

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ 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 : Génie de l'environnement

**Élimination du Cristal Violet par Photocatalyse avec des
Nanoparticules de CuO Synthétisées à partir de *Myrtus
communis***

Soutenu le 25/06/2024

Réalisé par :

M^{lle} BOURRICHE Bouchra

M^{lle} REMMACHE Zineb

Encadré par :

M^{me} AMMOUCHI Nesrine (MCA)

M^{lle} BOUZENAD Nawal (PhD)

Année Universitaire 2023- 2024

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions Dieu le Tout-Puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'achever ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de l'Université 20 Août 1955 de Skikda, au département de Génie des Procédés.

Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer notre gratitude et nos vifs remerciements à Mme Nawal Bouzenad pour avoir assuré la direction de ce mémoire, pour nous avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement, sa grande disponibilité, ses conseils et son aide précieuse durant l'élaboration de ce travail.

Nous exprimons notre gratitude envers Mme Nesrine Ammouchi pour son intérêt continu à diriger cette étude, ainsi que pour sa disponibilité, ses conseils avisés et ses observations fructueuses. Nous lui adressons ici nos plus sincères remerciements.

Nous sommes très reconnaissantes à Mme Nada Hamrouche, doctorante en génie de l'environnement à l'Université de Skikda, de nous avoir initiées à toutes les techniques de travail en laboratoire et pour sa contribution importante durant la réalisation de ce travail.

Nous la remercions également pour l'aide et le soutien qu'elle nous a apportés.

Sans oublier l'ingénieure de laboratoire, Mme Hamida Slama, qui nous a accueillies au laboratoire tout au long de notre stage.

Nos remerciements vont également à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste mémoire.



Dédicace



Je dédie ce travail à *mes très chers parents*, source de vie, d'amour, d'encouragements et de prières. Que Dieu leur procure une longue vie riche en santé et bonheur.

À ma grande sœur, *ma fierté Jihad*, qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu la protège et lui offre le bonheur. Et à *ma petite sœur Ritedj*, qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.

À mes très chers frères Raid, Koussay, Abd arahmen et Mohamed.

À mes chères amies Djoumana, Hawa, qui ont toujours été là pour moi, m'ont soutenue et remonté le moral dans les moments désespérés.

À mon binôme Zineb pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

À toute ma famille sans exception.

À toute la promotion Master 2023-2024 Génie Environnement.

Enfin, un grand merci à tous ceux et celles qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont aidée, écoutée et soutenue.

Bourriche Bouchra



Dédicace



Je dédie ce travail

**A ma très chère Maman et à mon très cher Père pour tous leurs sacrifices,
leur amour, leurs conseils, leurs aides et leurs encouragements tout au
long de mes études.**

A mes très chers frères Oussama, Abd el Rahim et Abd el moumen

A tous les membres de ma famille surtout mon cousin Mohamed

A mes très chers amis

A tous mes professeurs

A tous ceux qui m'aiment

A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce travail.

REMMACHE Zineb

Table des matières

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Etude théorique sur les nanoparticules

I.1. Introduction..... 4

I.2. Généralités sur nanoparticules 4

I.3. Classification des nanoparticules 5

I.3.1. fonction de leurs dimensions 6

I.3.2. fonction de leurs sources 6

I.3.3. fonction leurs composition chimique 7

I.3.3.1. Nanoparticules organiques..... 7

I.3.3.2. Nanoparticules à base de carbone 8

I.3.3.3. Nanoparticules inorganiques 10

I.4. Propriétés des nanoparticules..... 12

I.4.2. Propriétés optiques 13

I.4.3. Propriétés électroniques 14

I.4.4. Propriétés mécaniques 14

I.5.1. Méthodes physiques 15

I.5.2. Méthodes chimiques..... 16

I.5.3. Méthodes mécaniques 16

I.6. Application des nanoparticules 17

I.6.1. Catalyse 17

I.6.2. Environnement 17

I.6.3. Alimentation..... 18

I.6.4. Médecine 18

I.7. Conclusion	18
-----------------------	----

Chapitre II : Généralités sur la photocatalyse et l'adsorption

II.1. Introduction	21
II.2. Définition de la Photocatalyse	21
II.3. Principe et Mécanisme.....	21
II.4. Les Types de Photocatalyse.....	22
II.4.2. Photodégradation Indirecte	23
II.4.2.1. Photocatalyse Homogène	23
II.4.2.2. Photocatalyse Hétérogène	24
II.4.2.2.1. Définition	24
II.4.2.2.2. Facteurs Influant sur la Photocatalyse Hétérogène	24
II.4.2.2.3. Optimisation du Photocatalyseur	26
a. Choix du semi-conducteur photoactif	27
b. Élargissement du spectre d'absorption du photocatalyseur vers le visible	27
II.5. Phénomène d'Adsorption-Désorption et Thermodynamique.....	28
II.5.1. Définition de l'Adsorption.....	28
II.5.2. Mécanismes de l'Adsorption	28
II.6. Isotherme d'adsorption	28
II.6.1. Modèle de Langmuir.....	29
II.6.2. Modèle de Freundlich	30
II.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption	31
II.7.1. Cinétique de pseudo- premier ordre.....	31
II.7.2. Cinétique de pseudo- second ordre	32
II.8. Applications de la Photocatalyse	33
II.9. Avantages et Inconvénients de la Photocatalyse	33
II.9. Conclusion	33méthodes

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Introduction	35
III.2. Matériels et produits chimiques utilisés	35
III.2.1. Matériel végétale	35
III.2.1.1. Caractéristiques Botaniques	35
III.2.1.2. Propriétés et Utilisations	36
III.2.2. Préparation des greens nanoparticules.....	36
III.2.2.1. Étapes de Synthèse.....	36
III.4. Le colorant étudié cristal violet.....	38
III.4.1. Le but d'utilisation du cristal violet.....	38
III.4.2. Préparation de la solution de cristal violet.....	38
III.4.3. Balayage spectral (détection de λ_{max} du cristal violet).....	39
III.4.4. Courbe d'étalonnage.....	39
III.5.5. Étude de la Dégradation du Cristal Violet.....	40
III.5.5.1. Procédure de Dégradation du Cristal Violet sous Irradiation.....	40
III.5.5.2. Cinétique de Dégradation.....	41
III.5.5.3. Facteurs Influant sur la Dégradation.....	41
III.5.6. Les Calculs des quantités adsorbées	42
III.6. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF).....	43
III.7. Conclusion.....	44 ^e IV

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction.....	46
IV.2. Étude de l'élimination du cristal violet par NPs -CuO	46
IV.2.1. Effet de la concentration initiale et le temps de contact.....	46
IV.2.2. Effet de masse des nanoparticules.....	48
IV.2.3. Effet du pH initial de la solution	49
IV.2.4. Point de charge zéro (pH_{PZC}).....	50

IV.4. Validation des modèles cinétiques	53
IV.4.1. Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre	53
IV.5. Modélisation des isothermes de la photodégradation et l'adsorption du colorant CV ...	55
IV.5.1. Modèle de Langmuir et Freundlich	55
IV.5. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF).....	58
IV.5. Conclusion	59
Conclusion générale	61
Perspective	64

Liste des figures

Figure I.1 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [9]	5
Figure I.2 : Nanomatériaux avec différentes morphologies (A, B, C, D, E, F) [10].....	6
Figure I.3 : Différentes formes de balles (A) Fullerènes/Buck C60 [19].	8
Figure I.4 : Représentation schématique de nanotubes de carbone monocouches, multicouche ou contenant d'autres éléments [21].....	9
Figure I.5 : Nanoparticules à base de carbone (fullerènes, graphène, nanotubes de carbone) [22].	10
Figure I.6 : Structure de base des nanoparticules inorganiques [23].....	10
Figure I.7 : Représentation schématique et visuelle d'un point quantique [17].....	12
Figure I.8 : La coupe de Lycurgus [27].....	13
Figure I.9 : Représentation schématique des deux types de préparation de nanoparticules "Bottom up" et "Top down" [31].	15
Figure II.1 : Le processus photocatalytique adopté par la littérature [37].	21
Figure II.2 : Les différents types de procédés de photocatalyse [39].	22
Figure II.3 : Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique [62].	28
Figure III.1 : Photo de Myrtus communis.	36
Figure III.2 : Les étapes de la synthèse verte en utilisant les feuilles de Myrtus Communis. .	37
Figure III.3 : Les étapes de Synthèse des nanoparticules.....	38
Figure III.4 : Spectroscopie infrarouge à rayon X.....	44
Figure IV.1 : Effet de la concentration initiale en fonction de temps sur l'élimination du colorant CV sur NPs /H ₂ O et NPs/ éthanol.	47
Figure IV.2 : Effet de la masse de NPs/éthanol et NPs/H ₂ O à une concentration de 10ppm. .	48
Figure IV.3 : Influence de pH sur la photocatalyse de CV par NPs/éthanol et NPs/H ₂ O.....	49
Figure IV.4 : Point de charge zéro (pHPZC) des NPs /éthanol et NPs /H ₂ O.....	51
Figure IV.5 : Modélisation cinétique de la photodégradation du colorant CV de NPs /éthanol et NPs /H ₂ O dans les trois concentrations.....	54
Figure IV.6 : Modélisation des isothermes de la photodégradation du colorant CV de NPs/H ₂ O et NPs/éthanol.	57
Figure IV.7 : Les spectres infrarouges de la photodégradation du colorant CV par NPs/H ₂ O et NPs/éthanol (Avant et après).....	59

Liste des tableaux

- Tableau I.1 : La relation entre la taille des particules et le nombre d'atomes en surface. 13
- Tableau IV.1 : Résultats statistiques de l'application des modèles cinétiques (PPO et PSO). 53
- Tableau IV.2 : Les paramètres dérivés des modèles isothermes (Langmuir et Freundlich). ... 56

Liste des abréviations

- **COV** : composés organiques volatil ;
- **Cu(NO₃)₂** : nitrate de cuivre ;
- **CuO** : oxyde de cuivre ;
- **HCl** : Acide Chlorhydrique ;
- **HO•** : Hydroxyde ;
- **IRTF** : Infrarouge a transformé de Fourier ;
- **NaOH** : Hydroxyde de sodium ;
- **NPs** : Nanoparticules ;
- **Nps-CuO** : nanoparticules d'oxyde de cuivre ;
- **pH** : Potentiel d'hydrogène ;
- **PHPCN** : Point de Charge Nulle ;
- **PHpzc** : point de charge zéro ;
- **POA** : procédés d'oxydation avancée ;
- **TiO₂** : dioxyde de titane ;
- **UV** : ultraviolets ;
- **UV-vis** : ultraviolets/visibles ;
- **ZnO** : oxyde de zinc.

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La pollution des eaux usées constitue un défi majeur à l'échelle mondiale, avec une diversité de polluants, notamment les colorants largement utilisés dans divers secteurs tels que l'imprimerie, l'alimentation, les cosmétiques, les soins de santé et principalement l'industrie textile [1]. Le rejet de ces colorants dans l'environnement pose de sérieux risques pour la santé humaine, végétale et animale, en raison de leur persistance. Parmi ces colorants, le cristal violet est largement utilisé, notamment dans l'industrie textile, la microbiologie pour la coloration des bactéries, ainsi que dans divers secteurs de la recherche biomédicale et vétérinaire.

Diverses techniques ont été développées pour éliminer ces colorants des eaux usées, telles que la décoloration microbienne et fongique, la coagulation, la floculation, la nanofiltration, l'oxydation chimique et électrochimique, ainsi que l'osmose inverse. Une approche prometteuse inclut la photodégradation, à la fois directe et indirecte par photocatalyse hétérogène, explorant différents paramètres expérimentaux comme le pH, la masse d'adsorbant, la concentration initiale en colorant et la température. L'adsorption est également largement utilisée, impliquant le captage de molécules polluantes par des solides comme les nanoparticules.

Les nanoparticules dérivées de *Myrtus communis* ont été spécifiquement étudiées pour leur capacité à adsorber et dégrader les polluants organiques [3]. Leur efficacité repose sur des propriétés biologiques uniques qui favorisent l'absorption et la filtration membranaire des contaminants. Pour optimiser ces nanoparticules en tant que catalyseurs d'adsorption, diverses méthodes sont employées, telles que l'extraction de molécules bioactives et l'activation par des solutions comme le nitrate de cuivre, améliorant ainsi la stabilité et la surface, idéal pour des applications catalytiques.

L'objectif principal de cette étude est donc la préparation d'un adsorbant à partir de *Myrtus communis*, visant à développer un matériau efficace pour le traitement des eaux, notamment dans la décoloration des effluents de l'industrie textile, tels que l'élimination du cristal violet. Cette recherche présente un double intérêt : premièrement, la préparation et l'optimisation des propriétés de *Myrtus communis* en tant qu'adsorbant, et deuxièmement, l'évaluation de ses performances dans le traitement des eaux.

Introduction générale

Pour atteindre ces objectifs, notre travail est structuré en deux parties principales : •

Partie A : Une étude bibliographique détaillée, comprenant :

- **Chapitre I** : Une revue des connaissances sur la catalyse et les nanoparticules, incluant leur classification et leurs fonctions, suivie d'une analyse des procédés de fabrication des nanoparticules.
- **Chapitre II** : Une exploration approfondie de la photodégradation directe et indirecte, ainsi que de l'adsorption, incluant les types d'adsorption, les isothermes et les cinétiques.

Partie B : L'étude expérimentale proprement dite, comprenant :

- **Chapitre III** : Une description détaillée du matériel, des méthodes d'analyse et des protocoles expérimentaux utilisés pour étudier la photocatalyse et la dégradation du cristal violet.
- **Chapitre IV** : Une présentation des résultats principaux obtenus, relatifs à l'adsorption et à la dégradation photocatalytique.

En conclusion de ces travaux, une synthèse générale sera proposée, incluant les perspectives futures pour le développement et l'application des nanoparticules de *Myrtus communis* dans le domaine du traitement des eaux usées.

Chapitre I

I.1. Introduction

Le préfixe "nano" vient du grec "nanos" signifiant "nain" et représente un milliardième de mètre (10^{-9} m) [1]. La nanotechnologie, essentielle en recherche moderne, concerne la conception et la manipulation de structures entre 1 et 100 nm [2]. Les nanoparticules (NP) ont de nombreuses applications dans la santé, les cosmétiques, l'alimentation, l'environnement, la mécanique, l'optique, les sciences biomédicales, la chimie, l'électronique, l'aérospatial, la livraison de médicaments, l'énergie, l'optoélectronique, la catalyse et plus encore [3]. Le cuivre, prisé pour ses propriétés stables et catalytiques, est largement utilisé dans les nanoparticules métalliques. Les nanoparticules de cuivre, notamment synthétisées avec des extraits de plantes, possèdent d'excellentes propriétés physiques et chimiques et sont économiques à produire [4]. Les méthodes de synthèse incluent des approches descendantes (décomposition de matériaux en vrac) et ascendantes (assemblage d'atomes ou de molécules) [5]. Les composés des extraits de plantes, tels que les acides phénoliques, flavonoïdes, alcaloïdes et terpénoïdes, jouent un rôle clé dans la réduction des nanoparticules ioniques en nanoparticules métalliques [7].

I.2. Généralités sur nanoparticules

Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau ». La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau ». Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. Est également mentionné dans cette recommandation, que tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique [8].

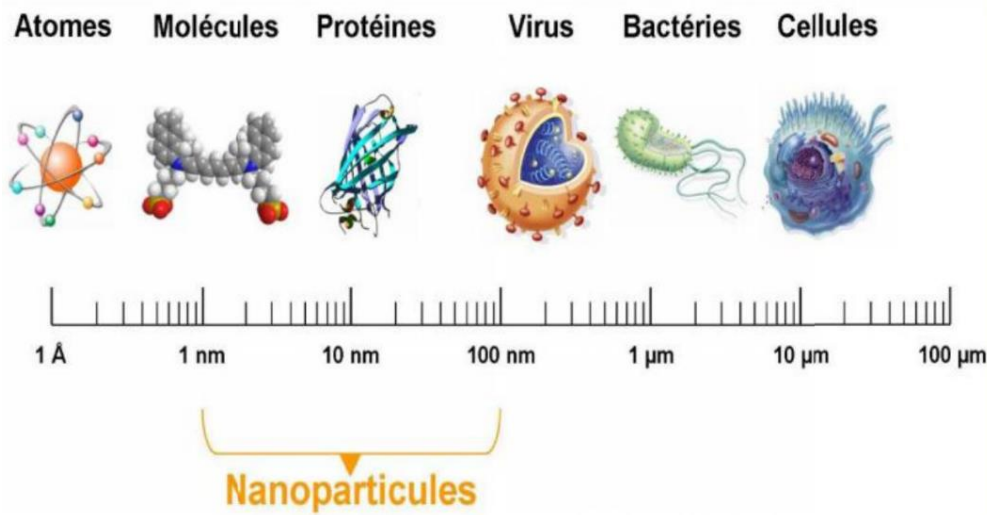


Figure I.1 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [9]

Les nanotechnologies sont l'objet d'un intérêt considérable ces dernières années. Définie par Ferrari[8] comme étant la science impliquant la manipulation de la matière fabriquée par l'homme à l'échelle nanométrique, les nanoparticules (NPs) possèdent au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm. Les NPs possèdent des propriétés qui résultent du fait de leur très petite dimension qui se situe entre les atomes et les molécules. La taille nanométrique de ces particules leur confère une grande aire de surface car la majorité des atomes les composants se retrouvent à leur surface. Ainsi, plus grande est l'aire de surface, plus grand sera le nombre d'atomes se trouvant au pourtour des NPs, leur allouant des propriétés réactives prééminentes par rapport à leurs homologues micrométriques. De plus, de nombreuses autres propriétés comme la chimie de surface, la biodégradabilité, le nombre, la forme, la solubilité, la conductivité, la charge de surface, les composants chimiques, la présence d'une couche externe protectrice, leur confèrent des propriétés particulières telles que d'échapper au système immunitaire et la possibilité de traverser la barrière hémato-encéphalique.

I.3. Classification des nanoparticules

Les nanoparticules peuvent être classées en fonction de différents paramètres:

- Selon leurs dimensions et formes;
- Selon leurs sources (naturelles et/ou anthropiques);
- Selon leur composition chimique.

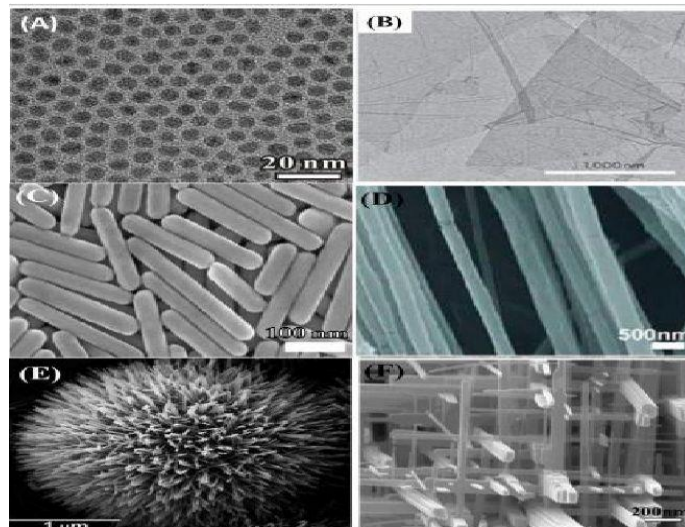


Figure I.2 : Nanomatériaux avec différentes morphologies (A, B, C, D, E, F) [10].

