</i>	Ag	13
<i>Helminthosporum solani</i>	Au	2 – 7
<i>P. rugulosum</i>	Au	20 – 80
<i>Candida albicans</i>	Au	5
<i>Aspergillus tubingensis</i>	P	28,2
<i>Alternaria alternate</i>	Au	12
<i>Phoma glomerata</i>	Ag	60 - 80
Levures :		
<i>Yarrowia lipolytica</i>	Au	15
Actinomycètes	Ag	10 - 20
<i>Streptomyces sp.</i>	Au	10
Algues :		
<i>Caulerpa racemosa</i>	Ag	5 – 25
<i>Spirulina platensis</i>	Au	20 – 30
<i>Padina sp</i>	Ag	25 – 60
<i>Sargassum latifolium</i>	Se	33,31 - 95,16

I.7.2. Synthèse par les bactéries

Les bactéries constituent un outil efficace pour la synthèse des nanoparticules en raison de leur grande diversité et de leur remarquable capacité d'adaptation aux conditions extrêmes. Deux mécanismes principaux peuvent être distingués dans ce processus. Dans le cas des cellules vivantes, la réduction des ions métalliques est assurée par des métaboliques internes. En revanche, pour les cellules mortes, les ions métalliques se fixent à la surface cellulaire, qui agit alors comme un site de nucléation favorisant la formation des nanoparticules. [20] [21]

I.7.3. Synthèse par les champignons

Les champignons présentent un fort potentiel dans la synthèse des nanoparticules grâce à leur capacité à tolérer et à accumuler les métaux ainsi qu'à produire des enzymes extracellulaires. Ces enzymes jouent un rôle essentiel dans la réduction des ions métalliques. À titre d'exemple, *Fusarium oxysporum* est capable de produire des nanoparticules d'argent par

l'intermédiaire de l'enzyme nitrate réductase, impliquée dans la transformation des ions métalliques en particules nanométriques. [22]

I.7.4. Synthèse par les levures

Les levures offrent plusieurs avantages dans le domaine de la biosynthèse des nanoparticules, notamment une croissance rapide, une production enzymatique importante et une manipulation relativement simple en laboratoire. Des espèces telles que *Candida glabrata* et *Schizosaccharomyces pombe* ont été étudiées pour leur capacité à produire des nanoparticules métalliques. Ces dernières présentent des applications intéressantes, notamment dans le domaine électronique, comme la fabrication de diodes au cadmium fonctionnant à basse tension. [23]

I.7.5. Synthèse par les algues

Les algues sont des organismes photoautotrophes caractérisés par une croissance rapide et une forte production de biomasse, ce qui les rend particulièrement intéressantes pour la synthèse de nanoparticules. Différents types d'algues, notamment les algues vertes, rouges et brunes, ont été utilisés pour la production de nanoparticules métalliques et d'oxydes dans une approche respectueuse de l'environnement. [24]

I.7.6. Synthèse par les actinomycètes

Les actinomycètes sont des bactéries filamenteuses connues pour leur capacité à produire une grande diversité de métabolites secondaires, notamment des antibiotiques. Grâce à ces propriétés, ils sont considérés comme des organismes prometteurs pour la biosynthèse des nanoparticules métalliques et sont souvent décrits comme de véritables « usines bionanotechnologiques ». [25]

I.8. Utilisation des nanoparticules

Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les céramiques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones, etc. Du fait de leurs propriétés variées et souvent inédites, les nanomatériaux recèlent de potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives. Les nanomatériaux permettent ainsi des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux secteurs d'activité tels que la santé, l'automobile,

la construction, l'agroalimentaire ou encore caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, Revues, Institut national de recherche et de sécurité [26]

Tableau I. 2: Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [26]

Secteurs d'activité	Exemples d'applications actuelles et potentielles
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.
Construction	Ciments autonettoyants et anti-pollution ; vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics.
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments ciblés délivrés à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale.
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; dentifrices abrasifs ; maquillage à meilleure tenue.
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; stockage d'hydrogène combustible.
Environnement et écologie	Réduction des émissions de CO ₂ ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins nocifs ; analyseurs chimiques spécifiques.
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers auto-réparants.

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, on peut dire que les nanoparticules sont des particules infiniment petites 1 - 100 nm qui sont classées selon leurs dimensions (0D, 1D, 2D 3D) et aussi on peut classer selon leur localisation au sein du composant et leurs origines.

Les nanoparticules sont utilisées dans différents secteurs industriels (construction, cosmétique, énergie, santé, plasturgie et textile, etc.), Ces nanoparticules sont des semi-conducteurs. Ces propriétés permettent d'utiliser ces particules dans plusieurs secteurs.

Chapitre II : La photocatalyse

II.1. Introduction

La photocatalyse est une technique sophistiquée d'oxydation qui a connu un intérêt grandissant ces dernières années, surtout dans le secteur de l'épuration des contaminants environnementaux tels que les composés organiques et les traces médicamenteuses. Cette méthode s'appuie sur l'activation d'un catalyseur sous l'effet de la lumière, ce qui entraîne la génération d'espèces réactives aptes à décomposer les polluants. [27]

II.2. Définition de la photocatalyse

La photocatalyse est un procédé chimique et photochimique qui repose sur l'utilisation d'un matériau catalytique, généralement un semi-conducteur, activé sous l'effet d'un rayonnement lumineux. Cette excitation entraîne la formation de paires électron/trou au sein du matériau, lesquelles possèdent une forte réactivité chimique.

Ces espèces réactives interagissent ensuite avec les molécules d'oxygène, d'eau et les substances adsorbées à la surface du catalyseur, conduisant à la formation de radicaux très oxydants capables de dégrader et de minéraliser les polluants organiques et inorganiques.

La photocatalyse présente l'avantage d'être un processus durable, car le catalyseur n'est pas consommé au cours de la réaction. Elle est largement utilisée dans les domaines de la dépollution de l'eau et de l'air, ainsi que dans le traitement des contaminants environnementaux, grâce à son efficacité et son caractère écologique. [28]

II.3. Classification de la photocatalyse

II.3.1. Photocatalyse homogène

En photocatalyse homogène, le catalyseur et les réactifs sont présents dans la même phase, généralement en solution (Figure II.1). Ce type de photocatalyse implique des espèces photoactives dissoutes dans le milieu réactionnel, ce qui permet une interaction directe entre la lumière, le catalyseur et les réactifs. On le rencontre souvent en chimie en solution, où les espèces actives (complexes, photosensibilisateurs ou ions) sont entièrement solubles dans le milieu réactionnel. [29]

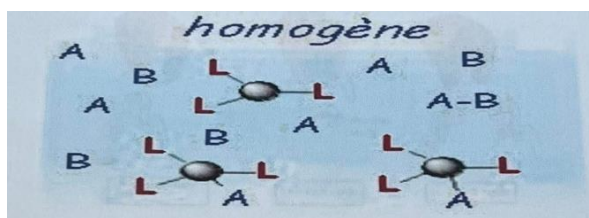


Figure II. 1: Schéma simplifié de la photocatalyse homogène

II.3.2. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est dite hétérogène lorsque le photocatalyseur et les réactifs ne se trouvent pas dans la même phase. Dans la majorité des cas, le photocatalyseur est sous forme solide (généralement un semi-conducteur), tandis que les réactifs sont présents en phase liquide et/ou gazeuse. Sous irradiation lumineuse, le photocatalyseur est activé, ce qui permet la génération de paires électron/trou responsables des réactions d'oxydoréduction à la surface. Les principales étapes du mécanisme sont décrites par la figure ci-contre

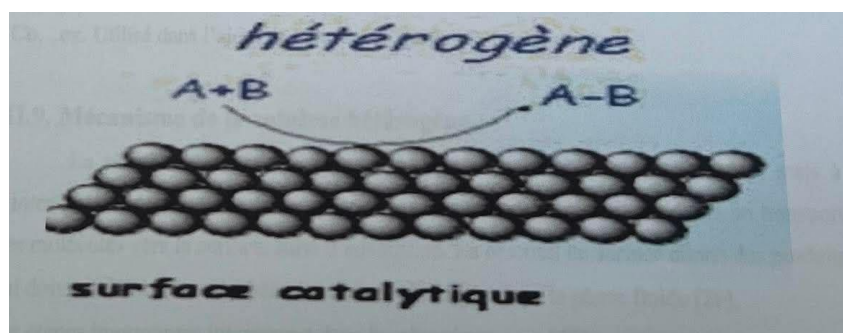


Figure II. 2: Schéma simplifié de la photocatalyse hétérogène

II.4. Généralités sur la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus de photosensibilisation dans lequel une transformation photochimique d'une espèce chimique est déclenchée après l'absorption d'un rayonnement lumineux par une autre espèce appelée photosensibilisateur.

Lorsque la photoexcitation initiale concerne une molécule adsorbée à la surface, celle-ci interagit avec le catalyseur : on parle alors de photoréaction catalysée. En revanche, si la photoexcitation se produit d'abord au niveau du catalyseur, celui-ci réagit ensuite avec une molécule adsorbée ; ce mécanisme est appelé photoréaction sensibilisée.

Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène met en jeu un matériau semi-conducteur qui agit soit comme photocatalyseur, soit comme photosensibilisateur. [29]

II.5. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technique respectueuse de l'environnement qui présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes classiques de traitement des polluants. Contrairement à des procédés comme l'adsorption sur charbon actif ou le stripping gazeux, qui déplacent simplement les polluants d'une phase à une autre, la photocatalyse permet leur dégradation complète. Elle ne nécessite pas l'utilisation d'oxydants chimiques dangereux tels que l'ozone ou le chlore.

Ce procédé peut fonctionner dans des conditions ambiantes : l'oxygène de l'air agit comme oxydant et la lumière solaire peut servir de source d'énergie. Ainsi, les polluants organiques sont généralement minéralisés en dioxyde de carbone (CO_2) et en eau (H_2O). La photocatalyse hétérogène repose sur l'activation d'un catalyseur, le plus souvent un semi-conducteur, sous irradiation lumineuse. [30]

II.6. Matériaux semi-conducteurs

En photocatalyse, le catalyseur utilisé est généralement un matériau semi-conducteur. Contrairement aux métaux conducteurs qui présentent un continuum de niveaux électroniques, les semi-conducteurs possèdent une structure électronique particulière caractérisée par des niveaux d'énergie bien définis, notamment une bande interdite (gap énergétique ou band gap).

Cette bande interdite, d'une largeur de quelques électron-volts (eV), sépare deux bandes principales : la bande de valence (BV), qui est la bande d'énergie la plus élevée occupée par les électrons à l'état fondamental, et la bande de conduction (BC), qui est vide dans l'état de base. [31]

Ainsi, la valeur de la bande interdite joue un rôle essentiel dans la classification des matériaux en conducteurs, semi-conducteurs ou isolants, comme l'illustre la figure II.3.

