



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine Sciences de la Matière

Filière de chimie

Chimie des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Tassnim Bezziou

Le : .../.. /2025

Les nanoparticules de dioxyde de titane(E171) dans les additifs alimentaires : avantages et inconvénients

Jury :

Mm	Habiba LARAOUI	MCA	Université Med Khider de Biskra	Présidente
Mm	Asma FETTAH	MCA	Université Med Khider de Biskra	Examinatrice
Mm	Zelikha NECIRA	MCA	Université Med Khider de Biskra	Rapportrice

Année universitaire : **2024/2025**

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie Allah, le tout grand puissant de m'avoir donné la force, le courage, la patience et la volonté de mener à bien ce travail.

L'ensemble de ce travail s'est déroulé au Laboratoire de Chimie de Département des Sciences de la Matière de l'Université de Biskra.

Je souhaite tout particulièrement remercier **Dr. Zelikha NECIRA** (MCA), de l'Université de Biskra, pour m'avoir confié ce sujet de Master. Je voudrais lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir transmis son sens de la pédagogie et son souci du détail.

J'adresse également mes respectueux remerciements aux membres de jury, **Dr. Habiba LARAOUI** (MCA), de l'Université de Biskra, pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury et **Dr. Asma FETAH** (MCA), de l'Université de Biskra d'avoir bien voulu participer au jury.

Que **Dr. Achouak ACHOUR**, de l'université de Biskra, trouve ici toute ma gratitude pour son aide précieuse tout au long de ce travail. Je voudrais témoigner ici de sa disponibilité et de sa compétence et de ses qualités humaines et professionnelles.

Un grand merci à l'ensemble des Ingénieurs de laboratoire de chimie de notre Département SM, pour l'aide matérielle et moyen qu'ils ont mis à ma disposition pour mener à bien ce travail et qui m'ont assurés les analyses FTIR. Je citerai ; **Mm Hayat BENMACHICHE**, Chefe de laboratoire, **Mmes. Nadia BOUAZIZE** et **Soumia KHELIFA**.

Je voudrais également remercier les membres de laboratoire du centre de recherche CRSTRA, pour leur aide lors de la réalisation de mon test préliminaire d'antibactérienne pour l'échantillon de TiO_2 synthétisé par chimie verte.

J'ai également une dette de reconnaissance envers tous les enseignants de chimie qui m'ont suivie durant mon cycle d'étude.

Je remercie chaleureusement mes amies et collègues qui m'ont toujours encouragée.

Enfin, Je remercie ma famille, et plus particulièrement mes parents, pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance.

À tous Merci

Cassim Bezzou

إهداء

لا يطيب الليل إلا بشكره ولا يطيب النهار إلا بطاعته... ولا تطيب اللحظات إلا بذكره. "الله جل جلاله".

انتهت الرحلة... ولم تكن سهلة وليس من المفترض أن تكون كذلك... ومهما طالت فضبت بحلوها ومرها وأنا الآن وبعون

الله تعالى أتم هذا العمل.

الحمد لله الذي أجرى سنوات دراستي حتى توالى ورعى زهور حلي بفرحة التمام فالحمد لله ما تم جهد ولا ختم سعي إلا

بفضله.

إلى أولئك الذين رسموا أحلامهم على جدران الجامعات وحملوا دفاترهم في طريقهم إلى الشهادة إلى طلبة غزاة الجامعيين الذين

رحلوا قبل أن ينادي بأسمائهم يوم التخرج فصاروا نورا في سماء العلم والكرامة سلاما على أرواحكم الطاهرة.

إلى من كلله الله بالهبة والوقار إلى النور الذي أضاء دربي. إلى العزيز الذي حملت إسمه نفرا. إلى معلمي الأول الرجل الذي

سعى طوال حياته لأكون الأفضل "أبي الغالي" الدكتور مصطفى بزيو.

إلى من كانت الداعم الأول لتحقيق طموحي إلى من كانت ملجأ يدي اليمنى في هذه المرحلة. إلى من أبصرت بها طريق

حياتي واعتازي بذاتي.. إلى القلب الحنون إلى من كانت دعواتها تحيطني "أمي العزيزة كريمة نعجي".

إلى مصدر قوتي الداعمين والساندين إلى خيرة أيامي وصفوتها إلى ضلعي الثابت وأمان أيامي إلى العقد المتين إخواني الغاليين

طاهر. عبد الحميد. عمر تقي الدين. وخواتي الغاليات "رتاج. راما".

إلى مشرفتي التي لم تتوانى في مد يد العون "الدكتورة زليخة نصيرة" لك في القلب مكان وفي الدعاء نصيب جزاك الله عني كل

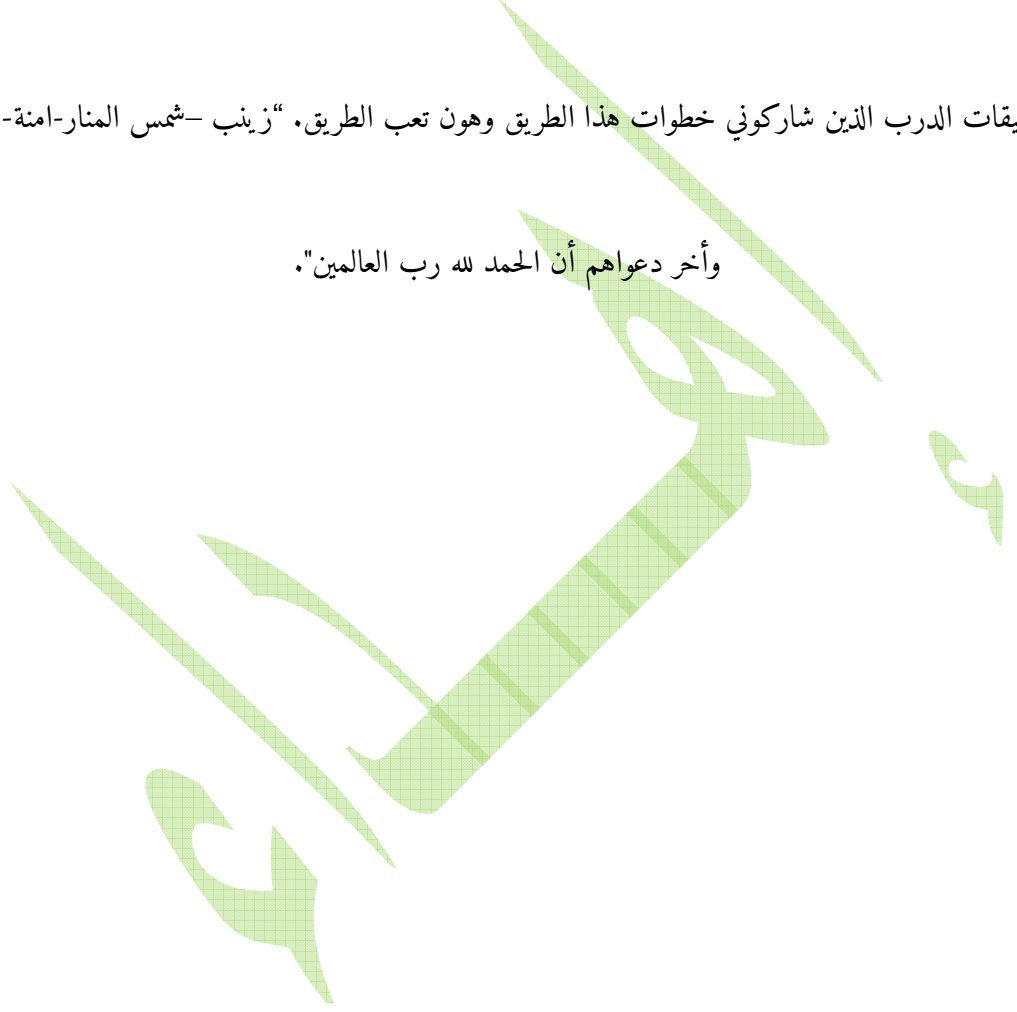
خير.

وإلى من كانت نورا في طريقي وقدمت وقتها وجهدها دون كلل أو ملل ووقفت إلى جانبي "الدكتورة الفاضلة" اشواق

عاشور".

إلى رفيقات الدرب الذين شاركوني خطوات هذا الطريق وهون تعب الطريق. "زينب - شمس المنار- امنة- رحمة".

وأخر دعواهم أن الحمد لله رب العالمين".



Résumé

Cette étude démontre une synthèse verte de nanoparticules de TiO_2 (E171) par une approche éco-compatible utilisant un extrait aqueux de feuilles de *Citrus limon* (agent bio-réducteur/stabilisant) et l'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) comme précurseur métallique. Les caractérisations multitechniques (DRX, MEB/EDS) ont révélé des NPs sphériques (113,97) de phase anatase pure (taille cristallite : 10,4-13,0 nm), avec un bandgap de 2,40 eV favorable à l'activation sous lumière visible. Les tests photocatalytiques ont exhibé une dégradation de 97,8 % de la Rhodamine B en 150 min suivant un modèle de pseudo-premier ordre. Ces performances, corrélées à la pureté chimique (EDS), positionnent ce nanomatériau comme éco-compatible pour des applications environnementales et industrielles (E171 amélioré), tout en respectant les principes de chimie durable.

Mots-clés: Synthèse verte, photocatalyse, anatase, bandgap, cinétique de, dépollution, E171, chimie durable.

Abstract

This study demonstrates a green synthesis of TiO_2 nanoparticles (E171) using an eco-friendly approach with *Citrus limon* leaf aqueous extract (as bio-reducing/stabilizing agent) and titanium isopropoxide ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) as metal precursor. Multitechnique characterizations (XRD, SEM/EDS) revealed spherical NPs (113.97 nm) of pure anatase phase (crystallite size: 10.4-13.0 nm) with a 2.40 eV bandgap enabling visible-light activation. Photocatalytic tests demonstrated 97.8% Rhodamine B degradation within 150 min, following pseudo-first-order kinetics. These performances, correlated with chemical purity (EDS), establish this nanomaterial as an eco-compatible solution for environmental and industrial applications (enhanced E171), aligning with green chemistry principles.

Keywords: Green synthesis, photocatalysis, anatase, bandgap, reaction kinetics, water remediation, E171, sustainable chemistry.

ملخص

تقدم هذه الدراسة نهجاً صديقاً للبيئة لتخليق جسيمات نانوية من ثاني أكسيد التيتانيوم (E171) باستخدام مستخلص مائي لأوراق الليمون (الحامض *Citrus limon*) (كعامل اختزال وتثبيت بيولوجي، بالإضافة إلى أيزوبروبوكسيد التيتانيوم ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) كمصدر معدني. كشفت التحليلات المتعددة التقنيات (حيود الأشعة السينية XRD ، المجهر الإلكتروني الماسح MEB ، مطيافية الطاقة المشتتة EDS) عن جسيمات نانوية كروية (113.97 نانومتر) من طور الأناتاز النقي (حجم البلورات: 10.4-13.0 نانومتر)، مع فجوة نطاق طاقة مقدارها 2,4 إلكترون فولت تنتج التنشيط بالضوء المرئي. أظهرت اختبارات التحفيز الضوئي تحلاً بنسبة 97.8% لصبغة رودامين B خلال 150 دقيقة، تتبع نموذج حركية التفاعل من الرتبة الأولى. تؤكد هذه النتائج المترابطة مع نقاء المادة الكيميائي (EDS) إمكانية استخدام هذه المادة النانوية الصديقة للبيئة في التطبيقات البيئية والصناعية (تحسين E171)، بما يتوافق مع مبادئ الكيمياء الخضراء.

الكلمات المفتاحية:

التخليق الأخضر ، التحفيز الضوئي ، طور الأناتاز ، فجوة النطاق الطاقوي ، حركية التفاعل ، معالجة المياه .

Sommaire

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

Chapitre I : Revue Bibliographique

I.1.Introduction	6
Partie A : Généralités sur les nanoparticules	6
I.2.Définition des nanoparticules	6
I.3.Historique	7
I.4.Types de nanoparticules	8
I.4.1.Nanoparticules organiques	8
I.4.2. Nanoparticules inorganiques	8
I.5.Domainses d'application des nanoparticules	9
I.6.La synthèse verte des nanoparticules	10
I.7.Exemples des nanoparticules et ses applications, propriétés et leurs fonctionnalités	11
Partie B : Généralités sur le Dioxyde de Titane	12
I.8. Origine du Dioxyde de Titane	12
I.9. Historique	12
I.10. Les différentes formes du Dioxyde de Titane	12
I.9.1. forme anatase	13
I.10.2. La forme rutile	14
I.10.3.La forme brookite	14
I.11. Les propriétés du Dioxyde de Titane	15
I.11.1. Propriétés Physiques	15
I.11.2. Propriétés Chimiques	16
I.11.3. Propriétés Photocatalytiques	16
I.12.Impact de TiO ₂	16
I.12.1.Sur la santé humaine	16

I.12.2.Sur des organismes du sol	16
I.13. Diagramme d'équilibre de Ti-O	17
I.14. Les applications du Dioxyde de Titane	17
I.14.1.Pigments	18
I.14.2.Additif alimentaire colorant E171	18
I.14.3.Dans les cosmétiques et crèmes sol.	18
I.14.4.Applications antibactériennes	18
I.15.Mécanisme d'action du TiO_2	18
I.16. Synthèse de nanoparticule de dioxyde de titane	19
i. Méthodes par voie solide	19
ii. Méthodes par voie liquide	19
iii. Méthodes par voie gaz/vapeur	19
Partie C: Notions sur la synthèse verte	20
I.17.Méthode de synthèse : La synthèse verte de TiO_2	20
I.18.Historique	21
I.19.Définition	22
I.20.Les principes de la chimie verte	22
I.21.Matières premières pour la chimie « verte » : Composants biologiques	23
I.22.Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes	24
I.23.Différence entre chimie et chimie verte	25
I.24.Les quatre concepts de base de la chimie verte	26
I.25.Avantages et Inconvénients de la chimie verte	27

Référence Chapitre I

Chapitre II : Méthodologie expérimentale

II.1.Introduction	38
II.1.Procédure expérimental d'élaboration	38
II.1.1.Précurseurs de départ	38
II.1.1.a. Les réactifs	38
II.1.1.b. La plante végétale	38
II.1.1.c. Les appareils et les verreries	39
II.2. Synthèse par chimie verte	39
II.2.1.Le principe de la méthode	39
II.2.2.Préparation de l'extrait des feuilles de citron	40

II.2.3.Synthèse des nanoparticules de dioxyde de Titane TiO_2 par la solution de TiTP	41
II.3.Analyse structurale par diffraction des rayons X sur poudre (PDRX)	42
II.4.Microstructure : Analyse par MEB et EDS	44
II.4.1.Principe de l'analyse	45
II.4.2.Dispositif expérimental	45
II.5.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	46
II.5.1.Définition	46
II.5.2.Principe	47
II.5.3.L'analyse des spectres infrarouges	47
II.5.4.Appareillage	47
II.6.Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible (UV-Visible)	48
II.6.1.Principe	48
II.6.2.La loi de Béer-Lambert	49
II.6.3Appareillage	49
II.7.L'activité antibactérienne	50
II.8.Caractérisation photocatalytique	51
II.8.1.Principe	51
II.8.2.Photocatalyseurs aux TiO_2	51

Référence Chapitre II

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1.Introduction	58
III.2.Caractérisation structural par PDRX	58
III.3. Caractérisation morphologique par MEB/EDX	59
III.4.Caractérisation morphologique par Ftir	61
III.5. Caractérisation optique par UV-Visible	62
III.6. Application photocatalytique	63
III.6.1.Etude du colorant organique pour les tests photocatalytique	63
III.6.1.a. Choix du colorant organique	63
III.6.1.b. Propriétés physico-chimiques du Rhodamine (RhB)	63
III.6.1.c. Détermination de la longueur d'onde du Rhodamine B (RhB)	65
III.6 .d. Test d'auto dégradation du RhB	65
III.6.2. Protocole expérimental	66
III.6.3. Activité photocatalytique des catalyseurs synthétisés	67