I.3.1. fonction de leurs dimensions

- **Les nanoparticules de dimension 0** : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.
- **Les nanoparticules de dimension 1** : matériaux sous forme des nano fils ou des nanotubes.
- **Les nanoparticules de dimension 2** : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
- **Les nanoparticules de dimension 3** : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures [11].

I.3.2. fonction de leurs sources

- **Les nanoparticules d'origine naturelle et/ou anthropique**

Une quantité non négligeable de nanoparticules présentes dans l'environnement ont une origine naturelle bien que leur proportion soit plus faible par rapport à l'émission potentielle de nanoparticule manufacturée. Celles-ci appelées en général particules ultrafines, proviennent des feux de forêt, des éruptions volcaniques, de la foudre, etc. Ils font partie intégrante de l'environnement depuis l'origine de la planète. Les nanoparticules atmosphériques correspondent en général à un aérosol avec un spectre granulométrique étendu, qui déborde celui des nanoparticules, qui constituent la partie inférieure du spectre [12,13].

Les nanoparticules anthropiques se divisent en deux grandes catégories : les nanoparticules accidentelles et les nanoparticules d'ingénierie. Les nanoparticules accidentelles sont de taille et de forme hétérogènes ; elles sont générées par la combustion de combustibles fossiles (essence, diesel, charbon et propane), l'exploitation minière à grande échelle, l'incinération des forêts pour l'agriculture. Les nanoparticules d'ingénierie sont des particules spécialement conçues ayant des tailles, des formes et des compositions précisément contrôlées. Ils peuvent même contenir plusieurs couches (par exemple, une nanoparticule d'or recouverte de nanoparticules de silice poreuse chargée de médicaments et recouverte)[14].

➤ **Les nanoparticules manufacturées**

Les nanomatériaux sont dits manufacturés quand ils sont produits intentionnellement et introduits dans l'environnement par l'homme. Celles-ci correspondent en général, au départ, à des particules dont le spectre est mono dispersé, c'est-à-dire centré sur une dimension avec une dispersion faible [15].

Il faut également tenir compte du fait que les nanoparticules manufacturées peuvent représenter un cas particulier, puisqu'elles peuvent être conçues pour avoir des propriétés de surface particulières et des chimies (de surface) qui sont moins susceptibles d'être présentes dans les particules naturelles. Ils peuvent donc présenter des propriétés physico-chimiques ou toxicologiques nouvelles ou améliorées par rapport aux nanoparticules naturelles[16].

I.3.3. fonction leurs composition chimique

Les nanoparticules sont généralement classées en trois catégories : nanoparticules organiques, inorganiques et nanoparticules à base de carbone.

I.3.3.1. Nanoparticules organiques

a) Les polymères organiques

De nombreux polymères organiques courants peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Le chlorure de polyvinyle ou le latex ainsi produits, par exemple, peuvent être, dans certaines conditions, solubilisés ou modifiés chimiquement. Plusieurs de ces polymères organiques sont à même d'être préparés sous forme de nanofils, donnant lieu à leur utilisation dans l'élaboration de systèmes d'ultrafiltration en phase liquide ou gazeuse, ou comme senseurs notamment. Certaines nanofibres organiques biodégradables pourraient être utilisées en

médecine pour la réingénierie tissulaire, la régénération osseuse ou encore pour contrôler le relargage de médicaments [17].

b) Les nanoparticules d'inspiration biologique

Les nanoparticules d'inspiration biologique sont très diversifiées mais regroupent normalement des structures dans lesquelles une substance biologique est encapsulée, emprisonnée ou absorbée à la surface. Ces structures, largement étudiées dans le domaine médical et pharmacologique [17].

I.3.3.2. Nanoparticules à base de carbone

a) Les fullerènes (C60)

La forme la plus étudiée, synthétisée pour la première fois en 1985 par Kroto et coll[18], est une molécule contient de 60 atomes de carbone, de forme sphérique semblable à un ballon de football avec 12 formes de pentagone et 20 formes hexagonales. Bien qu'on ait rapporté des structures contenant de 28 à 1500 atomes de carbone et pouvant atteindre 8,2 nm de diamètre [18]

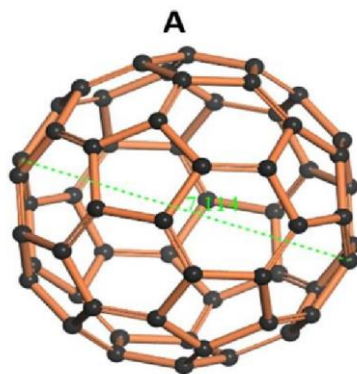


Figure I.3 : Différentes formes de balles (A) Fullerènes/Buck C60 [19].

b) Les nano feuillets de graphène

Le graphène est un réseau hexagonal de treillis en nid d'abeilles constitué d'atomes de carbone dans une surface plane bidimensionnelle. En général, l'épaisseur de la feuille de graphène est d'environ 1 nm.

c) Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) constituent une nouvelle forme cristalline du carbone. Enroulés dans un réseau hexagonal des atomes de carbone constituant une nano feuille de graphène, ces cylindres creux peuvent avoir des diamètres aussi petits que 0,7 nm et atteindre plusieurs millimètres de longueur. Chaque bout peut être ouvert ou fermé par une demi-molécule de fullerène [20].

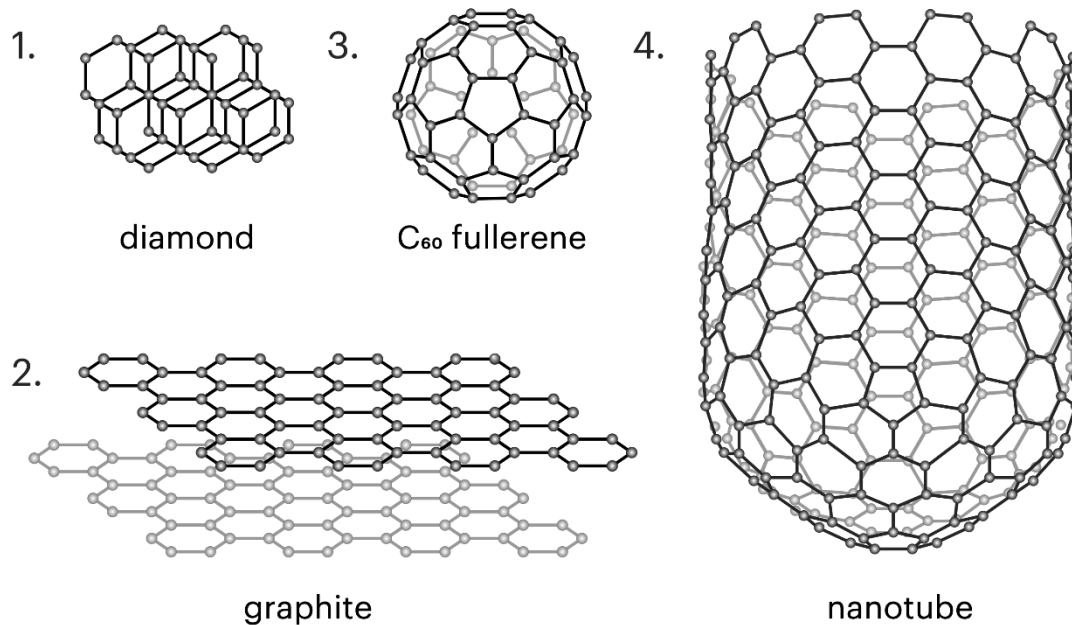


Figure I.4 : Représentation schématique de nanotubes de carbone monocouches, multicouche ou contenant d'autres éléments [21]

d) Les nano fibres de carbone

Les mêmes nanofeuillets de graphène sont utilisées pour produire des nanofibres de carbone comme les nanotubes de carbone, mais enroulées en forme de cône ou de tasse au lieu de tubes cylindriques réguliers.

e) Le noir de carbone

Le noir de carbone est constitué de matériel graphitique partiellement amorphe dont une fraction substantielle des particules élémentaires est de dimension nanométrique, généralement de 20 à 70 nm. L'interaction entre les particules est si forte qu'elles se lient en agrégats et forment des agglomérats d'environ 500 nm [22].

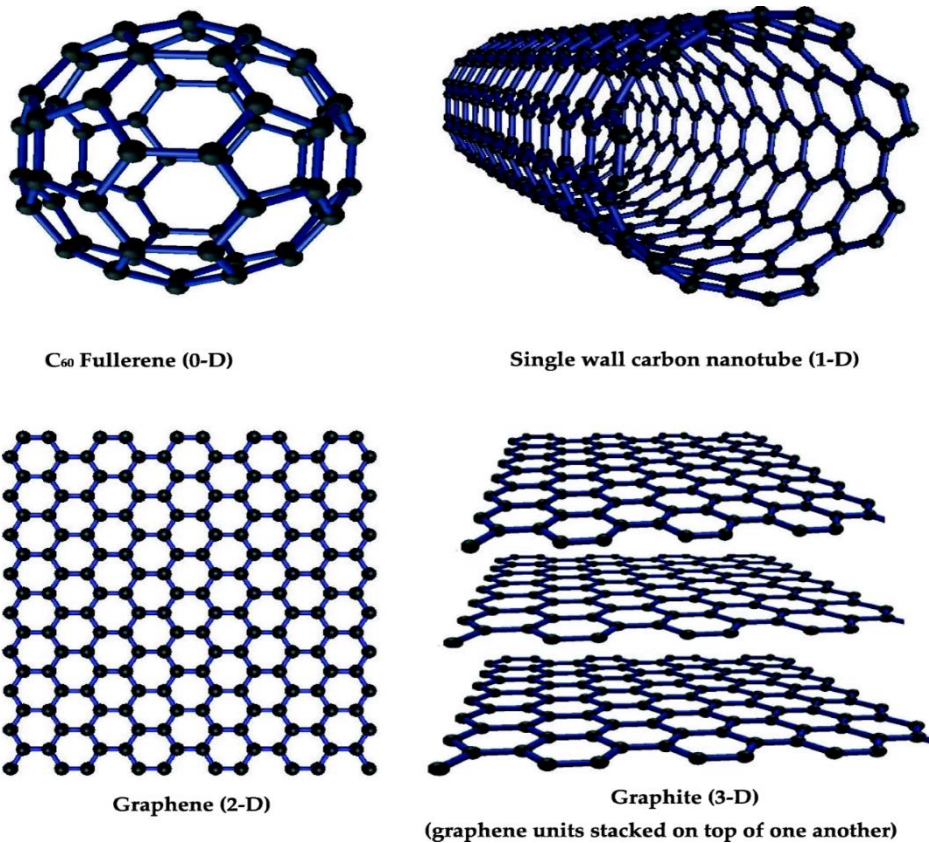


Figure I.5 : Nanoparticules à base de carbone (fullerènes, graphène, nanotubes de carbone) [22].

I.3.3.3. Nanoparticules inorganiques

Les nanoparticules inorganiques sont des particules qui ne sont pas constituées de carbone. Elles peuvent être classées en métaux, oxydes métalliques et points quantiques.

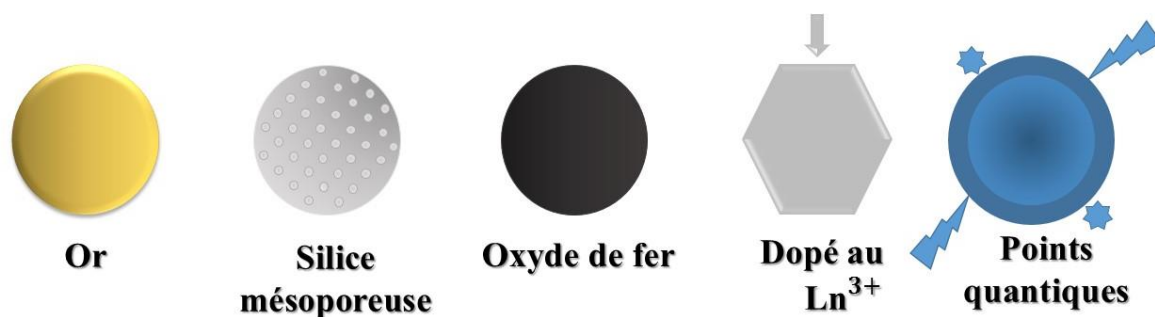


Figure I.6 : Structure de base des nanoparticules inorganiques [23].

a) Les métaux

Les nanoparticules qui sont synthétisées à partir de métaux à des tailles nanométriques par des méthodes destructives ou constructives sont des nanoparticules à base de métaux. Les nanoparticules métalliques (or, cuivre, silicium, fer, Ag, etc.) sont largement utilisées en catalyse, électronique, capteurs, photonique, remèdes environnementaux et médecine [24]. Ces derniers ont des propriétés distinctives telles que des tailles aussi faibles que 10 à 100 nm, des caractéristiques de surface telles qu'un rapport surface/volume élevé, la taille des pores, des structures cristallines et amorphes, des formes comme sphériques et cylindriques et des couleurs, réactivité et sensibilité aux facteurs environnementaux tels que l'air, l'humidité, la chaleur et lumière du soleil [25].

b) Les oxydes métalliques

Les nanoparticules à base d'oxyde métallique sont synthétisées pour modifier les propriétés de leurs nanoparticules à base métallique respectives. Différents oxydes métalliques sont apparus sous formes variées : nanotubes, nano-tiges, nano-flocons, etc.

En outre, certaines structures démontrent des propriétés intéressantes pour des applications virtuelles dans des domaines comme les senseurs, l'optoélectronique, les transducteurs, la médecine (18).

c) Les points quantiques

Les points quantiques sont un domaine de recherche important depuis quinze d'années, ils ont été élaborés sous forme de semi-conducteurs, d'isolants, de métaux, de matériaux magnétiques ou d'oxydes métalliques. Le nombre d'atomes dans un point quantique, compris entre 10^3 et 10^5 , n'en fait pas une structure solide étendue ni une entité moléculaire unique (20). La flexibilité des points quantiques et de leurs propriétés optiques associées permettent d'envisager des applications dans des domaines tels que le codage optique multi-couleurs dans l'étude d'expression génétique, dans des écrans à haute résolution et à haute vitesse et en imagerie médicale(26).

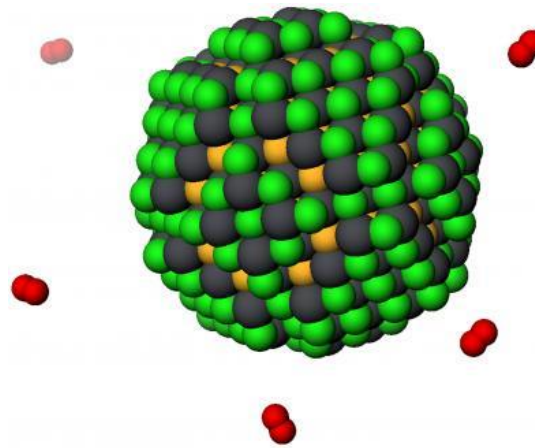


Figure I.7 : Représentation schématique et visuelle d'un point quantique [17].

I.4. Propriétés des nanoparticules

Les nanoparticules, par leur taille réduite et leur grande surface spécifique, présentent des propriétés uniques qui les distinguent des matériaux à l'échelle macroscopique. Ce chapitre explore divers aspects des propriétés des nanoparticules, mettant en lumière leur comportement distinct à l'échelle nanométrique.

I.4.1. Propriétés de surface

Les nanoparticules ont des propriétés particulières qui sont attribuées notamment à la grande proportion des atomes présents à la surface par rapport au nombre d'atomes de cœur constituant la particule. En supposant que les nanoparticules aient une forme sphérique, le rapport de leur surface/volume augmente et aussi la proportion des atomes de surface sur l'ensemble des atomes qui constituent une nanoparticule lorsque la taille des particules diminue (tableau I.1). Puisque la portion réactive d'une particule est située à sa surface, les effets de surface ne sont donc plus négligeable vis-à-vis de ceux du volume. En dimension macroscopique, les atomes de surface des particules sont négligeables par rapport à l'ensemble des atomes qui constituent les particules. Dans ce cas, les atomes de surface n'influencent pas les propriétés des particules. Tandis que quand la taille des particules diminue jusqu'à une dimension nanométrique, la proportion des atomes en surface prend une place de plus en plus importante et qui ainsi jouent un rôle plus en plus important jusqu'à changer les propriétés des nanoparticule [15].

Tableau I.1 : La relation entre la taille des particules et le nombre d'atomes en surface.

Taille des particules (nm)	Nombre d'atomes par particule	Le pourcentage du nombre d'atomes en surface des particules (%)
10	$3 \cdot 10^4$	20
5	$4,2 \cdot 10^3$	50
4	$4 \cdot 10^3$	60
2	$2,5 \cdot 10^2$	80
1	30	99

I.4.2. Propriétés optiques

Les nanoparticules possèdent des propriétés optiques qui sont très bon Elles ont été les premières à être mises en évidence et l'exemple le plus connu qui illustre cette particularité est la coupe verte de Lycurgus qui date du IV^{ème} siècle, cet objet, lorsqu'il est exposé à la lumière du jour, donne des reflets rouges grâce aux nanoparticules d'or (Figure I.8) [27]. L'or massif est jaune car il absorbe dans le bleu, par contre, à l'état nanométrique il peut avoir une couleur rouge. De plus, comme les nanoparticules sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière visible, la diffusion de la lumière par les particules devient négligeable. En présence du champ électromagnétique de la lumière, les électrons libres des nanoparticules métalliques sont excités. Ce phénomène de résonance se fait à une longueur d'onde particulière selon la matrice : la couleur de la suspension dépend de la taille et la forme (sphérique, nanotubes) des nanoparticules [28].

**Figure I.8** : La coupe de Lycurgus [27].

I.4.3. Propriétés électroniques

L'introduction de nanoparticules et/ou de nanotubes peut modifier de façon drastique la conductivité électrique de matériaux réputés isolants. Dans l'exemple ci-dessous, la conductivité électrique atteint 3345 S/m pour un ajout de 15 % vol. De nanotubes de carbone de type mono feuillet dans une matrice d'alumine, correspondant à une modification de 13 ordres de grandeur de la valeur initiale [29].

I.4.4. Propriétés mécaniques

En dimension nanométrique, une hausse de la limite d'élasticité est observée et les nanoparticules ont donc une bonne ductilité. Les nanoparticules ont aussi une dureté extrêmement grande.

I.5. Procédés d'élaboration des nanoparticules

Les voies de production de ces nanomatériaux sont extrêmement variées. Les nanoparticules sont synthétisées selon différentes approches : essentiellement par la méthode ascendante « bottom-up », ou la méthode descendante « top-down » [30].

Par l'approche ascendante ou « bottom-up », les nanoparticules sont construites atome par atome ou molécule par molécule (hydrolyse ou condensation d'alkoxydes). Dans l'approche descendante ou « top-down », une grande structure est graduellement sous dimensionnée, jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques après application de sollicitations mécaniques sévères, de chocs violents et de fortes déformations (broyage) [30].

L'approche ascendante permettrait la production d'une plus grande diversité d'architectures et, souvent, un meilleur contrôle de l'état nanométrique (tailles et distribution granulométrique relativement mono disperse positionnement des molécules, homogénéité des produits). Par opposition, l'un des avantages de la méthode descendante serait une capacité de production plus volumineuse mais un contrôle de l'état nanométrique plus délicat (figure 9) [30].