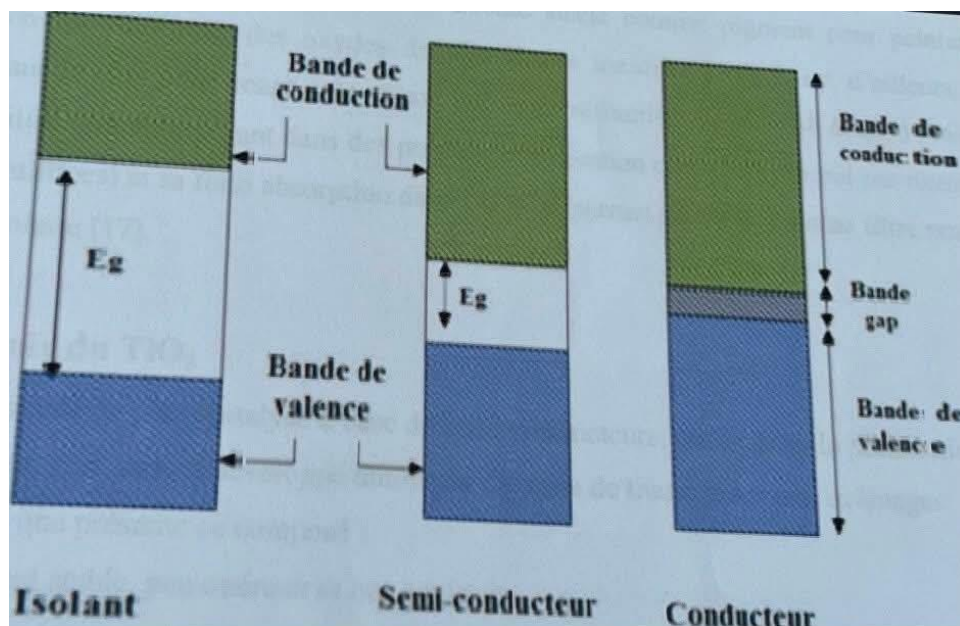


Figure II. 3: Configuration des bandes électriques d'un conducteur, semi-conducteur et d'un isolant. [32]

Différents oxydes et sulfures sont utilisés : TiO_2 , MgO , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , Cds , ZnS , etc. Le tableau II.1 regroupe les semi-conducteurs les plus utilisés comme photocatalyseurs et leurs énergie de bande gap. Jusqu'à présent les meilleures performances photocatalytiques avec un maximum de rendement quantique ont été obtenues avec le dioxyde de titane TiO_2 de structure anatase. [32][33]

Tableau II. 1: Energies bandes gap des semi-conducteurs les plus utilisés en photocatalyse [65]

Semi-conducteurs	E_g (eV)
Fe_2O_3	2.3
TiO_2 (rutile)	3.0
TiO_2 (anatase)	3.2
WO_3	2.8
ZnO	3.2

II.7. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Plusieurs paramètres sont susceptibles d'influencer la vitesse de la réaction photocatalytique, notamment la concentration du catalyseur, la longueur d'onde de la lumière incidente, la concentration initiale du polluant, la température, le flux lumineux, le pH de la solution, la surface spécifique ainsi que la concentration en oxygène. [34]

II.7.1. Influence de la concentration du catalyseur

De nombreux travaux se sont intéressés à l'effet de la concentration du photocatalyseur sur le déroulement de la réaction photocatalytique. Il a été montré que cette concentration est directement liée à celle des paires électron-trou, ce qui influence la vitesse initiale de la réaction photocatalytique. Cependant, jusqu'à une certaine valeur limite, toute la surface du catalyseur reste exposée à la lumière. Au-delà de cette limite, l'excès de particules provoque un effet d'écran entre elles, ce qui réduit la propagation de la lumière dans la solution, laquelle devient alors opaque. Dans ce cas, la vitesse du processus devient indépendante de la masse du catalyseur. [35][36]

En général, cette limite dépend des conditions expérimentales ainsi que de la géométrie du photoréacteur. Il est donc nécessaire de choisir une masse optimale de catalyseur permettant d'éviter tout excès tout en assurant une absorption maximale des photons. [37]

II.7.2. Influence de la longueur d'onde

L'activité photocatalytique repose généralement sur l'activation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux. Par conséquent, la variation de la vitesse de la réaction suit une tendance similaire à celle du spectre solaire. Pour garantir une activation optimale du catalyseur, il est important que le polluant n'absorbe pas dans les mêmes longueurs d'onde que celui-ci. Une activation efficace du catalyseur nécessite l'irradiation du semi-conducteur par des photons dont l'énergie vérifie la relation $hc/\lambda \geq E_{BG}$ (énergie de la bande interdite), afin de générer des paires électron-trou. [38]

II.7.3. Influence de la concentration initiale du polluant

En général, l'efficacité de dégradation au cours d'une réaction photocatalytique diminue lorsque la concentration du polluant augmente, car une concentration élevée limite la pénétration des photons jusqu'à la surface du catalyseur. [39]

II.7.4. Influence de la température

Un système photocatalytique ne nécessite généralement pas d'apport thermique et fonctionne à température ambiante, puisqu'il repose sur une activation photonique. Ainsi, de faibles variations de température n'affectent pas significativement la vitesse de réaction. [40]

II.7.5. Influence du flux lumineux

Plusieurs études ont montré que la concentration des paires électron-trou dans le semi-conducteur est proportionnelle au flux de photons (ϕ).

La vitesse de réaction permet de distinguer différents régimes :

- Pour un flux lumineux inférieur à 25 mW/cm², la vitesse est proportionnelle au flux ($v = k \cdot \phi$).
- Au-delà, elle devient proportionnelle à $\phi^{1/2}$ ($v = k \cdot \phi^{1/2}$), en raison de l'augmentation des recombinaisons électron-trou.
- À des flux très élevés, la vitesse devient constante ($v = k \cdot \phi^0$), indiquant une indépendance vis-à-vis du flux lumineux [41] [42].

II.7.6. Influence du pH

L'effet du pH sur la vitesse de dégradation est complexe en raison de ses multiples rôles dans la réaction photocatalytique. D'une part, il influence la charge de surface du photocatalyseur et, d'autre part, la taille des agrégats de particules en solution [43] [44].

Le pH pour lequel la charge de surface est nulle est appelé point de charge nulle (PCN), point de zéro charge (PZC) ou point isoélectrique (PIE). [45]

II.7.7. Influence de l'oxygène

Dans un système photocatalytique, la concentration en oxygène influence directement la vitesse de réaction [46] [47]. L'oxygène peut intervenir soit directement dans la minéralisation des polluants, soit indirectement en favorisant la formation de radicaux hydroxyles, qui initient les réactions d'oxydation [48] [49].

II.8. Applications de la photocatalyse

La photocatalyse est aujourd'hui utilisée dans plusieurs domaines, notamment [50] [51] [52] :

- la purification de l'eau,
- la purification de l'air,

- les surfaces autonettoyantes et antibuée,
- le reformage du méthanol,
- la production d'hydrogène,
- le stockage de l'énergie solaire,
- l'élimination des odeurs,
- la décoloration des effluents industriels, notamment textiles,
- la limitation de la prolifération bactérienne en milieu médical et hospitalier.

II.9. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

II.9.1. Avantages [53] [54]

- La photocatalyse présente plusieurs atouts, notamment :
- une installation simple et relativement économique,
- un fonctionnement à température ambiante et à pression atmosphérique,
- l'utilisation du rayonnement solaire comme source d'énergie,
- l'absence d'additifs chimiques,
- une dégradation efficace des polluants organiques,
- une minéralisation complète des composés,
- la capacité de traiter une large variété de substances organiques.

II.9.2. Inconvénients

- Cependant, certaines limites subsistent :
- activation du photocatalyseur principalement sous irradiation UV,
- difficulté de récupération du catalyseur après traitement,
- durée de vie limitée des sources lumineuses,
- rendement parfois faible à l'échelle industrielle,
- limitation par les phénomènes de transfert de masse.

II.10. Conclusion

La photocatalyse constitue une technologie avancée et respectueuse de l'environnement pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux et l'air. Ce chapitre a permis de présenter les principes fondamentaux de la photocatalyse, en distinguant les procédés homogènes et hétérogènes, cette dernière étant la plus utilisée dans les applications environnementales. Le mécanisme repose sur l'activation d'un semi-conducteur sous irradiation lumineuse, générant des espèces réactives capables de dégrader efficacement les contaminants jusqu'à leur minéralisation.

Les différents facteurs influençant l'efficacité photocatalytique, tels que la concentration du catalyseur, la longueur d'onde, le pH, la température, le flux lumineux, la concentration du polluant et la présence d'oxygène, ont également été examinés. Malgré certaines limites liées notamment à la récupération du catalyseur et à la nécessité d'une irradiation adaptée, la photocatalyse demeure une méthode prometteuse pour le traitement des eaux usées. Ces connaissances théoriques constituent une base essentielle pour l'étude de l'activité photocatalytique des nanoparticules d'argent synthétisées dans ce travail.

Chapitre III : Matériel et méthodes

III.1. Introduction

Afin d'étudier et de mettre en évidence la faisabilité d'utiliser l'extrait d'une plante médicinale dans la synthèse verte des nanoparticules Ag NPs, des protocoles, techniques et dispositifs expérimentaux doivent être mis en œuvre. Ainsi, ce chapitre a pour objectif de fournir un aperçu détaillé du travail expérimental afin de pouvoir reproduire ces essais ; il consiste en :

- Une description rigoureuse du matériel et dispositifs avec schémas explicatifs,
- Une caractérisation des produits chimiques et naturels utilisés,
- Un rappel des techniques analytiques utilisées,
- Une description des méthodes et procédures d'opération.

III.2. Matériel et méthodes

III.2.1. Matériel de laboratoire

Tableau III. 1: Matériel de la laboratoire

Verrerie	Appareils	Produits chimiques
Barreaux magnétiques Eprouvette pipettes Fioles Béchers	Balance analytique Agitateur magnétique Centrifugeuse Spectrophotomètre UV-Visible Etuve	Eau distillée AgNO ₃ Vert de malachite NaOH

III.2.2. Matériel végétal

La plante médicinale choisie pour ce travail c'est le *Daphne gnidium* L. a été récoltée sur une montagne de la région de la commune de Sidi Ammar Wilaya d'Annaba, les feuilles seulement de la plante ont été utilisée dans cette étude.



Figure III. 1: *Daphne gnidium* L. (Prise personnelle)

Daphne gnidium L. est un arbrisseau vivace de la famille des Thymelaeaceae, atteignant généralement 0,6 à 2,5 m de hauteur. Il présente un port dressé et buissonnant, des rameaux fins et cylindriques, ainsi que des feuilles alternes, étroites, linéaires à lancéolées, glabres et subcoriaces. Les fleurs, petites, blanches et tubulaires, sont réunies en panicules terminales, tandis que le fruit est une baie ovoïde rouge-orangé à rouge, devenant parfois noirâtre à maturité. L'espèce est typique des formations méditerranéennes sèches, notamment les garrigues, maquis clairs et terrains sablonneux. Malgré ses usages traditionnels et son intérêt phytochimique, elle demeure toxique.

Les feuilles de la plante ont été soigneusement nettoyées à l'eau distillée et séchées à l'air pendant quelques jours à température ambiante, et stockées dans un dessiccateur pour une utilisation ultérieure.

III.3. Synthèse des nanoparticules d'argent (Ag NPs)

III.3.1. Préparation de l'extrait de la plante

L'extrait aqueux a été préparé dans un bicher de 500 mL en chauffant sous agitation dix grammes (10) de feuilles de la plante avec 300 mL d'eau distillée à 70°C pendant 30 min ; une fois refroidi, le mélange a été filtré sous vide et réservé à une température 4C.



Figure III. 2: Extrait aqueux final de *Daphne gnidium L*

III.3.2. Synthèse des nanoparticules d'argent (AgNPS)

La synthèse consiste à mélanger un volume de l'extrait avec un volume de nitrates d'argent AgNO_3 et chauffer la solution obtenue à une certaine température pour une période bien définie. La fin de la synthèse des NPsAg est repérée par le changement de couleur de la solution initiale en couleur plus sombre (noir).

La solution a été recouverte par papier aluminium pour éviter la pénétration de la lumière. Le produit final a été centrifugé deux fois pendant 30 min pour récupérer les Ag NPs qui à leur tour ont subi un lavage par de l'eau distillée et ont été centrifugées 3 fois pendant 30 min pour éliminer les impuretés et obtenir une poudre de NPsAg pure.