III.6 3. Étude cinétique de la dégradation du RhB par TiO_2	69
III.7. Étude de l'activité antibactérien des matériaux	71
III.7.1. Test antibactérien	71
III.7.2. Méthode de diffusion en puits	72
III.7.3. Discussion	72
Référence Chapitre III	74
Conclusion Générale	77
Résumé	
Annexe	

Liste des Abréviations

Liste des symboles et des Abréviations

PDRX:	Diffraction des rayons X sur poudre
E. coli	Escherichia coli
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy.
FTIR :	Fourier Transform Infrared Spectroscopy.
MEB	microscopie électronique à balayage.
NPs:	Nanoparticules.
P: (%)	Pureté
RhB	Rhodamine B (Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium).
R: (%)	Rendement de réaction.
TiTP:	Tétra-isopropoxyde de Titane.
UV-vis:	Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I : Revue Bibliographique

Figure.I.1 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques	7
Figure.I.2 : Les différentes méthodes de synthèse pour l'élaboration nanoparticules	7
Figure I.3 : Schéma explicatif des types des nanoparticules. Classifications des Nanoparticules.	9
Figure .I.4 : Les différents structures cristallines du TiO ₂ anatase (a,b), rutile (c,d) et brookite (e,f)	13
Figure. I.5 : Transformations de phase dans TiO ₂ en fonction de la température de recuit.	15
Figure. I.6 : Diagramme d'équilibre de Ti-O.	17
Figure.I.7 : Les 12 principes de la chimie verte.	23
Figure. I.8 : Diverses ressources naturelles utilisées pour la synthèse de nanoparticules vertes.	24
Figure. I.9: Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques	25

Chapitre II : Méthodologie expérimentale

Figure.II.1 : Les feuilles de citron séchées.	39
Figure.II.2 : Les feuilles de ciron.	40

Figure. II.3 : Chauffage de mélange.	41
Figure.II.4 : Centrifugation de mélange.	41
Figure.II.5 : Les étapes de synthèse verte des nanoparticules de TiO ₂ .	42
Figure .II.6 : Diffractomètre Miniflex 600 en configuration Bragg/Brentano dite (θ - θ)	43
Figure .II.7 : Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique.	43
Figure. II.8 : Principe de la loi de Bragg.	44
Figure .II. 9 : Schéma du principe d'interaction électron-matière en MEB .	45
Figure .II.10 : Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM –6390.	46
Figure .II.11 : Spectromètre infrarouge (IRTF) de type Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two	48
Figure. II.12 : (a) Le principe de spectrophotomètre. (b) Spectromètre UV-VISIBLE.	50
Figure .II.13 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique à la surface de TiO ₂	53

Chapitre III : Résultats et Discussion

Figure .III.1 : Diffractogrammes des rayons X de TiO ₂ synthétisée par la chimie verte et calcinée à 550°C.	59
Figure .III.2 : Micrographies MEB des composé NP's TiO ₂	60
Figure .III.3: Spectre d'EDS de TiO ₂ synthétisé	61
Figure.III.4 : Spectres FTIR du matériau TiO ₂ synthétise par la chimie	62

vert

Figure.III.5 : Evolutions de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction l'énergie ($h\nu$) pour le TiO_2 synthétise par chimie verte	63
Figure III.6 : Spectre d'absorption d'une solution de RhB	65
Figure .III.7 : Évolution des spectres d'absorption de la solution de RhB sans catalyseur	66
Figure .III.8 : Évolution des spectres d'absorption de la solution de RhB en présence de NPs TiO_2	67
Figure .III.9 : Le taux de dégradation de RhB par les NP's TiO_2	68
Figure .III.10 : Évolution de la concentration relative C_t/C_0 du RhB en fonction du temps d'irradiation	69
Figure .III.11 : Evaluation de $\ln (C_0/C_t)$ en fonction du temps de la dégradation de RhB	70
Figure .III.12: Zone d'inhibition d'E. coli dans la gélose Mueller Hinton :NPs TiO_2	72
Figure .III.13: Zone d'inhibition d'E. coli dans la gélose Mueller Hinton : Test DMSO	72

Liste des Tableau

Liste des Tableaux

Chapitre I : Revue Bibliographique

Tableau I.1 : Applications des nanoparticules et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité	9
Tableau I.2 : récapitulatif nanoparticules et ses applications, propriétés et leurs fonctionnalités	11
Tableau I.3 : Différence entre la chimie et la chimie verte	25

Chapitre III : Résultats et Discussion

Tableau.III.1. Caractéristiques physico-chimique du RhB	63
Tableau .III.2: Évolution de la concentration du RhB (sans catalyseur) sous différentes conditions pendant 3 heures	66
Tableau .III.3: Les constantes de vitesse (K_{app}) estimées à partir du modèle de Langmuir et les coefficients de régression linéaire (R^2) pour la dégradation de RhB	71

Introduction Générale

Introduction générale

Les nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2), désignées sous le code « E171 » dans l'industrie alimentaire, sont largement utilisées comme additif pour leurs propriétés blanchissantes, opacifiantes et stabilisantes [1]. Leur incorporation dans divers produits alimentaires (confiseries, pâtisseries, sauces, etc.) soulève toutefois des interrogations croissantes quant à leur innocuité et leur impact sur la santé humaine et l'environnement. Bien que leur utilisation soit approuvée par plusieurs agences de réglementation, des études récentes suggèrent que leur taille nanométrique pourrait favoriser leur absorption systémique, induire un stress oxydatif et provoquer des inflammations au niveau cellulaire. Par ailleurs, leur persistance dans l'environnement pose des défis écologiques non négligeables.

Cette étude se propose, dans un premier temps, d'analyser les avantages technologiques du « E171 » (stabilité, amélioration de la texture) face à ses risques potentiels (toxicité, bioaccumulation). Une revue systématique de la littérature scientifique permettra d'évaluer les données toxicologiques disponibles des nanoparticules de TiO_2 [2].

Dans un deuxième temps, cette étude vise à développer une synthèse verte de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) en utilisant des extraits de plantes, riches en métabolites secondaires (polyphénols, flavonoïdes, terpénoïdes), qui offrent une alternative viable pour la réduction et la stabilisation des nanoparticules combinés au tétra-iso-propoxyde de titane (TiTP) comme précurseur métallique. Parmi les agents biologiques prometteurs, les extraits des feuilles de citron (*Citrus limon*), en particulier, présentent un potentiel remarquable en raison de leur composition biochimique et de leur disponibilité comme sous-produits agricoles. Par ailleurs, le tétra-iso-propoxyde de titane (TiTP) est couramment employé comme précurseur en synthèse de TiO_2 en raison de sa réactivité contrôlable.

L'étude écologique proposée cherche à :

- ✓ Remplacer les méthodes chimiques conventionnelles (hydrothermales, sol-gel avec réactifs toxiques) [3] par un procédé biosourcé[4], réduisant ainsi l'utilisation de solvants organiques et d'énergie.
- ✓ Exploiter les composés photochimiques des feuilles de citron (polyphénols, flavonoïdes, acides organiques) pour contrôler la réduction des ions Ti^{4+} en TiO_2 et moduler la morphologie (taille, forme) et la stabilité colloïdale des nanoparticules.
- ✓ Caractériser les propriétés des nanoparticules biosynthétisées (cristallinité par XRD, taille par MEB (1–150 nm), groupement par FTIR) et évaluer leur potentiel pour des applications ciblées (photocatalyse, revêtements antibactériens).

Cette étude s'inscrit dans une démarche durable, alignée sur les principes de la chimie verte[5], et pourrait contribuer à réduire l'impact environnemental lié à la production de nanomatériaux tout en valorisant des ressources naturelles abondantes.

Ce mémoire est structuré, après une *Introduction générale*, comme suite :

- ↳ **Chapitre I : Revue bibliographique** : généralités sur les nanotechnologies et les nanomatériaux (classification, propriétés, applications) en mettant l'accent sur le dioxyde de titane (structure, propriétés, domaines d'application). Les principes de la chimie verte (méthodes biosourcées, avantages et limites).
- ↳ **Chapitre II : Méthodologie expérimentale** : protocole de synthèse verte (extraction, optimisation des paramètres). Techniques de caractérisation (DRX, MEB/EDS, FTIR, et UV-Visible). Test antibactérienne de TiO₂ synthétisé.
- ↳ **Chapitre III : Résultats et discussion** : analyse des données structurales, morphologiques et photocatalitiques. Un test préliminaire sur l'activité antibactérienne de TiO₂ synthétisé par chimie verte sera donné.
- ↳ **Conclusion générale et Perspectives** : Synthèse des résultats et applications potentielles.

References

- [1] H. Proquin *et al.*, “Titanium dioxide food additive (E171) induces ROS formation and genotoxicity: contribution of micro and nano-sized fractions,” *Mutagenesis*, vol. 33, no. 3, pp. 267–268, Sep. 2018, doi: 10.1093/MUTAGE/GEY011.
- [2] L. Bellani, S. Muccifora, F. Barbieri, E. Tassi, M. Ruffini Castiglione, and L. Giorgetti, “Genotoxicity of the food additive E171, titanium dioxide, in the plants *Lens culinaris* L. and *Allium cepa* L.,” *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.*, vol. 849, p. 503142, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.MRGENTOX.2020.503142.
- [3] Q. Zhu *et al.*, “Sol-gel/hydrothermal two-step synthesis strategy for promoting Ag species–modified TiO₂-based composite activity toward H₂ evolution under solar light,” *Mater. Today Energy*, vol. 20, p. 100648, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.MTENER.2021.100648.
- [4] Z. Li, K. H. Smith, and G. W. Stevens, “The use of environmentally sustainable bio-derived solvents in solvent extraction applications—A review,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 24, no. 2, pp. 215–220, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.CJCHE.2015.07.021.
- [5] M. Amoneit *et al.*, “Green chemistry and responsible research and innovation: Moving beyond the 12 principles,” *J. Clean. Prod.*, vol. 484, p. 144011, Dec. 2024, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2024.144011.

Chapitre I : Revue Bibliographique

Chapitre I: Revue bibliographique

I.1.Introduction

Les nanotechnologies et les nanomatériaux ouvrent la porte à un domaine où la matière adopte des comportements radicalement différents de ceux observés à l'échelle macroscopique. Cette transformation s'explique principalement par l'augmentation significative du rapport surface/volume lorsque la taille des matériaux diminue. À l'échelle nanométrique, ce phénomène entraîne une série de conséquences remarquables [1]:

- Une proportion considérable d'atomes, avoisinant les 80%, se trouve à la surface du matériau.
- Les forces de surface prennent le dessus sur les forces volumiques.
- La réactivité de la matière s'intensifie, car les réactions chimiques se produisent en surface, ce qui modifie considérablement les propriétés du matériau.
- Les points de fusion et d'ébullition divergent de ceux observés à l'échelle classique. De plus, le point de fusion ne coïncide plus avec le point de solidification, ce qui se traduit par un phénomène d'hystérésis dépendant de la taille des nanoparticules.
- La dureté et la durabilité sont généralement améliorées par rapport aux matériaux macroscopiques.
- La solubilité augmente.
- La couleur et la fluorescence subissent des modifications, comme l'illustre l'or qui devient rouge à l'échelle nanométrique.

De nombreuses autres propriétés, telles que la perméabilité magnétique, la conductivité électrique et la réactivité chimique, sont également affectées par le passage à l'échelle nanométrique.

Partie A : Généralités sur les nanoparticules

I.2.Définition des nanoparticules

Les nanoparticules sont des nano-objets dont les trois dimensions sont comprises entre un et cent nanomètres. La forme n'a aucune importance dans cette définition. Seul le paramètre de taille doit être respecté. Ainsi, on rencontre des nanoparticules de formes sphériques, oblongues ou encore anguleuses aussi bien sous forme amorphe que cristalline [2].

À titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines Fig. I. Elles sont donc plus grandes que des atomes et plus petites qu'une cellule. La plupart des nanoparticules

sont des agrégats de petites molécules ou atomes [3].

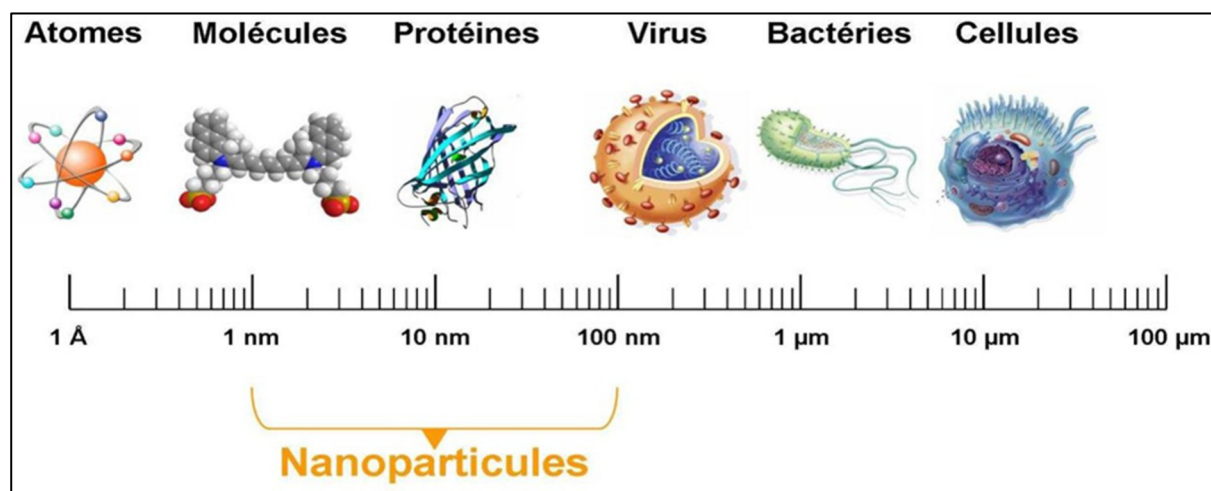


Figure. I.1: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [3].

Les procédés actuels permettant la fabrication de nanomatériaux sont classés en trois grandes catégories : chimiques, physiques et biologiques (chimie verte).

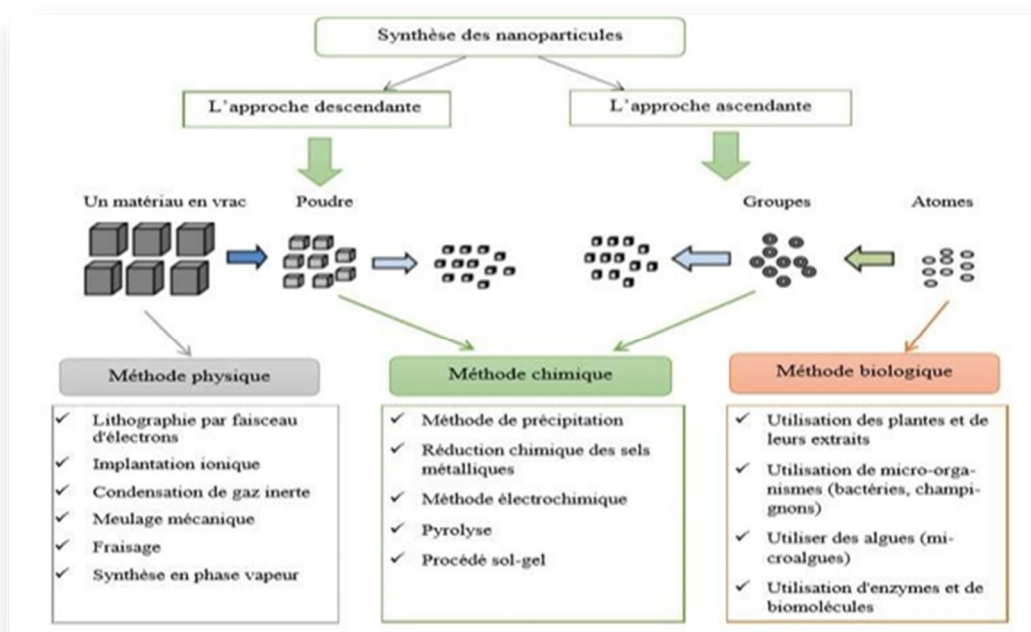


Figure I.2: Les différentes méthodes de synthèse pour l'élaboration nanoparticules [4].