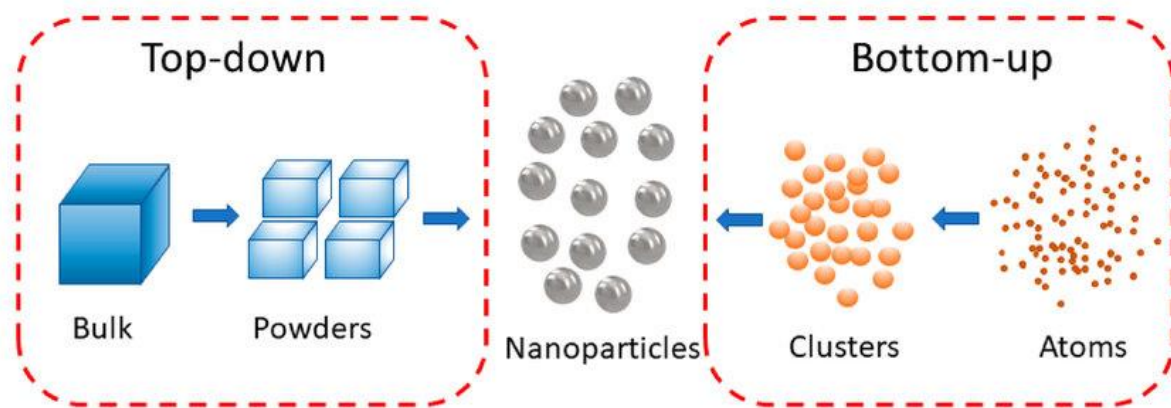


Figure I.9 : Représentation schématique des deux types de préparation de nanoparticules “Bottom up” et “Top down” [31].

I.5.1. Méthodes physiques

Dans les procédés physiques récents, les nanoparticules sont généralement synthétisées par évaporation-condensation.

A. Evaporation/condensation

Cette méthode consiste à évaporer un métal par chauffage puis à condenser la vapeur métallique afin d’obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées. La difficulté de cette technique est le contrôle absolu et homogène des particules à l’échelle nanométrique. Les nanoparticules sont obtenues par refroidissement très rapide de la vapeur métallique. Ce procédé permet de produire de très grandes quantités de particules [30].

B. Ablation laser

Avec cette méthode la poudre cristalline organique de taille micrométrique en suspension dans un non solvant est exposée à un faisceau laser qui induit la fragmentation du cristal. Par conséquent, la suspension opaque est convertie en une solution colloïdale limpide [31].

C. Méthode aérosol

Un aérosol est un ensemble de particules, solides ou liquides, d’une substance chimique donnée en suspension dans un milieu gazeux. La synthèse de nanoparticules peut être obtenue

par oxydation dans des flammes à très haute température ou plasma thermique à partir de précurseurs gazeux ou liquides amenés sous forme d'aérosol [30].

I.5.2. Méthodes chimiques

Principaux procédés chimiques

- Les réactions en phase vapeur (carbures, nitrures, oxydes, alliages métalliques) ;
- Les réactions et les précipitations en milieu liquide (la plupart des métaux et oxydes) ;
- Les réactions en milieu solide (la plupart des métaux et oxydes) ;
- Les techniques sol-gel (la plupart des oxydes) ;
- Les fluides super-critiques avec réaction chimique (la plupart des métaux, oxydes et quelques nitrures) ;
- Les réactions par coprécipitation chimique ou hydrolyse (métaux et oxydes métalliques);
- La polymérisation en chaîne par étape en phase liquide (polymères organiques tels les dendrimères et les dendrons) ;
- La polymérisation en phase gazeuse, greffage, électrofilage (polymères organiques tels les dendrimères et les dendrons) [17].

I.5.3. Méthodes mécaniques

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon plusieurs méthodes mécaniques telles que mécanosynthèse et activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres, Consolidation et densification ou encore par forte déformation.

A. Mécanosynthèse et activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres

La mécanosynthèse consiste à broyer des poudres micrométriques (1 à 50 μm) de plusieurs alliages pour les mélanger. Les poudres sont introduites dans un container scellé, accompagnées de billes en acier ou en tungstène. L'ensemble agité fortement, va permettre une déformation plastique accompagnée d'une usure mécanique de haute énergie. La matière est alors raffinée en continu jusqu'à l'obtention d'une taille nanométrique [29].

B. Consolidation et densification

Les techniques de consolidation permettent d'obtenir des pièces massives à partir de matériaux pulvérulents (poudres métalliques, céramiques, semiconducteurs et organiques), Les

méthodes de frittage classiques ne permettent pas de conserver la nanostructure initiale des poudres [29].

C. Forte déformation (hyper corroyage)

Une forte déformation permet de raffiner la structure d'un matériau cristallin (métal, céramique), jusqu'à obtenir une taille de grains de quelques dizaines de nanomètres. Les techniques utilisées sont l'extrusion, laminage, coude, torsion, friction, haute vitesse. Cette technique permet généralement une amélioration des propriétés de ténacité et de ductilité du matériau [29].

I.6. Application des nanoparticules

Les nanomatériaux en général et les nanoparticules en particulier sont utilisés dans différents domaines en raison de leurs propriétés spécifiques. Dans la suite nous allons décrire certaines de ces applications.

I.6.1. Catalyse

Les nanoparticules ont une grande surface spécifique qui offre une activité catalytique plus élevée. En raison de leur rapport surface/volume extrêmement élevé, les nanoparticules fonctionnent comme un catalyseur efficace dans la production de produits chimiques.

L'une des applications importantes est l'utilisation de nanoparticules de platine dans les pots catalytiques automobiles, car elles réduisent la quantité de platine nécessaire en raison de la très grande surface spécifique des nanoparticules, réduisant ainsi considérablement le coût et améliorant les performances [32].

I.6.2. Environnement

Les propriétés physiques et chimiques uniques des nanoparticules en font un choix idéal pour être utilisé aujourd'hui dans le traitement de l'environnement. L'utilisation des nanomatériaux est envisagée pour la réduction des émissions de polluants, le traitement des effluents notamment par photocatalyse et la purification des gaz, la production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer.

La nanoremédiation est l'une des solutions efficaces puisqu'elle offre un traitement in situ éliminant la nécessité de pomper l'eau souterraine pour le traitement et le besoin

d'excavation pour atteindre la destination cible. Les nanoparticules sont injectées à l'endroit désiré et sont transportées le long de l'écoulement des eaux souterraines et décontaminent l'eau en immobilisant les contaminants [22].

I.6.3. Alimentation

L'amélioration de la production, de la transformation, de la protection et de l'emballage des aliments est obtenue par l'intégration de la nanotechnologie. Par exemple, un revêtement nanocomposite dans un procédé d'emballage alimentaire peut introduire directement les substances antimicrobiennes sur la surface du film revêtu. Ses applications les plus importantes aussi, qui comprennent des améliorations sensorielles (amélioration de la saveur et de la couleur et modification de la texture), une absorption accrue, l'administration ciblée de composés bioactifs nutritifs, la stabilisation des ingrédients actifs comme les nutraceutiques dans les sources alimentaires, l'amélioration des produits pour prolonger la durée de vie des coquilles, des capteurs pour la sécurité alimentaire et des antimicrobiens pour éliminer des microbes pathogènes dans les aliments[33].

I.6.4. Médecine

La nanomédecine aide à la détection précoce et à la prévention, au diagnostic amélioré et au suivi des maladies. L'invention des nanoparticules comme les nanoparticules d'or a rendu le séquençage des gènes moins difficile. Ils sont également utilisés pour détecter les séquences génétiques lorsqu'elles adhèrent aux segments courts de l'ADN. Les tissus endommagés peuvent être réparés ou reproduits grâce à la nanotechnologie. Les nanoparticules magnétiques se sont avérées efficaces pour isoler et grouper les cellules souches. Les points quantiques, d'autre part, ont été utilisés pour l'imagerie moléculaire et le traçage des cellules souches [34].

I.7. Conclusion

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

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 industriels.

Chapitre II

II.1. Introduction

L'augmentation de la production des molécules chimiques de structure stable a entraîné des difficultés croissantes dans leur élimination, contribuant à une pollution environnementale persistante. En 1987, Glaze et al. ont défini les procédés d'oxydation avancée (POA) comme des techniques de dépollution des eaux fonctionnant à température et pression ambiantes, basées sur l'oxydation et la minéralisation des polluants persistants. Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène se distingue par son application simple et son efficacité dans la dégradation des contaminants organiques réfractaires [35].

II.2. Définition de la Photocatalyse

La photocatalyse est utilisée pour la purification de l'air et le traitement de l'eau, ainsi que dans la décoloration des effluents aqueux, l'élimination des odeurs et le revêtement autonettoyant de surfaces. Elle repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur, augmentant ainsi la vitesse d'une réaction chimique. Le catalyseur, souvent un semi-conducteur comme le dioxyde de titane (TiO_2), absorbe des photons et génère des paires électron-trou, initiant des réactions d'oxydation et de réduction [36].

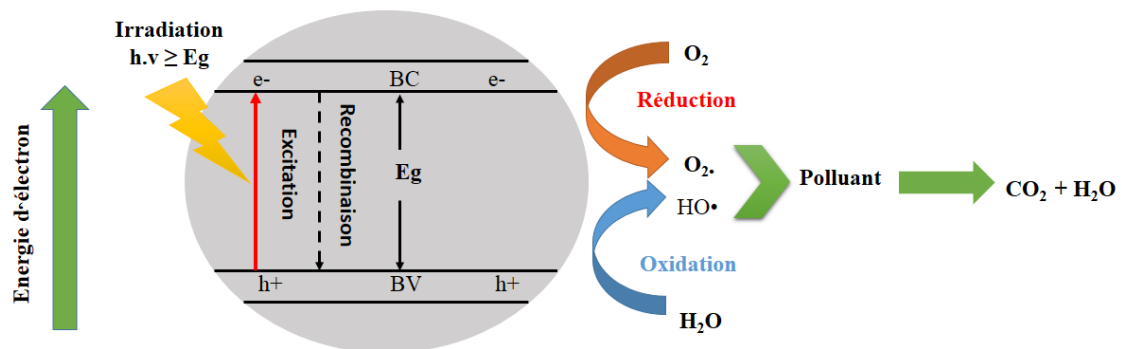


Figure II.1 : Le processus photocatalytique adopté par la littérature [37].

II.3. Principe et Mécanisme

Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène peut être subdivisé en cinq étapes principales :

1. **Transfert des réactifs de la phase liquide à la surface du photocatalyseur** : Les molécules de polluants se déplacent de la solution vers la surface du catalyseur.

2. **Adsorption d'au moins un réactif à la surface du photocatalyseur** : Les polluants s'adsorbent sur la surface du catalyseur, préparant le terrain pour la réaction.
3. **Réaction photocatalytique en phase adsorbée** : Sous l'influence de la lumière, le catalyseur génère des paires électron-trou. Les électrons excités et les trous génèrent des radicaux libres hautement réactifs, tels que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), qui oxydent les polluants adsorbés.
4. **Désorption du ou des sous-produits** : Les produits de la réaction, souvent des substances moins nocives, sont désorbés de la surface du catalyseur.
5. **Transfert des produits réactionnels vers la phase liquide** : Les sous-produits sont transférés de la surface du catalyseur à la phase liquide environnante.

L'étape clé de la photocatalyse hétérogène est l'activation du photocatalyseur par absorption de photons, typiquement dans la gamme UV [38].

II.4. Les Types de Photocatalyse

La photocatalyse comprend plusieurs méthodes, dont deux des plus couramment étudiées sont la photodégradation directe et la photodégradation indirecte.

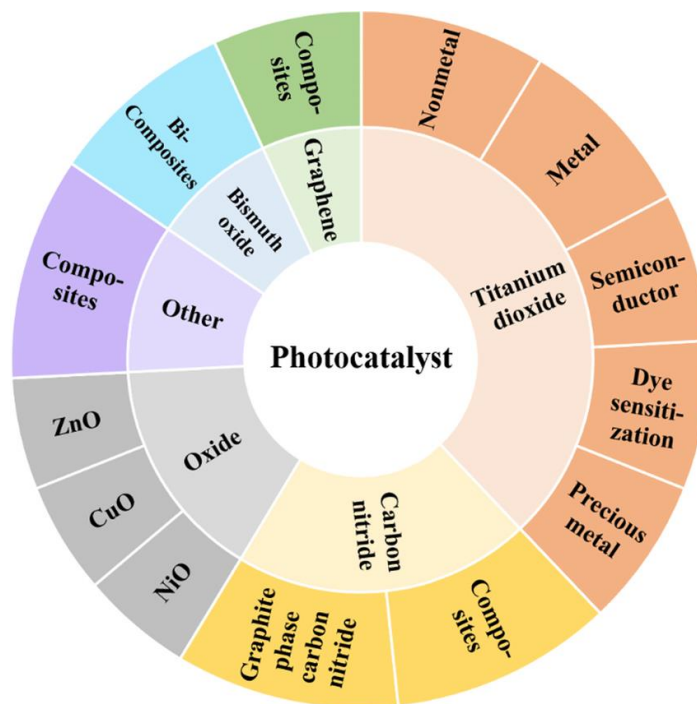
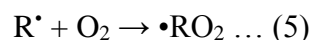
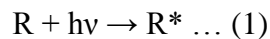


Figure II.2 : Les différents types photocatalyseur [39].

II.4.1. Photodégradation Directe

La photodégradation directe implique l'absorption des radiations UV par la molécule à détruire, qui passe ainsi par un état excité favorisant sa dégradation. La présence d'au moins un groupement chromophore est nécessaire. Dans ce cas, la transformation du composé chimique est une conséquence directe de l'absorption d'un photon. Le mécanisme de la dégradation se fait selon les étapes suivantes [40] :



Les réactions de (1) à (6) sont initiées par l'absorption de la lumière. Les molécules absorbant l'énergie sont soit activées (R^*) (réaction (1)), soit dissociées (réaction (4)). Le mécanisme induit dépend du type de substrat étudié. En présence d' O_2 , la molécule excitée va produire, selon sa nature, un radical $\bullet R$ (réaction (2)) ou $\bullet RO_2$ (réaction (5)). Ces espèces radicalaires se dissocient pour conduire aux photo-produits (réactions (3) et (6)), qui peuvent être partiellement minéralisés par des réactions d'oxydation.

II.4.2. Photodégradation Indirecte

La photodégradation indirecte se produit en présence de photosensibilisateurs qui absorbent la lumière et transmettent l'énergie à la molécule polluante. On distingue deux types principaux :

II.4.2.1. Photocatalyse Homogène

La photocatalyse homogène utilise des précurseurs de radicaux pour générer des réactions de dégradation oxydantes. Ces procédés sont influencés par divers paramètres, tels que la concentration d'oxydant et l'intensité lumineuse. Les systèmes homogènes, comme le Fenton et les systèmes Fenton-like, utilisent des sels métalliques dissous dans la solution

réactionnelle, favorisant la génération de radicaux hydroxyles par décomposition de peroxyde d'hydrogène.

II.4.2.2. Photocatalyse Hétérogène

II.4.2.2.1. Définition

La photocatalyse hétérogène utilise un catalyseur solide de type semi-conducteur pour accélérer la réaction d'oxydation en présence de lumière. Ce processus est largement utilisé en raison de la facilité de récupération et de réutilisation du catalyseur solide.[41]

II.4.2.2.2. Facteurs Influant sur la Photocatalyse Hétérogène

- **Concentration en catalyseur**

La vitesse initiale de la réaction photocatalytique est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur. Cependant, au-delà d'une certaine valeur, la réaction se stabilise et devient constante et parfois diminue et devient indépendante de sa concentration. Cette valeur limite correspond à la quantité maximale du catalyseur pour laquelle toutes les particules, absorbe la totalité des photons incidents. Elle est principalement affectée par le chemin optique, les propriétés optiques et morphologiques des particules et la nature du rayonnement incident. Un excès de catalyseur provoque une agrégation ainsi qu'une augmentation de l'opacité, ce qui entraîne une diminution de la pénétration de la lumière via l'effet d'écran des particules en suspension, la conséquence est une transmission de photons plus faible et un faible taux de dégradation. La concentration idéale doit être choisie de sorte à éviter l'excès de catalyseur et assurer une absorption entière des photons [42,43].

- **Concentration initiale en polluant**

La vitesse de dégradation est proportionnelle au taux de production des radicaux HO^\bullet sur la surface du catalyseur et au taux de leur réaction avec les molécules de polluant. Lorsque les concentrations initiales de polluant augmentent, la probabilité des réactions entre les espèces oxydantes et les molécules polluantes augmente également, entraînant une amélioration du taux de décoloration. Au contraire, l'efficacité de la dégradation de polluant diminue à mesure que la concentration en polluant augmente. La raison présumée est qu'à fortes concentrations de polluant, la génération des radicaux HO^\bullet à la surface du catalyseur est réduite en raison du recouvrement des sites actifs par des ions polluants. Une autre explication possible de ces résultats est l'effet écran du polluant lui-même ; à des concentrations élevées en polluant, une quantité considérable de lumière peut être absorbée par les particules de polluant plutôt que par

le catalyseur, ceci réduit le rendement de la réaction photocatalytique du fait que les concentrations de $O_2^{\bullet-}$ et de HO^{\bullet} ont diminué, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de réaction due à une cinétique fortement limitée par le processus de photo excitation [43,44].

- **Intensité lumineuse**

La photocatalyse est un processus fondé sur l'utilisation de la lumière. L'écoulement photonique, l'origine de l'activation du photocatalyseur, est l'un des paramètres clés qui influent directement sur le régime de réaction. La vitesse initiale est reliée à l'intensité lumineuse I par la relation

$$V = k * I^s \dots (7)$$

Avec :

- V : Vitesse de réaction photocatalytique.
- K : Constante de proportionnalité.
- I : Intensité lumineuse.
- s : Coefficient de puissance, compris entre 0.5 et 1.

Une faible densité du flux lumineux produit des espèces radicalaires d'ordre $s=1$; la vitesse de réponse est directement proportionnelle au flux photonique incident. En revanche, à des intensités lumineuses intermédiaires (environ 25 mW/cm^2), la vitesse évolue en fonction de la racine carrée de l'intensité $I^{0.5}$ ($s=0.5$). En effet, les paires e^-/h^+ photo-générées sont tellement nombreuses que leur probabilité de se recombiner avant de réagir avec les espèces adsorbées augmente, ce qui ralentit l'efficacité du processus. Pour des flux encore plus élevés, la vitesse de l'activité photocatalytique devient indépendante de I ($s=0$). Ceci est dû à la saturation du catalyseur et à la recombinaison rapide des charges photoinduites par rapport à l'oxydation du polluant. Le rendement du catalyseur est important dans le cas où la vitesse de réaction est proportionnelle au flux photonique incident [45,46].

- **pH de la solution**

Le pH de la solution affecte la charge de surface du catalyseur. Le pH auquel la charge superficielle d'un catalyseur est nulle s'appelle le "Point de Zéro Charge" (pHPZC) [47]. À cette valeur de pH, l'attraction électrostatique entre les particules du photocatalyseur et les polluants est minimale. Dans les milieux acides où le pH de la solution est inférieur au pHPZC, la surface du catalyseur se charge positivement, favorisant l'adsorption des anions par attraction

électrostatique. Dans les milieux basiques où le pH de la solution est supérieur au pHPZC, la charge de surface est négative, attirant les polluants chargés positivement [48].