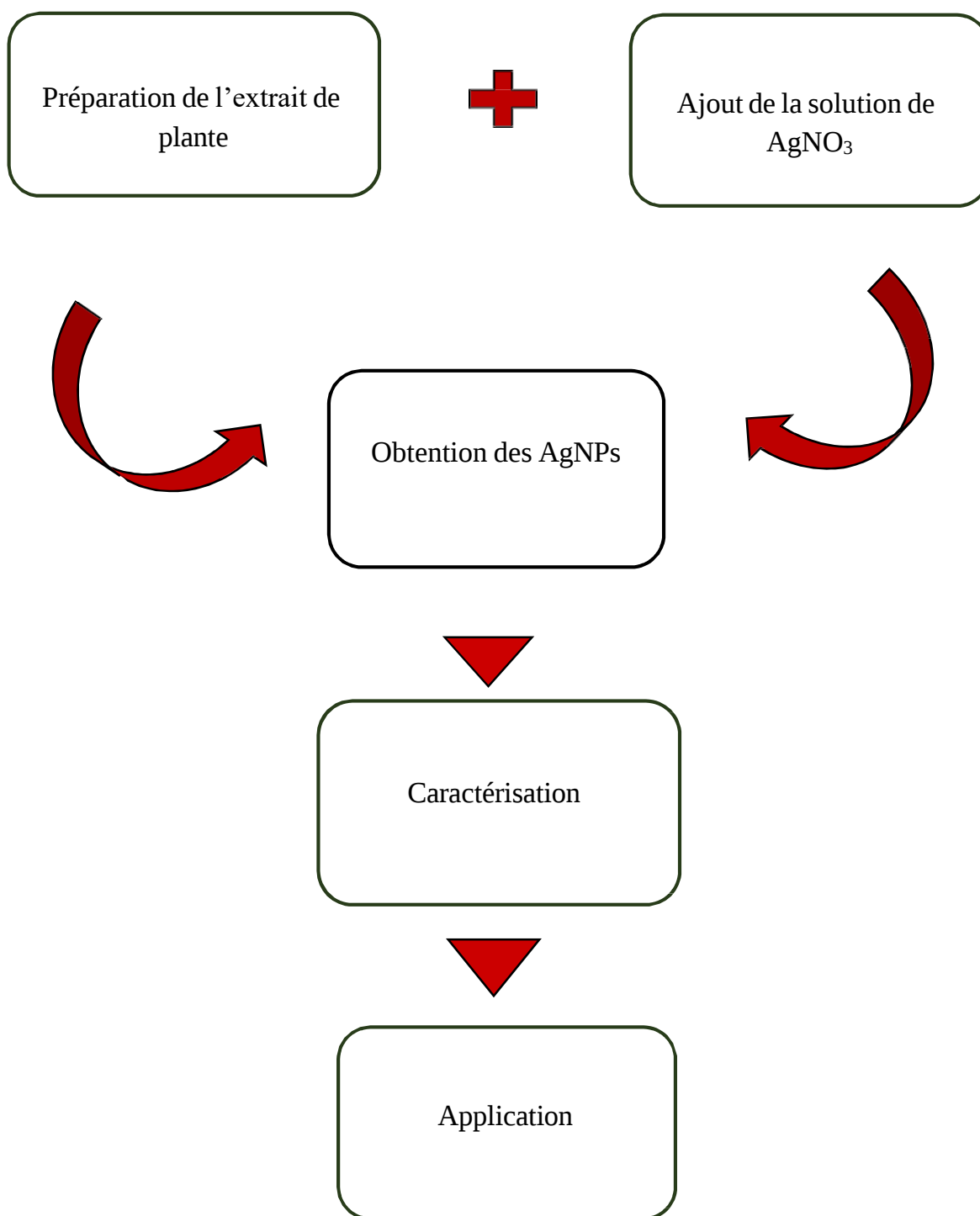


Figure III. 3 : Schéma décrit la démarche suivie pour la synthèse des Ag NPs

III.4. Optimisation des conditions opératoires

La synthèse des Ag NPs sont influencées par plusieurs facteurs dont on peut citer les suivants : Le pH, la température, durée de synthèse ainsi que les quantités mélangées d'AgNO₃ et de l'extrait.

III.4.1. Effet de la durée de la réaction

La durée de réaction constitue un paramètre déterminant dans la biosynthèse des nanoparticules d'argent. Elle influence non seulement la quantité formée, mais aussi la taille et la stabilité des particules, car le temps contrôle la nucléation et la croissance. Un temps trop court donne souvent une synthèse incomplète, tandis qu'un temps trop long peut favoriser l'aggrégation ou un élargissement de la distribution de taille. Pour notre travail 10 mL de l'extrait aqueux des feuilles ont été mélangés avec 100 mL d'une solution de AgNO₃ (10⁻³M) à température ambiante. Le tout est laissé réagir pendant 15, 45, 60, 120 min sous agitation

III.4.2. Effet de la température

La température influence fortement la synthèse des AgNPs, à la fois sur la vitesse de formation, la taille finale et la distribution des particules. 10 mL de l'extrait aqueux des feuilles ont été mélangés avec 100 mL d'une solution de AgNO₃ (10⁻³M) et laissés incuber à différentes températures (40 °C, 70 °C et 90 °C) pendant 20 min sous agitation

III.4.3. Effet de la concentration de AgNO₃

La concentration de AgNO₃ influence directement le rendement, la taille et la stabilité des AgNPs. En général, une concentration trop faible donne peu de particules formées, tandis qu'une concentration optimale favorise une synthèse efficace et reproductible. 10 mL de l'extrait aqueux des feuilles ont été mélangés avec 100 mL d'une solution de AgNO₃ des différentes concentrations 0.05M, 0.1M, 0.2M

III.4.4. Effet du rapport AgNO₃/Extrait

Le rapport AgNO₃/extrait correspond à la proportion entre la solution de nitrate d'argent et l'extrait biologique utilisée pour réduire et stabiliser les AgNPs. Ce rapport est important parce qu'il contrôle la disponibilité en Ag⁺ et la quantité de composés réducteurs/stabilisants, donc il influence directement la formation, la taille et la stabilité des nanoparticules. L'effet du

rapport entre le volume de l'extrait aqueux et la solution de AgNO_3 a été étudié en ajoutant différents volumes de l'extrait aqueux (10/90, 50/50, 90/10)

III.5. Caractérisation des nanoparticules d'argent

III.5.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

Lorsqu'une substance absorbe la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800 nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultra-violet ; un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0/I) \quad (\text{Eq. III-1})$$

Avec :

I_0 : intensité initiale de la lumière traversée
 I : intensité de la lumière transmise

A : absorbance

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration de solution grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. [55]



Figure III. 4: Photo de Spectrophotomètre

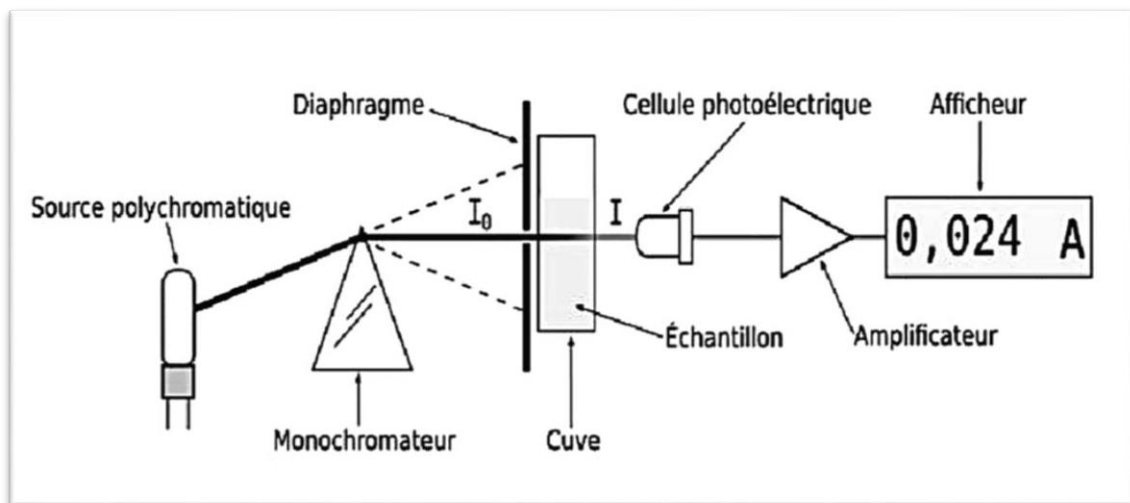


Figure III. 5: Principe d'un spectrophotomètre UV-vis

III.5.2. Diffraction à rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X est la technique de base de la caractérisation des matériaux, elle permet la détermination des phases minérales des matériaux, en utilisant la capacité de la matière à dévier le faisceau des rayons X. La diffraction X permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des atomes au sein d'un matériau cristallisé. Le type d'arrangement géométrique, le paramètre de maille et la taille des grains.

Le principe consiste à projeter un faisceau de rayons X sur un réseau constitué par les plans atomiques d'un cristal. Ce faisceau est diffracté par l'échantillon à un angle spécifique, suivant la loi de Bragg [56].

$$\lambda \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (\text{Eq. III-2})$$

Où : **d** est la distance inter-plans

λ_x la longueur d'onde du faisceau incident.

La variation de l'angle θ permet d'obtenir un diagramme constitué de raies dont les positions et les hauteurs dépendent de la structure cristallographique et de la nature du composé étudié.

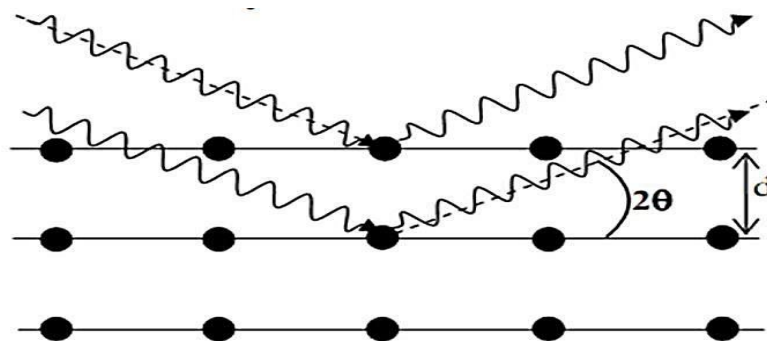


Figure III. 6: Principe de diffraction des rayons X [...].

III.5.3. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Et par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [57].

III.6. Application de l'activité catalytique des Ag NPs

L'activité catalytique des NPs Ag synthétisées a été testé en suivant la photodégradation du Vert de malachite présent dans un milieu aqueux.

III.6.1. Préparation de la solution de vert de malachite

Une solution de colorant Vert de malachite a été préparée en le dissolvant une masse de 0.25 g dans une fiole de 250 ml contenant l'eau distillée afin d'obtenir une solution colorée à concentration de 1g/L. Les solutions filles ont été obtenues par dilution de la solution mère.

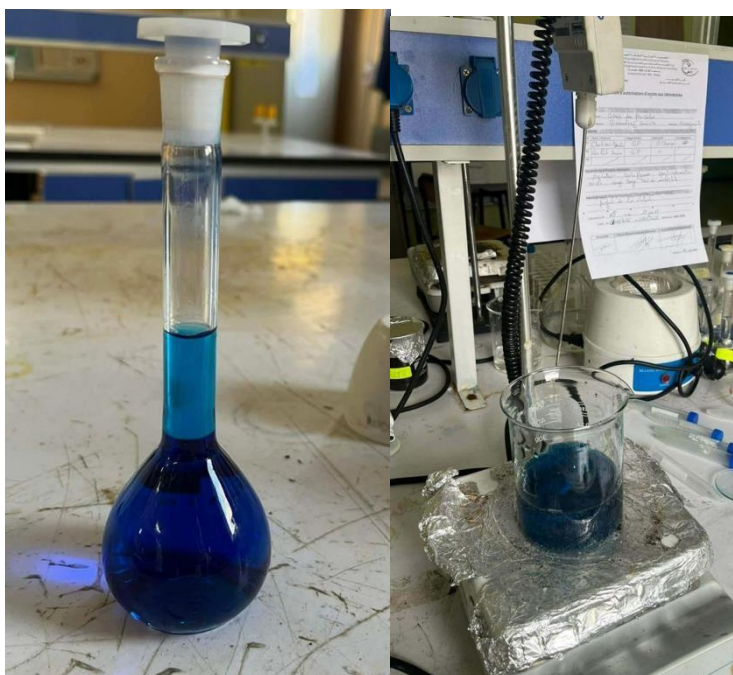


Figure III. 7: Solution de Vert de malachite

III.6.2. Détermination du temps de saturation (temps d'équilibre de l'adsorption)

L'expérience se déroule dans un bécher de 600 mL recouvert avec un film d'aluminium. On mélange 300 mL de solution de VM avec 0.1 g de AgNPs à une concentration initiale de (20mg/l) pour former la suspension (Colorant + AgNPs), puis on agite ce mélange sur une plaque d'agitation magnétique. Dès le premier contact entre la solution colorante et les AgNPs, on démarre le chronomètre et on surveille l'adsorption pendant 90 minutes en prélevant des échantillons à intervalles réguliers à l'aide d'une pipette. Chaque échantillon prélevé est centrifugé puis soumis à une lecture spectrophotométrique UV-Visible afin de mesurer l'absorbance à une longueur d'onde maximale de 616 nm.

III.6.3. Evaluation de la dégradation photocatalytique des AgNPs sous irradiation solaire

Nous avons utilisé la même procédure suivie pour déterminer le temps d'équilibre mais cette fois on expose le montage expérimental aux irradiations solaire.