I.3. Historique

Bien que le terme "nanotechnologie" soit apparu dans les années 1970, les racines de ce domaine remontent à l'Antiquité. Les philosophes grecs Leucippe et Démocrite, il y a 2000

ans, concevaient déjà la matière comme étant constituée de particules indivisibles, préfigurant ainsi la notion d'atomes.[5]

Au XIXe siècle, les scientifiques travaillaient déjà sur des matériaux à l'échelle nanométrique, appelés à l'époque "colloïdes". Ces colloïdes étaient composés de particules organiques ou métalliques. La découverte de l'électron par Thomson en 1897 a conduit à la proposition d'un modèle atomique en forme de "pudding", avec une charge positive et des électrons négatifs.[5]

Dans les années 1930, la compréhension de l'atome, de la molécule et des forces intermoléculaires s'est affinée. Loschmidt a estimé la taille de l'atome à environ 1 nanomètre, une estimation remarquablement proche de la réalité [6].

L'observation de la matière à l'échelle nanométrique a progressé au fil du temps. Au début du XXe siècle, la diffraction des rayons X permettait d'observer indirectement les atomes alignés dans un cristal. L'invention du microscope électronique en 1930 a permis une observation directe, d'abord à une résolution d'environ 10 nanomètres, puis avec une résolution inférieure à l'atome grâce aux appareils actuels [5].

La découverte du microscope à effet tunnel et du microscope à force atomique a rendu l'observation de la matière à l'échelle nanométrique plus accessible[6].

Les années 2009 et 2010 ont été cruciales pour la définition du domaine des nanomatériaux et des nanoparticules. Diverses instances nationales, telles que le ministère de la Santé du Canada et la Commission européenne, ont alors introduit des définitions provisoires des nanomatériaux[6].

I.4.Types de nanoparticules

Les nanoparticules peuvent être classées en deux grandes catégories : organiques et inorganiques.

I.4.1.Nanoparticules organiques

Ces nanoparticules, biodégradables et non toxiques, sont largement utilisées en biomédecine, notamment pour l'administration de médicaments. Leur efficacité et leur capacité à cibler des zones spécifiques du corps en font des outils précieux pour la livraison ciblée de médicaments. [7].

I.4.2. Nanoparticules inorganiques

Contrairement aux nanoparticules organiques, les nanoparticules inorganiques ne contiennent pas de carbone. Elles sont généralement composées de métaux ou d'oxydes métalliques [8].

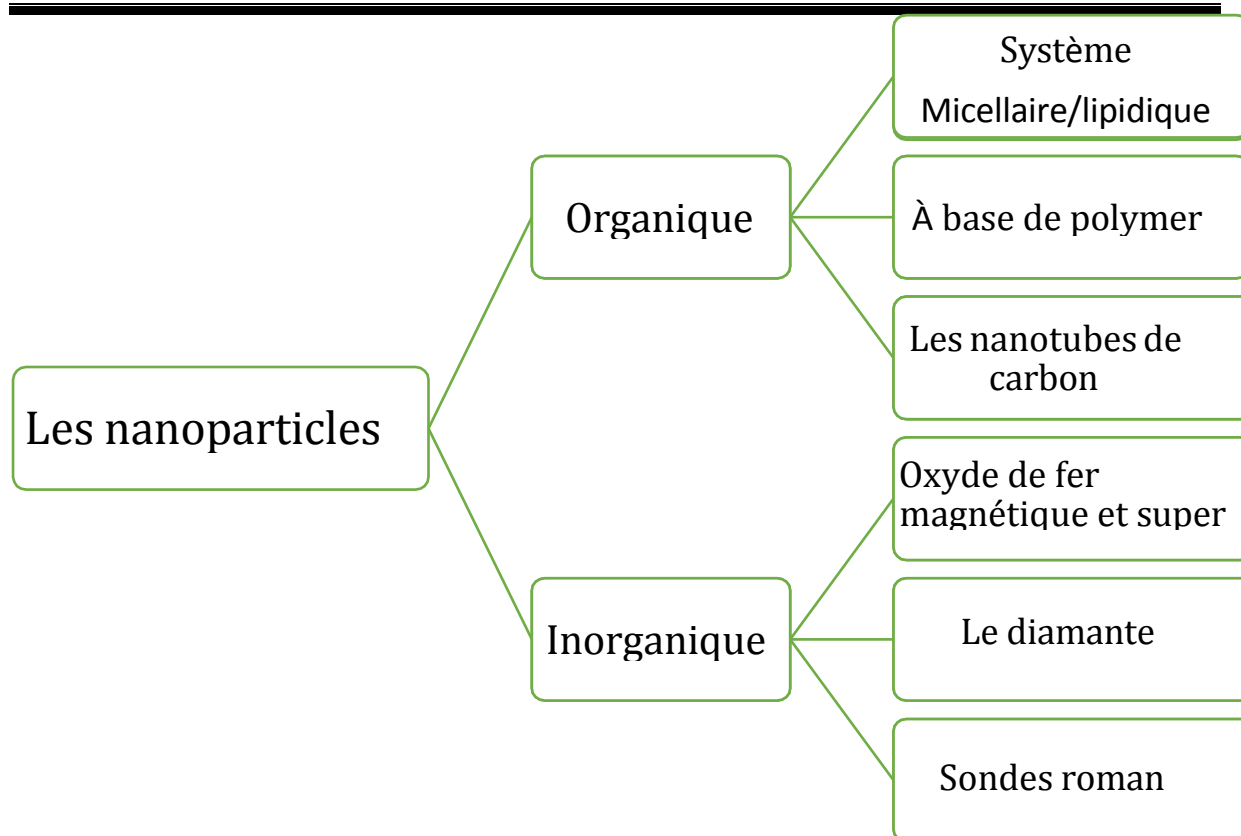


Figure I.3:Schéma explicatif des types des nanoparticules. Classifications des Nanoparticules.

I.5.Domains d'application des nanoparticules

Les nanoparticules sont utilisées dans une multitude de secteurs, allant de l'industrie à la santé, en passant par l'électronique et l'informatique. Voici quelques exemples de leurs applications

Les nanoparticules trouvent des applications dans de nombreux domaines, comme illustré dans le tableau I.1 [13] :

Tableau I.1. Applications des nanoparticules et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [10] .

SECTEURS D'ACTIVITE	EXEMPLES D'APPLICATION ACTUELLES
Automobile Aéronautique Et aérospatial.	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes ; meilleure combustion ;

		pneumatiques plus résistants.
Electronique et communications	et	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats.
Agroalimentaire		Emballages actifs ; additifs : colorants, antiagglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux		Pigments; charges; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion; catalyseurs multifonctionnels; textiles et revêtements antibactériens et ultra-résistants
Construction		Ciments autonettoyants et anti-pollution, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis.
Pharmacie et santé		Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale.
Cosmétique		Crèmes solaires transparentes ; dentifrices abrasifs ; maquillage longue tenue.
Énergie		Cellules photovoltaïques de nouvelle génération ; nouvelles batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces.
Environnement et écologie		Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'énergie verte ; dépollution de l'eau et des sols ; filtres plus efficaces ; capteurs de pollution ; détection de polluants dans la mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables.
Défense		Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles de protection.

I.6.La synthèse verte des nanoparticules

Les méthodes traditionnelles de production de nanoparticules, qu'elles soient physiques ou chimiques, présentent des inconvénients notables : coûts élevés, complexité des processus, utilisation de produits chimiques toxiques et pollution environnementale. Il est donc impératif de développer des alternatives écologiques et économiques pour la fabrication de nanoparticules.

La nature offre des modèles inspirants pour la synthèse de matériaux inorganiques à l'échelle micro et nanométrique, utilisant des biomolécules, des micro-organismes ou des extraits de plantes comme agents réducteurs.[11]

La synthèse verte des nanoparticules est une technique de type "bottom-up" basée sur des réactions de réduction/oxydation. Elle repose sur trois principes fondamentaux :

1. Le choix d'un solvant approprié et respectueux de l'environnement.
2. L'utilisation d'un agent réducteur non polluant.
3. L'emploi d'un agent stabilisant non toxique pour les nanoparticules.

En sélectionnant judicieusement les solvants, les tensioactifs et les réducteurs employés, il est possible de synthétiser des nanoparticules aux morphologies contrôlées, tout en minimisant l'impact environnemental[12].

I.7.Exemples des nanoparticules et ses applications, propriétés et leurs fonctionnalités

Tableau I.2.récapitulatif nanoparticules et ses applications, propriétés et leurs fonctionnalités[11].

Nanomatériaux	Applications	Propriétés, fonctionnalités
Oxyde de zinc ZnO	▪ Conditionnement et emballage ▪ plastique ▪ Crème de soin ▪ Cellule photovoltaïque ▪ Peinture	▪ Antibactérien Cicatrisant, adsorbant UV ▪ dépollution, résistance aux UV
Oxyde amorphe SiO₂	▪ Béton ▪ Dentifrice ▪ Peinture ▪ Habillement	Fluidifiant, résistance mécanique , protection thermique Abrasif, épaississant Matité, résistance aux rayures et à l'abrasion Retardateur de flamme, antitache.
Oxyde de titane TiO₂	▪ Béton, ciment ▪ Crème de soin, crème solaire ▪ Agents de dépollution des eaux	Autonettoyant,dépollution AbsorbantUV. Dégradation/adsorption de contaminants

Noir de carbone	▪ Maquillage ▪ Batterie ▪ Peinture	Pigment Conductivité Pigment, pouvoir couvrant
------------------------	--	---

Partie B : Généralités sur le Dioxyde de Titane

I.8. Origine du Dioxyde de Titane

Le titane, élément abondant (9e) dans la croûte terrestre, y est principalement présent sous forme oxydée dans des minerais variés tels que l'ilménite (FeTiO_3), la pérovskite (CaTiO_3) ou la titanite (CaTiSiO). Le TiO_2 pur existe également à l'état naturel. L'extraction du titane s'effectue par un procédé utilisant des chlorures : la technique, optimisée par le chimiste français Henri Sainte-Claire Deville, permet d'obtenir du tétrachlorure de titane (TiCl_4), réduit ensuite par le « procédé Kroll » en titane solide pur. Le TiO_2 peut aussi être extrait de minerais par traitement à l'acide sulfurique, produisant du sulfate de titanyte (TiOSO_4). Ce composé est ensuite hydrolysé et déshydraté pour donner du TiO_2 [13].

I.9. Historique

Les composés du titane ont été découverts pour la première fois en 1791 par William Gregor, qui les a extraits de l'ilménite dans la région des Cornouailles en Grande-Bretagne. Depuis lors, ils ont trouvé de nombreuses applications dans divers domaines industriels (voir figure). Dès 1936, il était reconnu que le dioxyde de titane (TiO_2) était "de loin le composé du titane le plus important et le plus utile"[14].

Depuis sa commercialisation initiale en 1923, le TiO_2 a été largement adopté en raison de ses propriétés physiques remarquables, telles que son indice de réfraction élevé et son constant diélectrique élevé, ainsi que de sa stabilité chimique et de sa biocompatibilité. Ces caractéristiques ont permis son utilisation dans une vaste gamme de procédés industriels [15].

I.10. Les différentes formes du Dioxyde de Titane

Le dioxyde de titane (TiO_2) se présente dans la nature sous trois formes cristallines distinctes, découvertes successivement : l'anatase (1801), le rutile (1803) et la brookite (1825). Ces trois polymorphes partagent une structure de base octaédrique qui se répète pour former leur réseau cristallin. Chaque octaèdre est composé d'un ion Ti^{4+} entouré de six ions O_2 [16].

Les arrangements cristallins de ces structures sont illustrés dans la figure ci-jointe. Le rutile est la forme la plus courante, car il est thermodynamiquement stable, tandis que l'anatase et la brookite sont métastables et ont tendance à se transformer en rutile à haute température.

Cependant, sous forme nano particulaire, l'anatase devient plus stable thermodynamiquement [17].

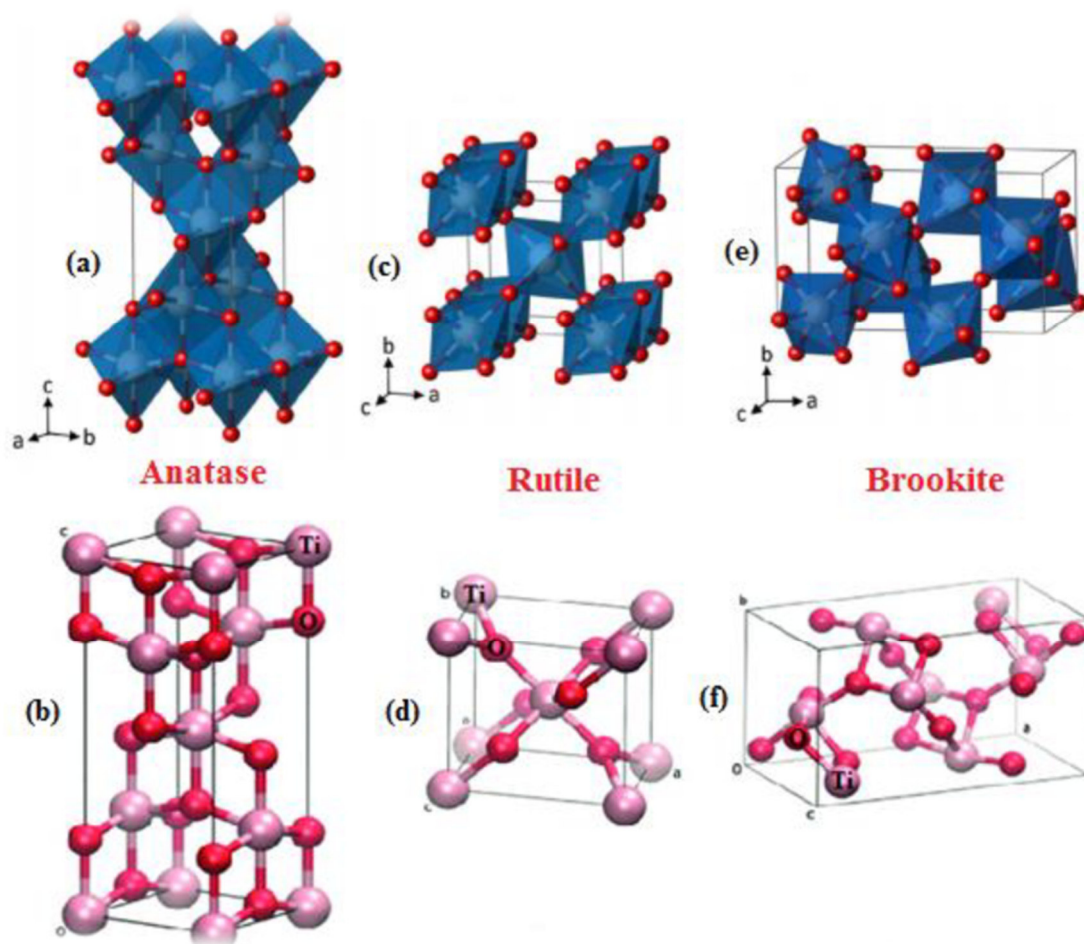


Figure I.4: Les différentes structures cristallines du TiO₂ anatase (a,b), rutile (c,d) et brookite (e,f)[16].

I.10.1. forme anatase

L'anatase est un minéral qui cristallise dans le système tétragonal. Sa densité théorique est de 3,89 g/cm³. Son indice de réfraction se situe entre 2,55 et 2,75, ce qui lui confère des propriétés optiques intéressantes. Lorsqu'elle est chauffée à des températures supérieures à 700 °C, l'anatase subit une transformation cristalline et se convertit en rutile, la forme thermodynamiquement stable du dioxyde de titane à haute température[18].