- **Température**

La température est un facteur environnemental important. Une légère variation de la température n'affecte pas de manière significative le taux de dégradation photocatalytique. Cependant, de forts changements de température entraîneront des modifications dans les propriétés adsorbantes du catalyseur, ce qui peut affecter la vitesse de dégradation [49]. À des températures très basses ($< 0\text{ °C}$), l'activité photocatalytique diminue en raison de l'augmentation de l'énergie d'activation nécessaire pour exciter un photocatalyseur [50]. De même, une augmentation de la température ($> 80\text{ °C}$) peut réduire l'adsorption et favoriser la recombinaison des porteurs de charge, entraînant une activité photocatalytique plus faible [51]. Par conséquent, la température optimale se situe généralement entre 20 °C et 80 °C [52].

- **Surface spécifique**

Les photocatalyseurs de morphologies diverses ne présentent généralement pas le même comportement photocatalytique en raison du nombre de sites actifs distincts et de la capacité d'adsorption-désorption associée au réactif. L'activité photocatalytique dépend fortement de la forme et de la taille du photocatalyseur. Comme la forme influence la surface, elle affecte le taux de réaction en réduisant ou en augmentant l'aire de contact entre les réactifs et le catalyseur. En général, plus la taille des particules est petite, plus la surface est grande et plus l'activité attendue est élevée. Cela peut s'expliquer par une augmentation du nombre de sites actifs par mètre carré, ainsi que par une plus grande capacité d'adsorption du polluant à la surface du catalyseur. Il convient également de noter que la dimensionnalité des nanomatériaux joue un rôle énorme dans le taux de réaction global [53].

II.4.2.2.3. Optimisation du Photocatalyseur

L'optimisation des photocatalyseurs implique le choix de semi-conducteurs appropriés (comme le TiO_2 et le ZnO) et leur dopage avec des métaux (comme Ag, Au) ou non-métaux (comme N, C) pour améliorer les propriétés photocatalytiques. Ces modifications peuvent augmenter l'absorption de la lumière visible, réduire le taux de recombinaison des paires électron-trou, et améliorer l'efficacité globale de la dégradation des polluants.

a. Choix du semi-conducteur photoactif

L'oxyde de zinc et le dioxyde de titane suscitent un vif intérêt pour la dépollution des eaux par l'application photocatalytique en raison de leurs multiples propriétés communes : grande conductivité thermique, haute résistivité, forte absorption des rayonnements ultraviolets/visibles, stabilité photochimique, inertie chimique et biologique en solution aqueuse, non-toxicité, coût relativement faible et disponibilité abondante sur le marché [54,55]. Leur utilisation dans le domaine de la photocatalyse peut être optimisée en modifiant les propriétés physico-chimiques du matériau. Ceci est possible en les dopant avec d'autres éléments ou en les combinant avec des matériaux différents. Ces modifications sont également bénéfiques pour diminuer le taux de recombinaison des électrons et des trous, augmentant ainsi le rendement quantique du processus photocatalytique. Les paramètres déterminants pouvant influencer les propriétés des matériaux dopés sont la méthode de synthèse, la concentration, la nature du dopant et le traitement thermique. Des recherches intensives sont consacrées à l'élargissement de la gamme spectrale d'absorption du matériau vers le domaine visible, permettant d'utiliser la lumière visible ou le rayonnement solaire comme source de radiation.

b. Élargissement du spectre d'absorption du photocatalyseur vers le visible

Lorsqu'on introduit des atomes dans un semi-conducteur, ses propriétés sont profondément modifiées. Le semi-conducteur est alors dit dopé. Les atomes de matériau dopant, également appelés impuretés, s'introduisent dans la matrice d'un matériau. Le dopage consiste en l'incorporation intentionnelle d'atomes dans la maille cristalline d'un semi-conducteur afin de modifier ou d'ajuster ses propriétés optiques ou chimiques [56]. Ces propriétés sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge (électrons et trous) qu'ils contiennent (Fig. II-9). L'ajout d'éléments dopants à TiO_2 et/ou ZnO entraîne des modifications des énergies des bandes de valence et de conduction [57,58]. Ce dopage peut également provoquer la création de sites de piégeage de porteurs de charge, la réduction du "band-gap" [59] et l'amélioration de la surface spécifique [60]. Il existe généralement deux types de dopage : de type p et de type n.

II.5. Phénomène d'Adsorption-Désorption et Thermodynamique

II.5.1. Définition de l'Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface impliquant l'adhésion de molécules ou d'ions à la surface d'un matériau, souvent un photocatalyseur. Ce processus peut être influencé par divers facteurs, tels que la nature des espèces adsorbées, les propriétés de la surface du matériau et les conditions environnementales. Deux principaux types d'adsorption sont généralement distingués : la physisorption et la chimisorption.

II.5.2. Mécanismes de l'Adsorption

La physisorption implique une interaction physique entre le polluant et la surface du photocatalyseur, souvent réversible et dépendante des forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption est généralement caractérisé par des énergies d'adsorption faibles et une adsorption rapide à basses températures. En revanche, la chimisorption est caractérisée par une interaction chimique forte entre le polluant et la surface du photocatalyseur, souvent irréversible et dépendante des conditions de réaction. Ce type d'adsorption implique des énergies d'adsorption élevées et peut entraîner des modifications chimiques du polluant adsorbé.[61]

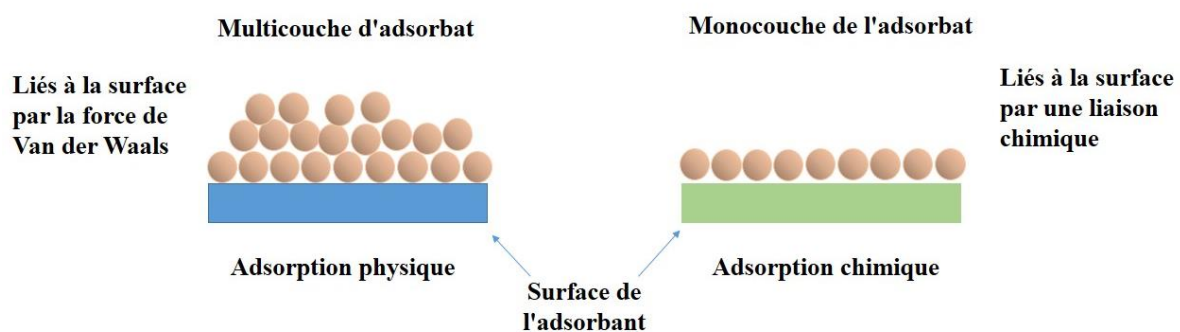


Figure II.3 : Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique [62].

II.6. Isotherme d'adsorption

De nombreux chercheurs ont exploré différentes approches, théoriques et expérimentales, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant à l'équilibre et la concentration à laquelle cette fixation se produit. Ces relations, connues sous le nom d'isothermes, ne sont pas liées à la cinétique, mais se basent sur la répartition spécifique du soluté entre les phases liquide et solide à l'équilibre, une répartition qui peut être modélisée. Les modèles mathématiques permettent de

corrélent la concentration du soluté en solution avec la quantité adsorbée par unité de masse. Certains modèles couramment utilisés dans les procédés par lots seront présentés. En pratique, la masse d'adsorbant ne peut retenir une quantité illimitée de substance, atteignant ainsi un point de saturation. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par tous les modèles disponibles ; certains modèles largement utilisés dans ce domaine seront donc abordés.

II.6.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle empirique est fréquemment utilisé pour interpréter les observations lors de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse. Il postule que le solide a une capacité d'adsorption limitée q_{\max} , en raison d'un nombre restreint de sites d'adsorption disponibles (formant une couche monomoléculaire). Voici un récapitulatif de ses principales caractéristiques. À une température constante, la quantité adsorbée q , est liée à la capacité maximale d'adsorption, à la concentration d'équilibre du soluté C_e , et à la constante d'affinité K_L , par l'équation suivante [63] :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \dots (8)$$

L'exploration de l'équation (8) a conduit à des transformations linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les diverses formes linéaires décrites dans la littérature, deux d'entre elles sont largement employées [63]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \dots (9)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \dots (10)$$

Où

- C_0 : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),
- C_e : Concentration résiduelle (à l'équilibre) du soluté non adsorbé (mg/L).
- K_L : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg),
- q_m : Capacité d'adsorption maximale (mg/g).

- q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Une équation fréquemment utilisée pour représenter l'équilibre d'adsorption est basée sur des fondements théoriques solides. L'isotherme de Langmuir présente plusieurs caractéristiques notables, telles que sa simplicité et la signification physique des paramètres qu'elle permet d'évaluer, à savoir K_L et q_{\max} . La valeur de K_L est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface solide, tandis que la valeur de q_{\max} exprime la quantité de soluté fixée par gramme de matériau solide recouvert par une monocouche. La simplicité de l'isotherme de Langmuir découle des hypothèses restrictives du modèle, qui considèrent l'équivalence de tous les sites d'adsorption et l'indépendance de l'énergie d'adsorption par rapport au taux de couverture de la surface. Les caractéristiques fondamentales de l'isotherme de Langmuir peuvent également être exprimées en termes d'un facteur de séparation constant ou d'un paramètre d'équilibre sans dimension, R_L , qui permet de prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation, R_L , est défini par l'équation :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \dots (11)$$

L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, linéaire lorsque $R_L = 1$, est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et irréversible lorsque $R_L = 0$.

II.6.2. Modèle de Freundlich

L'équation du modèle de Freundlich est couramment utilisée pour représenter de manière pratique l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du matériau solide. Cette isotherme empiriquement dérivée permet de décrire des systèmes d'adsorption hétérogènes, où l'adsorption n'est pas limitée à la formation d'une seule couche moléculaire. Elle est exprimée de la manière suivante [64] :

Où K_F et $\frac{1}{n}$: Les constantes de Freundlich sont utilisées pour représenter la capacité et l'affinité d'adsorption.

Lorsque cette équation est linéarisée, elle conduit à la relation suivante

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \dots (12)$$

Les paramètres de Freundlich, qui sont obtenus expérimentalement à une température spécifique, représentent des constantes distinctives pour le système adsorbant-adsorbat. Contrairement à ce qui est souvent mentionné, ce modèle ne suppose pas l'existence d'une capacité d'adsorption maximale. Il est spécifique aux environnements dilués et prend en compte les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Dans cette équation, le paramètre k_F peut être interprété comme un coefficient d'adsorption, représentant la quantité de molécules adsorbées par unité de masse à l'état d'équilibre. D'autre part, le paramètre $\frac{1}{n}$ est une mesure de l'intensité ou de l'hétérogénéité de l'adsorption à la surface. Si $\frac{1}{n}$ est égal à 1, la distribution entre les deux phases est indépendante de la concentration. En revanche, si il est inférieur à 1, l'isotherme présente une similarité avec celui de Langmuir (appelé isotherme de type L). Enfin, si $\frac{1}{n}$ est supérieur à 1, cela suggère une forte interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

II.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide en fonction du temps, permet de comprendre le mécanisme du processus d'adsorption et d'évaluer et interpréter les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption. Ce mécanisme dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant ainsi que du transfert de matière [65]. La littérature propose plusieurs modèles pour comprendre le mécanisme qui contrôle le processus d'adsorption. Les modèles cinétiques les plus courants sont les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.

II.7.1. Cinétique de pseudo- premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, proposé par Lagergren en 1898 [66]. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre le soluté et les sites actifs. L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre est la suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots (13)$$

Avec :

- q_e et q_t sont respectivement les quantités adsorbées à l'instant l'équilibre et à l'instant t en (mg/g)
- K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La valeur de q_t ($\text{mg} \cdot \text{G}^{-1}$) à l'instant t est obtenue à partir de l'équation (10):

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \dots (14)$$

Avec :

- V : Volume de la solution d'adsorbat (L) ;
- m : Masse de l'adsorbant (g) ;
- C_0 : Concentration initiale de la solution d'adsorbat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;
- C_t : Concentration résiduelle de la solution d'adsorbat à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (9) entre 0 et t , conduit à l'équation (11)

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (15)$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer respectivement q_e théorique et la constante de vitesse de pseudo premier ordre K_1 .

I.7.2. Cinétique de pseudo- second ordre

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre les espèces en solution et les espèces adsorbées. Le modèle de pseudo-second ordre suit l'équation (16) [67]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \dots (17)$$

Avec :

- K_2 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$).

L'intégration de l'équation (17) entre 0 et t conduit à l'équation (18):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots (18)$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de t/q_t en fonction de t conduit à une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente

permettent de calculer respectivement q_e théorique et la constante de vitesse de pseudo-second ordre K_2 .

II.8. Applications de la Photocatalyse

Les applications de la photocatalyse incluent la purification de l'air, le traitement des eaux usées, la dégradation des polluants organiques récalcitrants, et les revêtements autonettoyants. Des photocatalyseurs tels que le TiO_2 sont utilisés pour décomposer des contaminants tels que les composés organiques volatils (COV), les bactéries, les virus, et les moisissures dans l'air. Dans le traitement des eaux usées, la photocatalyse peut dégrader des polluants difficiles à éliminer, tels que les colorants, les pesticides et les produits pharmaceutiques [68].

II.9. Avantages et Inconvénients de la Photocatalyse

Parmi les avantages de la photocatalyse figurent sa capacité à dégrader une large gamme de polluants et son fonctionnement à température et pression ambiantes. Ses inconvénients incluent la nécessité d'une source lumineuse intense et les coûts associés aux catalyseurs. De plus, la recombinaison rapide des paires électron-trou peut réduire l'efficacité de la réaction photocatalytique, nécessitant des modifications du catalyseur pour améliorer les performances.

II.9. Conclusion

Dans ce second chapitre, nous avons exploré la photocatalyse comme une solution efficace au problème de pollution, en particulier dans le domaine de l'environnement. Nous nous sommes concentrés sur la photocatalyse hétérogène en raison de sa large applicabilité et de sa simplicité d'utilisation. Ce type de photocatalyse utilise des semi-conducteurs comme matériaux catalytiques, chacun ayant ses propres caractéristiques distinctes. La photocatalyse hétérogène offre plusieurs avantages, notamment la capacité à dégrader une variété de polluants et la stabilité chimique des photocatalyseurs. Cependant, des défis persistent, tels que le choix limité de photocatalyseurs efficaces et la difficulté de récupérer les photocatalyseurs après utilisation.

Chapitre III

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les aspects pratiques de notre étude. Nous décrivons d'abord la méthodologie employée pour la préparation et la caractérisation de la poudre de *Myrtus communis*, une plante utilisée pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) à partir d'une solution de nitrate de cuivre (Cu(NO₃)₂). Ensuite, nous abordons les étapes de synthèse des nanoparticules, ainsi que l'extraction des molécules bioactives de la plante. Nous poursuivons avec la préparation de la solution de cristal violet et les techniques de mesure et d'analyse utilisées. Nous détaillons également le protocole expérimental suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption du cristal violet par les nanoparticules de CuO synthétisées avec *Myrtus communis*. Enfin, nous présentons l'élaboration de la courbe d'étalonnage, l'étude de la dégradation du polluant par photocatalyse, et l'optimisation des différents paramètres cinétiques.

III.2. Matériels et produits chimiques utilisés

III.2.1. Matériel végétale

Le *Myrtus communis*, communément appelé myrte, est une plante méditerranéenne reconnue pour ses multiples utilisations et propriétés. Dans notre étude, nous avons utilisé les feuilles de cette plante pour la préparation de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO).

III.2.1.1. Caractéristiques Botaniques

- **Nom scientifique** : *Myrtus communis*
- **Famille** : *Myrtacées*
- **Origine** : Région méditerranéenne
- **Description** :
 - **Feuilles** : Les feuilles de *Myrtus communis* sont persistantes, opposées, ovales à lancéolées, et mesurent de 3 à 5 cm de long. Elles sont coriaces, d'un vert foncé brillant, et dégagent une odeur aromatique lorsqu'elles sont froissées.
 - **Fleurs** : Les fleurs blanches ou rosées, parfumées, apparaissent en été. Elles sont solitaires ou regroupées en petites grappes.

- **Fruits** : Les fruits sont des baies noires ou bleutées, globuleuses, de 1 à 2 cm de diamètre.

III.2.1.2. Propriétés et Utilisations

- **Propriétés médicinales** : Le myrte est traditionnellement utilisé en médecine pour ses propriétés antiseptiques, anti-inflammatoires, et astringentes. Les extraits de feuilles sont utilisés dans le traitement des affections respiratoires et cutanées.
- **Utilisations culinaires** : Les baies de myrte sont utilisées comme épice dans la cuisine méditerranéenne, notamment en Corse et en Sardaigne. Les feuilles peuvent également être utilisées pour aromatiser des plats.
- **Utilisations industrielles** : L'huile essentielle extraite des feuilles et des baies est utilisée en parfumerie et en cosmétique pour ses propriétés aromatiques et thérapeutiques.

III.2.2. Préparation des nanoparticules verts

Dans notre étude, les feuilles de *Myrtus communis* ont été utilisées pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO). Les molécules bioactives extraites des feuilles ont servi de réducteurs et stabilisants naturels dans la synthèse de ces nanoparticules.



Figure III.1 : Photo de *Myrtus communis*.

III.2.2.1. Étapes de Synthèse

- **Extraction des molécules bioactives**

Les feuilles de *myrte* sont lavées trois fois avec de l'eau distillée, puis séchées. Ensuite, elles sont broyées en une poudre fine. Cette poudre est soumise à deux extractions : la première par macération avec une solution hydrométhanolique (80/20, v/v) et la seconde par macération dans de l'eau distillée, chaque extraction étant réalisée en trois fois. Les solvants sont ensuite

évaporés à l'aide d'un rotavaporateur, et les extraits bruts obtenus sont séchés dans une étuve à 40°C.

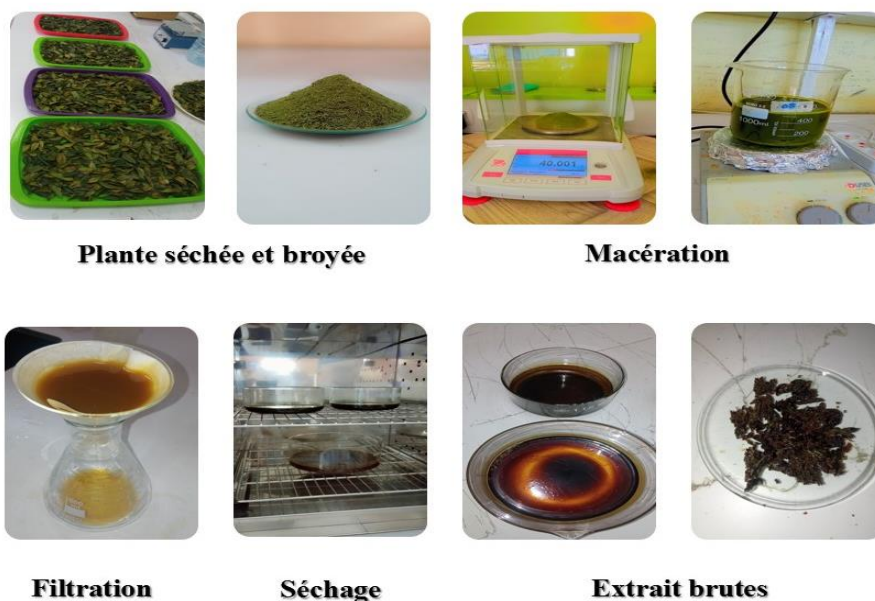


Figure III.2 : Les étapes de la synthèse verte en utilisant les feuilles de *Myrtus Communis*.