III.7. Conclusion

Dans ce chapitre, l'ensemble du matériel, des réactifs et des protocoles expérimentaux utilisés au cours de cette étude a été présenté. Une méthode de synthèse verte des nanoparticules d'argent a été mise en œuvre à partir de l'extrait aqueux des feuilles de *Daphne gnidium* L., jouant à la fois le rôle d'agent réducteur et de stabilisant. Les différents paramètres opératoires susceptibles d'influencer la formation des AgNPs ont été étudiés, notamment le temps de réaction, la température, la concentration en nitrate d'argent et le rapport volumique extrait/AgNO₃.

Les techniques de caractérisation retenues, à savoir la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FTIR et la diffraction des rayons X (DRX), permettent d'évaluer la formation, la structure et les propriétés des nanoparticules obtenues. Enfin, le protocole expérimental destiné à tester leur activité photocatalytique vis-à-vis du vert de malachite a été décrit. L'ensemble de cette méthodologie fournit un cadre expérimental fiable pour l'analyse et l'interprétation des résultats.

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction

La synthèse verte de nanoparticules d'argent (Ag NPs) à l'aide d'extraits de plantes médicinales représente une approche écologique et durable qui s'inscrit dans les principes de la chimie verte. Ce chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de l'optimisation des paramètres opératoires de la synthèse des Ag NPs. L'objectif principal est d'identifier les conditions expérimentales idéales permettant d'obtenir des nanoparticules de taille contrôlée, de forme uniforme et de haute stabilité. Les paramètres étudiés sont :

Le temps de réaction : qui influence la cinétique de réduction et la croissance des nanoparticules

La concentration de AgNO_3 : qui détermine la quantité d'ions argent disponibles pour la réduction

Le rapport extrait/ AgNO_3 : critical pour équilibrer les agents réducteurs/stabilisants et les précurseurs métalliques.

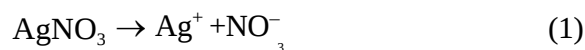
La température (T) : facteur clé affectant la vitesse de réaction et la taille finale des NPs

Pour caractériser les NPs synthétisés, trois techniques analytiques ont été employées tel que : UV-Vis, FTIR et DRX.

Les résultats de cette étude paramétrique permettront d'établir un protocole optimisé de synthèse verte des Ag NPs, tout en contribuant à la compréhension des mécanismes de biosynthèse et des relations entre les conditions opératoires et les propriétés des nanoparticules obtenues.

IV.2. Biosynthèse de Ag NPs

Des nanoparticules d'argent ont été synthétisées en utilisant l'extrait de Biomolécules (phénoliques et flavonoïdes) contenus dans le *Daphne gnidium* L. L'extrait joue un double rôle dans la réduction et la couverture des ions argentés (stabilisateurs) dans la synthèse des AgNPs. L'oxydation des groupes phénoliques entraîne la formation de radicaux phénoxy instables. Ces radicaux sont stabilisés par le déplacement continu des électrons dans le cycle aromatique et réduisent constamment les ions Ag^+ dans les noyaux Ag^0 [...]. C'est la première étape de la synthèse :



En ajoutant l'extrait de feuille à la solution de nitrate d'argent, la réaction de synthèse a commencé en quelques minutes et le changement de couleur s'est produit dans le mélange de réaction. La solution incolore de nitrate d'argent s'est transformée en solution de couleur brune dans les 5 min indiquant la formation d'AgNPs. Au fur et à mesure que le temps d'incubation augmentait, l'intensité des couleurs augmentait également en raison d'une plus grande synthèse d'AgNPs et finalement il est devenu brun foncé à 24 h (Fig. IV.1).

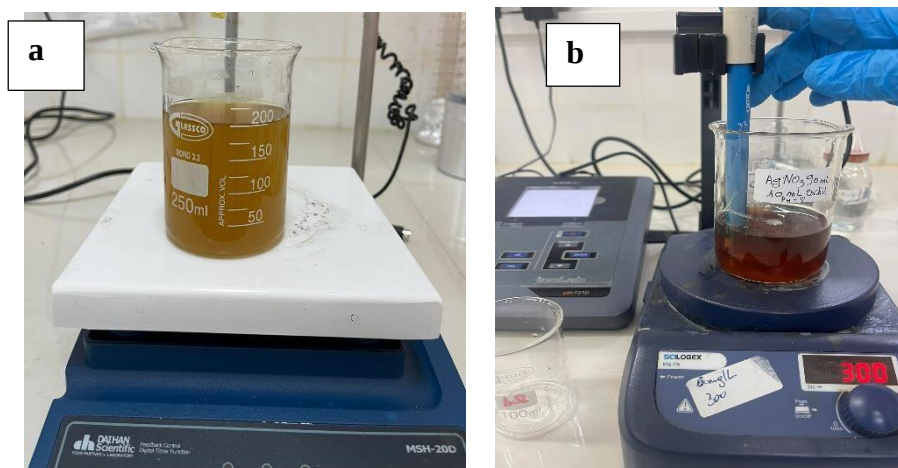


Figure IV. 1: Photo de (a) l'extrait en début et (b) à la fin de la réaction

IV.3. Caractérisation de l'extrait de *Daphne gnidium* L.

IV.3.1. Caractérisation par UV-VIS

Dans le cas des extraits végétaux, l'analyse UV-Vis permet de mettre en évidence la présence de nombreuses familles de composés bioactifs, notamment les polyphénols, les flavonoïdes, les acides phénoliques, les tanins et parfois certains alcaloïdes. Ces molécules présentent généralement des transitions électroniques de type $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, responsables de l'apparition de bandes d'absorption dans le domaine ultraviolet. L'étude du spectre UV-Vis permet donc non seulement d'identifier qualitativement la présence de ces constituants, mais aussi d'apprécier leur concentration relative dans l'extrait.

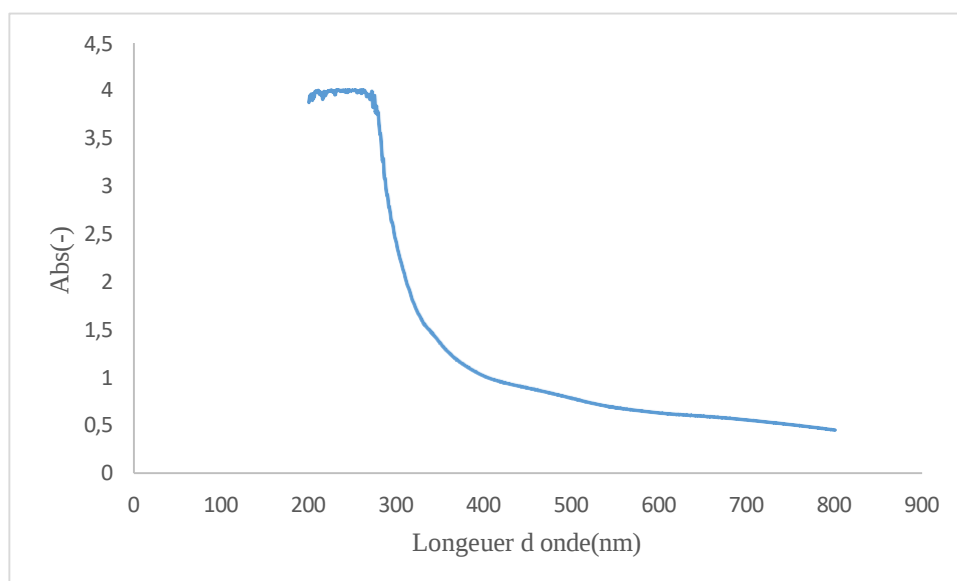


Figure IV. 2: Spectre UV-VISIBLE de l'extrait de *Daphne gnidium L.*

Le spectre UV-Visible de l'extrait de *Daphne gnidium L.* (**figure IV.2**) met en évidence une ou plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des composés phénoliques et flavonoïdiques, généralement observées dans la région UV comprise entre 200 et 380 nm. Ces absorptions traduisent la présence de systèmes conjugués aromatiques et polyphénoliques, susceptibles de jouer un rôle important dans l'activité réductrice de l'extrait lors de la biosynthèse des nanoparticules d'argent.

IV.3.2. Caractérisation par analyse FTIR

La spectroscopie FTIR a été employée afin d'identifier les groupes fonctionnels présents dans l'extrait végétal et de mettre en évidence les principales biomolécules responsables de son comportement chimique. Cette analyse permet d'obtenir des informations sur la composition moléculaire de l'extrait et d'évaluer son potentiel dans les applications de synthèse verte de l'argent.

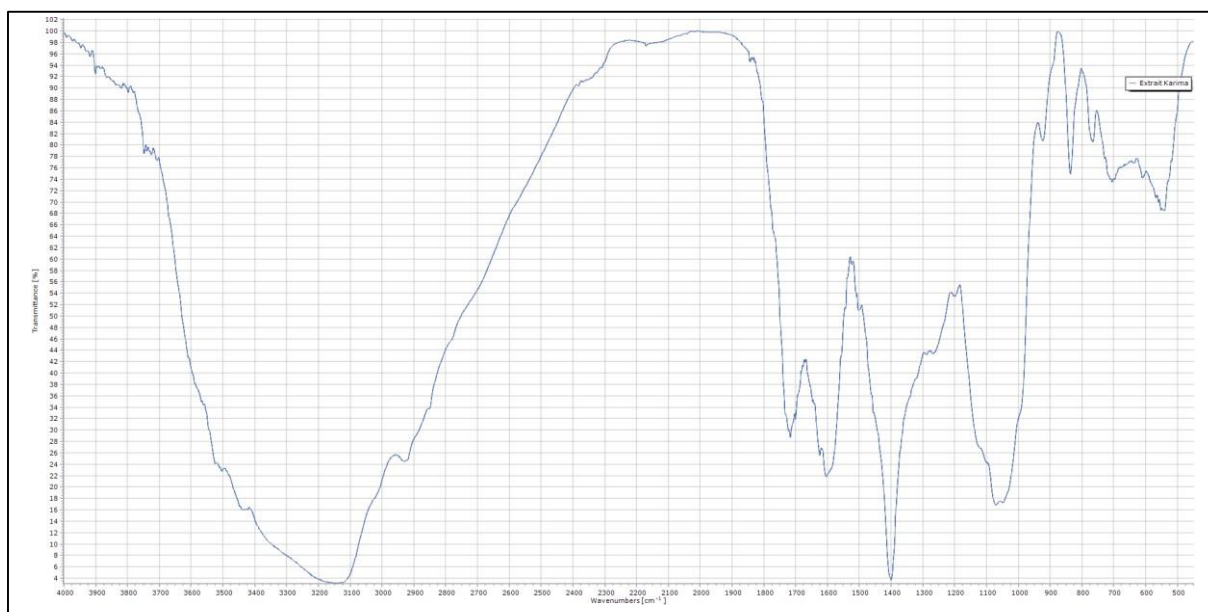


Figure IV. 3: Spectre FTIR de l'extrait des feuilles de *Daphne gnidium L.*

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de l'extrait de *Daphne gnidium L.* met en évidence plusieurs bandes d'absorption caractéristiques de groupes fonctionnels appartenant à des composés organiques d'origine végétale. Ces signaux traduisent la complexité chimique de l'extrait et confirment la présence de métabolites secondaires susceptibles d'intervenir dans les processus de réduction et de stabilisation lors de la synthèse verte des nanoparticules d'argent. L'interprétation des bandes observées permet ainsi d'identifier les principales familles chimiques présentes dans l'extrait et d'évaluer leur rôle potentiel dans la formation des AgNPs.

La large bande située dans la région comprise entre 3600 et 3200 cm^{-1} est généralement attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles O–H. La forme large et intense de cette bande suggère la présence de composés fortement hydroxylés, notamment les polyphénols, flavonoïdes, tanins, alcools et autres substances capables d'établir des liaisons hydrogène. Cette caractéristique est fréquente dans les extraits végétaux et témoigne d'une forte teneur en molécules polaires. Dans le contexte de la synthèse des nanoparticules d'argent, ces fonctions hydroxyles jouent un rôle essentiel.

Les bandes observées dans la zone 3000–2850 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C–H des groupements aliphatiques. Ces signaux traduisent la présence de chaînes carbonées saturées appartenant à divers constituants organiques tels que les lipides, les terpènes, les acides gras ou d'autres composés naturels extraits de la biomasse végétale. Bien que ces groupes ne soient pas toujours directement impliqués dans la réduction des ions

métalliques, ils participent à la richesse chimique de l'extrait et peuvent contribuer à la stabilisation stérique des nanoparticules obtenues.