La structure cristalline de l'anatase est plus complexe que celle du rutile, avec des octaèdres TiO_6 qui présentent des distorsions. Cette particularité influence ses propriétés physiques et chimiques.

L'anatase trouve principalement des applications en tant que pigment et opacifiant dans divers domaines industriels [19] Ses propriétés de diffusion de la lumière la rendent utile dans les peintures, les plastiques, les revêtements et les produits cosmétiques.

I.10.2. La forme rutile

Le rutile est un minéral composé principalement de dioxyde de titane (TiO_2), avec une teneur variant généralement entre 90 et 95 %. Il a été découvert en 1803 par Wener en Espagne. Cette forme cristalline du TiO_2 est thermodynamiquement plus stable que l'anatase et se forme plus facilement à des températures élevées[20].

Sur le plan structural, le rutile présente un réseau tétragonal de cations titane (Ti^{4+}), où chaque cation est entouré de six anions oxygène (O^{2-}) formant des octaèdres. La conductivité électrique dans le rutile peut être induite par des interactions entre les cations, notamment via des mécanismes impliquant des ions Ti^{3+} et Ti^{4+} ainsi que les anions oxygène [21].

I.10.3. La forme brookite

La brookite représente la troisième forme cristalline du dioxyde de titane (TiO_2), et elle est métastable. Sa structure cristalline est orthorhombique, et elle est considérée comme plus complexe que celles de l'anatase et du rutile. Bien que les distances interatomiques soient similaires dans les trois structures, la brookite se forme à des températures plus basses que le rutile. Cependant, lorsqu'elle est chauffée à environ 800 °C, elle subit une transformation et se convertit en rutile, la forme thermodynamiquement stable à haute température [22].

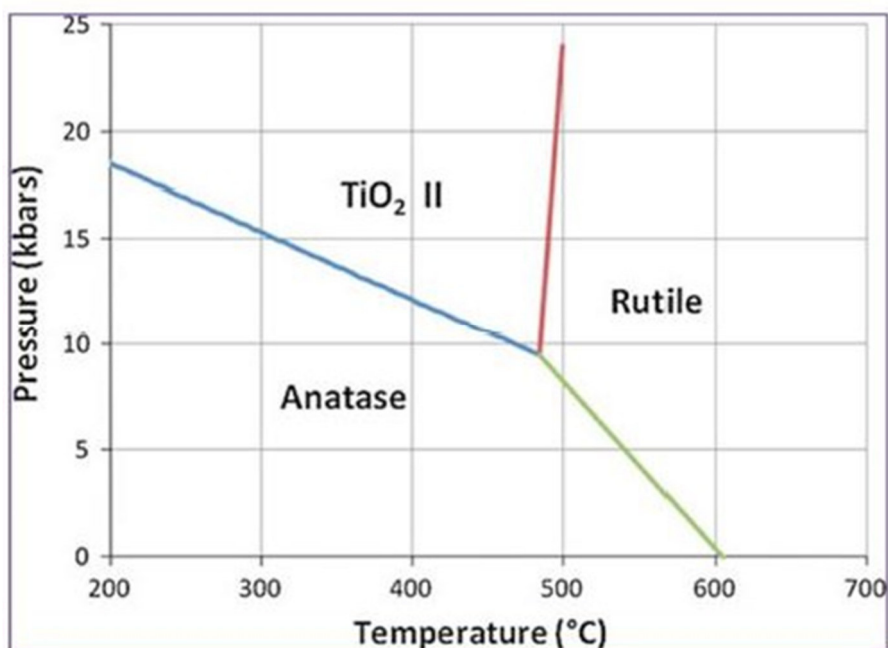


Figure I.5: Transformations de phase dans TiO_2 en fonction de la température de recuit [23]

Ces transformations de phase dépendent des méthodes de préparation, de la taille des particules et du dopage également. La transition de la phase oxyde de titane amorphe à la phase anatase se produit autour de 300°C. La transformation de la phase rutile se produit lorsque la température de recuit dépasse 700°C et également que la transformation du rutile est un processus irréversible. Hanaor et al [24] ont décrit la transformation de l'anatase en rutile en faisant varier la température de transition par rapport à la pression. La figure 3 montre les transitions de phase dans TiO_2 par rapport à la température de recuit et à la pression de travail. Comme il est rapporté, la transformation de la phase anatase en rutile se produit autour de 605°C sous une pression de 1 atm.

I.11. Les propriétés du Dioxyde de Titane

I.11.1. Propriétés Physiques

- **Apparence et structure :**

Solide inorganique blanc, réfringent, thermostable et cristallin. Ininflammable et peu soluble, Présent sous différentes formes cristallines : rutile, brookite et anatase (rutile et anatase étant les plus utilisées industriellement)[25].

- **Granulométrie :**

TiO_2 fin (pigmentaire) : particules de 0,1 à 0,4 μm , surface spécifique de 5-15 m^2/g , TiO_2 ultrafin (nanométrique) : particules de 10 à 50 nm, surface spécifique de 10 à 300 m^2/g [25].

- **Caractéristiques clés :**

Masse molaire : 79,8658 g/mol. Température de fusion : 1 855 °C, Température d'ébullition : 2 500-3 000 °C. Dureté Mohs : anatase 5,5-6 ; rutile 6-7. Permittivité diélectrique relative : anatase 45 ; rutile 127. Indice de réfraction : anatase 2,55 ; rutile 2,75, Hydrophile: l'absorption d'humidité augmente avec la surface spécifique[26].

I.11.2. Propriétés Chimiques

- **Stabilité** : Non toxique et chimiquement stable à températures modérées. Ne réagit pas avec l'oxygène, le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de soufre, le dioxyde de carbone et l'ammoniaque. Insoluble dans l'eau, les acides organiques et les acides inorganiques faibles[26].
- **Réactivité** : Le TiO_2 non ultrafin est peu réactif. Attaqué par l'acide sulfurique concentré chaud, l'acide fluorhydrique (formant l'acide fluotitanique) et les bases concentrées[27].

I.11.3. Propriétés Photocatalytiques

Applications environnementales : Utilisé en photocatalyse pour la détoxification de l'eau et de l'air. Le lithium, le magnésium et le zinc peuvent le réduire.

- **Réactivité aux UV** : Le TiO_2 nanométrique, avec sa surface spécifique élevée, génère des espèces réactives de l'oxygène (radicaux hydroxyles, superoxydes) sous UV. Réagit avec l'eau et l'oxygène[28].

I.12. Impact de TiO_2

I.12.1. Sur la santé humaine

L'utilisation croissante de nanoparticules (NPs) de TiO_2 dans les produits de consommation courante suscite des préoccupations en raison de leurs potentiels effets nocifs sur la santé. Bien que le TiO_2 ait été considéré comme inerte dans le passé, l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer l'a classé comme possiblement cancérogène pour l'homme (groupe 2B)[29].

Des études *in vitro* et *in vivo* ont mis en évidence la neurotoxicité potentielle des NPs de TiO_2 . Cependant, la cinétique biologique et la bioaccumulation de ces NPs, ainsi que leurs effets sur la barrière hémato-encéphalique (BHE), restent peu documentés. De plus, les facteurs de risque liés à l'âge sont souvent négligés dans les évaluations de risque [30].

I.12.2. Sur des organismes du sol

Les effets toxiques du TiO_2 nanométrique sur les organismes du sol sont variables. Des études sur les arthropodes n'ont pas révélé d'effets délétères, mais ont même observé une augmentation de l'activité catalase et de l'efficacité d'absorption des aliments. En revanche, le TiO_2 nanométrique semble plus toxique pour les nématodes et les vers de terre, entraînant un

stress oxydatif, une inhibition de l'activité de la cellulase et des lésions de l'ADN et des mitochondries[31].

L'évaluation globale des risques liés à l'exposition au TiO_2 nanométrique est complexe en raison de la diversité des formes de TiO_2 (taille, forme, traitement de surface, structure cristalline) et de leur dispersion dans les milieux biologiques. Par conséquent, il est difficile de tirer des conclusions définitives sur leur toxicité [32].

I.13. Diagramme d'équilibre de Ti-O

Le diagramme de phase du système Ti-O, tel que décrit par Murray et Wriedt en 1987 (figure I.6), illustre la complexité des oxydes formés entre le titane pur (Ti) et le dioxyde de titane (TiO_2), ce dernier étant la phase condensée stable la plus riche en oxygène[33].

Le rutile, une forme cristalline du TiO_2 , est stable jusqu'à environ 1800 °C, température à laquelle le TiO_2 passe à l'état liquide. L'anatase, une autre forme cristalline, se transforme en rutile à des températures supérieures à 700 °C. Cependant, cette température de transformation peut être modifiée par l'ajout d'impuretés. Par exemple, la phase anatase disparaît complètement à des températures d'environ 530 °C, 680 °C et 830 °C pour des échantillons de poudre contenant respectivement du vanadium, du molybdène et du tungstène [34].

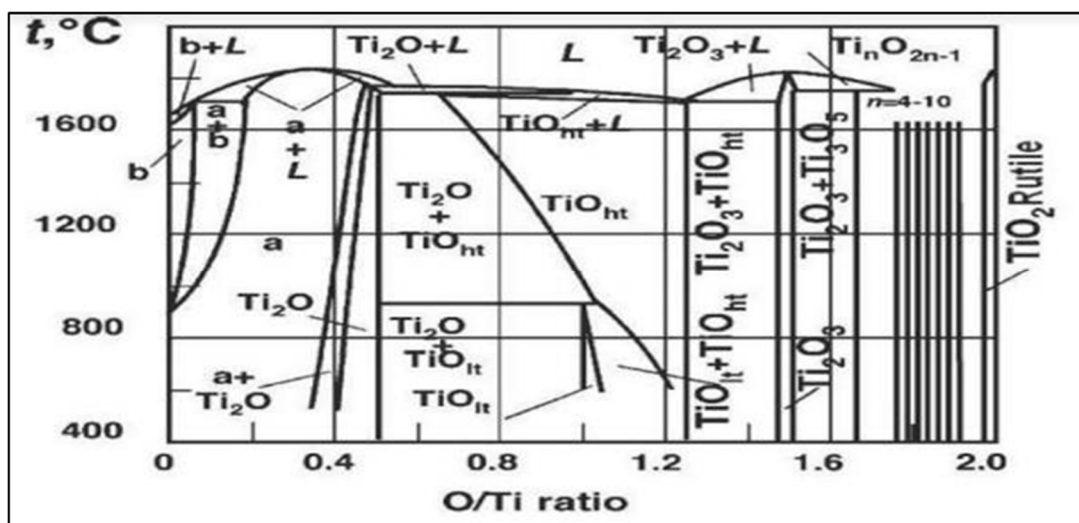


Figure. I.6: Diagramme d'équilibre de Ti-O[34].

I.14. Les applications du Dioxyde de Titane

Qu'il soit à l'échelle nanométrique ou micrométrique, le Dioxyde de Titane possède de nombreuses applications grâce à ses différentes propriétés. Ainsi, en sus de son utilisation comme pigment dans les peintures, le TiO_2 est également retrouvé dans les

cosmétiques et les produits alimentaires (colorant E-171). De plus, l'absorption des rayonnements UV-A (320-400 nm) et UV-B (290-320) par les particules de rutile permet une utilisation dans les crèmes solaires à haut indice de protection pour une meilleure filtration des rayonnements nuisibles de par son haut indice de réfraction[16]

Le TiO_2 est appliqué dans plusieurs secteurs industriels, revêtements pour la protection contre la corrosion, en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de pile solaire sensibilisée dite de type Grätzel et en matériaux photochromiques, en plus on assiste à un engouement pour l'utilisation dans d'autres domaines émergents notamment la photocatalyse, avec des approches innovantes et originales[9].

I.14.1.Pigments

A l'état micrométrique, le TiO_2 est principalement utilisé en tant que pigment car il propose un blanc éclatant et une forte résistance à la décoloration. On estime que 70 % du TiO_2 produit est utilisé en tant que pigment pour les peintures, les plastiques, les papiers et les produits cosmétiques. Le reste de la production regroupe les applications antimicrobiennes, catalytiques ou encore médicales. L'émergence des nanotechnologies a récemment permis une production importante de TiO_2 nanométrique ouvrant la voie à des nouvelles applications. Les NPs de TiO_2 restent d'apparence blanche et constituent également des pigments de choix notamment pour des peintures nacrées[35].

I.14.2.Additif alimentaire colorant E171

Le TiO_2 est autorisé comme additif alimentaire. Il ne doit pas excéder 1 % de la masse totale du produit, Le colorant alimentaire E171 est une poudre de particules de TiO_2 utilisée pour ses propriétés opacifiantes et sa couleur blanche. Les particules sont majoritairement micrométriques mais plusieurs études ont montré qu'une part, non négligeable des particules sont nanométriques (<100 nm) [36].

I.14.3.Dans les cosmétiques et crèmes solaires

Le TiO_2 est aussi largement utilisé comme principe actif dans les crèmes solaires. En effet, il peut bloquer les rayons UV du spectre solaire grâce à son gap énergétique à forte absorption de la lumière ultra-violette. La dimension nanométrique rend par ailleurs les crèmes plus transparentes, moins visqueuses et plus adhérentes à la peau[37].

I.14.4.Applications antibactériennes

Le Dioxyde de Titane est fortement utilisé depuis plusieurs années comme un agent désinfectant, neutralisant un bon nombre de bactéries, virus et autres spores. Sous une illumination adéquate, le TiO_2 est capable de générer des espèces réactives, induisant un

stress oxydant. Ce stress conduit à la lyse (La membrane cellulaire est percée et provoque un apport massif d'eau dans la cellule) de la membrane cellulaire et mène à la nécrose ou l'apoptose de la bactérie ciblée (processus par lequel les cellules déclenchent leur autodestruction en réponse à un signal) [38].

L.15.Mécanisme d'action du TiO₂

Le TiO₂ endommage l'ADN, désorganise les fonctions cellulaires, interfère avec les activités de défense des cellules immunitaires et, en absorbant des fragments bactériens et en les faisant passer à travers le tractus gastro-intestinal, peut provoquer une inflammation[39].

L.16. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE DIOXYDE DE TITANE

La synthèse des nanoparticules de TiO₂ peut être classée en trois grandes catégories :

i. Méthodes par voie solide

- ❖ **Broyage mécanique (MRS) :** Utilise des billes céramiques pour réduire la taille des particules micrométriques jusqu'à environ 6 nm.[40] .Permet la modification structurale du TiO₂ et la production de mélanges de phases (anatase, rutile[36] TiO₂II), de TiO₂ dopé[40],[41] .[42] et de composites à base de titane[40].[43]. Avantage : Obtention de particules composées d'éléments non miscibles.

ii. Méthodes par voie liquide

Impliquent la formation d'un réseau Ti-O-H/Ti(OH)_x dans un solvant, suivi d'une étape d'élimination du solvant.

Variations : Synthèse sol-gel, hydrothermale, solvothermale, émulsion-précipitation.

Les propriétés des nanoparticules sont contrôlées par divers paramètres (temps, température, solvant, pH, additifs)[44].