- **Synthèse des nanoparticules**

Une solution de nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) à 1 M est préparée. L'extrait brut de *Myrtus communis*, obtenu par macération avec une solution hydrométhanolique (80/20, v/v), est dilué dans de l'eau distillée avant d'être mélangé à la solution de nitrate de cuivre. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 3 heures, puis laissé à température ambiante pendant 24 heures. Ensuite, la séparation des nanoparticules se fait par centrifugation. Les nanoparticules obtenues sont séchées dans une étuve à 40°C, puis activées dans un four à moufle à 400°C pendant 1 heure.

Le même processus est répété pour l'extrait brut obtenu par macération dans de l'eau distillée. Ainsi, au final, nous obtenons deux types de nanoparticules : l'une à partir de l'extrait hydrométhanolique et l'autre à partir de l'extrait aqueux.

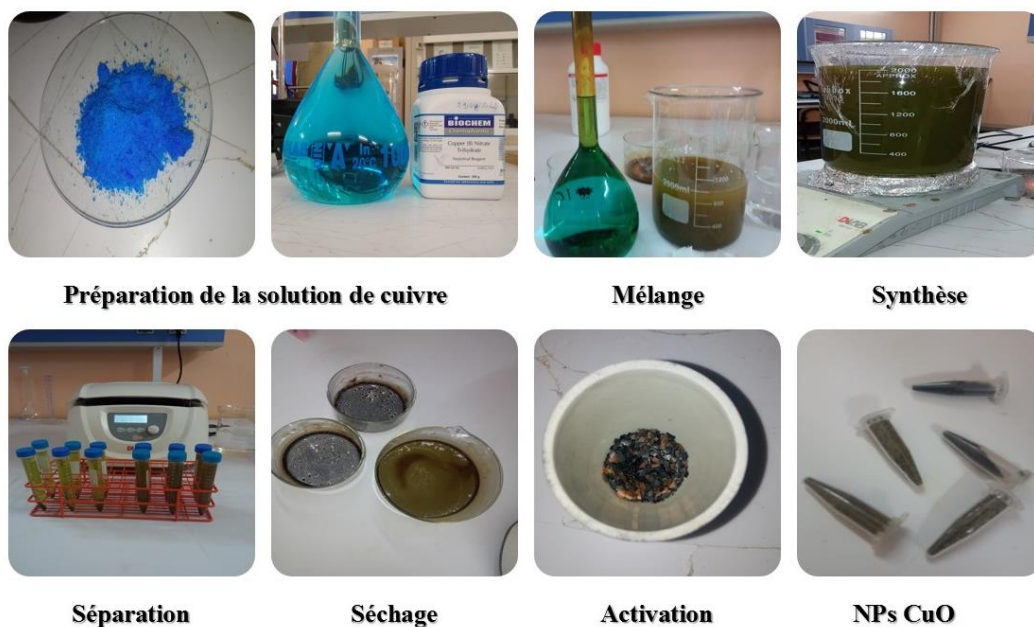


Figure III.3 : Les étapes de Synthèse des nanoparticules.

III.4. Le colorant étudié cristal violet

III.4.1. Le but d'utilisation du cristal violet

Le cristal violet, également connu sous le nom de violet de gentiane, est un colorant triphénylméthane largement utilisé en microbiologie, en histologie et dans diverses applications industrielles. Dans cette étude, le cristal violet est utilisé comme modèle de polluant organique pour évaluer l'efficacité des nanoparticules de CuO synthétisées à partir de *Myrtus communis* dans la dégradation et l'adsorption des contaminants. L'objectif principal est de déterminer la capacité des nanoparticules à éliminer ce colorant des solutions aqueuses, simulant ainsi un traitement potentiel des eaux usées.

III.4.2. Préparation de la solution de cristal violet

Pour préparer la solution de cristal violet, une quantité (0,1 g) de cristal violet est dissoute dans de l'eau distillée (1L) pour obtenir une solution mère de concentration connue de 100 mg/L. À partir de cette solution mère, des dilutions sont effectuées pour préparer des solutions de différentes concentrations nécessaires aux expériences d'adsorption et de dégradation. Ces solutions sont stockées dans des flacons en verre ambré pour éviter la photodégradation.

III.4.3. Balayage spectral (détection de λ_{\max} du cristal violet)

Le balayage spectral du cristal violet est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Une solution de cristal violet de concentration connue est placée dans une cuve à quartz, et l'absorbance est mesurée sur une plage de longueurs d'onde, entre 200 nm et 800 nm. Le maximum d'absorption (λ_{\max}) est déterminé en identifiant le pic d'absorbance le plus élevé. Cette valeur est cruciale pour les mesures ultérieures de concentration lors des tests d'adsorption et de dégradation.

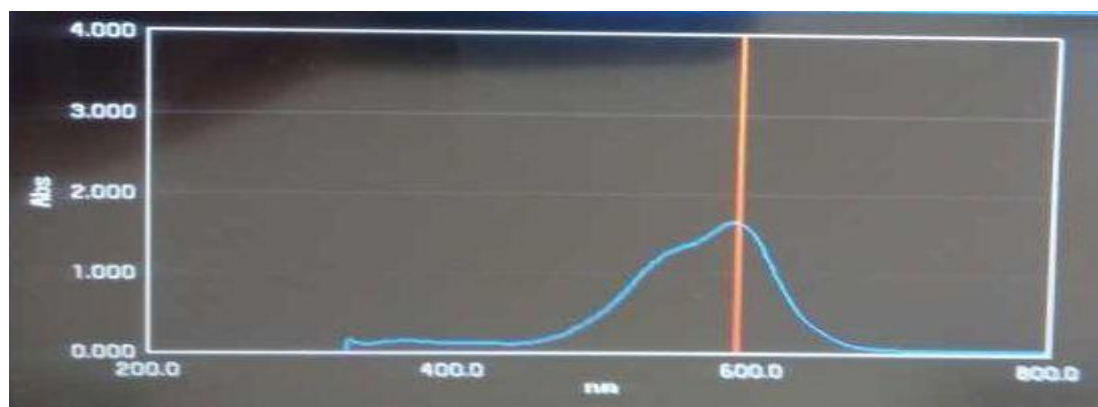


Figure III.4 : Spectre UV/visible de cristal violet à 100mg/l.

III.4.4. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du cristal violet est établie pour quantifier la concentration du colorant dans les solutions après traitement. Des solutions de cristal violet de concentrations connues (5, 10, 20, 30, 50 mg/L) sont préparées à partir de la solution mère. L'absorbance de chaque solution est mesurée à la longueur d'onde λ_{\max} déterminée précédemment. Les valeurs d'absorbance sont ensuite tracées en fonction des concentrations correspondantes pour obtenir une courbe d'étalonnage. La relation linéaire entre l'absorbance et la concentration (loi de Beer-Lambert) permet de déterminer la concentration de cristal violet dans les échantillons inconnus en utilisant l'équation de la droite obtenue.

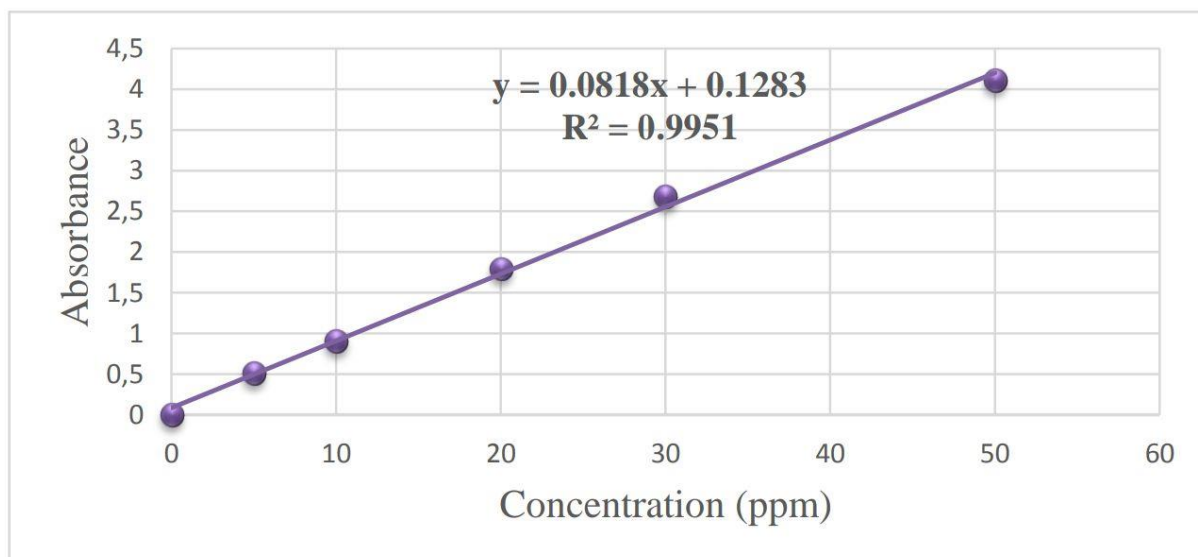


Figure III.5. Courbe d'étalonnage de cristal violet établie à 590 nm.

III.5.5. Étude de la Dégradation du Cristal Violet

III.5.5.1. Procédure de Dégradation du Cristal Violet sous Irradiation

La procédure de dégradation du cristal violet sous irradiation est réalisée en utilisant une chambre noir de photocatalyse équipé d'une source de lumière UV (254 nm). Les nanoparticules de CuO synthétisées à partir des extraits de *Myrtus communis* sont dispersées dans une solution de cristal violet de concentration connue. Le mélange est ensuite exposé à une irradiation UV constante.

1. **Préparation de la Solution de Cristal Violet** : Une solution de cristal violet de concentration initiale est préparée en dissolvant une quantité appropriée de cristal violet dans de l'eau distillée.
2. **Préparation du Photocatalyseur** : Les nanoparticules de CuO sont ajoutées à la solution de cristal violet pour obtenir une concentration spécifique de photocatalyseur.
3. **Irradiation UV** : Le mélange est placé dans une chambre noir équipé de lampes UV. L'ensemble du système est maintenu à température ambiante et agité pour assurer une dispersion homogène des nanoparticules.
4. **Échantillonnage** : Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps réguliers pendant une période définie 90 min pour analyser la concentration résiduelle de cristal violet.

III.5.5.2. Cinétique de Dégradation

La cinétique de dégradation du cristal violet est étudiée en analysant les échantillons prélevés à différents intervalles de temps. Les concentrations résiduelles de cristal violet sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis en mesurant l'absorbance à la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$). Les données obtenues permettent de tracer des courbes de dégradation et de déterminer les constantes cinétiques.

1. **Courbes de Dégradation** : Les courbes de concentration résiduelle de cristal violet en fonction du temps sont tracées pour visualiser l'efficacité de la dégradation.
2. **Modélisation Cinétique** : Les données sont ajustées à des modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre), et les isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich) pour déterminer les constantes de vitesse et évaluer la dynamique de la réaction de dégradation.

III.5.5.3. Facteurs Influant sur la Dégradation

L'efficacité de la dégradation du cristal violet peut être influencée par plusieurs facteurs. Les principaux facteurs étudiés dans cette section incluent :

1. **Concentration du Photocatalyseur** : Dans cette expérience, nous avons choisi trois masses (0,025, 0,05 et 0,1 gramme) que nous avons placés à trois concentrations différentes pendant 90 minutes dans une chambre noire avec agitation magnétique. Ensuite, nous avons séparé les NPs CuO de la solution à l'aide d'une centrifugeuse pendant 5 minutes à une force de 3000 tr/min. Enfin, nous avons lu les résultats sur un appareil UV/Vis pour déterminer la masse la plus efficace dans la dégradation du cristal violet.
2. **Intensité de la Lumière UV** : L'influence de la puissance de la source de lumière UV sur l'efficacité de la photocatalyse est examinée en utilisant différentes intensités lumineuses.
3. **pH de la Solution** : L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs de pH : (2, 4, 8 et 10). Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0,05 g de NPs de catalyseur CuO à 300 ml de solution de cristal violet à une concentration de 10 ppm. L'acidification du milieu a été effectuée en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) concentré, tandis que l'ajout de gouttes de soude

(NaOH) concentrée a été utilisé pour atteindre des pH basiques. Après prélèvement et analyse des échantillons par UV-vis, l'objectif était de découvrir le pH le plus efficace dans la dégradation du cristal violet.

4. **Concentration Initiale du Cristal Violet** : Un volume de 300 ml de solution cristal violet de concentration 10 g.l⁻¹ est mis en contact avec trois concentrations différentes de Nps CuO (10 ppm, 25 ppm et 50 ppm) sous agitation magnétique pendant 90 minutes. Des échantillons sont prélevés à des intervalles de 5 et 10 minutes pour analyse par UV-vis. L'objectif est de déterminer la concentration la plus efficace dans la dégradation du cristal violet.
5. **Temps de Contact** : Dans cette phase, nous avons consacré une étude au temps où nous avons placé des NPs CuO dans une solution de cristal violet, enveloppée dans du papier aluminium et agitée magnétiquement. Ensuite, nous avons prélevé un échantillon une fois que 30 minutes se sont écoulées (avant l'adsorption). Nous retirons l'aluminium et laissons les solutions dans la chambre noire pendant 90 minutes, en prélevant un échantillon toutes les 5 puis 10 minutes. Ensuite, nous centrifugeons les échantillons pendant 5 minutes à une force de 3000 tr/min. Enfin, nous lisons les résultats sur un appareil uv/vis pour déterminer le temps nécessaire pour une dégradation maximale.

Chaque facteur est étudié individuellement en maintenant les autres variables constantes, afin de déterminer l'impact précis de chaque paramètre sur l'efficacité globale de la dégradation du cristal violet par les nanoparticules de CuO.

III.5.5.4. Étude du Point de Charge Nulle (pHPCN)

Des volumes de 50 mL d'une solution de NaCl (0.01 M) sont introduits dans des béchers. Le pH (initial) de chacune des solutions est ajusté à un pH initial variant de 1 à 10 (1,2,3,4,5,6,7,8,9,10) par ajout de (HCl) ou de NaOH concentré (1M), pour éviter le changement de volume. Une masse de 0,15 g de biosorbant est introduite dans un bécher où le pH de la solution est fixé. Ces derniers sont soumis à une agitation magnétique (250 trs/min) durant 24 heures à 20 °C. Après ce temps d'agitation, le pH (final) de chaque solution est mesuré. Le tracé du graphe pH (final) en fonction du pH(initial). Nous permettons de déterminer le pHPCN qui correspond au point où la courbe qui donne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$.

III.5.6. Les Calculs des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé.

La quantité de produit adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

Avec :

- Q_t : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1})
- C_0 : concentration initiale (mg.L^{-1})
- C_t : concentrations à l'équilibre (mg.L^{-1})
- V : volume de l'adsorbat (L).
- m : masse de l'adsorbant (g).

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q_e) en fonction de (C_e) [94].

Le taux de fixation (adsorption) du colorant sur l'adsorbant est calculé par la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_f) \cdot 100}{C_0}$$

Avec :

- R : Le taux de fixation du colorant sur le matériau(%).
- C_0 : Concentration initiale (mg.L^{-1}).
- C_f : Concentration de colorant après fixation au temps (mg.L^{-1}).

III.6. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)

L'obtention d'un spectre infrarouge (IRTF) peut se faire selon deux modes : par transmission, pour les échantillons transparents ou par la réflectance totale atténuée (ATR en l'anglais : *Attenuated Total Reflectance*) pour les échantillons opaques ou épais. La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels qui apparaissent sous forme de bande d'absorption. L'appareil utilisé

est un spectrophotomètre de type BRUKER invenio R, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm^{-1} dans l'intervalle $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ avec un nombre de scans de 32. L'analyse est réalisée sur NPs/H₂O, NPs/Ethanol avant et après photocatalyse.



Figure III.6 : Spectroscopie infrarouge à rayon X

III.7. Conclusion

Ce chapitre met en lumière les aspects pratiques de l'étude, détaillant la méthodologie utilisée pour la préparation et la caractérisation des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) à partir de la plante *Myrtus communis*. L'utilisation de cette plante pour synthétiser les nanoparticules et extraire les molécules bioactives constitue une approche novatrice. En outre, la préparation de la solution de cristal violet, la caractérisation de son spectre UV/visible et l'établissement de la courbe d'étalonnage sont des étapes cruciales pour évaluer l'efficacité des nanoparticules dans la dégradation de ce colorant organique. La procédure détaillée de dégradation du cristal violet sous irradiation UV, ainsi que l'étude de la cinétique de dégradation, mettent en évidence les différentes étapes et paramètres à considérer pour optimiser le processus de photocatalyse. En examinant les facteurs influant sur la dégradation, tels que la concentration du photocatalyseur, l'intensité de la lumière UV, le pH de la solution, la concentration initiale du cristal violet et le temps de contact, cette étude vise à fournir des insights précieux pour une utilisation efficace des nanoparticules de CuO dans le traitement des eaux contaminées.

Chapitre IV

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats détaillés de nos expériences réalisées en laboratoire ainsi que leurs interprétations. Les recherches sont divisées en deux parties principales : d'abord, nous étudions les propriétés spectrales et la stabilité du colorant cristal violet, ensuite, nous analysons la dégradation des colorants via la catalyse hétérogène. Ces résultats nous permettront de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre les nanoparticules et les colorants, ainsi que d'optimiser les conditions expérimentales pour améliorer l'efficacité des processus de photodégradation.

IV.2. Étude de l'élimination du cristal violet par NPs -CuO

Dans cette section, nous examinerons en détail l'influence de plusieurs paramètres sur le processus étudié. Les paramètres considérés incluent la concentration initiale du colorant CV, le temps de contact, la masse des nanoparticules (NPs-CuO) et le pH initial de la solution. Chacun de ces facteurs joue un rôle crucial dans l'efficacité et la dynamique de l'interaction. Une analyse approfondie de ces variables nous permettra de mieux comprendre leur impact et d'optimiser les conditions expérimentales pour des résultats optimaux.

IV.2.1. Effet de la concentration initiale et le temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'élimination du colorant CV à la surface des nanoparticules de CuO (NPs-CuO) et à différentes concentrations de CV, constitue un premier paramètre clé pour déterminer le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre ainsi que la concentration optimale. La cinétique de dégradation de ce colorant a été réalisée à un pH de 5,9 ; avec des variations de concentration de 10, 25 et 50 ppm dans un volume de 300 ml de solution de colorant CV, en utilisant une masse de 0,05 g de NPs/H₂O et NPs/éthanol. Cette cinétique permettra non seulement de déterminer les conditions optimales pour l'élimination du CV, mais aussi de mieux comprendre les mécanismes de dégradation impliqués.