Une bande située dans la région $1750\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ est généralement associée aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles $\text{C}=\text{O}$. Cette zone peut correspondre à la présence d'aldéhydes, de cétones, d'esters, d'acides carboxyliques ou d'amides. Dans les extraits végétaux, les composés carbonylés sont particulièrement importants, car ils peuvent intervenir dans les mécanismes d'oxydoréduction au cours de la formation des nanoparticules. Ils peuvent également contribuer à l'adsorption sur la surface métallique nouvellement formée, jouant ainsi un rôle de stabilisant ou de capant.

Les bandes situées autour de $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations d'élongation des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ aromatiques. La présence de ces signaux indique l'existence de structures aromatiques, probablement associées à des composés phénoliques et flavonoïdiques. Ces molécules possèdent souvent plusieurs fonctions hydroxyles et un squelette aromatique conjugué, ce qui leur confère une grande réactivité chimique. Elles sont connues pour leur capacité à réduire efficacement les ions argent et à former une couche protectrice autour des nanoparticules, limitant ainsi leur aggrégation.

Les bandes comprises entre 1450 et 1380 cm^{-1} sont généralement attribuées aux déformations des groupements CH_2 et CH_3 . Ces vibrations sont caractéristiques des composés organiques aliphatiques et viennent confirmer la diversité structurale de l'extrait analysé. Par ailleurs, la région $1260\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ est particulièrement informative dans les extraits végétaux, car elle correspond aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}-\text{O}$ et $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Ces bandes sont associées aux alcools, phénols, éthers, esters et polysaccharides. Dans le cas d'une biosynthèse de nanoparticules, ces fonctions oxygénées peuvent agir comme sites actifs de coordination, facilitant l'interaction entre les biomolécules de l'extrait et la surface des nanoparticules.

Enfin, les signaux présents dans la zone $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ sont souvent liés aux vibrations hors du plan des liaisons $\text{C}-\text{H}$ aromatiques. Cette région est caractéristique des cycles aromatiques substitués et confirme encore la présence de composés polyphénoliques dans l'extrait. L'ensemble des bandes observées suggère donc que l'extrait de *Daphne gnidium* L. contient une variété de biomolécules riches en fonctions hydroxyles, carbonyles, aromatiques et étherifiées, lesquelles peuvent exercer un double rôle dans la synthèse verte des AgNPs : réduction des ions Ag^+ et stabilisation des nanoparticules formées.

IV.4. Effet des paramètres opératoires sur la synthèse des Ag NPs

IV.4.1. Effet de température

La température influence la cinétique de réaction et la taille finale des nanoparticules. Pour cela l'influence de la température sur la réaction de synthèse des nanoparticules d'argent, a été effectuée à différentes températures dans la plage de 40°C, 70°C et 90°C.

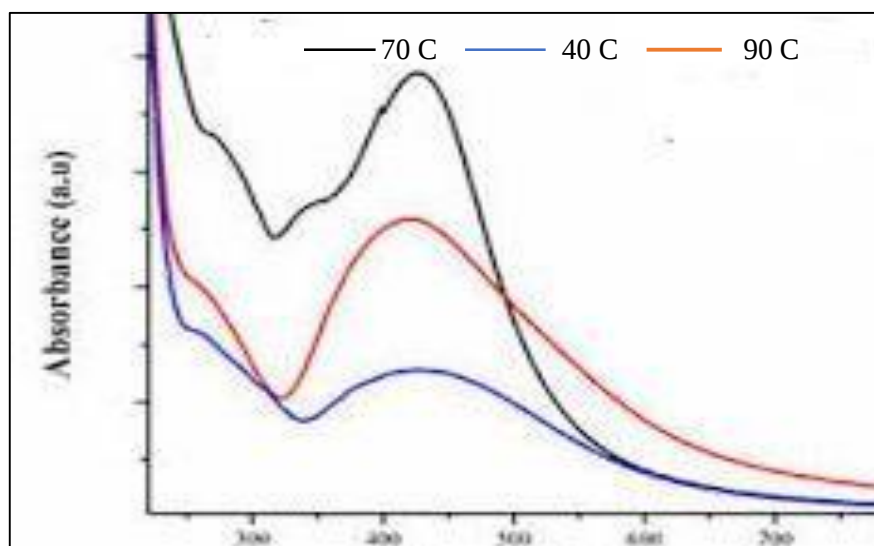


Figure IV. 4: Effet de température sur la synthèse des AgNPs

Comme illustré sur la figure IV.4, l'intensité de la bande d'absorption augmente progressivement avec la température. Les résultats montrent que la synthèse des AgNPs est favorisée à 70 °C, où le pic SPR est le plus intense et le plus étroit, indiquant une concentration élevée de nanoparticules bien dispersées. À 40 °C, la réduction des ions Ag^+ est plus lente, ce qui conduit à une faible intensité du pic. À 90 °C, une légère diminution ou un élargissement du pic suggère une croissance excessive des particules et un début d'agrégation.

IV.4.2. Effet de temps de la réaction

L'étude de l'effet du temps de réaction permet d'évaluer l'évolution cinétique du système et d'identifier la durée optimale nécessaire à la formation du produit final. Dans le cadre de la synthèse verte des nanoparticules, ce paramètre influence les étapes de nucléation, de croissance et de stabilisation, et conditionne ainsi la taille, la morphologie et la stabilité des particules obtenues. L'analyse de ce facteur constitue donc une étape fondamentale dans l'optimisation des conditions expérimentales.

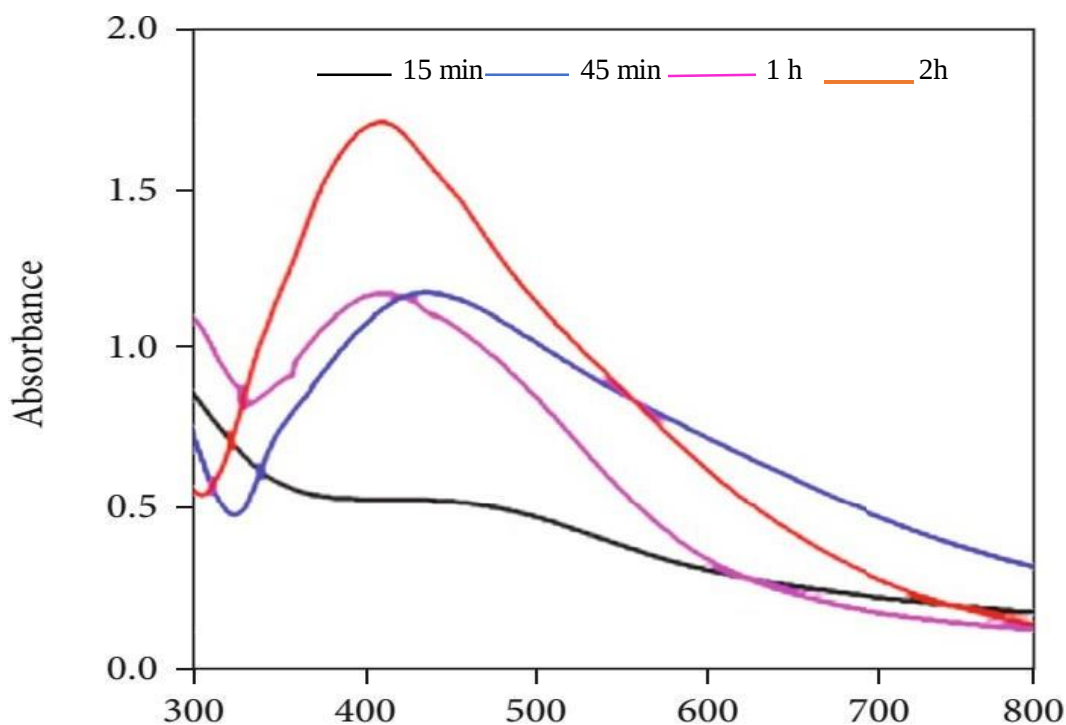


Figure IV. 5: Effet de temps de la réaction sur la synthèse des AgNPs

Les Spectres UV-vis des AgNPs obtenus montrent que le temps joue un rôle important dans formation des NPs. En effet plus le temps augmente et plus l'absorbance est importante. On a remarqué que la couleur reste inchangée après 2 heures de réaction. Cela indique que le sel d'argent présent dans la réaction a été complètement consommé.

IV.4.3. Effet de la concentration de AgNO_3

Le nitrate d'argent (AgNO_3) est le précurseur le plus couramment employé comme source d'ions argent (Ag^+) dans ces procédés de biosynthèse. La concentration de AgNO_3 joue un rôle critique dans la formation, la taille, la morphologie et la stabilité des nanoparticules d'argent obtenues. Des études ont montré que la variation de la concentration du précurseur influence directement la cinétique de formation des AgNPs et leurs caractéristiques finales.

Des concentrations différentes (0,5, 1, et 2 mM) ont été explorées dans cette étude pour déterminer la concentration optimale permettant d'obtenir des AgNPs avec une taille uniforme et une stabilité adéquate.

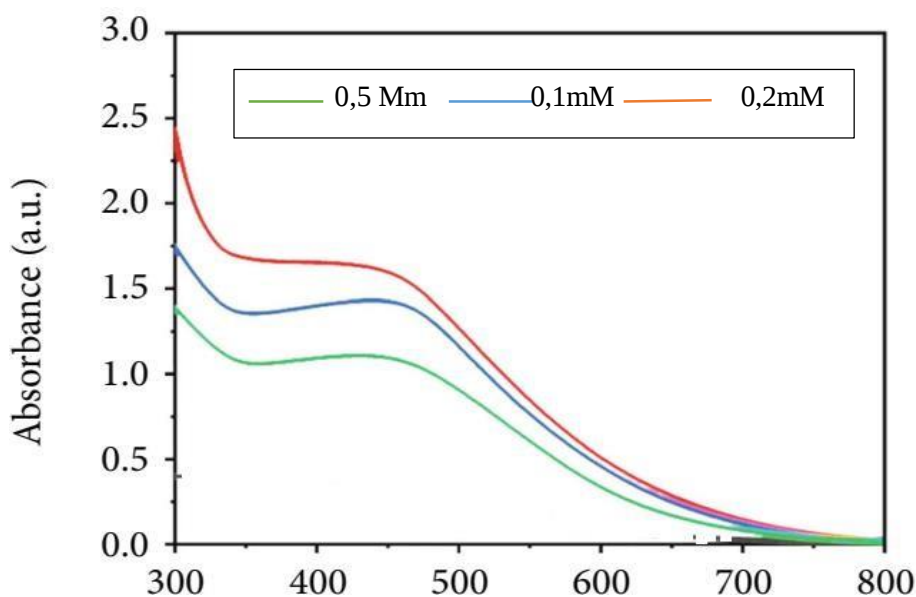


Figure IV. 6: Effet de la concentration initiale de AgNO_3 sur la synthèse des AgNPs

IV.4.4. Effet du rapport volumique extrait/ AgNO_3

L'étude du rapport entre le volume d'extrait végétal et le volume du nitrate d'argent est une étape importante dans l'optimisation de la synthèse verte des nanoparticules d'argent. Ce paramètre détermine l'équilibre entre la quantité de composés réducteurs et stabilisants apportés par l'extrait et la quantité d'ions argent à réduire. Les rapports 10/90, 50/50 et 90/10 ont été étudiés afin d'évaluer l'influence de la proportion d'extrait végétal sur la synthèse des AgNPs.