- ❖ **Méthode Hydrothermale:** L'hydrolyse et la condensation d'un précurseur de titane (alcoxyde de titane ou TiCl₄) sous autoclave.[45].[46]. La formation de nanoparticules sphériques de TiO₂ en phase anatase est favorisée dans des conditions neutres, tandis que la phase rutile se forme dans des conditions acides. Le contrôle de la taille est obtenu par la température ou l'ajout de sels. Le contrôle de la morphologie et de la dispersion est possible dans des conditions d'hydrolyse et de condensation plus douces.[47].[48].
- ❖ **Méthode Sol-gel:** Similaire à la méthode hydrothermale, mais à des températures inférieures à 80 °C. Le contrôle de la taille, de la morphologie et de la composition se fait par la sélection et le contrôle des additifs (acides, sels, solvants, surfactants). Les conditions basiques favorisent l'anatase et la brookite, tandis que les acides produisent un mélange d'anatase et de

rutile.[49]. Les solvant. (alcools, amines) permettent de contrôler la phase cristalline et la morphologie.[50]

iii. Méthodes par voie gaz/vapeur

- ❖ **Déposition** : Dépôt de vapeurs issues de réactions chimiques (CVD) ou de traitements physiques (PVD). Utilisé pour les couches minces et les motifs. Avantage : Contrôle de la composition chimique.
- ❖ **Combustion/Pyrolyse** : Décomposition de précurseurs gazeux ou d'aérosols (laser pyrolyse, spray pyrolyse, plasma). Utilisé pour les couches minces et les nanoparticules. La taille et la surface sont contrôlées par le temps de résidence et le gradient de température. La composition cristalline est contrôlée par la nature du précurseur. Avantage : Production en masse[51].

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un oxyde métallique de transition largement utilisé dans diverses industries. Ses applications sont variées, allant de son rôle de pigment blanc dans les peintures, les plastiques et le papier, à son utilisation comme additif dans les produits alimentaires et pharmaceutiques [52].

Récemment, le TiO_2 a suscité un intérêt croissant en raison de sa stabilité chimique, de sa non-toxicité, de son faible coût et de ses propriétés optiques avantageuses, notamment son indice de réfraction élevé. Il est utilisé dans la fabrication de couches antireflet pour les cellules solaires en silicium et dans la production de couches minces pour divers dispositifs électroniques. De plus, il est employé dans la détection de certains gaz atmosphériques, tels que l'oxygène, le monoxyde de carbone et le méthane[53].

Partie C: Notions sur la synthèse verte

I.17.Méthode de synthèse : La synthèse verte de TiO_2

La production de nanoparticules de TiO_2 repose principalement sur différentes approches physiques et chimiques qui requièrent des conditions de haute pression et de température. En règle générale, les méthodes physiques entraînent une consommation énergétique supplémentaire et l'utilisation impérative du vide [54], [55]. Parallèlement, les méthodes chimiques, bien qu'adaptées à une production à grande échelle, s'avèrent onéreuses et potentiellement nocives [56], [57]. De plus, les synthèses chimiques aboutissent fréquemment à la présence d'espèces chimiques toxiques adsorbées à la surface des nanoparticules, ce qui peut engendrer des effets indésirables dans le domaine médical.

Face au coût des procédés physiques et chimiques, le recours à la biosynthèse de nanoparticules s'est intensifié. Afin de diminuer les dépenses, les chercheurs ont exploité des extraits de plantes et des microorganismes pour la fabrication de nanoparticules. Les méthodes dites "vertes" incitent les scientifiques à minimiser l'emploi de produits chimiques toxiques et à réduire la production de déchets en opérant en milieu aqueux. La synthèse verte représente une approche novatrice pour combattre la pollution en prévenant les problèmes environnementaux. C'est pourquoi nous avons opté pour cette dernière méthode pour la synthèse de nos échantillons, et nous allons en détailler le principe, les avantages et les inconvénients dans la suite de ce document[58].

I.18.Historique

L'histoire de la chimie verte est intimement liée à une série d'accidents industriels majeurs, qui ont mis en lumière les dangers potentiels des produits chimiques pour la santé humaine et l'environnement. Les catastrophes de Bhopal (1984), Saint-Basile-le-Grand (1988) et Seveso (1976) ont agi comme des électrochocs, soulignant l'urgence de développer des pratiques chimiques plus sûres[62].

électrochocs, soulignant l'urgence de développer des pratiques chimiques plus sûres. C'est dans ce contexte que la chimie verte s'est affirmée comme une réponse proactive, s'inscrivant dans un mouvement plus large de prise de conscience environnementale. Les étapes clés de cette évolution sont les suivantes[59] :

- **1972** : Le premier Sommet des Nations Unies à Stockholm marque une prise de conscience internationale des impacts des activités humaines sur l'environnement[60].
- **Années 1980** : L'apparition du concept de développement durable pose les bases d'une approche intégrée de la croissance économique et de la protection de l'environnement[60]
- **1987** : Le rapport Brundtland « Notre avenir à tous » définit le développement durable et appelle à une action collective.
- **Années 1990** : L'Union Européenne adopte des lois sur la prévention de la pollution, et les États-Unis développent le concept de chimie verte, avec le soutien de l'EPA[61].
- **1992** : Le Sommet de la Terre à Rio de Janeiro popularise le développement durable et conduit à des accords internationaux[61].
- **1998** : Paul T. Anastase et John C. Warner formulent les 12 principes de la chimie verte, qui guident les pratiques industrielles[62].
- **2003** : Les 12 principes du « Green Engineering » élargissent le champ d'application de la chimie verte à l'ingénierie.

Cette chronologie illustre la progression d'une prise de conscience environnementale à l'échelle mondiale, et l'émergence de la chimie verte comme un outil essentiel pour construire un avenir plus durable.

I.19.Définition

La chimie verte, une approche née aux États-Unis au début des années 1990, vise à minimiser la pollution issue des activités chimiques. Elle se distingue de la photochimie et de la chimie de l'environnement[63], avec lesquelles elle est parfois confondue. L'Agence de protection de l'environnement (EPA) a défini la chimie verte en 1991 comme la conception de produits et de procédés chimiques qui réduisent ou éliminent l'utilisation et la production de substances dangereuses[64]. Cette définition englobe les matières premières, les réactifs, les solvants, ainsi que les produits et sous-produits, et inclut l'utilisation de sources d'énergie renouvelables dans les processus de fabrication[65]. Le terme « dangereuses » est ici entendu au sens large, couvrant les risques physiques, toxicologiques et environnementaux globaux.

En résumé, la chimie verte et durable promeut le développement de procédés et de technologies chimiques plus efficaces, générant moins de déchets et réduisant les émissions polluantes par rapport aux méthodes conventionnelles.

I.20.Les principes de la chimie verte

La chimie verte, pour être véritablement efficace, doit respecter les 12 principes d'Anastase et Warner, qui servent de fondement à une chimie plus respectueuse de l'environnement. Ces principes sont[66] :

1. **Prévention des déchets** : Privilégier les synthèses "one-pot" pour minimiser les déchets en évitant les étapes de purification intermédiaires[67].
2. **Économie d'atomes** : Concevoir des synthèses qui incorporent un maximum d'atomes des réactifs dans le produit final.
3. **Synthèses moins dangereuses** : Utiliser des réactifs non toxiques et sans danger pour la santé et l'environnement[68].
4. **Produits chimiques plus sûrs** : Concevoir des produits chimiques qui conservent leur efficacité tout en étant moins toxiques.
5. **Solvants et auxiliaires plus sûrs** : Privilégier les solvants non polluants comme l'eau.
6. **Efficacité énergétique** : réaliser les synthèses à basse température pour minimiser la consommation d'énergie[69].
7. **Utilisation de ressources renouvelables** : Utiliser des matières premières renouvelables comme le sel marin (Na Cl).

8. **Réduction des dérivés** : Minimiser la formation de dérivés en optimisant les rendements des produits souhaités.
9. **Catalyse** : Utiliser des catalyseurs pour rendre les réactions plus efficaces et sélectives.
10. **Dégradation** : Concevoir des produits qui se dégradent facilement en substances non toxiques après leur utilisation.
11. **Analyse en temps réel** : Suivre les réactions en temps réel pour prévenir la formation de substances dangereuses.
12. **Chimie plus sûre** : Concevoir des synthèses reproductibles et robustes pour une chimie plus fiable[70].



Figure.I.7. Les 12 principes de la chimie verte

En résumé, la chimie verte est une approche globale qui vise à concilier les impératifs économiques, sociaux et environnementaux, en développant des solutions chimiques innovantes et durables[71].

I.21. Matières premières pour la chimie « verte » : Composants biologiques

Pour générer des nanoparticules "vertes" présentant la morphologie, les dimensions et les propriétés désirées, deux méthodes de synthèse sont envisagées : l'approche descendante ("top-down") et l'approche ascendante ("bottom-up"). Une variété de matières biologiques, incluant des extraits végétaux, des algues, des champignons, des bactéries, et d'autres, sont mises à profit dans la synthèse "verte" de nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques (voir la **Figure. I.7**) [72],[73].

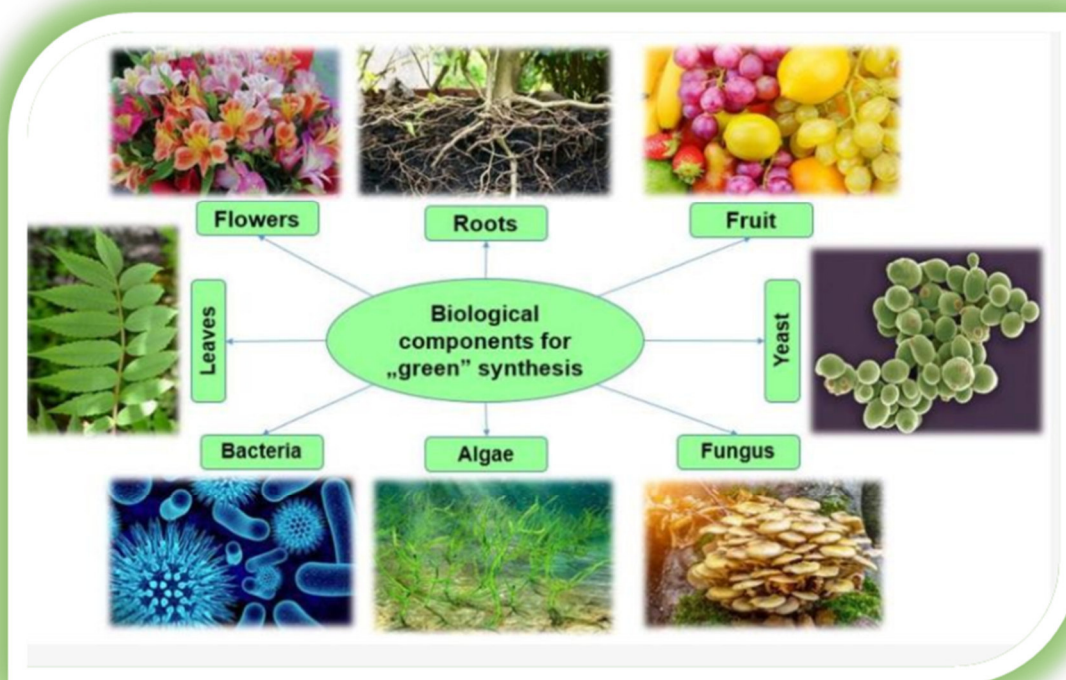


Figure. I.8: Diverses ressources naturelles utilisées pour la synthèse de nanoparticules vertes.

I.22.Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes

La synthèse écologique de nanoparticules représente une méthode de type ascendant où la réaction prédominante est une réaction d'oxydoréduction. Globalement, le mécanisme de formation des nanoparticules métalliques dans les extraits de plantes se déroule en trois étapes principales (Figure. I.8)[74] :

- **La phase d'activation** : Durant cette étape, la réduction des ions métalliques et la nucléation des atomes métalliques réduits ont lieu.
- **La phase de croissance** : Pendant cette phase, de minuscules nanoparticules voisines s'agrègent spontanément pour former des particules de plus grande taille (générant directement des nanoparticules par nucléation et croissance hétérogènes et réduction supplémentaire des ions métalliques ; un processus connu sous le nom de maturation d'Ostwald), ce qui s'accompagne d'une augmentation de la stabilité thermodynamique des nanoparticules.
- **La phase de terminaison** : Cette étape détermine la morphologie finale des nanoparticules [75].

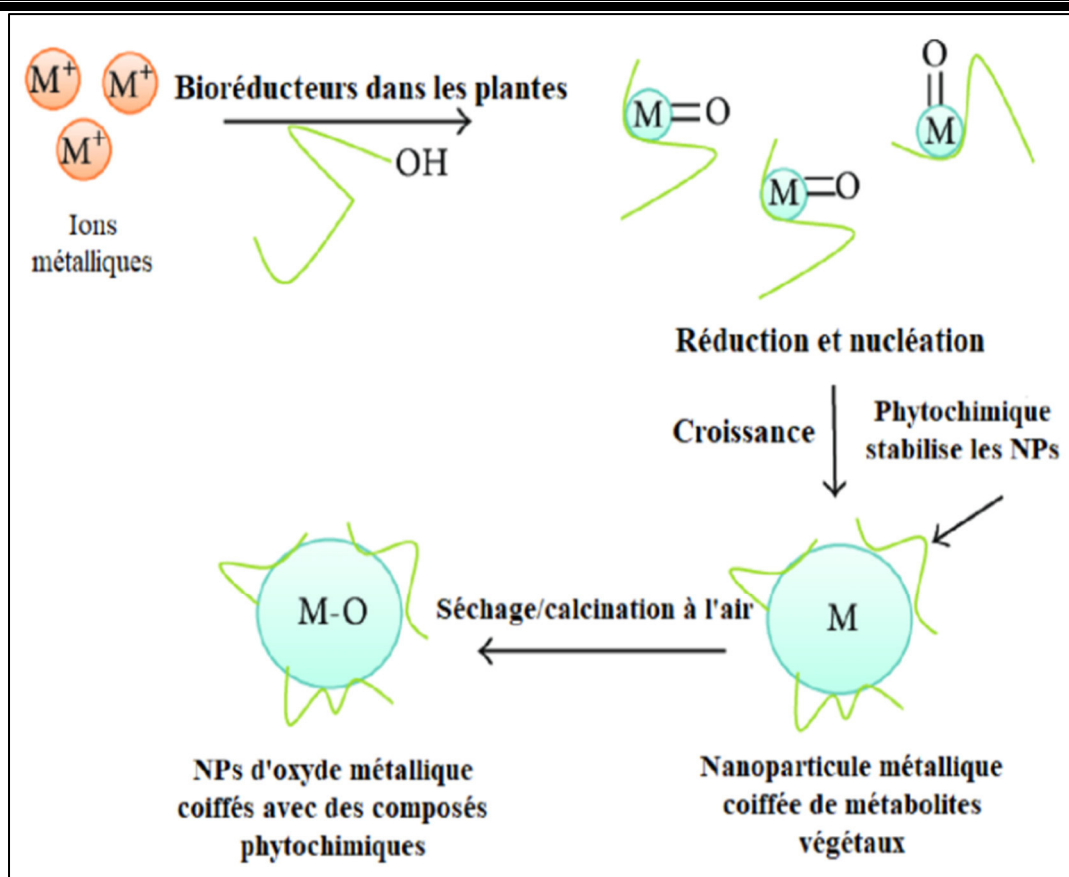


Figure. I.9: Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques [76].

I.23. Différence entre chimie et chimie verte

La chimie est connue comme une science capitale car son étude est autant considérable pour la physique et la biologie elle est essentiellement, l'étude de toutes les différentes classes d'atomes, de molécules, de composé et des processus et phénomènes qui se produisent lorsqu'ils interagissent [67].

La chimie verte est une spécialité spécifique de la chimie qui étudie les atomes, les molécules, les composés et détermine si l'utilisation de ces produits est sans menace pour l'environnement

La différence entre la chimie et la chimie verte se résume dans le tableau I.3 suivant :

Tableau I.3 : Différence entre la chimie et la chimie verte.

Chimie	Chimie verte
--------	--------------

Science large	Partie de la chimie
Viser le bien des êtres humains	Viser le bien des êtres humains et de l'environnement en même temps
Utilisation de tous les produits chimiques	Utilisation des produits les plus inoffensifs
Exposition fréquente aux produits chimiques	Réduction de l'exposition

I.24. Les quatre concepts de base de la chimie verte

1) Mieux utiliser la matière première

Utiliser au mieux les matières premières qui doivent se retrouver le plus largement possible dans le produit final, limitant ainsi la production de sous-produits [78] .