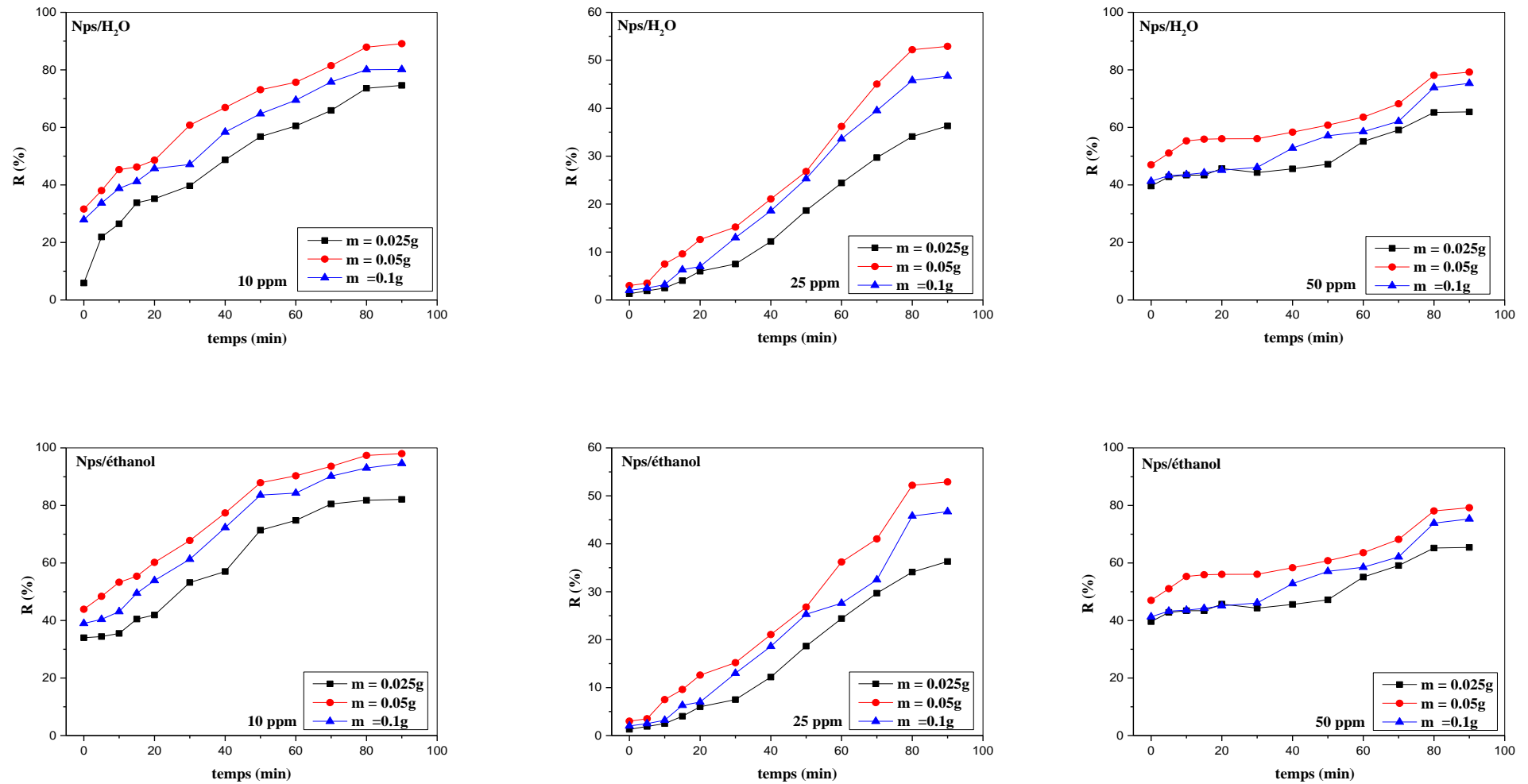


Figure IV.1 : Effet de la concentration initiale en fonction de temps sur l'élimination du colorant CV sur NPs /H₂O et NPs/ éthanol.

D'après ces expériences, nous avons observé que pour les matériaux traités avec de CuO (NPs-CuO), les temps d'équilibre sont rapidement atteints, dès 60 minutes. Les résultats de la cinétique d'élimination du CV à la surface des NPs-CuO peuvent être divisés en deux phases distinctes : une réaction initiale lente pour les différentes concentrations jusqu'à 40 minutes, suivie d'une phase moins rapide entre 40 et 80 minutes, pour finalement atteindre la saturation entre 80 et 90 minutes. Pour les NPs/éthanol, les rendements d'élimination du CV obtenus sont 98,78 % pour une concentration de 10 ppm, 52,5 % pour 25 ppm, et 76,28 % pour 50 ppm. En ce qui concerne les NPs/H₂O, les rendements d'élimination sont respectivement 89 % pour 10 ppm, 51,3 % pour 25 ppm, et 78,21 % pour 50 ppm. Ces résultats démontrent clairement que les propriétés de surface et les caractéristiques texturales des nanoparticules jouent un rôle crucial dans le phénomène étudié. En comparant les rendements d'élimination, la concentration optimale de CV pour une élimination maximale est de 10 ppm, et le matériau le plus efficace est celui des NPs/éthanol, avec un rendement de 98,78 %.

IV.2.2. Effet de masse des nanoparticules

Pour cette étude, trois masses différentes des NPs (0,025 g, 0,05 g et 0,1 g) ont été testées dans une solution de colorant CV à une concentration de 10 ppm avec les NPs/éthanol et celle de NPs/H₂O. Les courbes illustrant l'effet de la masse des NPs/éthanol et NPs/H₂O sur l'élimination de ce colorant sont présentées dans la figure IV.2.

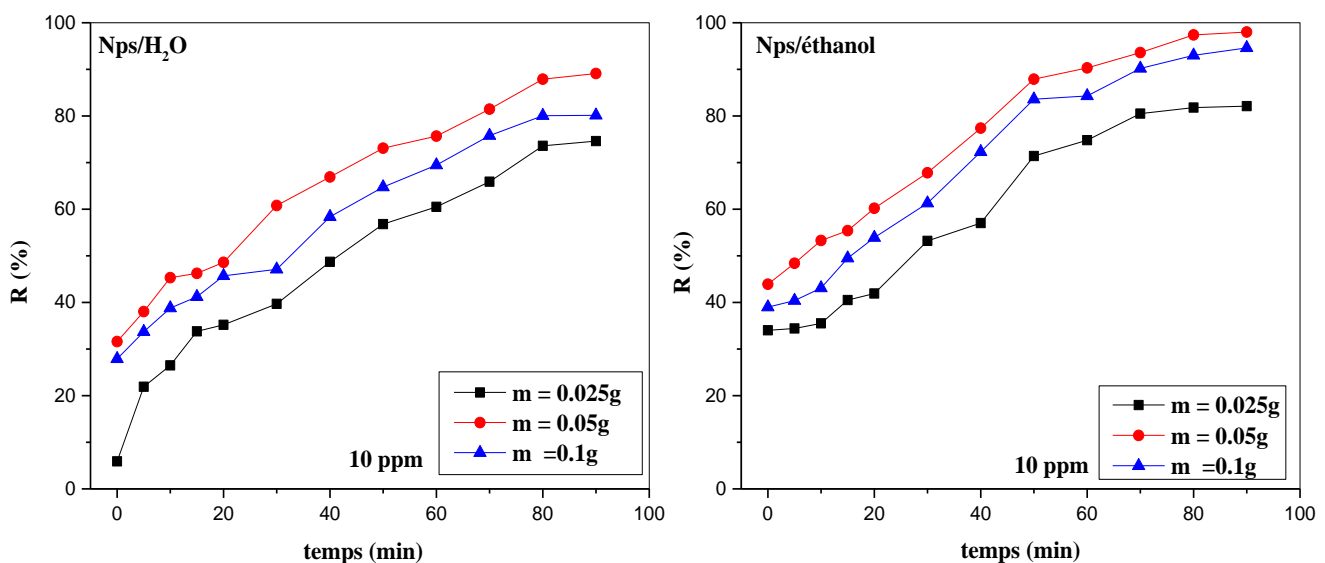


Figure IV.2 : Effet de la masse de NPs/éthanol et NPs/H₂O à une concentration de 10ppm.

Les résultats montrent une décoloration de 70,15% avec 0,025g, 89% avec 0,05g et 79% avec 0,1g de NPs/H₂O. D'autre part, pour les NPs/éthanol, les taux de décoloration obtenus sont de 80% avec 0,025g, 98,78% avec 0,05g et 95,3% avec 0,1g. Ces résultats indiquent que l'effet de la masse des Nanoparticule de CuO joue un rôle significatif dans l'élimination du CV. Nous avons observé que le rendement le plus élevé a été atteint avec une masse de 0,05g de NPs/éthanol, aboutissant à une décoloration de 98,78% pour une concentration de 10 ppm de CV. Ces résultats semblent offrir les conditions optimales pour maximiser l'efficacité d'élimination de ce colorant.

Ces observations soulignent que, bien qu'une augmentation de la masse au-delà de 0,05g n'améliore pas les performances dans cette étude, une masse adéquate du matériau est cruciale pour atteindre une décoloration optimale.

IV.2.3. Effet du pH initial de la solution

Le pH initial de la solution est un paramètre crucial pour contrôler le processus de photocatalyse, car il peut affecter la charge de surface de l'adsorbant, modifiant ainsi l'interaction entre l'adsorbant et les molécules à éliminer. De plus, le pH influence le degré de dissociation des groupes fonctionnels présents sur les sites actifs des nanoparticules, ce qui peut soit favoriser soit inhiber le processus étudié. Dans ce travail, nous avons étudié l'influence du pH sur l'élimination du CV par NPs/éthanol et NPs/H₂O dans une gamme de pH allant de 2 à 10. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.3.

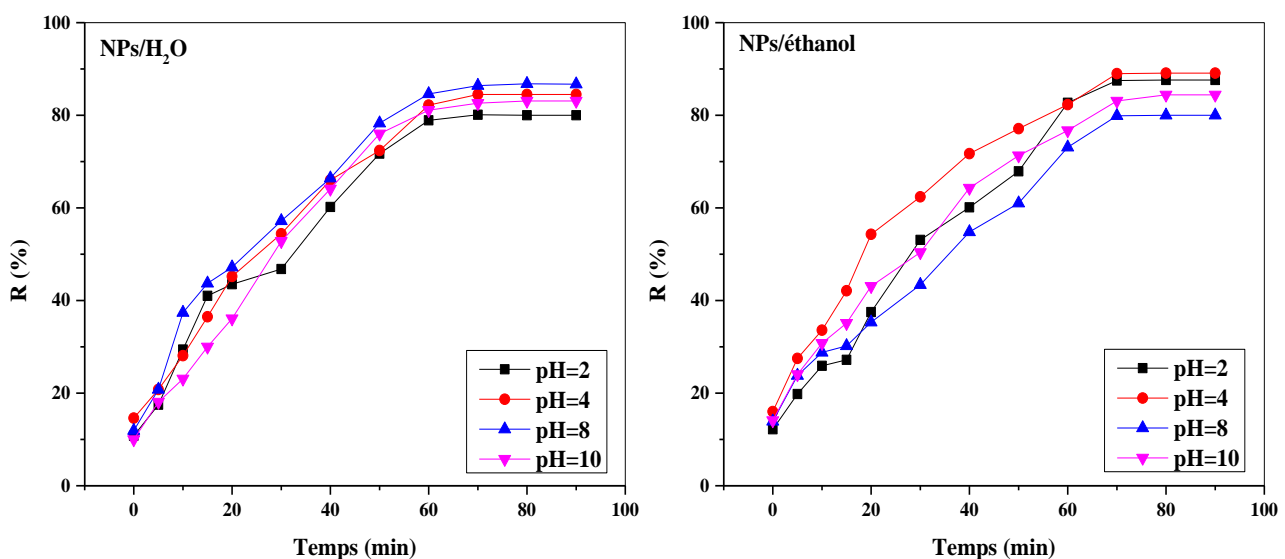


Figure IV.3 : Influence de pH sur la photocatalyse de CV par NPs/éthanol et NPs/H₂O

À travers la figure IV.3, on constate que les rendements d'élimination du colorant CV augmentent de 79% à 85% pour les NPs/H₂O, tandis que pour les NPs/éthanol, ils passent de 79,4% à 90%. Les meilleurs rendements d'élimination en fonction du pH sont de 84% et 85% à pH 4 et pH 8 pour les NPs/H₂O, et de 89% et 90% à pH 2 et pH 4 pour les NPs/éthanol, respectivement.

Les résultats obtenus montrent clairement que la décoloration est influencée par la variation du pH. Ces observations indiquent que l'optimisation du pH est essentielle pour maximiser l'efficacité de l'élimination du CV. À la lumière de ces résultats, nous avons effectué tous les essais de décoloration à un pH naturel de la solution colorée, situé entre 5 et 6, car un rendement $R \geq 98\%$ a été obtenu à ce pH naturel, comme présenté dans la figure IV.2. Cette approche permet de maintenir une efficacité élevée tout en simplifiant les conditions expérimentales, en évitant des ajustements supplémentaires du pH.

IV.2.4. Point de charge zéro (pH_{pzc})

Le point de charge zéro (pH_{pzc}) est crucial car il représente la valeur de pH à laquelle la surface de l'adsorbant possède une charge nette nulle, c'est-à-dire que les charges positives et négatives sur la surface s'annulent mutuellement.

Pour étudier la nature de la surface des nanoparticules, nous avons tracé l'évolution de la variation du pH final (pH_f) en fonction du pH initial ajusté (pH_i). Cette méthode permet d'observer comment le pH de la solution change lorsqu'il est mis en contact avec l'adsorbant, fournissant des informations sur la capacité de la surface à adsorber ou désorber des ions H⁺ ou OH⁻. En pratique, nous avons ajusté le pH initial de plusieurs échantillons de solution à des valeurs différentes et mesuré le pH final après avoir laissé les solutions atteindre l'équilibre avec les nanoparticules.

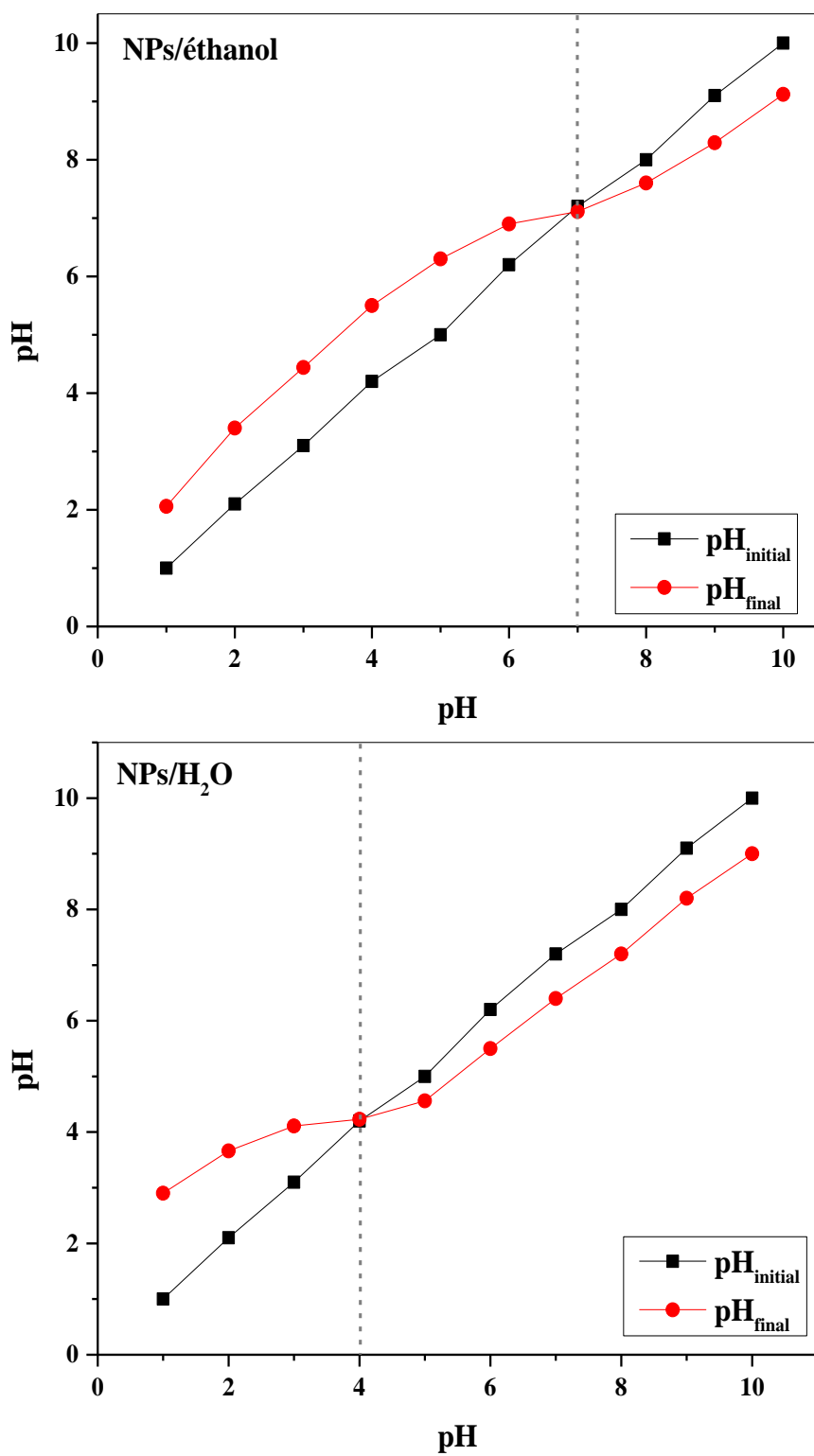


Figure IV.4 : Point de charge zéro (pHPZC) des NPs /éthanol et NPs /H₂O.

Les résultats présentés dans la figure IV.4 montrent que le pH_{PZC} de NPs/éthanol est égal à 7, ce qui indique que la surface des particules de NPs/éthanol a un caractère basique, indiquant que la surface fixe des ions H^+ pour atteindre l'équilibre. Inversement, le pH_{PZC} de NPs/ H_2O est égal à 4, indique une surface des particules de NPs/ H_2O caractère acide.

IV.3. Modélisation de la cinétique de la photodégradation du colorant CV

Pour comprendre le mécanisme de dégradation, nous avons utilisé deux modèles non linéaires de cinétique : le modèle de pseudo-premier-ordre (PPO) et le modèle de pseudo-second-ordre (PSO). Le modèle PPO suppose que le taux de variation de la quantité adsorbée est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et celle adsorbée à un temps donné (q_t). L'équation non linéaire est :

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \dots \text{Eq.1}$$

Le modèle PSO repose sur l'hypothèse que le taux d'adsorption est proportionnel au carré de la différence entre q_e et q_t . Son équation non linéaire est :

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \dots \text{Eq.2}$$

Où ;

- q_t : Quantité d'adsorbant adsorbée par unité de masse à un temps donné (mg/g) ;
- q_e : Quantité d'adsorbant adsorbée par unité de masse à l'équilibre (mg/g) ;
- k_1 : Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-premier-ordre (min^{-1}) ;
- k_2 : Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-second-ordre (g/mg/min) ;
- t : Temps (min).

En appliquant ces modèles à nos données expérimentales, nous avons déterminé que le modèle le mieux adapté, indiqué par le coefficient de détermination (R^2) et les valeurs expérimentales et théoriques de q_e , nous permet de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant CV sur les nanoparticules. Un meilleur ajustement au modèle PSO suggère une adsorption chimique, tandis qu'un meilleur ajustement au modèle PPO indique une adsorption physique

IV.4. Validation des modèles cinétiques

Dans ce contexte, nous avons considéré des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux, les modèles cinétiques PPO et PSO sont appliqués en système batch (figure IV.5) dans le but de décrire le phénomène de transport de l'adsorption dans les pores de l'adsorbant.

IV.4.1. Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre

Les paramètres de ces modèles pour les différents matériaux étudiés ont été rassemblés dans le tableau ci-après :

Tableau IV.1 : Résultats statistiques de l'application des modèles cinétiques (PPO et PSO).