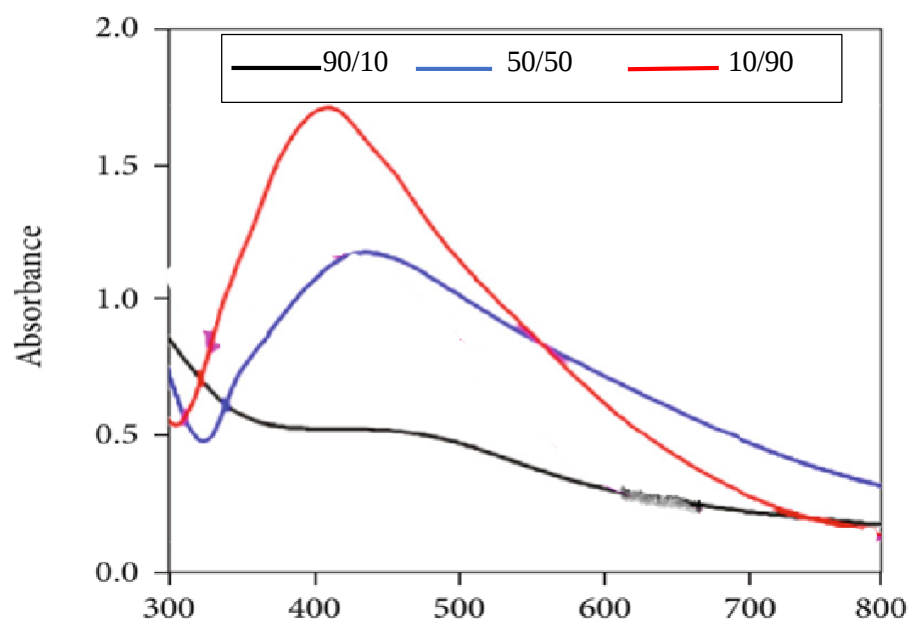


Figure IV. 7: Effet du rapport volumique d'extrait/ AgNO_3 sur la synthèse des AgNPs

La figure IV.7 présente l'effet du rapport volumique extrait/ AgNO_3 sur la synthèse des AgNPs, ce rapport joue un rôle déterminant dans la biosynthèse des nanoparticules d'argent. L'augmentation du volume d'extrait de 10 ml jusqu'à 90 ml fournit davantage de composés réducteurs et stabilisants, ce qui favorise une réduction plus rapide de Ag^+ et améliore le rendement de formation des AgNPs. À l'inverse, un volume trop faible d'extrait limite la disponibilité des espèces actives, tandis qu'un excès peut modifier les conditions de nucléation et de stabilisation colloïdale.

IV.5. Caractérisation des AgNPs

IV.5.1. Caractérisation des AgNPs par UV-VIS

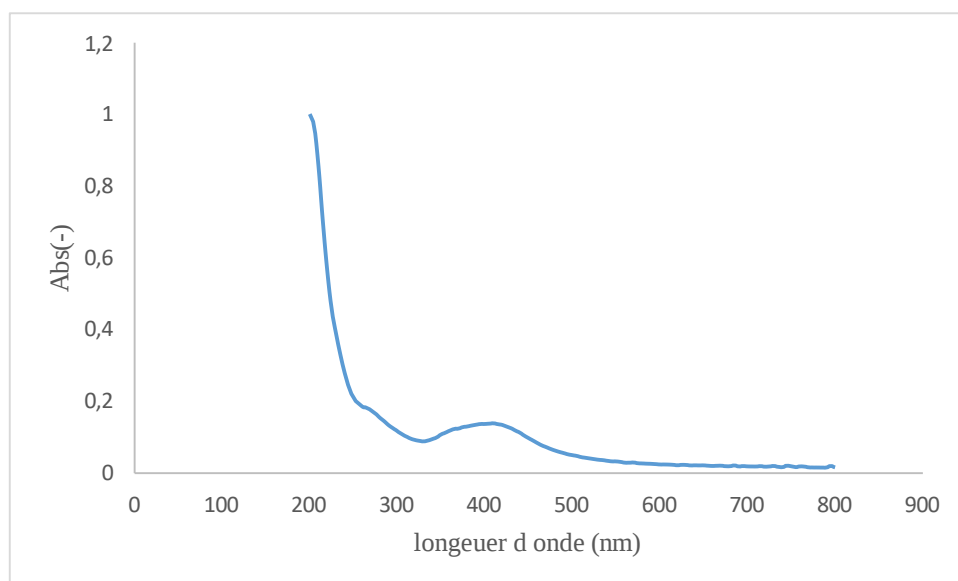


Figure IV. 8: Spectre UV-VISIBLE des AgNPs synthésés a partir de *Daphne gnidium L.*

Le spectre UV-Visible de AgNPs synthésés à partir de l'extrait végétal présente une forte absorption dans la région de 200 à 230 nm, suivie d'une faible bande large entre 300 et 450 nm. Ce profil traduit la présence probable de composés bioactifs tels que les polyphénols, flavonoïdes et autres métabolites secondaires absorbant dans l'ultraviolet. Ces constituants peuvent intervenir comme agents réducteurs et stabilisants lors de la synthèse verte des nanoparticules d'argent.

IV.5.2. Caractérisation des AgNPs par FTIR

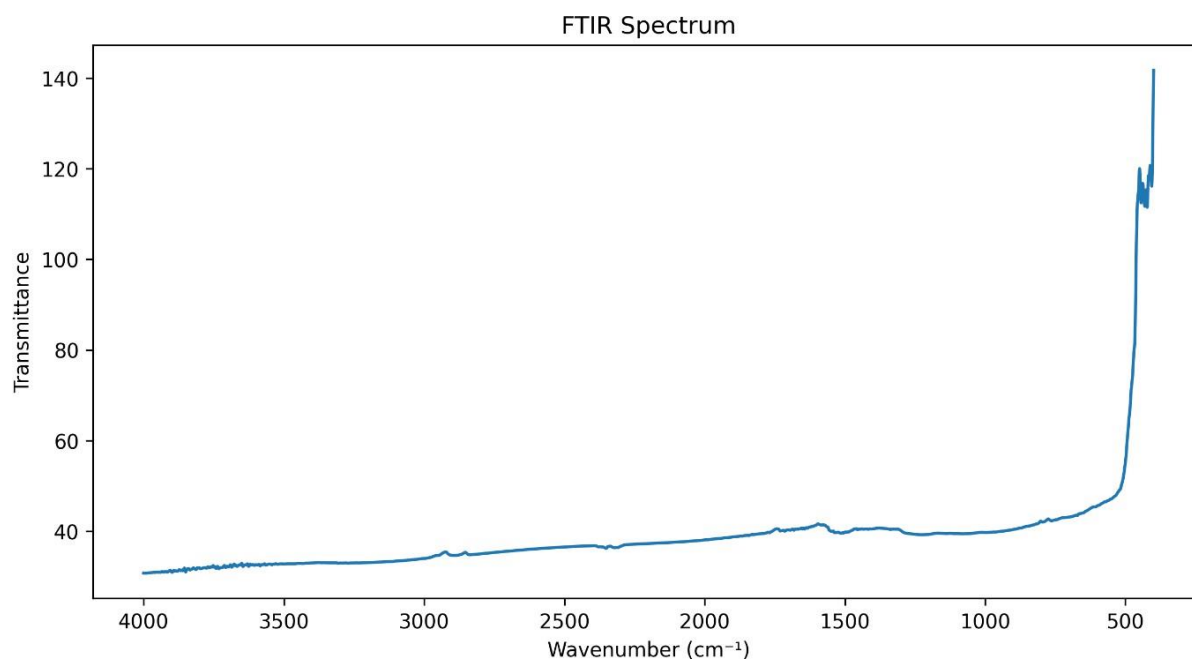


Figure IV. 9: Spectre FTIR des AgNPs synthétisé a partir de *Daphne gnidium L.*

Les résultats FTIR montrent principalement la présence de groupements organiques résiduels issus du procédé de synthèse, sans mise en évidence claire de liaisons Ag–O.

IV.5.3. Caractérisation des AgNPs par DRX

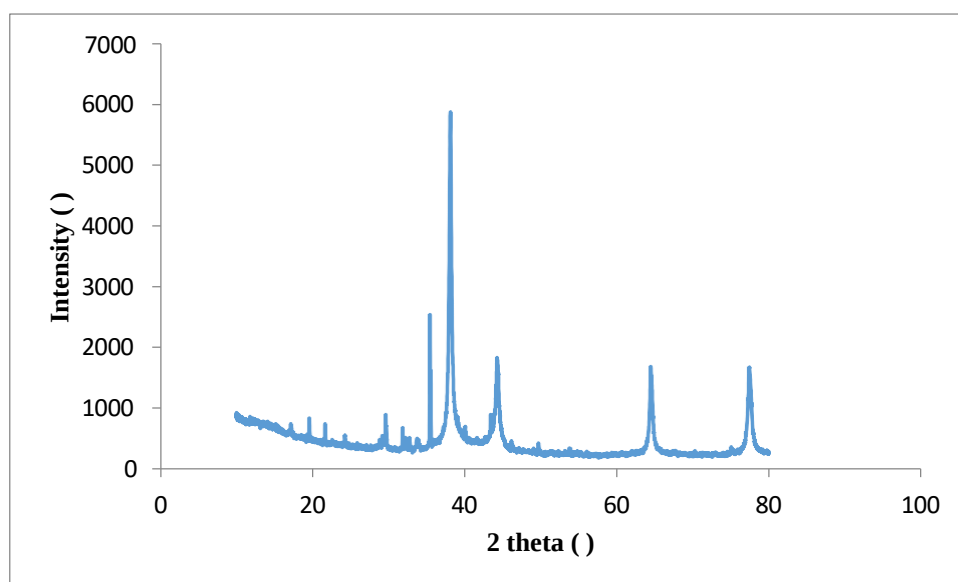


Figure IV. 10: Diffractogramme DRX des AgNPs synthétisé a partir de *Daphne gnidium L.*

Les analyses DRX révèlent des pics de diffraction situés à $2\theta \approx 38.1^\circ$, 44.3° , 64.4° et 77.5° , attribués respectivement aux plans (111), (200), (220) et (311) de l'argent métallique de structure cubique à faces centrées. L'absence de pics caractéristiques de l'oxyde d'argent indique que la phase majoritaire obtenue est l'argent métallique (Ag^0).

IV.6. Evaluation de l'application de photodegradation de vert de malachite par AgNPs

IV.6.1. Balayage spectral de vert de malachite

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 4400 à 800 nm. La concentration initiale du colorant choisie dans cette étude est C_0 ($C_0 = [\text{VM}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$) à pH neutre.

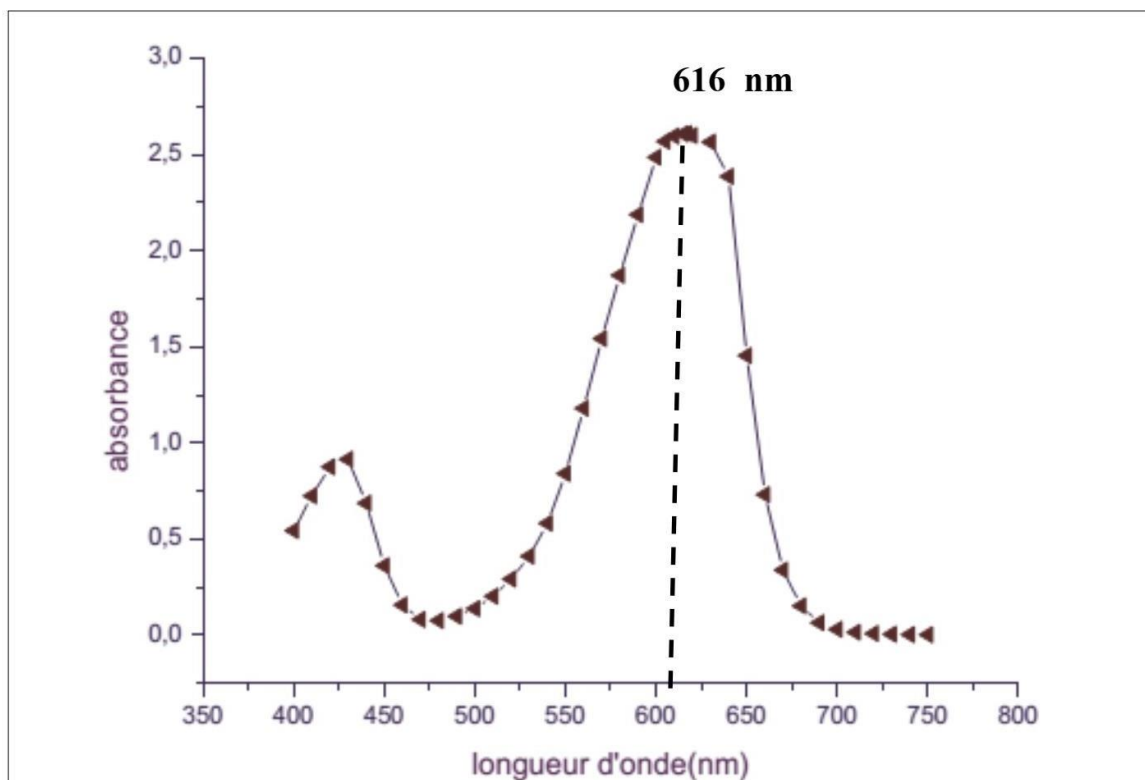


Figure IV. 11: Balayage spectrale du VM dans le domaine du visible

Les résultats donnés montrent que le spectre d'absorption de la molécule de VM présente un maximum d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 616 \text{ nm}$. Cette valeur sera prise dans la suite de l'étude comme étant la longueur d'onde maximale d'absorption λ_{max} .