2) Utiliser des solvants propres, non toxiques et compatibles avec l'environnement

Abandonner certains solvants organiques tels que le benzène au profit d'utilisation croissante de fluides supercritiques.

3) Utiliser au mieux l'énergie, en termes de rendement, d'économies, de sources et de rejets

Tels que la maîtrise des rejets gazeux des véhicules (utilisation des catalyseurs dans les pots d'échappement, filtres à particule...) [78].

4) Produire des quantités minimales de déchets dans des formes adaptées (solide, liquide ou gazeuse) qui limitent leur dissémination potentielle et facilitent le recyclage

Il s'agit de la thématique de l'écoconception par exemple Stéphane SARRADE docteur en génie des procédés et directeur des programmes énergies au CEA, complète cette définition:

«...la chimie verte, c'est concevoir des produits et des procédés industriels à partir du génie des procédés avec un impact minimum sur trois domaines majeurs: la santé des opérateurs, la qualité de l'environnement et la santé des consommateurs» [79] .

I.25. Avantages et Inconvénients de la chimie verte❖ **Avantages** [80], [81], [82], [83] :

- Adaptabilité aisée à une production de nanoparticules à grande échelle.
- Stabilité accrue des nanoparticules métalliques issues de plantes.
- Vitesse de synthèse plus élevée.
- Diversité accrue des formes et des tailles des nanoparticules produites : leur dimension et leur morphologie peuvent être ajustées en modifiant des paramètres clés de la synthèse tels que la concentration du sel métallique, la durée de contact, le ratio de mélange, le pH et la température d'incubation.
- Rentabilité : suppression de l'utilisation de produits chimiques coûteux.
- Absence de nécessité de haute pression, d'énergie ou de température élevées.
- Minimisation des risques environnementaux et pour la santé humaine en évitant l'emploi de réactifs corrosifs ou toxiques durant la synthèse.
- Caractère biodégradable des produits et sous-produits (étant donné leur origine végétale ou microbienne).
- Biocompatibilité.
- Obtention de nanoparticules à haut rendement et plus stables.

❖ **Inconvénients**[83] , [84]:

- Variabilité potentielle des résultats obtenus avec des extraits de plantes préparés à partir de la même espèce, mais dans des laboratoires différents.
- Stade de développement encore initial de la biosynthèse de nanoparticules, malgré son expansion rapide.

Reference

- [1] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,"

- Arab. J. Chem.*, vol. 12, no. 7, pp. 908–931, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.ARABJC.2017.05.011.
- [2] N. Karak, “Fundamentals of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites,” *Nanomater. Polym. Nanocomposites Raw Mater. to Appl.*, pp. 1–45, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-814615-6.00001-1.
- [3] A. Kumar and C. K. Dixit, “Methods for characterization of nanoparticles,” *Adv. Nanomedicine Deliv. Ther. Nucleic Acids*, pp. 43–58, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1.
- [4] S. E. Hunyadi Murph, “An Introduction to Nanotechnology,” pp. 3–5, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-59662-4_1.
- [5] S. F. Hansen, B. H. Larsen, S. I. Olsen, and A. Baun, “Categorizing Nanomaterials,” *Citation*, 2008.
- [6] B. Trouiller, R. Reliene, A. Westbrook, P. Solaimani, and R. H. Schiestl, “Titanium dioxide nanoparticles induce DNA damage and genetic instability in vivo in mice NIH Public Access,” *Cancer Res*, vol. 69, no. 22, 2009, doi: 10.1158/0008-5472.CAN-09-2496.
- [7] D. B. Sonanwane, A. M. Shah, and N. jaiswal, “Review on Application of Nanoparticles and Classification, Synthesis,” *Res. J. Pharmacol. Pharmacodyn.*, vol. 14, no. 2, pp. 117–124, Apr. 2022, doi: 10.52711/2321-5836.2022.00020.
- [8] M. Salavati-Niasari, F. Davar, and N. Mir, “Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition,” *Polyhedron*, vol. 27, no. 17, pp. 3514–3518, Nov. 2008, doi: 10.1016/J.POLY.2008.08.020.
- [9] H. Sabrina, “(المحضرة 2) TiO₂ (و ZnO) (النانونية الجسيمات اضافة تأثير دراسة الحيو المضادات لبعض
البيولوجي النشاط على نباتية مستخلصات باستخدام ية
République Algérienne Démocratique et
.Populaire,” 2023
- [10] Djoumessi Lekeufack Diane Elodie, “Synthèse et Fonctionnalisation des nanoparticules d’or pour des applications en optique. Perspective en photocatalyse,” 2010. Accessed: Apr. 20, 2025. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-00838627v1>
- [11] B. K. & M. F. Madjda, “Synthèse des nanoparticules d’argent par méthode biologique pour des applications antibactériennes et photocatalytiques.”

- [12] L. Salmon and L. Catala, "Spin-crossover nanoparticles and nanocomposite materials Nanoparticules et matériaux nanocomposites à transition de spin," 2018, doi: 10.1016/j.crci.2018.07.009.
- [13] D. De and Q. Le Trequesser, "Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane de morphologies contrôlées : localisation, quantification et aspects toxicologiques de la cellule à l'organisme pluricellulaire," Jun. 2014, doi: 10.34894/VQ1DJA.
- [14] S. et G. Naziha, "Synthèse, caractérisation et propriétés photocatalytiques de couches minces de TiO₂."
- [15] B. L. Bischoff and M. A. Anderson, "Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO₂)," *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 10, pp. 1772–1778, 1995, doi: 10.1021/CM00058A004/ASSET/CM00058A004.FP.PNG_V03.
- [16] S. Bouhadoun, "Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse," Oct. 2015, doi: 10.34894/VQ1DJA.
- [17] M. Dorier, "Impact du colorant alimentaire E171 et de nanoparticules de dioxyde de titane sur des modèles cellulaires, in vitro, d'épithélium intestinal", Accessed: Apr. 20, 2025. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-01690732v1>
- [18] ordinateur Frédéric Mesguich, "Stratégie innovante pour la mise en forme de nanostructures TiO₂/Au à propriétés synergétiques pour le photovoltaïque," 2014, Accessed: Apr. 20, 2025. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-00978847v1>
- [19] M. A. Boureghdad, "Mémoire Etude du Comportement des Matériaux Inorganiques à base d'Oxyde de Titane dans la Dégradation de Quelques Substances Pharmaceutiques Récalcitrantes," 2017.
- [20] B. Okba, U. Med, K.-B. Président, M. Attaf, A. Pr, and S. H. Pr, "Présenté et soutenu par : Haif khaif Ouanassa MCB MÉMOIRE DE MASTER," 2018.
- [21] M. De L' and E. Supérieur, "REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration".
- [22] L. R. Scientifique, "REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE".

- [23] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *J. Mater. Sci.* 2010 464, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, Dec. 2010, doi: 10.1007/S10853-010-5113-0.
- [24] P. Periyat, B. Naufal, and S. G. Ullattil, "A review on high temperature stable anatase TiO₂ photocatalysts," *Mater. Sci. Forum*, vol. 855, pp. 78–93, 2016, doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.855.78.
- [25] U. Ibn Khaldoun -Tiaret, M. Mohamed, M. BELARBI El Habib, M. KADARI Ahmed, M. BOUAZA Amar, and M. BENRABAH Bedhiah, "République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Présenté par : Pr MCA Pr MCA Président Examineur Encadreur Co-Encadreur Etude des Propriétés Physico-chimiques des couches de TiO₂ dopé Cobalt (Co) préparées par la technique Dip-coating".
- [26] O. Soumia, "Intitulé du mémoire Présenté par : □ Touhami Soumia Encadré par : □ M^{me} Khalida Boutemak," 2019.
- [27] A. PICHAVANT, "Alexandre PICHAVANT," 2015.
- [28] G. Brahim *et al.*, "UNIVERCITE KASDI MERBAH OUARGLA Devant le jury : Traitement des eaux polluées par une membrane photocatalytique suit une distillation solaire".
- [29] T. Balkhi *et al.*, "Le dioxyde de titane Faut-il interdire le dioxyde de titane dans les médicaments ?," 2023.
- [30] C. Disdier, "Evaluation of TiO₂ exposure impact on adult and vulnerable brains", Accessed: Apr. 21, 2025. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-01312182v1>
- [31] J. Martins *et al.*, "Liste des composantes Vice-président du Conseil d'Administration Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire Vice-président du Conseil Scientifique Directeur Général des Services".
- [32] L. DARAGNES, "DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE," 2018.
- [33] K. Li, J. Wang, and A. R. Oganov, "High-Pressure Phase Diagram of the Ti–O System," *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, vol. 12, p. 5493, 2021, doi: 10.1021/acs.jpclett.1c01133.
- [34] J. L. Murray and H. A. Wriedt, "The O-Ti (Oxygen-Titanium) system," *J. Phase*

- Equilibria*, vol. 8, no. 2, pp. 148–165, Apr. 1987, doi: 10.1007/BF02873201/METRICS.
- [35] P. BLANCHART, *Applications et propriétés de TiO₂*. 2015. Accessed: Apr. 22, 2025. [Online]. Available: www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/peau/loupe_anti_uv.html
- [36] E. GARÇON, “Edouard GARÇON Sous la direction du Docteur Florence DELANGRE,” 2022.
- [37] C. Vaudour, “DESS DE COSMETOLOGIE MONOGRAPHIE LES NANOPARTICULES DANS LES PRODUITS COSMETIQUES : CAS DU TIO 2 ET DU ZNO TABLE DES MATIERES,” 2014.
- [38] M. Youcef, “Synthèse Et Caractérisation De Nanoparticules Semi-conductrices À Large Bande Interdite Pour L'étude De Leurs Propriétés Photophysique, Photochimique Et Antibactérienne,” 2018. Accessed: Apr. 22, 2025. [Online]. Available: <https://theses-algerie.com/2476430420823127/these-de-doctorat/universite-badji-mokhtar-annaba/synthese-et-caracterisation-de-nanoparticules-semiconductrices-a-large-bande-interdite-pour-letude-de-leurs-proprietes-photophysique-photochimique-et-antibacteri>
- [39] R. Dadi, “Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne,” 2021, Accessed: Apr. 22, 2025. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-03119316v1>
- [40] A. Manuel and J. Romero, “Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse,” 2013. Accessed: Apr. 22, 2025. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-00868611v1>
- [41] J. Šubrt *et al.*, “Mechanochemical Synthesis of Visible Light Sensitive Titanium Dioxide Photocatalyst,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2011, no. 1, p. 156941, Jan. 2011, doi: 10.1155/2011/156941.
- [42] C. Wang, F. Yu, M. Zhu, C. Tang, L. Dong, and B. Dai, “Synthesis of Both Powdered and Preformed MnO_x-CeO₂-Al₂O₃ Catalysts by Self-Propagating High-Temperature Synthesis for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 5, pp. 5692–5703, May 2018, doi: 10.1021/ACSOMEGA.7B01286/ASSET/IMAGES/LARGE/AO-2017-01286B_0003.JPEG.

- [43] U. Manzoor and D. K. Kim, "Synthesis of Nano-sized Barium Titanate Powder by Solid-state Reaction between Barium Carbonate and Titania," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 5, 2007.
- [44] J.-P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, O. Durupthy, and D. Portehault, "Design of metal oxide nanoparticles: Control of size, shape, crystalline structure and functionalization by aqueous chemistry," *Comptes rendus - Chim.*, vol. 13, pp. 40–51, 2010, doi: 10.1016/j.crci.2009.09.012.
- [45] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, and L. Qi, "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles," *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 4, pp. 663–671, Apr. 1995, doi: 10.1021/CM00052A010.
- [46] R. Thapa, S. Maiti, T. H. Rana, U. N. Maiti, and K. K. Chattopadhyay, "Anatase TiO₂ nanoparticles synthesis via simple hydrothermal route: Degradation of Orange II, Methyl Orange and Rhodamine B," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 363–364, pp. 223–229, Nov. 2012, doi: 10.1016/J.MOLCATA.2012.06.013.
- [47] V. Blaaderen *et al.*, "Citation: Characterization of Anatase TiO₂ Nanorods: Insights from Nanorods' Synthesis and Characterization of Anatase TiO₂ Nanorods: Insights from Nanorods' Formation and Self-Assembly," 2022, doi: 10.3390/app12031614.
- [48] H. G. Yang *et al.*, "Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets," *Nature*, vol. 453, no. 7195, pp. 638–641, May 2008, doi: 10.1038/NATURE06964.
- [49] N. Ghrairi and M. Bouaicha, "Structural, morphological, and optical properties of TiO₂ thin films synthesized by the electro phoretic deposition technique," *Nanoscale Res. Lett.* 2012 71, vol. 7, no. 1, pp. 1–7, Jul. 2012, doi: 10.1186/1556-276X-7-357.
- [50] X. Ning *et al.*, "Fabrication of TiO₂ nanowire arrays using laser interference lithography aided hydrothermal method," *Conf. Progr. Dig. - 7th Int. Conf. Manip. Manuf. Meas. Nanoscale, IEEE 3M-NANO 2017*, vol. 2018-January, pp. 375–378, Feb. 2018, doi: 10.1109/3M-NANO.2017.8286336.
- [51] B. R. Thème, "UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE ET DES SCIENCES DE LA MATIERE
Département des Sciences de la Matière Mémoire MASTER ACADEMIQUE Domaine:

- Sciences de la Matière Filière: Physique Spécialité: Rayonnement et Spectrosc,” 2013.
- [52] A. Mennad, “Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications,” *Rev. des Energies Renouvelables*, vol. 18, p. 713, 2015.
- [53] L. Youssef, “Développement par procédé plasma de couches minces de type TiO₂ dopé à l’azote pour la production d ’hydrogène par photo-électrolyse de l ’eau sous lumière solaire,” 2018. Accessed: Apr. 22, 2025. [Online]. Available: <https://hal.science/tel-02268896v1>
- [54] B. N. Nihad, “République Algérienne Démocratique et Populaire Université Kasdi Merbah Ouargla,” 2021.
- [55] F. De and G. Electrique Et D’informatique Departement D’electrotechnique, “REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L’ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU OPTION : Machines Electriques HELALI KAMELIA,” 2012.
- [56] E. Mathieu BOUDIN, “ÉCOLE DOCTORALE N°104 SCIENCES DE LA MATIÈRE DU RAYONNEMENT ET Titre de la Thèse,” 2017.
- [57] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press, 2011. doi: 10.1201/B10777.
- [58] K. L. Verma, M. Kumar, A. P. Singh, K. L. Verma, M. Kumar, and A. P. Singh, “HPTLC-MS as a Neoteric Hyphenated Technique for Separation and Forensic Identification of Drugs,” *J. Anal. Sci. Methods Instrum.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–15, Mar. 2018, doi: 10.4236/JASMI.2018.81001.
- [59] David Wasserman, “Études de l’OCDE sur l’innovation environnementale,” *OCDE. OECD*, p. 164, 2012. Accessed: Apr. 23, 2025. [Online]. Available: www.sourceocde.org/scienceTI/9789264046832
- [60] F. L. (CGSP) et Aline V.-W. (Céreq), “Frédéric Lainé (CGSP) et Aline Valette-Wursthén (Céreq),” 2014. Accessed: Apr. 23, 2025. [Online]. Available: www.strategie.gouv.fr
- [61] W. Commission on Environment, “Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future Towards Sustainable Development 2. Part II. Common Challenges Population and Human Resources 4,” 1987.