Concentration	Paramètre	PPO		PSO	
		NPs/éthanol	NPs/H ₂ O	NPs/éthanol	NPs/H ₂ O
10 ppm	q _{exp}	102.68	98.62	102.68	98.62
	K ₁	16.28	16.34	8.36	0.001
	q _{cal}	82.79	82.88	114.44	100.84
	R ²	0.56	0.72	0.98	0.95
25 ppm	q _{exp}	88	150.08	88	150.08
	K ₁	14.30	22.45	0.001	3.86
	q _{cal}	71.48	117.13	93.54	176.68
	R ²	0.62	0.47	0.96	0.98
50 ppm	q _{exp}	363.16	314.36	363.16	314.36
	K ₁	56.83	53.94	8.96	0.001
	q _{cal}	302.41	268.82	376.72	310.06
	R ²	0.68	0.91	0.96	0.98

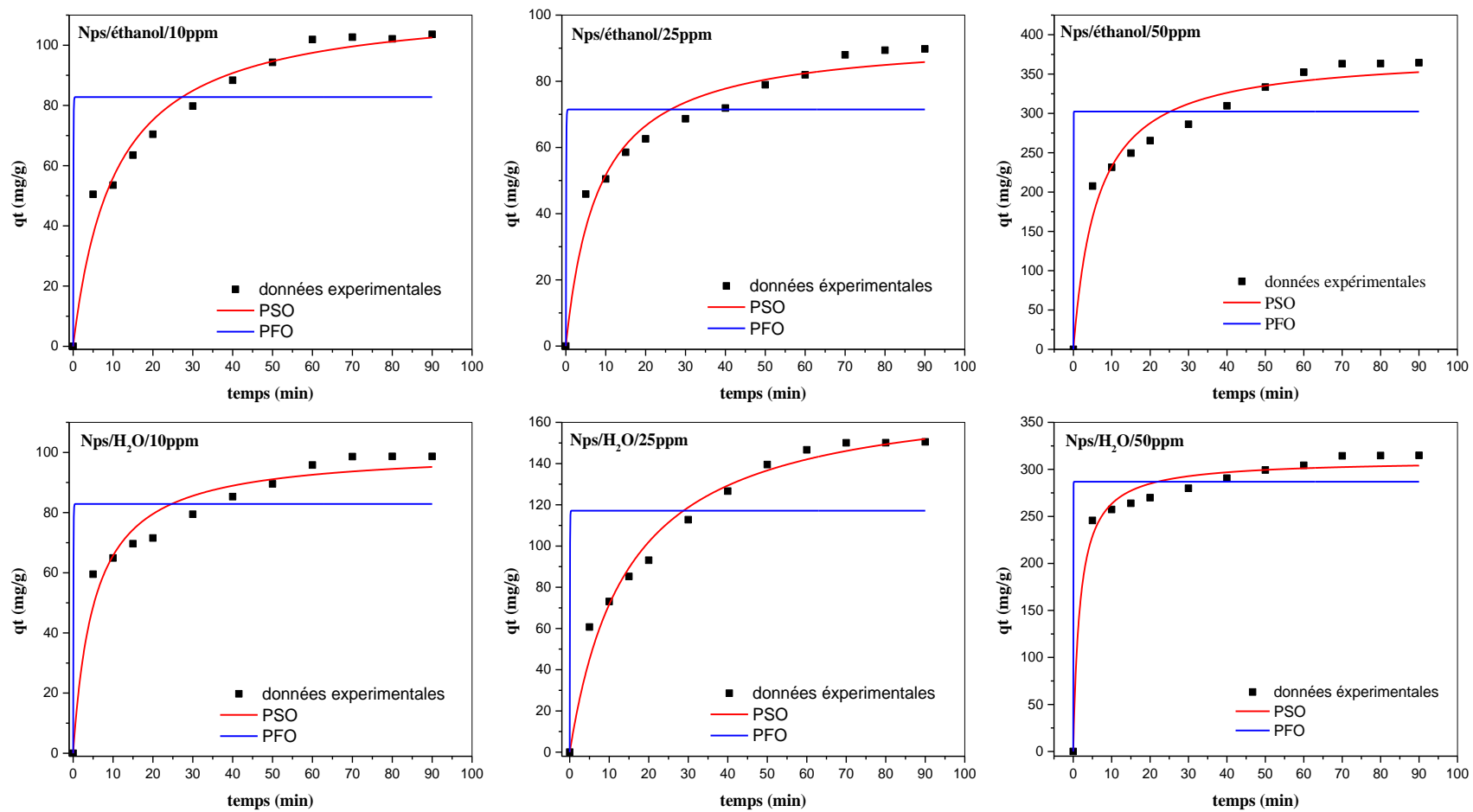


Figure IV.5 : Modélisation cinétique de la photodégradation du colorant CV de NPs /éthanol et NPs /H₂O dans les trois concentrations.

Les résultats obtenus, présentés dans le tableau IV.1, montrent que le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux le processus d'adsorption des matériaux étudiés. Ce modèle présente un facteur de corrélation très élevé ($R^2 \geq 0,98$) par rapport au modèle de pseudo-premier ordre. Nous remarquons également que les quantités adsorbées calculées par le modèle PSO sont proches des quantités adsorbées expérimentalement. La capacité d'adsorption, q_{cal} , augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en cristal violet.

La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle de pseudo-second ordre suggère que la fixation du cristal violet par les NPs/H₂O et les NPs/éthanol est en grande partie imputable à la chimisorption. Cela indique que les interactions entre les nanoparticules et le colorant sont principalement de nature chimique, impliquant des forces plus fortes et souvent des liaisons covalentes, plutôt que des interactions physiques plus faibles. Cette compréhension est cruciale pour optimiser les conditions de traitement et améliorer l'efficacité de l'adsorption dans des applications pratiques.

IV.5. Modélisation des isothermes de la photodégradation et l'adsorption du colorant CV

Dans le but d'améliorer l'analyse et la conception d'un procédé de séparation basé sur l'adsorption et la photocatalyse, l'acquisition de données d'équilibre revêt une importance capitale. Cette étude se concentre sur l'exploration de modèles capables de fournir une représentation précise des résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption et de photocatalyse du cristal violet sur les nanoparticules. De plus, elle vise à déterminer de manière explicite les grandeurs mesurables et déterminables, dans une approche novatrice par rapport à la littérature existante.

IV.5.1. Modèle de Langmuir et Freundlich

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation non linéaire des isothermes fournissent des informations cruciales sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités entre les nanoparticules et la molécule à éliminer. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés pour décrire ces phénomènes sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Le modèle de Langmuir suppose une adsorption sur une surface homogène avec des sites d'adsorption identiques et indépendants, représentée par l'équation :

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \dots \text{Eq.3}$$

Où ;

- q_e : la quantité éliminé à l'équilibre ;
- q_{max} : la capacité maximale d'élimination ;
- C_e : la concentration de la molécule a éliminé à l'équilibre ;
- K_L : la constante de Langmuir.

Le modèle de Freundlich décrit l'adsorption sur une surface hétérogène avec des sites d'adsorption de différentes énergies, représentée par l'équation :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots \text{Eq.4}$$

Où ;

- K_F : la constante de Freundlich ;
- $1/n$: l'intensité de l'adsorption.

En appliquant ces modèles aux données expérimentales (figure IV.6), nous avons extrait des paramètres significatifs tels que q_{max} , K_L , K_F et $1/n$ (tableau IV.2), fournissant des informations sur la capacité d'adsorption, la nature des interactions nanoparticules-la molécule a éliminé et la distribution des énergies de liaison. Une haute valeur de q_{max} ou K_F indique une capacité d'élimination élevée, tandis qu'une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 suggère une adsorption favorable.

Tableau IV.2 : Les paramètres dérivés des modèles isothermes (Langmuir et Freundlich).

Isotherm model	Parameters		R^2	
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)		
Langmuir	NPs/éthanol	538.97	0.070	0.98
	NPs/H ₂ O	433.76	0.106	0.84
Freundlich		K_F (mg/g)	$1/n$	
	NPs/éthanol	48.74	0.14	0.95
	NPs/H ₂ O	70.97	0.466	0.69

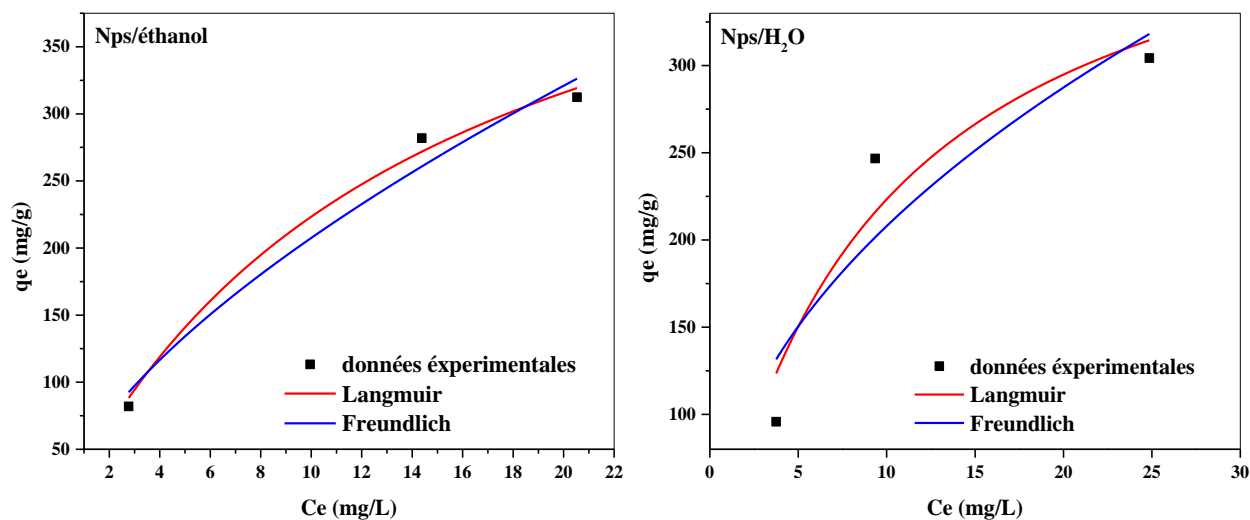


Figure IV.6 : Modélisation des isothermes de la photodégradation du colorant CV de NPs/H₂O et NPs/éthanol.

Les valeurs des paramètres caractéristiques de chaque modèle et les coefficients de détermination R^2 sont consignés dans le Tableau IV.2. Il est intéressant de noter que l'interaction entre le cristal violet et les NPs/éthanol et NPs/H₂O suit une tendance similaire pour les deux processus. Le modèle de Langmuir démontre une corrélation significative ($R^2 \geq 0,98$) pour les NPs/éthanol, ce qui suggère que les sites actifs à la surface des nanoparticules sont uniformément énergétiques et que l'adsorption se produit en une seule couche. Conformément à ces modèles, la capacité maximale des NPs/H₂O (q_{max}) est de 433.76 mg/g et de 538.97 mg/g pour les NPs/éthanol.

Les valeurs de K_L suggèrent que l'élimination du colorant CV sur les NPs/éthanol étudié est favorable. De plus, les résultats du tableau IV.2 montrent que le paramètre $1/n$ du modèle de Freundlich, qui est associé à l'hétérogénéité de surface selon la littérature, varie de 0 à 0.5. Cette variation suggère que la surface des nanoparticules présente une texture de plus en plus hétérogène.

Les résultats obtenus indiquent que le modèle de Langmuir est le modèle significatif dans cette étude. Les paramètres ajustés et les coefficients de détermination R^2 élevés montrent une meilleure adéquation des données expérimentales.

IV.5. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouges (FTIR) des nanoparticules vertes synthétisées à partir de la solution de nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) et de la plante *Myrtus communis* montrent des variations significatives avant et après la photocatalyse utilisée pour éliminer le cristal violet.. Les échantillons, notés NPs/ H_2O Av (avant photocatalyse), NPs/Ethanol Av (avant photocatalyse), NPs/ H_2O Ap (après photocatalyse), et NPs/Ethanol Ap (après photocatalyse), révèlent des différences notables dans les bandes de transmittance. La région $1750\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, où les pics sont caractéristiques des groupes carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) et des vibrations de déformation N-H, révèle des modifications après la photocatalyse, suggérant une dégradation des molécules organiques initiales du cristal violet. Dans la région $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, souvent associée aux vibrations de déformation C-H et C-N, les changements observés indiquent des modifications dans les groupes fonctionnels présents sur la surface des nanoparticules. La région $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, typique des vibrations d'étirement C-O-C et des vibrations de déformation C-OH, montre des variations entre les spectres avant et après la photocatalyse, suggérant des transformations chimiques au niveau des groupes hydroxyles et des éthers. Les différences notables en dessous de 1000 cm^{-1} , incluant les vibrations de liaison métal-oxygène (Cu-O), indiquent des changements structuraux dans les nanoparticules de CuO. En conclusion, les spectres FTIR montrent que les nanoparticules subissent des modifications chimiques significatives après la photocatalyse, avec une réduction des groupes hydroxyles et une altération des composés organiques initiaux, ce qui est cohérent avec une dégradation photocatalytique efficace du cristal violet.

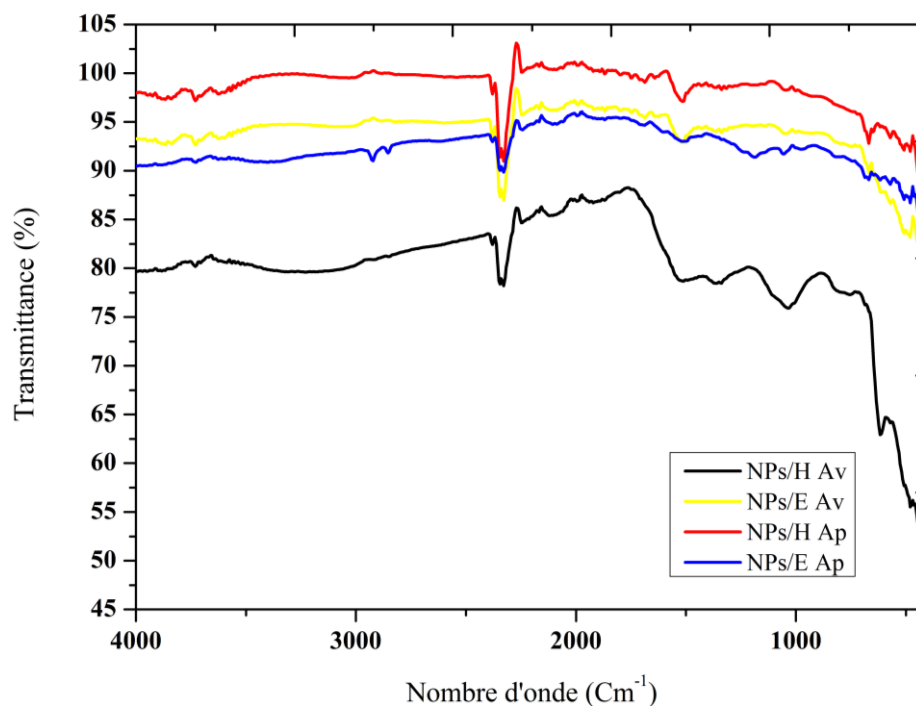


Figure IV.7 : Les spectres infrarouges de la photodégradation du colorant CV par NPs/H₂O et NPs/éthanol (Avant et après)

IV.5. Conclusion

Ce chapitre a révélé les mécanismes d'élimination du colorant cristal violet (CV) par des nanoparticules de CuO (NPs-CuO). Les paramètres clés comme la concentration initiale du CV, la masse des nanoparticules, le pH de la solution et le temps de contact ont été étudiés en détail. Les résultats montrent que les meilleures conditions pour une élimination maximale (98,78 %) sont obtenues avec une concentration de 10 ppm de CV et 0,05 g de NPs-CuO en suspension dans l'éthanol. Un pH légèrement acide (4) favorise également l'efficacité. La modélisation cinétique a indiqué que l'adsorption suit un modèle de pseudo-second-ordre, suggérant une adsorption chimique. Le modèle de Langmuir a fourni une bonne représentation des isothermes d'adsorption, indiquant une adsorption monomoléculaire.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

La pollution des eaux usées constitue un défi majeur à l'échelle mondiale, en raison de la présence de divers polluants, parmi lesquels les colorants organiques, utilisés massivement dans des secteurs comme l'industrie textile, l'imprimerie, les cosmétiques et la santé, posent des risques significatifs pour l'environnement et la santé publique. Le cristal violet, largement utilisé dans diverses applications industrielles et scientifiques, est particulièrement préoccupant en raison de sa persistance et de sa toxicité.

Pour répondre à cette problématique, différentes technologies ont été développées pour le traitement des eaux contaminées par des colorants organiques. Parmi celles-ci, la photocatalyse hétérogène utilisant des nanoparticules de CuO (NPs-CuO) se distingue comme une approche prometteuse, permettant à la fois la dégradation efficace des colorants et leur adsorption sur les surfaces catalytiques.

Cette étude a exploré en profondeur les paramètres expérimentaux critiques qui influencent l'efficacité du traitement des eaux contaminées par le cristal violet à l'aide des NPs-CuO. Les résultats obtenus mettent en lumière les conditions optimales pour chaque paramètre étudié :

Pour l'analyse de l'effet de la concentration initiale et du temps de contact, l'analyse détaillée a révélé que pour une concentration initiale de cristal violet de 10 ppm, un temps de contact prolongé avec les NPs-CuO ^{éthanol} dans des conditions optimisées a conduit à un rendement d'élimination maximal de 98,78%.

Pour l'étude de l'effet de la masse des nanoparticules, les résultats obtenus montrent qu'une masse de 0,05 g de NPs-CuO en suspension dans l'éthanol a permis d'atteindre les meilleurs rendements d'élimination du cristal violet, soulignant l'importance d'une quantité adéquate de catalyseur pour maximiser l'efficacité du processus.

Pour l'étude de l'effet du pH Initial de la solution, l'étude a identifié que des valeurs spécifiques de pH, telles que pH 4 et pH 8 pour les NPs en eau, et pH 2 et pH 4 pour les NPs en éthanol, optimisent significativement l'efficacité de dégradation du cristal violet par les NPs-CuO.

Conclusion générale

En ce qui concerne l'étude du point de charge zéro (pHPZC), l'analyse a démontré que les propriétés de surface des NPs-CuO varient selon le milieu de dispersion (eau vs éthanol), influençant ainsi leur capacité à adsorber efficacement le cristal violet.

Modélisation de la Cinétique et des Isothermes a confirmé que le modèle de pseudo-second ordre est le plus approprié pour décrire l'adsorption du cristal violet sur les NPs-CuO. Les isothermes de Langmuir ont révélé une capacité maximale d'adsorption (q_{max}) de 538,97 mg/g pour les NPs-CuO _{éthanol}.

En conclusion, cette étude offre une compréhension approfondie des mécanismes d'élimination du cristal violet par les NPs-CuO, en identifiant les conditions optimales pour chaque paramètre étudié. Ces résultats sont cruciaux pour le développement de technologies de traitement des eaux usées plus efficaces et durables, contribuant ainsi à la préservation de l'environnement et des ressources en eau à l'échelle mondiale.