IV.6.2. courbe d'étalonnage de vert de malachite

L'étalonnage du VM est réalisé avec des concentrations en soluté variant dans la gamme de concentration de 1, 3, 5, 7, 10, 12, 15 et 20 mg.L^{-1} et à $\lambda_{\text{max}} = 616 \text{ nm}$. Après avoir mesuré l'absorbance de chaque étalon, nous avons tracé la courbe $\text{Abs} = f(C)$, que nous représentons sur la Figure IV.11

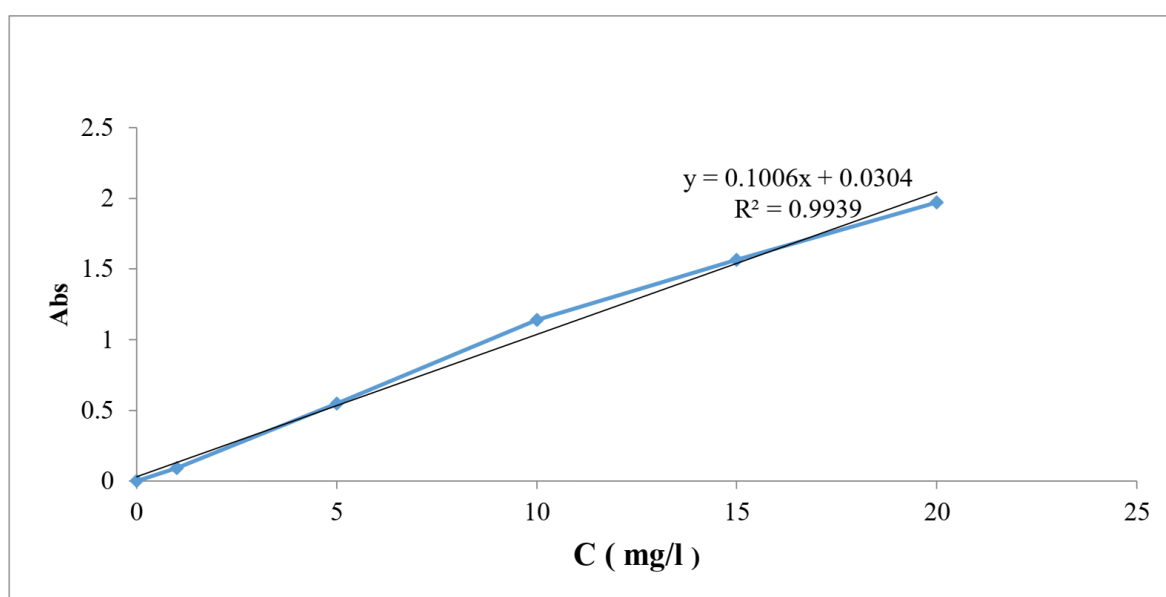


Figure IV. 12: Courbe d'étalonnage de VM

Les données expérimentales indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de détermination très satisfaisant égal à 0,9939. Cette droite sera un moyen pour déterminer les différentes concentrations inconnues du polluant.

IV.6.3. Application de photodégradation de vert de malachite par AgNPs

L'application des AgNPs dans la photodégradation du vert de malachite repose sur leur capacité à favoriser la production d'espèces réactives et à accélérer la rupture des liaisons chromophores responsables de la couleur du polluant. Dans ce contexte, les nanoparticules d'argent représentent une voie prometteuse pour la photodégradation de ce colorant, grâce à leurs propriétés catalytiques et à leur capacité à accélérer les réactions d'oxydation sous

irradiation lumineuse. Cette étude vise donc à évaluer l'efficacité des AgNPs dans l'élimination du vert de malachite en milieu aqueux (figure IV.12).

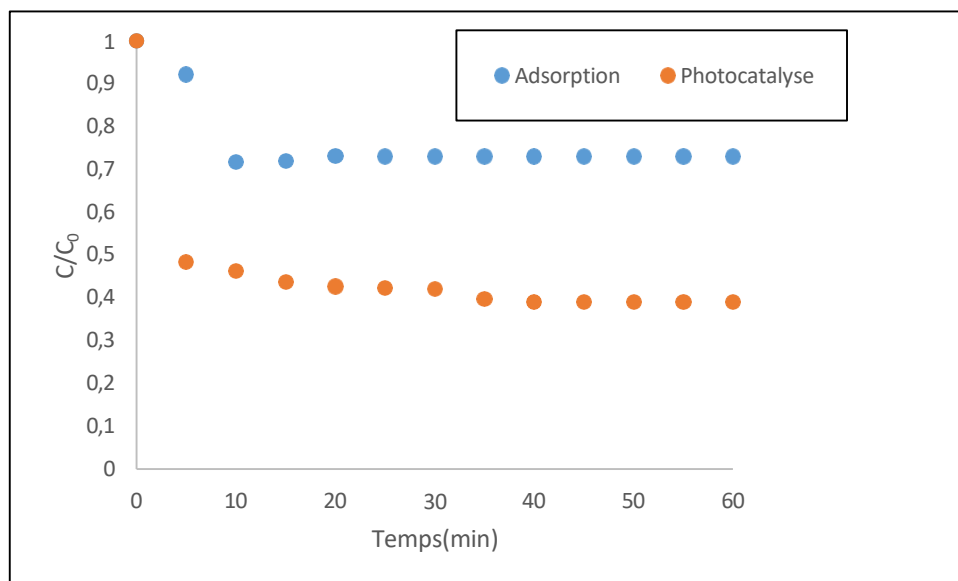


Figure IV. 13: Dégradation de VM en présence de AgNPs synthétisé a partir de *Daphne gnidium L.*

Dans un bécher de 600 ml, on met en contact 0,1 g des AgNPs avec 300 ml de vert de malachite (20 mg/L) sous agitation. Après une phase d'équilibre dans l'obscurité, le système a été irradié sous une source lumineuse appropriée. Des aliquotes ont été prélevées à intervalles réguliers, séparées du catalyseur, puis analysées par UV-Vis afin de suivre la diminution de l'absorbance du colorant et de calculer le rendement de dégradation.

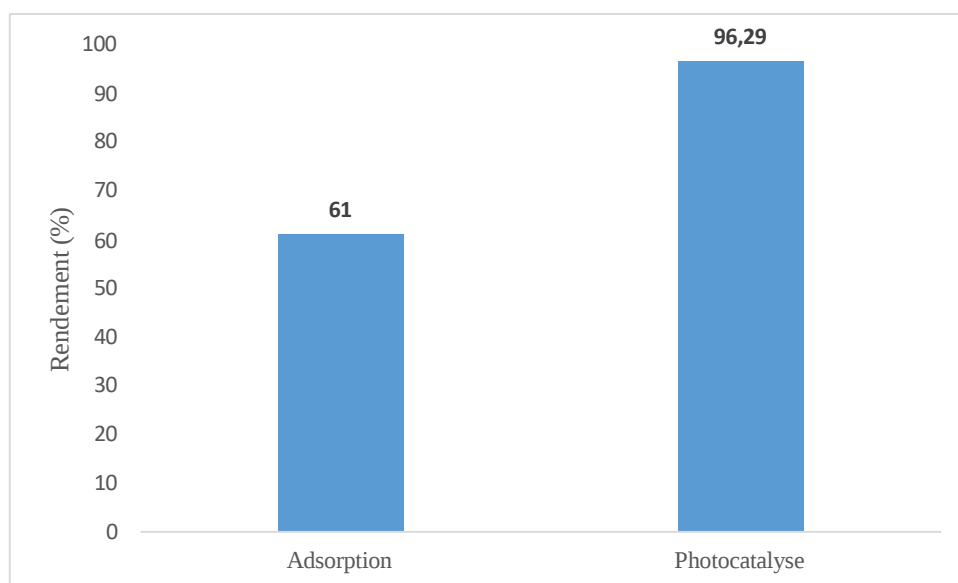


Figure IV. 14: Rendement d'élimination de VM en présence des AgNPs synthétisé a partir de *Daphne gnidium L.*

Les figures IV.12 et IV.13 présentent que Les résultats montrent que la photocatalyse présente une performance supérieure à l'adsorption, avec un rendement de 96,29% contre 61%. Cette amélioration confirme l'efficacité du procédé photocatalytique dans l'élimination du polluant étudié.

IV.7. Conclusion

Les résultats obtenus ont confirmé la possibilité de synthétiser avec succès des nanoparticules d'argent par une voie verte utilisant l'extrait de *Daphne gnidium* L.. Le changement de couleur observé lors de la réaction ainsi que les analyses de caractérisation ont attesté la formation des AgNPs. L'étude des paramètres opératoires a montré que la température, le temps de réaction, la concentration en AgNO_3 et le rapport extrait/ AgNO_3 influencent fortement le processus de biosynthèse et les propriétés finales des nanoparticules.

Les analyses UV-Visible, FTIR et DRX ont permis de mettre en évidence la présence des nanoparticules, leur nature cristalline ainsi que l'implication des composés phytochimiques de l'extrait végétal dans les mécanismes de réduction et de stabilisation. Par ailleurs, les essais de photodégradation du vert de malachite ont démontré l'activité photocatalytique des AgNPs synthétisées sous irradiation solaire, soulignant leur potentiel pour le traitement des eaux contaminées par des colorants organiques.

Conclusion générale

Ce travail a permis de réaliser avec succès la synthèse verte de nanoparticules d'argent (AgNPs) à partir de l'extrait de *Daphne gnidium* L., selon une approche écologique, simple et respectueuse de l'environnement.

L'étude de l'influence des différents paramètres opératoires a montré que la température, le temps de réaction, la concentration initiale de AgNO_3 et le rapport volumique extrait/ AgNO_3 jouent un rôle déterminant dans la formation et la stabilité des nanoparticules. Les meilleures conditions de synthèse ont été obtenues pour une concentration de AgNO_3 de 0,1 M, une température de 70 °C, un temps de réaction de 30 minutes et un rapport volumique extrait et nitrate d'argent de 10/90.

Les analyses de caractérisation par UV-Visible, FTIR et DRX ont confirmé la formation des nanoparticules d'argent et mis en évidence leurs propriétés physicochimiques. L'évaluation de leur activité photocatalytique a révélé une efficacité remarquable dans la dégradation du vert de malachite, avec un taux d'élimination atteignant environ, ce qui témoigne de leur fort potentiel pour le traitement des eaux contaminées par les colorants organiques.

Ainsi, les résultats obtenus démontrent que les AgNPs synthétisées par voie verte constituent un matériau prometteur pour les applications environnementales, notamment dans le domaine de la dépollution des eaux. Des travaux futurs pourraient être consacrés à l'optimisation du procédé et à l'étude de leur efficacité vis-à-vis d'autres polluants présents dans les eaux usées.