- [62] T. Ollevier, "Chimie organique verte-Introduction générale Chimie verte." Accessed: Apr. 23, 2025. [Online]. Available: www.developpementdurable.ulaval.ca
- [63] M. Akeb, "UNIVERSITÉ D'ORAN FACULTÉ DES SCIENCES DÉPARTEMENT DE CHIMIE LABORATOIRE DE CHIMIE DES POLYMÈRES Présentée par Contribution à l'étude de la Polymérisation de la β -pinène Catalysée Par la Maghnite-H⁺," 2012.
- [64] A. Paul, W. John, G. Chemistry, and A. Paul, "focus lycée Savoir +," 2005. Accessed: Apr. 23, 2025. [Online]. Available: <http://physique.ac-orleans-tours.fr/>,
- [65] M. Doble, "Green Chemistry and Processes," *Elsevier*, 2009.
- [66] K. R. Temsamani, "LA CHIMIE VERTE," 2007.
- [67] J. C. Warner, A. S. Cannon, and K. M. Dye, "Green chemistry," *Environ. Impact Assess. Rev.*, vol. 24, no. 7–8, pp. 775–799, Oct. 2004, doi: 10.1016/J.EIAR.2004.06.006.
- [68] M. Perrucci *et al.*, "Green chemistry and green analytical chemistry," *Green Anal. Chem. Curr. Status Futur. Perspect. Sample Prep.*, pp. 1–14, Jan. 2025, doi: 10.1016/B978-0-443-16122-3.00012-3.
- [69] V. J. Law and D. P. Dowling, "A study of the underlying dynamics of phase-space projection of microwave-assisted synthesis of transition metal nanostructures," *Mater. Technol. Reports*, vol. 3, no. 1, pp. 2325–2325, Jan. 2025, doi: 10.59400/MTR2325.
- [70] P. T. Anastas and M. M. Kirchhoff, "Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry†," *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 686–694, Sep. 2002, doi: 10.1021/AR010065M.
- [71] P. Anastas and N. Eghbali, "Green Chemistry: Principles and Practice," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 301–312, Dec. 2009, doi: 10.1039/B918763B.
- [72] M. Abdelraof, M. S. Hasanin, M. M. Farag, and H. Y. Ahmed, "Green synthesis of bacterial cellulose/bioactive glass nanocomposites: Effect of glass nanoparticles on cellulose yield, biocompatibility and antimicrobial activity," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 138, pp. 975–985, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2019.07.144.
- [73] J. M. Abisharani, S. Devikala, R. Dinesh Kumar, M. Arthanareeswari, and P. Kamaraj, "Green synthesis of TiO₂ Nanoparticles using Cucurbita pepo seeds extract," *Mater.*

- Today Proc.*, vol. 14, pp. 302–307, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.MATPR.2019.04.151.
- [74] I. O. Minatel *et al.*, “Phenolic Compounds: Functional Properties, Impact of Processing and Bioavailability,” *Phenolic Compd. - Biol. Act.*, Mar. 2017, doi: 10.5772/66368.
- [75] E. O. Mikhailova, “Silver Nanoparticles: Mechanism of Action and Probable Bio-Application,” *J. Funct. Biomater.* 2020, Vol. 11, Page 84, vol. 11, no. 4, p. 84, Nov. 2020, doi: 10.3390/JFB11040084.
- [76] M. Imran Din and A. Rani, “Recent Advances in the Synthesis and Stabilization of Nickel and Nickel Oxide Nanoparticles: A Green Adeptness,” *Int. J. Anal. Chem.*, vol. 2016, no. 1, p. 3512145, Jan. 2016, doi: 10.1155/2016/3512145.
- [77] U. M. Mammeri, F. De, M. Tiziouzu, and D. Le, “اية ا لديمقر ا نرية ا لجز اية ر لجمهو ا”
لشعبية Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
العالى والبعث العلمى جامعة مولود معمري كلية الطب تيزي, 2021.
- [78] C. Ducamp, “Chimie verte: approche nouvelle et responsable face aux problèmes issus des activités chimiques,” 2018. Accessed: Apr. 23, 2025. [Online]. Available: <https://hal.science/hal-01905726v1>
- [79] C. Bruneau, “E N V I R O N N E M E N T La catalyse et l’utilisation de réactifs non toxiques sans production de déchets Chimie verte et catalyse,” 1999.
- [80] M. A. Mumtaz Ali, M. A. Mohammad Arfan, and A. R. Shahverdi, “Role of natural products in green synthesis of nanoparticles.,” *Green Biosynth. Nanoparticles Mech. Appl.*, pp. 31–52, Jan. 2013, doi: 10.1079/9781780642239.0031.
- [81] S. Jhansi Lakshmi, R. R. Bai S, R. C. T, and U. kumar Nidoni, “A REVIEW STUDY OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES SYNTHESIS FROM PLANT EXTRACTS,” *Green Chem. Technol. Lett.*, vol. 3, no. 2, pp. 26–37, Nov. 2017, doi: 10.18510/GCTL.2017.321.
- [82] A. Singh, M. Y. Dar, B. Joshi, B. Sharma, S. Shrivastava, and S. Shukla, “Phytofabrication of Silver nanoparticles: Novel Drug to overcome hepatocellular ailments,” *Toxicol. Reports*, vol. 5, pp. 333–342, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.TOXREP.2018.02.013.
- [83] S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, and B. Zolfaghari, “Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods,” *Res. Pharm. Sci.*, vol. 9, no.

- 6, p. 385, Dec. 2014, Accessed: Apr. 23, 2025. [Online]. Available: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC4326978/>
- [84] R. Dobrucka and J. Długaszewska, “Biosynthesis and antibacterial activity of ZnO nanoparticles using *Trifolium pratense* flower extract,” *Saudi J. Biol. Sci.*, vol. 23, no. 4, pp. 517–523, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.SJBS.2015.05.016.

Chapitre II : Méthodologie expérimentale

Chapitre II: Méthodologie expérimentale

II.1.Introduction

La synthèse de nanoparticules métalliques ou d'oxydes métalliques via la chimie verte suscite un intérêt croissant en raison de son faible coût et de son impact environnemental réduit par rapport aux méthodes conventionnelles. Cette section détaille les méthodes expérimentales employées dans cette étude. Elle vise à décrire la synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) via une approche de chimie verte, exploitant l'extrait de feuilles de citron et le tétra-iso-propoxyde de titane (TiTP) comme précurseurs, et présente les différentes techniques de caractérisation tels que ; la spectroscopie FTIR, UV-Visible, DRX et MEB. L'objectif est de développer une stratégie de synthèse simple et reproductible, minimisant l'utilisation de réactifs chimiques toxiques pour limiter les sous-produits et ions résiduels susceptibles d'altérer les propriétés du matériau final.

II.1.Procédure expérimental d'élaboration

Trois principales étapes sont suivies lors de la synthèse verte:

- Préparation de l'extrait de plante (broyage, lavage, agitation, filtration...etc.).
- Préparation de la solution aqueuse,
- La synthèse de TiO_2 .

II.1.1.Précurseurs de départ

II.1.1.a. Les réactifs

- Ti TP : Tétra-isopropoxyde de Titane ($\text{Ti}(\text{OR})_4$).
- L'éthanol.
- L'eau distillée.

II.1.1.b. La plante végétale

Pour la synthèse des nanoparticules de TiO_2 , nous avons sélectionné des feuilles de citron comme source végétale. Ces feuilles ont été récoltées dans la région de Biskra le mois de Février 2025 Fig.II.1.

- **Forme et taille** : Les feuilles sont **lancéolées** (en forme de lance), mesurant entre 5 et 10 cm de long.

- **Couleur** : Vert foncé et brillant sur le dessus, plus clair et mat au revers.
- **Texture** : Lisse et coriace, avec une nervure centrale bien marquée.
- **Parfum** : Elles dégagent un arôme citronné caractéristique lorsqu'on les froisse, due à la présence d'huiles essentielles.



Figure.II.1. Les feuilles de citron séchées.

II.1.1.c. Les appareils et les verreries

+ Balance électrique

+ Erlenmeyer

+ Agitateur magnétique+ Barreau magnétique

+ Verre de montre.

+ L'étuve statique

+ Entonnoir

+ Centrifugeuse

+ Papier filtre

+ Eprouvettes graduées

+ Papier aluminium

+ Bêchers

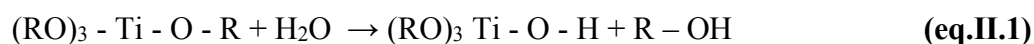
+ Spatule

II.2. Synthèse par chimie verte

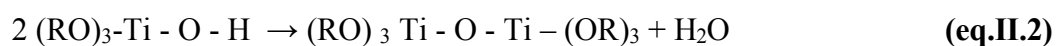
II.2.1.Le principe de la méthode

Le principe de la méthode est le suivant : Le Tétrahydroxyde de Titane $Ti(OH)_4$ [Ti(OR)₄] (avec R = -CH(CH₃)₂), suivie d'une condensation équivalente à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées type HOH:

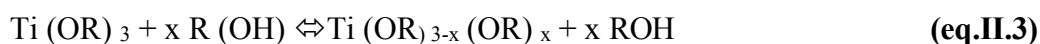
+ Hydrolyse



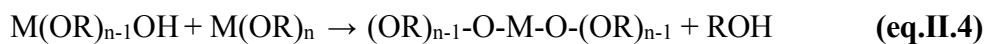
+ Condensation



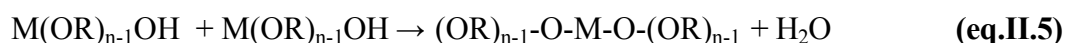
Parfois, avec une réaction de permutation alcoolique :



L'alcoxalation (II-4) est une réaction dans laquelle une molécule d'alcool est éliminée lors de la condensation. Il en résulte la formation de ponts « oxo » entre deux atomes métal- liquides (liaison M-O-M).



L'oxolation (I-5) est une condensation entre deux groupements hydroxyles (M-OH) avec une déshydratation.



II.2.2.Préparation de l'extrait des feuilles de citron

Les feuilles fraîches de citron ont été soigneusement lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les particules de poussière et autres impuretés indésirables. Ensuite, ces feuilles sont séchées à l'air libre. Ces feuilles sont soigneusement broyées pour obtenir une poudre la plus fine possible. Pour préparer l'extrait on suit les étapes suivantes Figs.II.2, II.3 et II.4 :

- ✚ La peser 70g de poudre de citron.
- ✚ Mélange de la poudre de citron dans 700mL d'eau distillée avec agitation pendant 3h.

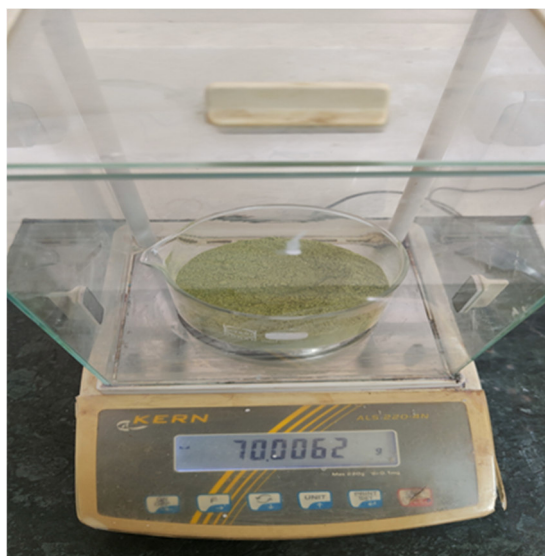


Figure.II.2. Les feuilles de ciron.

- Ensuite, chauffage du mélange à 45°C. avec agitation pendant 50min .

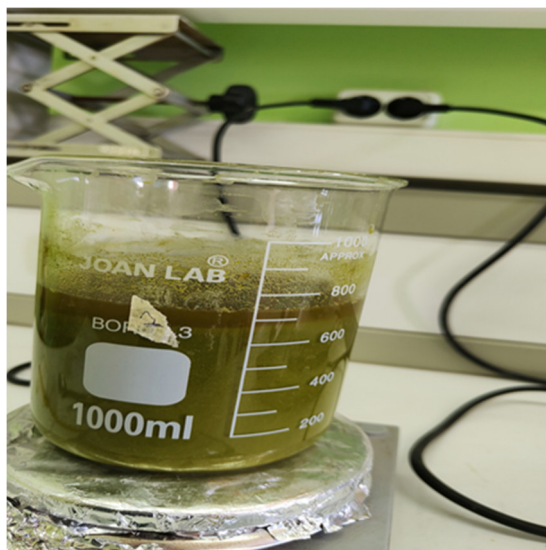


Figure. II.3. Chauffage de mélange.

- Puis, filtration simple en utilisant papier filtre de type Whatman ou avec une membrane poreuse.
- Enfin, centrifugation du filtrat



Figure.II.4. Centrifugation de mélange

II.2.3.Synthèse des nanoparticules de dioxyde de Titane TiO_2 par la solution de TiTP

La synthèse a comporté les étapes suivantes :

- Chauffage de 150 mL d'eau distillée à 80 °C.
- Ajout de 1 mL d'une solution d'HCl 1M.
- Introduction progressive (goutte à goutte) de 45 mL d'extrait.
- Addition de tétra-iso-propoxyde de titane (TTIP, 97%, $M=284.22$ g/mol) sous agitation.
- Séparation du solide par centrifugation.

- ↪ Séchage dans l'étuve à 80 °C pendant 24 heures.
- ↪ Calcination à 550 °C pendant 24 heures avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min.

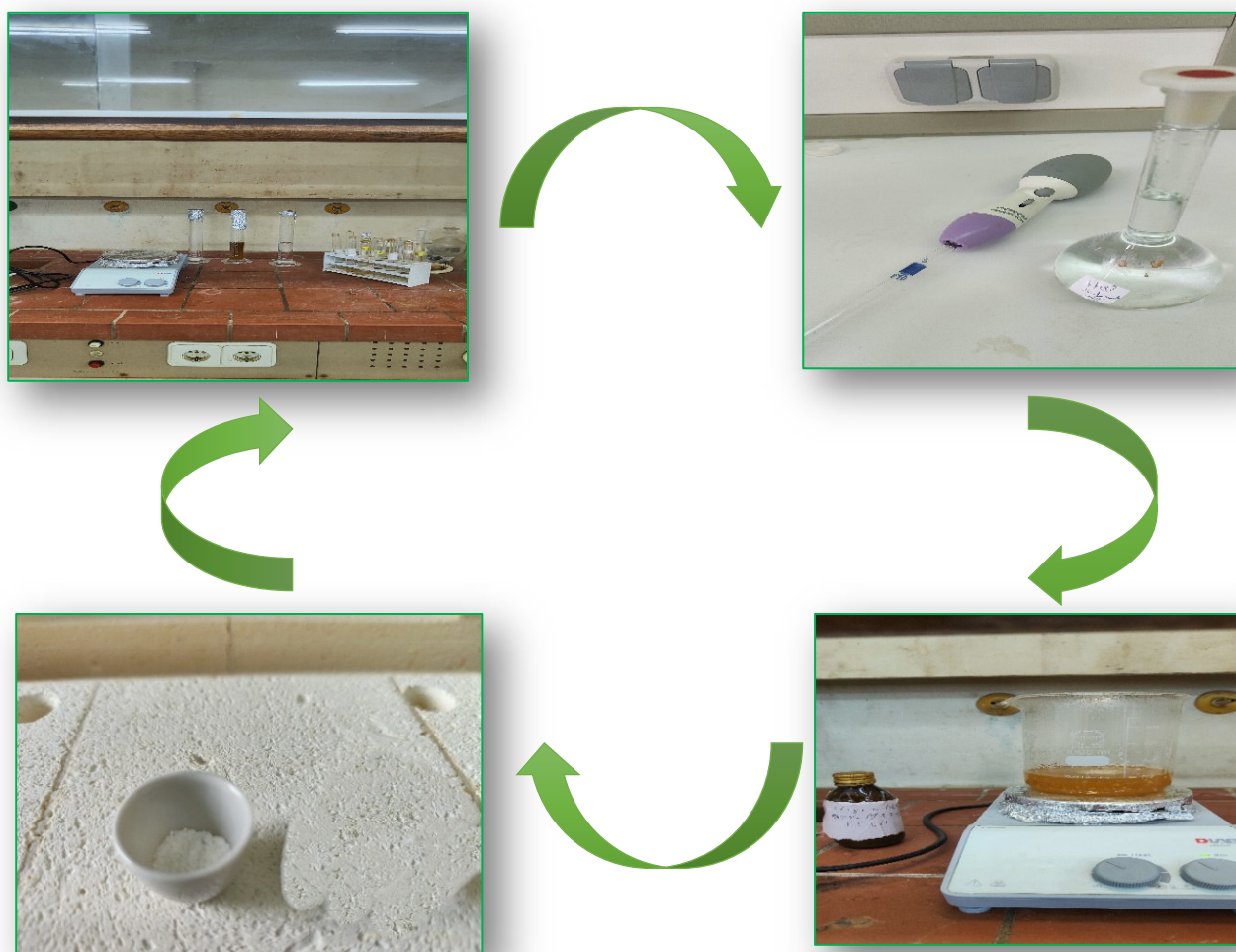


Figure.II.5. Les étapes de synthèse verte des nanoparticules de TiO_2

II.3. Analyse structurale par diffraction des rayons X sur poudre (PDRX)

La technique de caractérisation de choix dans notre étude est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans ce travail, la technique de diffraction des rayons X sur poudre est employée pour identifier la phase de l'oxyde TiO_2 formée et déterminer sa structure cristalline à l'aide d'un diffractomètre des RX (type Miniflex 600 en configuration Bragg /Brentano équipé d'un monochromateur arrière utilisant le rayonnement d'une anticathode de Cu, Co, Cr avec une tension d'accélération de 40kV et un courant de 15mA, vitesse de balayage 0.01 à 100°/min (20)) fig.II.6.