Perspective

Perspective

Perspective

1. **Optimisation des Propriétés des Nanoparticules** : Les futures recherches pourraient se concentrer sur l'amélioration des propriétés des nanoparticules de Myrtus communis, telles que la stabilité chimique, la surface spécifique et la taille des particules. Une meilleure compréhension des mécanismes de synthèse pourrait permettre d'optimiser ces propriétés pour une efficacité accrue dans les applications de traitement des eaux.
2. **Études à Grande Échelle** : Bien que les résultats obtenus en laboratoire soient prometteurs, il est essentiel de tester ces nanoparticules dans des conditions réelles, sur des effluents industriels à grande échelle. Cela permettra de valider leur efficacité et d'identifier les défis pratiques liés à leur déploiement à grande échelle.
3. **Diversification des Polluants** : L'étude pourrait être étendue à d'autres types de polluants organiques et inorganiques présents dans les eaux usées. Tester les nanoparticules sur une gamme plus large de contaminants permettrait de vérifier leur polyvalence et d'identifier les domaines où elles sont les plus efficaces.
4. **Amélioration des Techniques de Photocatalyse** : L'optimisation des conditions de photocatalyse, telles que l'intensité de la lumière UV, la durée d'exposition et la concentration de nanoparticules, pourrait améliorer davantage l'efficacité de la dégradation des polluants. Des études comparatives entre différentes sources de lumière (UV, solaire) pourraient également offrir des perspectives intéressantes.
5. **Études de Toxicité et d'Impact Environnemental** : Il est crucial d'évaluer les impacts environnementaux potentiels des nanoparticules utilisées. Des études de toxicité sur la faune et la flore aquatiques, ainsi que des recherches sur la biodégradabilité des nanoparticules, garantiront que les solutions proposées sont sûres et durables.

Ces perspectives ouvrent la voie à des recherches approfondies et à des développements technologiques qui pourraient transformer le traitement des eaux usées, contribuant ainsi à une meilleure gestion des ressources en eau et à la protection de l'environnement

Référence bibliographique

Référence bibliographique

- [1] Dbik, A., El Messaoudi, N., & Lacherai, A. (n.d.). Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc): Application à l'élimination de bleu de méthylène.
- [2] Singh, A., Singh, N. B., Hussain, I., Singh, H., & Singh, S. C. (2015). Plant-nanoparticle interaction: An approach to improve agricultural practices and plant productivity. *Plant-nanoparticle interaction: An approach to improve agricultural practices and plant productivity*, 7(December), 909-917.
- [3] Joseph, A. T., Prakash, P., & Narvi, S. S. (2016). Phytofabrication and Characterization of Copper Nanoparticles Using *Allium Sativum* and its Antibacterial Activity. *International Journal of Science and Engineering Technology*, 4(2), 463-472.
- [4] Manivasagan, P., Venkatesan, J., Sivakumar, K., & Kim, S. K. (2016). Actinobacteria mediated synthesis of nanoparticles and their biological properties: A review. *Critical Reviews in Microbiology*, 42(2), 209-221.
- [5] Ghosh, M. K., Sahu, S., Gupta, I., & Ghorai, T. K. (2020). Green synthesis of copper nanoparticles from an extract of *Jatropha curcas* leaves: Characterization, optical properties, CT-DNA binding, and photocatalytic activity. *RSC Advances*, 10(37), 22027-22035.
- [6] Byrappa, K., Ohara, S., & Adschiri, T. (2008). Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology - towards biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60(3), 299-327.
- [7] Sapna, Thakur, R. R., & S. S. (2014). Study the Antibacterial Activity of Copper Nanoparticles Synthesized Using Herbal Plants Leaf Extracts. *International Journal of Bio-Technology Research*, 4(5), 21-34.
- [8] Kuppusamy, P., Yusoff, M. M., Maniam, G. P., & Govindan, N. (2016). Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications – An updated report. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 24(4), 473-484.
- [9] Ricaurd, M., & Witschger, O. (2012). Les nano-matériaux: Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention. *Revue*, Institut national de recherche et de sécurité (INRS).
- [10] Goutayer, M. (2008). Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques diagnostics; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo. (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie), p. 18.

Référence bibliographique

- [11] Jeevanandam, J., et al. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity, and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9, 1053-1054.
- [12] Gaffet, E. (2006). *Les Nanomatériaux: effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement*. AFSSET, France, p. 18.
- [13] Angelucci, G., Bedin, K., Tirler, W., & Donega, M. (2010). Ultra-fine particles in emissions of a municipal solid waste incinerator and wood. *Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, Venice, Italy.
- [14] Kittelson, D. B. (1998). Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science*, 29, 575-588.
- [15] Buffet, P. E. (2012). *Evaluation du risque environnemental des NP métalliques: biodisponibilité et risque potentiel pour deux espèces clés des écosystèmes estuariens*. (Doctoral dissertation, Université de Nantes), p. 25.
- [16] Richard, D. H., et al. (2008). The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. *Ecotoxicology*, 17, 287-314.
- [17] Ostiguy, C., et al. (2010). *Les nanoparticules de synthèse: Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST*. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), p. 10.
- [18] Sano, N., Wang, H., Chhowalla, M., & Iimura, K. (2002). Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water. *Journal of Applied Physics*, 92(5), 2783-2788.
- [19] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2017). Nanoparticles: Properties, applications, and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(34), 909.
- [20] Aitken, R. J., Creely, K. S., & Tran, C. L. (2004). *Nanoparticles: An Occupational Hygiene review*. Institute of Occupational Medicine, Health and Safety Executive (HSE), UK, Research Report 274.
- [21] Aitken, R. J., Creely, K. S., & Tran, C. L. (2004). *Nanoparticles: an occupational hygiene review*. Sudbury, Suffolk, Grande-Bretagne. HSE, 100p.
- [22] Ealias, A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017). A review on the classification, characterization, synthesis of nanoparticles, and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 263, 032019.
- [23] Chuto, G., & Chaumet-Riffaud, P. (2010). *Les nanoparticules*. Médecine Nucléaire, Elsevier Masson SAS, 371-373.

Référence bibliographique

- [24] Singh, A. K. (2016). Engineered Nanoparticles: structure, properties and mechanisms of toxicity. Elsevier Inc, pp. 3-7.
- [25] Salavati-niasari, M., Davar, F., & Mir, N. (2008). Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition. *Polyhedron*, 27, 3514-3518.
- [26] Michalet, X., Pinaud, F. F., Bentolila, L. A., Tsay, J. M., & Weiss, S. (2005). Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. *Science*, 307(5709), 538-544.
- [27] Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., & Higgitt, C. (2007). The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40(4), 270-277.
- [28] Ayadi, S. (2015). Nouveaux nanomatériaux hybrides métal/hydroxyde de fer: synthèse, caractérisation et application à la catalyse chimique et électrochimique. (Doctoral dissertation, Université d'Evry Val d'Essonne), p. 23.
- [29] Avis de l'AFSSET et rapport du groupe d'experts. (2006). Les nanomatériaux: effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (Afsset), pp. 11-14.
- [30] Guitou, M.-A. (2014). Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO₂. (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux), pp. 34-35.
- [31] Wei, L. (2011). Elaboration par un procédé de précipitation de nanoparticules aux propriétés contrôlées. Application à la magnétite. (Doctoral dissertation, Université de Lorraine), p. 44.
- [32] Crooks, R. M., Zhao, M., Sun, L. I., Chechik, V., & Yeung, L. K. (2001). Dendrimer Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 34, 181-190.
- [33] Krishna, N., Gayathri, R., & Vishnu, P. (2017). Nanoparticles and Their Applications – A Review. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 9(1), 24-27.
- [34] Wang, Z., Ruan, J., & Cui, D. (2009). Advances and prospect of nanotechnology in stem cells. *Nanoscale Research Letters*, 4, 593-605.
- [35] Jenkins, C. L. (1978). *Arch. Toxicol*, 40, 75-92.
- [36] Shipway, A. N., Katz, E., & Willner, I. (2000). Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications. *ChemPhysChem*, 1, 18-52.
- [37] Pissuwan, D., Valenzuela, S. M., & Cortie, M. B. (2006). Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, 24(2), 62-67.

Référence bibliographique

- [38] Wheeler, R. M., et al. (1996). *Life Support and Biosphere Science*, 2(3-4), 161-172.
- [39] Gleiter, H. (2000). Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 48, 1-29.
- [40] Tiede, K., Hassellöv, M., Breitbarth, E., & Chaudhry, Q. (2008). Considerations for environmental fate and ecotoxicity testing to support environmental risk assessments for engineered nanoparticles. *Journal of Chromatography A*, 1216, 503-509.
- [41] Nazem, A., & Mansoori, G. A. (2008). Nanotechnology for Alzheimer's disease detection and treatment. *Insciences Journal*, 3, 201-233.
- [42] Mukherjee, P., Roy, M., Mandal, B. P., & Ghatak, J. (2008). Green synthesis of highly stabilized nanocrystalline silver particles by a non-pathogenic and agriculturally important fungus *T. asperellum*. *Nanotechnology*, 19, 75103.
- [43] Avasare, V. D., Gade, A. K., & Baek, K. H. (2018). Current Trends and Future Prospective of Metal-Based Nanoparticles. In *Metal and Metal Oxides for Energy and Electronics*, pp. 369-406.
- [44] Richardson, T. J., Slaughter, D. S., & Lawrence, J. (2017). Advances in Nanomaterials for Clean Energy Applications. *Nanomaterials and Energy*, 3(4), 25-28.
- [45] Baati, T., Njim, L., & Boufi, S. (2013). Biosynthesis of silver nanoparticles by *Aspergillus niger*: Characterization and antibacterial activity. *Journal of Nanomaterials*, 2013, Article ID 490702.
- [46] Zou, B., Cheng, Q., & Wang, W. (2007). Engineered nanoparticles for drug delivery applications. *Current Drug Delivery*, 4(3), 255-265.
- [47] Yin, Y., & Alivisatos, A. P. (2005). Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface. *Nature*, 437, 664-670
- [48] Liu, X., Atwater, M., Wang, J., & Huo, Q. (2007). Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligands. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 58(1), 3-7.
- [49] Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., & Skrabalak, S. E. (2009). Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angewandte Chemie International Edition*, 48(1), 60-103.
- [50] Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., & El-Sayed, M. A. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*, 105(4), 1025-1102.

Référence bibliographique

- [51] Sun, Y., & Xia, Y. (2002). Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 298(5601), 2176-2179.
- [52] Murphy, C. J., Sau, T. K., Gole, A. M., Orendorff, C. J., Gao, J., Gou, L., & Hunyadi, S. E. (2005). Anisotropic metal nanoparticles: Synthesis, assembly, and optical applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(29), 13857-13870.
- [53] Manna, L., Milliron, D. J., Meisel, A., Scher, E. C., & Alivisatos, A. P. (2003). Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals. *Nature Materials*, 2(6), 382-385.
- [54] Cortie, M. B., & McDonagh, A. M. (2011). Synthesis and optical properties of hybrid and alloy plasmonic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 111(6), 3713-3735.
- [55] Daniel, M. C., & Astruc, D. (2004). Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1), 293-346.
- [56] Shankar, S. S., Rai, A., Ahmad, A., & Sastry, M. (2004). Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core-Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(2), 496-502.
- [57] Zhu, J., Lu, Y., & Li, Y. (2010). Controlled synthesis of hybrid nanostructures. *Annual Review of Materials Research*, 40, 105-126.
- [58] Zhang, Z., Zhang, L., & Wang, S. (2009). Cornlike gold nanoparticle arrays: Synthesis, characterization, and optical properties. *Langmuir*, 25(16), 8879-8883.
- [59] Nehl, C. L., Liao, H., & Hafner, J. H. (2006). Optical properties of star-shaped gold nanoparticles. *Nano Letters*, 6(4), 683-688.
- [60] Jana, N. R., Gearheart, L., & Murphy, C. J. (2001). Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*, 13(18), 1389-1393.
- [61] Hurst, S. J., Payne, E. K., Qin, L., & Mirkin, C. A. (2006). Multisegmented one-dimensional nanorods prepared by hard-template synthetic methods. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(17), 2672-2692.
- [62] Rycenga, M., Cobley, C. M., Zeng, J., Li, W., Moran, C. H., Zhang, Q., & Xia, Y. (2011). Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chemical Reviews*, 111(6), 3669-3712.

Référence bibliographique

- [63] Brust, M., & Kiely, C. J. (2002). Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 202(2-3), 175-186.
- [64] Gou, L., & Murphy, C. J. (2003). Solution-phase synthesis of Cu₂O nanocubes. *Nano Letters*, 3(2), 231-234.
- [65] Lee, S. M., Jun, Y. W., Yeon, S. I., Shin, H. S., & Cheon, J. (2005). Single-crystalline star-shaped nanocrystals and their evolution: programming the geometry of nano-building blocks. *Journal of the American Chemical Society*, 127(24), 9090-9098.
- [66] Nikoobakht, B., & El-Sayed, M. A. (2003). Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials*, 15(10), 1957-1962.
- [67] Wang, D., & Li, Y. (2011). Bimetallic nanocrystals: Liquid-phase synthesis and catalytic applications. *Advanced Materials*, 23(9), 1044-1060.
- [68] Xia, Y., Gilroy, K. D., Peng, H. C., & Xia, X. (2017). Seed-mediated growth of colloidal metal nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(1), 60-95.
- [69] Xiong, Y., Washio, I., Chen, J., Sadilek, M., & Xia, Y. (2007). Trimeric nanocrystals of palladium: Synthesis, characterization, and their use as substrates for hydrogen sensing. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(23), 4042-4045.
- [70] Wu, Y., Cai, H., & Ma, S. (2012). Synthesis, structure and magnetic properties of monodisperse gold-coated cobalt nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(19), 10704-10710.

Résumé

Cette étude se concentre sur l'élimination du cristal violet (CV), un colorant organique persistant largement utilisé dans divers secteurs industriels, par le biais de nanoparticules d'oxyde de cuivre (NPs-CuO) dérivées de *Myrtus communis*. L'objectif principal est d'optimiser les conditions de traitement pour maximiser l'efficacité de la dégradation du CV par les NPs-CuO. Pour atteindre cet objectif, une série d'expériences a été menée en utilisant différentes méthodes d'analyse et de caractérisation. Les nanoparticules d'oxyde de cuivre (NPs-CuO) ont été synthétisées à partir de l'extrait de *Myrtus communis* et leur performance a été évaluée sous différentes conditions expérimentales, notamment le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale de cristal violet (CV), la masse des NPs-CuO, et le point de charge zéro (pH_{pzc}). Les résultats principaux ont démontré que les NPs-CuO à base d'éthanol présentent une remarquable capacité à adsorber et dégrader le CV, atteignant une efficacité maximale de 98,78% pour une concentration initiale de 10 ppm de CV. Cette efficacité optimale a été observée à un pH de 2 pour les NPs-CuO, soulignant l'importance de cet ajustement pour maximiser l'interaction entre les NPs-CuO et le CV. Les modèles cinétiques ont montré que le processus d'adsorption du CV sur les NPs-CuO suit principalement un modèle de pseudo-second ordre, avec une capacité maximale d'adsorption (q_{max}) de 538,97 mg/g selon le modèle de Langmuir. Ces résultats mettent en évidence la forte affinité et l'efficacité des NPs-CuO comme catalyseurs dans le traitement des eaux contaminées par des colorants organiques persistants comme le cristal violet. Les conditions optimales identifiées sont cruciales pour le développement de solutions durables et efficaces dans le domaine du traitement des eaux usées, contribuant ainsi à la préservation de l'environnement à l'échelle mondiale.

Mots clés : Adsorption, Cristal violet, Elimination, *Myrtus communis*, NPs CuO, Photocatalyse.

Abstract

This study focuses on the removal of crystal violet (CV), a persistent organic dye widely used in various industrial sectors, using copper oxide nanoparticles (NPs-CuO) derived from *Myrtus communis*. The main objective is to optimize treatment conditions to maximize the efficiency of CV degradation by NPs-CuO. To achieve this goal, a series of experiments were conducted using different analysis and characterization methods. Copper oxide nanoparticles (NPs-CuO) were synthesized from *Myrtus communis* extract, and their performance was evaluated under various experimental conditions, including contact time, solution pH, initial concentration of crystal violet (CV), mass of NPs-CuO, and zero point charge (pHpzc). The main results demonstrated that NPs-CuO in ethanol-based suspension exhibit remarkable capability to adsorb and degrade CV, achieving a maximum efficiency of 98.78% for an initial CV concentration of 10 ppm. This optimal efficiency was observed at pH 2 for NPs-CuO, highlighting the importance of pH adjustment to maximize interaction between NPs-CuO and CV. Kinetic models showed that CV adsorption onto NPs-CuO mainly follows a pseudo-second order model, with a maximum adsorption capacity (q_{\max}) of 538.97 mg/g according to the Langmuir model. These results underscore the strong affinity and effectiveness of NPs-CuO as catalysts in treating wastewater contaminated with persistent organic dyes like crystal violet. The identified optimal conditions are crucial for developing sustainable and effective solutions in wastewater treatment, thereby contributing to global environmental preservation.

Keywords : Adsorption, Crystal violet,

Myrtus communis, NPs CuO, Photocatalysis, Removal.

ملخص

تركز هذه الدراسة على إزالة البنفسجي البلوري (CV) ، وهو صبغ عضوي مستمر الاستخدام في مختلف القطاعات الصناعية، باستخدام جسيمات النانو من أكسيد النحاس (NPs-CuO) المستخلصة من نبات *Myrtus communis* الهدف الرئيسي هو تحسين شروط المعالجة لتعظيم كفاءة تحلل CV عن طريق NPs-CuO لتحقيق هذا الهدف، تم إجراء سلسلة من التجارب باستخدام طرق مختلفة للتحليل والتوصيف. تم تخليق جسيمات أكسيد النحاس (NPs-CuO) من استخراج نبات *Myrtus communis*، وتم تقييم أدائها تحت ظروف تجريبية مختلفة، بما في ذلك وقت الاتصال، و pH المحلول، والتركيز الابتدائي للبنفسجي البلوري (CV) ، وكتلة NPs-CuO ، ونقطة الشحن الصفرية (pHpzc). أظهرت النتائج الرئيسية أن جسيمات النحاس النانوية NPs-CuO في تعليقات قائمة على الإيثانول تتمتع بقدرة ملحوظة على امتصاص وتحلل CV ، حيث بلغت كفاءة قصوى تبلغ 98.78% لتركيز بنفسجي بلوري ابتدائي يبلغ 10 جزء في المليون. لقد تم ملاحظة هذه الكفاءة القصوى عند pH 2 لـ NPs-CuO ، مما يبرز أهمية ضبط pH لتعظيم التفاعل بين NPs-CuO و CV. أظهرت النماذج السينية أن امتصاص CV على NPs-CuO يتبع بشكل رئيسي نموذج الأمر الثاني الزائف، مع سعة امتصاص قصوى (q_{max}) تبلغ 538.97 ملغ/ملغ وفقاً لنموذج Langmuir. تسلط هذه النتائج الضوء على القابلية والفعالية العالية لـ NPs-CuO كمحفزات في معالجة مياه الصرف الملوثة بالأصبغ العضوية المستمرة مثل البنفسجي البلوري. تعد الشروط الأمثل المحددة أمراً بالغ الأهمية لتطوير حلول مستدامة وفعالة في معالجة مياه الصرف، مما يسهم بذلك في الحفاظ على البيئة على مستوى عالمي.

الكلمات الرئيسية: امتصاص، البنفسجي البلوري، إزالة، *Myrtus communis*، NPs CuO، تحفيز الضوء.