Références bibliographique

- [1] **Kareem, M. A., Bello, I. T., Shittu, H. A., Awodele, M. K., Adedokun, O., & Sanusi, Y. K. (2020).** Green synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) for optical and photocatalytic applications: A review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 805(1), p. 01.
- [2] **Beydoun, D., Amal, R., Low, G., & McEvoy, S. (1999).** Role of nanoparticles in photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 1(4), 439–458.
- [3] **Augustine, R., & Hasan, A. (2020).** Multimodal applications of phytonanoparticles. In *Phytonanotechnology* (pp. 195–219).
- [4] **Jose, T., & Femy, T. (2020).** Photocatalytic degradation of methylene blue using iron oxide nanoparticles synthesized using *Annona muricata* leaf extract. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 12, 46–51.
- [5] **Raval, N., Shah, P., & Shah, N. K. (2017).** Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Applied Water Science*, 7(7), 3407–3445.
- [6] **Mullamuri, B., Mosali, V. S. S., Maseed, H., Majety, S. S., & Chandu, B. (2021).** Photocatalytic activity of heavy metal doped CdS nanoparticles synthesized by using *Ocimum sanctum* leaf extract. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(5), 12547–12559.
- [7] **Fairuzi, A. A., Bonnia, N. N., Akhir, R. M., Abrani, M. A., & Akil, H. M. (2018).** Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview. *RSC Advances*, 5(127), 105003–105037.
- [8] **Fairuzi, A. A., Bonnia, N. N., Akhir, R. M., Ab Rani, M. A., & Akil, H. M. (2018).** Degradation of methylene blue using silver nanoparticles synthesized from *Imperata cylindrica* aqueous extract. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, 105(1), 012018. IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/105/1/012018>.
- [9] **Goodfellow. (2021, September 13).** The history of nanotechnology. Goodfellow Advanced Materials. Consulté le 8 juillet 2025, à l'adresse de <https://www.goodfellow.com/global/resources/the-history-of-nanotechnology/>
- [10] **Greco, F., (2015).** Reprotoxicité des nanoparticules. *Gynécologie Obstétrique & Fertilité*, 43(1), 49–55.

- [11] **Poole, C. P., & Owens, F. J. (2003).** *Introduction to Nanotechnology*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- [12] **Chuto, G., & Chaumet-Riffaud, G. (2010).** Les nanoparticules. *Médecine Nucléaire*, 34(6), 370–376.
- [13] **Khanna, P., Kaur, A., & Goyal, D. (2019).** Algae-based metallic nanoparticles: Synthesis, characterization and applications. *Journal of Microbiological Methods*, 163, 105656.
- [14] **Arshad, A. (2017).** Bacterial synthesis and applications of nanoparticles. *Nano Science & Nano Technology: An Indian Journal*, 11(2), 119.
- [15] **Dhand, C., Dwivedi, N., Loh, X. J., Ying, A. N. J., Verma, N. K., Beuerman, R. W., Lakshminarayanan, R., & Ramakrishna, S. (2015).** Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview. *RSC Advances*, 5(127), 105003–105037.
- [16] **Singh, M., Manikandan, S., & Kumaraguru, A. K. (2011).** Nanoparticles: A new technology with wide applications. *Research Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 1, 1–11.
- [17] **Ingale, A. G., & Chaudhari, A. N. (2013).** Biogenic synthesis of nanoparticles and potential applications: An eco-friendly approach. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 4(165), 1–7.
- [18] **El-Kassas, H. Y., & El-Sheekh, M. M. (2014).** Cytotoxic activity of biosynthesized gold nanoparticles with an extract of the red seaweed *Corallina officinalis* on the MCF-7 human breast cancer cell line. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 15(10), 4311–4317.
- [19] **Boulkoumane, K., & Mouissi, F. M. (2021).** *Synthèse des nanoparticules d'argent par méthode biologique pour des applications antibactériennes et photocatalytiques*. Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, Faculté des Sciences Appliquées, Département de Génie des Procédés, Algérie.
- [20] **Fang, X., Wang, Y., Wang, Z., Jiang, Z., & Dong, M. (2019).** Microorganism assisted synthesized nanoparticles for catalytic applications. *Energies*, 12(1), 190.

- [21] **Reverberi, A., Voccianti, M., Lunghi, E., Pietrelli, L., & Fabiano, B. (2017).** New trends in the synthesis of nanoparticles by green methods. *Chemical Engineering Transactions*, 61, 667–672.
- [22] **Sastry, M., Ahmad, A., Khan, M., & Kumar, R. (2003).** Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycete. *Current Science*, 85, 162–170.
- [23] **Boroumand Moghaddam, A., Namvar, F., Moniri, M., Azizi, S., & Mohamad, R. (2015).** Nanoparticles biosynthesized by fungi and yeast: A review of their preparation, properties, and medical applications. *Molecules*, 20(9), 16540–16565.
- [24] **Chaudhary, R., Nawaz, K., Khan, A. K., Hano, C., Abbasi, B. H., & Anjum, S. (2020).** An overview of the algae-mediated biosynthesis of nanoparticles and their biomedical applications. *Biomolecules*, 10(11), 1498.
- [25] **Kumari, S., Tehri, N., Gahlaut, A., & Hooda, V. (2020).** Actinomycetes mediated synthesis, characterization, and applications of metallic nanoparticles. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 1–10.
- [26] **Ricaud, M., & Witschger, O. (2012).** Les nano-matériaux : Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention. INRS. ISBN 978-2-7389-2010-2
- [27] **Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000).** Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1), 1–21.
- [28] **Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008).** TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), 515–582.
- [29] **Aissani, T., & Ait Chikh, S.** Aissani, T., & Ait Chikh, S. (2015). Étude cinétique de la dégradation de la sulfaméthazine par le procédé photocatalytique (UV/TiO₂, UV/ZnO) et faisabilité du couplage de ce procédé au traitement biologique. Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira, Béjaïa.
- [30] **Palmisano, L., Loddo, V., & Yurdakal, S. (2017).** Heterogeneous photocatalysis: From fundamentals to possible applications. *Catalysis Today*, 281(Part 1), 1.

- [31] **Haddou, M. (2010)**. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [32] **Mohamed, E. F. (2011)**. Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [33] **Mozia, S. (2010)**. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment: A review. *Separation and Purification Technology*, 71–91.
- [34] **Herrmann, J.-M. (2010)**. Environmental photocatalysis: Perspectives for China. *Science China Chemistry*, 53(9), 1831–1843. <https://doi.org/10.1007/s11426-010-4076-y>
- [35] **Muneer, M., Theurich, J., & Bahnemann, D. W. (1999)**. Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide diuron. *Research on Chemical Intermediates*, 25(7), 667–683.
- [36] **Dionysiou, D. D., Khodadoust, A. P., Kern, A. M., Suidan, M. T., Baudin, I., & Lâiné, J.-M. (2000)**. Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 24(3–4), 139–155. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00103-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00103-4)
- [37] **Herrmann, J.-M. (2005)**. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Topics in Catalysis*, 34(1–4), 49–65.
- [38] **Formenti, M., Juillet, F., Meriaudeau, P., Teichner, S. J., & Vergnon, P. (1972)**. Preparation in a fluidized bed of supported catalyst with controlled pore structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 39(1), 79–89.
- [39] **Scacchi, G. (2011)**. Cinétique et catalyse. Paris, France: Lavoisier.
- [40] **Ollis, D. F., & Al-Ekabi, H. (Eds.). (1993)**. Photocatalytic purification and treatment of water and air. Amsterdam, Netherlands: Elsevier.
- [41] **Herrmann, J.-M. (2010)**. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2–3), 85–93.

- [42] **Herrmann, J.-M. (2010).** Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3–4), 461–468.
- [43] **Elsellami, L., Vocanson, F., Dappozze, F., Puzenat, E., Paise, O., Houas, A., & Guillard, C. (2010).** Kinetic of adsorption and of photocatalytic degradation of phenylalanine: Effect of pH and light intensity. *Applied Catalysis A: General*, 380(1–2), 142–148.
- [44] **Tamura, H., Katayama, N., & Furuichi, R. (1996).** Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with the Frumkin isotherm. I. Acid–base and charge characteristics of MnO₂, TiO₂, Fe₃O₄, and Al₂O₃ surfaces and adsorption affinity of alkali metal ions. *Environmental Science & Technology*, 30(4), 1198–1204. <https://doi.org/10.1021/es9504404>
- [45] **Fernández-Nieves, A., de las Nieves, F. J., & Richter, C. (1998).** Point of zero charge estimation for a TiO₂/water interface. In G. J. M. Koper, D. Bedeaux, C. Cavaco, & W. F. C. Sager (Eds.), *Trends in Colloid and Interface Science XII* (pp. 21–24). Heidelberg, Germany: Springer. <https://doi.org/10.1007/BFb0118041>
- [46] **Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M. (1993).** Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671–698. <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>
- [47] **Wang, K. H., Tsai, H. H., & Hsieh, Y. H. (2000).** Photocatalytic degradation of triazine herbicides in aqueous solution by TiO₂. *Chemosphere*, 40, 389–394.
- [48] **Wang, Y., & Hong, C. S. (2000).** Photocatalytic degradation of organic pollutants in water. *Water Research*, 34(10), 2791–2797.
- [49] **Parra Cardona, S. P. (2001).** Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water (Doctoral dissertation). École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland.
- [50] **Fujishima, A., & Honda, K. (1972).** Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [51] **Guillard, C., Amalric, L., D'Oliveira, J. C., Pichat, P., & co-authors. (2000).** Photocatalytic degradation studies on organic pollutants using TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 135, 65–74.

- [52] **Ghasemzadeh, G., Reshadi, M. A. M., & co-authors. (2014).** Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based systems. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 8, 471–482.
- [53] **Guivarch, E. (2004).** Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton »: Application à la minéralisation des colorants synthétiques (Thèse de doctorat). Université de Marne-la-Vallée, France.
- [54] **Tao, Y., Wu, C.-Y., & Mazyck, D. W. (2006).** Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration. *Chemosphere*, 65(1), 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.019>
- [55] **Verma, G., & Mishra, M. (2018).** Development and optimization of UV–Vis spectroscopy: A review. *World Journal of Pharmaceutical Research*, 7(11), 1170–1180.
- [56] **URLZ. (2015).** Document en ligne. Disponible sur : <http://urlz.fr/1UPj> (consulté le 06/05/2015).
- [57] **Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A., Othman, M., & Rahman, M. (2017).** Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In *Membrane Characterization* (pp. 3–29). Elsevier.

Résumé

الملخص :

تم تصنيع جسيمات الفضة النانوية بطريقة صديقة للبيئة باستخدام مستخلص نبات دفنة غنبديوم ومحلول نترات الفضة. أُجريت التجربة بهدف دراسة تأثير عدة عوامل على تصنيع وتكوين الجسيمات النانوية، ولا سيما درجة الحرارة، ووقت التفاعل، وتركيز أيونات الفضة، والنسبة الحجمية بين المستخلص النباتي ومحلول نترات الفضة.

تم توصيف جسيمات الفضة النانوية الناتجة باستخدام تقنيات مختلفة، وهي التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية والتحليل الطيفي بالتحويل الترددي السريع، والحيود بالأشعة السينية. وأكدت نتائج التوصيف تلك أن جسيمات الفضة النانوية. وأخيراً، تم تقييم نشاطها الضوئي التحفيزي من خلال متابعة التحلل الضوئي للمالاكيت الأخضر، مما أظهر إمكاناتها في معالجة مياه الصرف الصحي

الكلمات المفتاحية: التحلل الضوئي، الأخضر المالاكيت، مطيافية، جسيمات الفضة النانوية، دفنة غنبديوم

Résumé :

Des nanoparticules d'argent (AgNPs) ont été synthétisées par une méthode verte en utilisant l'extrait de *Daphne gnidium* L. et une solution de nitrate d'argent. L'expérience a été réalisée afin d'étudier l'influence de plusieurs paramètres sur la synthèse et la formation des nanoparticules, notamment la température, le temps de réaction, la concentration en ions argent et le rapport volumique entre l'extrait végétal et la solution de nitrate d'argent. Les nanoparticules d'argent obtenues ont été caractérisées à l'aide de différentes techniques, à savoir la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FTIR et la diffraction des rayons X (DRX). Les résultats de caractérisation ont confirmé la formation des AgNPs. Enfin, leur activité photocatalytique a été évaluée en suivant la photodégradation du vert de malachite, démontrant ainsi leur potentiel pour le traitement des eaux usées.

Mots-clés : AgNPs, *Daphne gnidium* L., Photodégradation, Vert de malachite, FTIR, DRX

Abstract:

Silver nanoparticles (AgNPs) were prepared by a green synthesis method using the extract of *Daphne gnidium* L. and a silver nitrate solution. The experiment was carried out to study the influence of several parameters on the synthesis and formation of the nanoparticles, including temperature, reaction time, silver ion concentration, and the volumetric ratio between the plant extract and silver nitrate solution.

The obtained silver nanoparticles were characterized using different techniques, namely UV-Visible spectroscopy, FTIR, and X-ray diffraction (DRX). The characterization results confirmed the successful formation of AgNPs. Finally, their photocatalytic activity was evaluated by monitoring the photodegradation of malachite green, showing their potential application in wastewater treatment.

Keywords : AgNPs, *Daphne gnidium* L., Photodegradation, Malachite Green, FTIR, DRX