Figure. II.6: Diffractomètre Miniflex 600 en configuration Bragg/Brentano dite (θ - θ).

Dans la configuration dite « $\theta - \theta$ » le tube à rayons X et le détecteur bougent symétriquement en faisant chacun un angle θ (variable) avec la surface horizontale de l'échantillon. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) dans les conditions de Bragg est atteint, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée Fig.II. 6. On obtient ainsi des diffractogrammes ($I = f(2\theta)$) lesquels sont comparés aux spectres de diffraction X des matériaux références en poudre rassemblés dans la base de données cristallographiques JCPDS, permettant de connaître la ou les phases sous laquelle l'échantillon a cristallisé. Le logiciel de dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert High Score Plus.

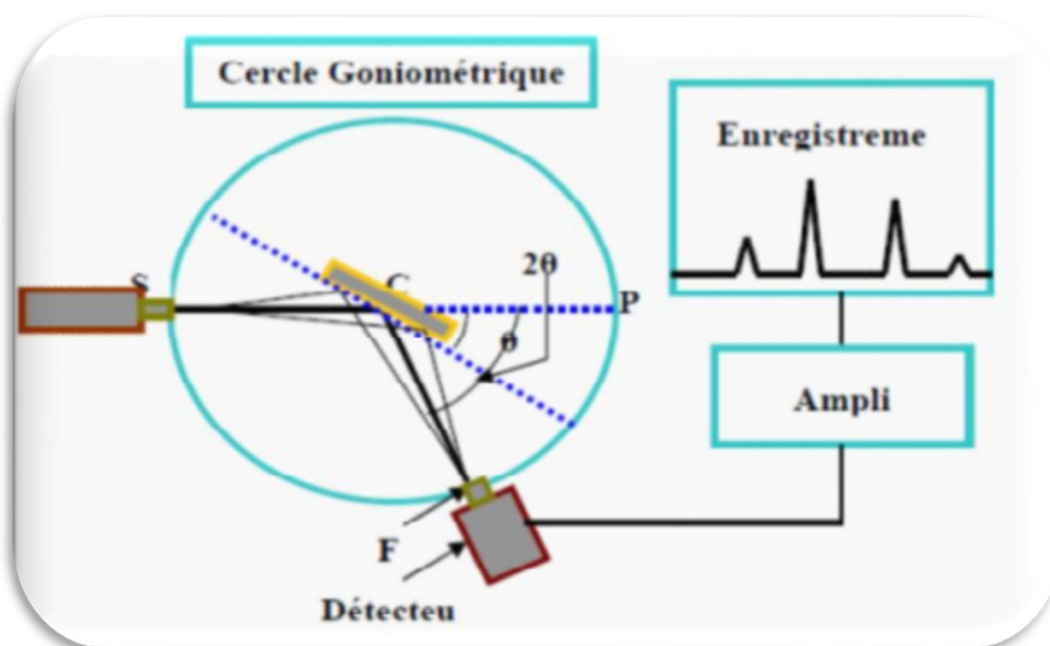


Figure. II.7 : Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique.

La loi de Bragg est une loi empirique qui rend compte des interférences constructives entre les faisceaux diffusés ; elle permet de relier la périodicité du réseau aux angles pour lesquels les maxima de diffraction sont observés. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille des plans donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée Fig. II.8.

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{eq.II.6})$$

où :

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,

n : Nombre entier,

θ : Angle de diffraction,

d : Distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l .

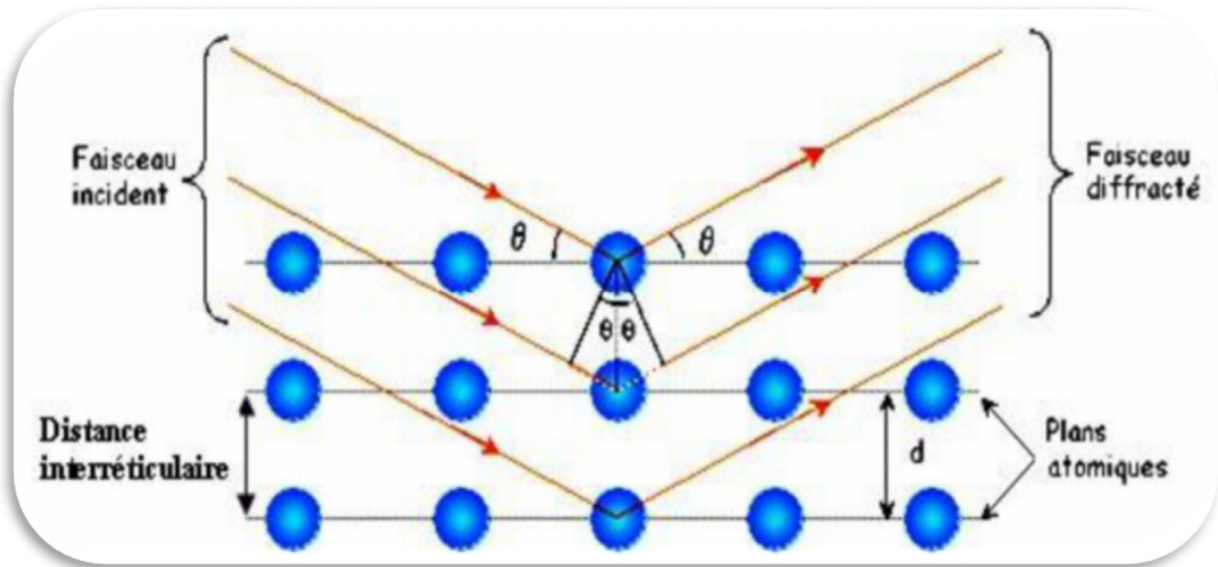


Figure. II.8. : Principe de la loi de Bragg.

II.4. Morphologique : Analyse par MEB et EDS

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique fréquemment utilisée pour caractériser les matériaux synthétisés. Elle fournit des informations sur la morphologie, la taille et la forme des particules. Cette méthode repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière, permettant d'obtenir des images à fort grossissement de la surface de l'échantillon, avec une résolution pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres [3]. En plus de la caractérisation morphologique, la microanalyse chimique élémentaire de la surface

de l'échantillon peut être effectuée grâce à la méthode EDS, qui est généralement couplée à la MEB.

II.4.1.Principe de l'analyse

Un ensemble d'électrons de haute énergie est dirigé sur la surface de l'échantillon, placé dans une chambre sous vide et monté sur un plateau mobile, à partir d'une source d'électrons (canon à électrons) Fig.II.9. Ce faisceau passe à travers une colonne électronique comportant des diaphragmes et des lentilles magnétiques, produisant ainsi un faisceau fin et focalisé. Les électrons secondaires générés par l'interaction entre le faisceau et l'échantillon sont détectés par des capteurs. Grâce à des bobines de balayage, le faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon point par point de manière synchrone, chaque point correspondant à un signal électrique qui sera amplifié et analysé. Cela permet de créer une image fondée sur l'intensité du courant électrique généré à chaque point de la surface. L'analyse de ces photons permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon grâce à la méthode EDX, qui exploite l'énergie dispersive des rayons X [4].

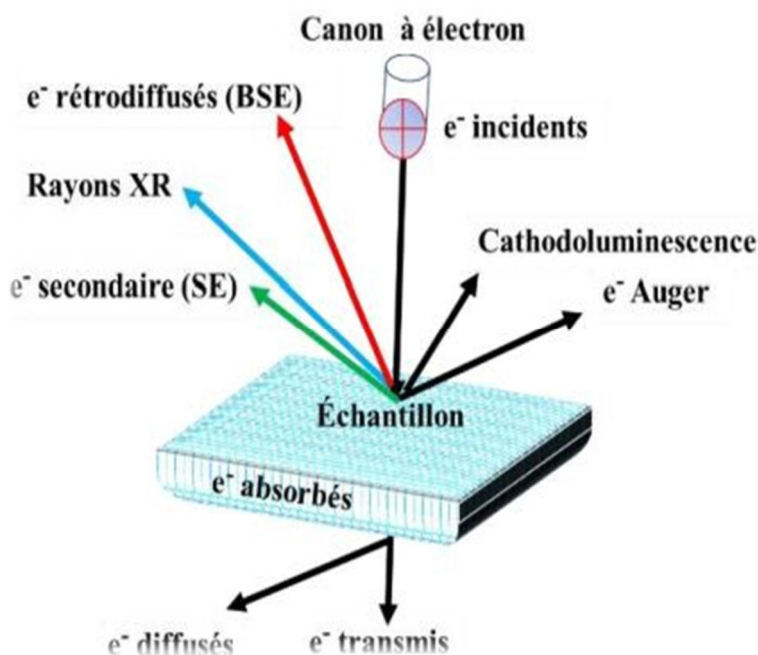


Figure II. 9 : Schéma du principe d'interaction électron-matière en MEB.

II.4.2.Dispositif expérimental

Les micrographies MEB des composés synthétisées, ont été réalisées au CRAPC (Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques) de l'Université de Biskra, en utilisant un microscope électronique de type JEOL JSM -6390 Fig.II.10. Les observations ont été effectuées avec des tensions accélératrices variant entre 10 et 15 kV et des grossissements allant de 500 à 20 000. Le MEB a été associé à un dispositif de

microanalyse par rayons X, EDX, afin d'observer la morphologie des particules des échantillons et déterminer la composition élémentaire, tout en permettant d'identifier d'éventuelles impuretés.



Figure II.10 : Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM -6390.

II.5.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

II.5.1.Définition

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse non destructive qui s'appuie sur la capacité d'un matériau à absorber le rayonnement infrarouge [5]. Grâce à cette absorption, on obtient des informations directes sur la composition moléculaire et la nature chimique de l'échantillon étudié [6]. De plus, cette technique renseigne sur des aspects structuraux spécifiques, car la fréquence à laquelle vibre une liaison cation-oxygène est influencée par la masse du cation, la géométrie de cette liaison et les dimensions de la maille cristalline [7]. Puisque chaque type de liaison vibre à une fréquence unique, des bases de données d'absorption sont établies. Ainsi, en observant l'absorption à une fréquence donnée, il est possible de déterminer la nature de la liaison correspondante. La position de ces bandes d'absorption est notamment déterminée par la différence d'électronégativité et la masse des atomes impliqués. En conséquence, chaque matériau ayant une composition chimique et une structure spécifiques présente un ensemble unique de bandes d'absorption caractéristiques, permettant son identification [8].

II.5.2.Principe

Le fonctionnement de la FTIR repose sur la mesure de l'absorption d'un faisceau infrarouge (simple ou double) par l'échantillon analysé. En détectant les fréquences de vibration spécifiques des liaisons chimiques, cette technique permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans le matériau. Le faisceau infrarouge est dirigé vers un interféromètre de Michelson, qui module chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence distincte. Dans cet interféromètre, le faisceau lumineux incident est divisé en deux par un séparateur. Ces deux faisceaux sont ensuite réfléchis par des miroirs, dont l'un est fixe et l'autre mobile. Lorsque les deux faisceaux se recombinent, il se produit des interférences constructives ou destructives en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau ainsi modulé est réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon, où certaines longueurs d'onde sont absorbées. Le faisceau résultant atteint ensuite un détecteur, qui le convertit en un signal électrique .

II.5.3.L'analyse des spectres infrarouges

L'étude de l'échantillon par spectroscopie infrarouge nécessite une préparation spécifique. On mélange précisément 0.001 gramme de la poudre à analyser avec 0.3 gramme de bromure de potassium (KBr). Ce mélange est ensuite soumis à une forte pression pour former une pastille translucide. L'analyse est alors réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le rayonnement infrarouge incident provoque des modes de vibration distincts et propres aux liaisons chimiques présentes dans l'échantillon. En traversant la pastille, ce rayonnement subit une transmission qui est mesurée. L'analyse de cette transmission permet de déterminer la nature des composés chimiques constituant l'échantillon [9].

II.5.4.Appareillage

Pour réaliser les analyses FTIR, nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier de modèle situé au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) de l'Université de Biskra.



Figure II.11 Spectromètre infrarouge (IRTF) de type Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two

II.6.Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible (UV-Visible)

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode d'analyse qui quantifie les substances absorbantes en mesurant les variations d'intensité d'une lumière traversant une solution colorée dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm . Les résultats se présentent sous forme de spectres d'absorption ou d'émission , visualisés comme des courbes de l'absorption en fonction de la longueur d'onde. Ces spectres sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre utilisant une lumière quasi monochromatique, et ils révèlent les chromophores, les parties de la structure étudiée capables d'absorber les photons UV ou visibles. Chaque chromophore est caractérisé par sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) et son coefficient d'extinction molaire maximal (ξ_{max}) [10].

II.6.1.Principe

Le principe de la spectroscopie UV-Visible repose sur l'absorption de rayonnement électromagnétique par les molécules, ions ou atomes dans les régions ultraviolette (200-400 nm) et visible (400-800 nm) du spectre. Cette absorption provoque des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie. Plus précisément, la technique cible les électrons de valence, qui sont excités d'un état fondamental (σ , p ou π) vers un état d'énergie supérieure (anti-liant σ^* ou π^*). Ces transitions électroniques s'accompagnent également de modifications des niveaux rotationnels et vibrationnels des espèces chimiques, et nécessitent une énergie significative correspondant aux longueurs d'onde UV-visibles [11].

L'énergie absorbée lors de chaque transition est directement liée à la différence d'énergie entre les états initial et final, et donc à la longueur d'onde du rayonnement absorbé, conformément à la relation de Bohr :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h \nu$$

Où :

ΔE : différence d'énergie (J).

h : constante de Planck $6.62 \cdot 10^{-34}$ Js.

c : vitesse de la lumière $3 \cdot 10^8$ m/s.

λ : longueur d'onde (m).

ν : fréquence (s^{-1})

Ainsi, l'envoi d'un photon de fréquence ν provoque une variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique.

II.6.2. La loi de Béer-Lambert

L'analyse quantitative en UV-Visible repose largement sur la loi de Béer-Lambert, une loi additive applicable aux mélanges de molécules ou aux différentes formes d'une même molécule en solution. Cette loi stipule que l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde λ , lorsqu'elle est traversée par une lumière monochromatique sur une distance l , est proportionnelle à la concentration C de la substance absorbante et à cette distance. Elle est mathématiquement exprimée par :

$$A = \epsilon c l$$

A : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ϵ : Coefficient d'extinction, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$).

C : Concentration de la substance absorbante (mol/L).

l : Epaisseur de la cuve (cm).

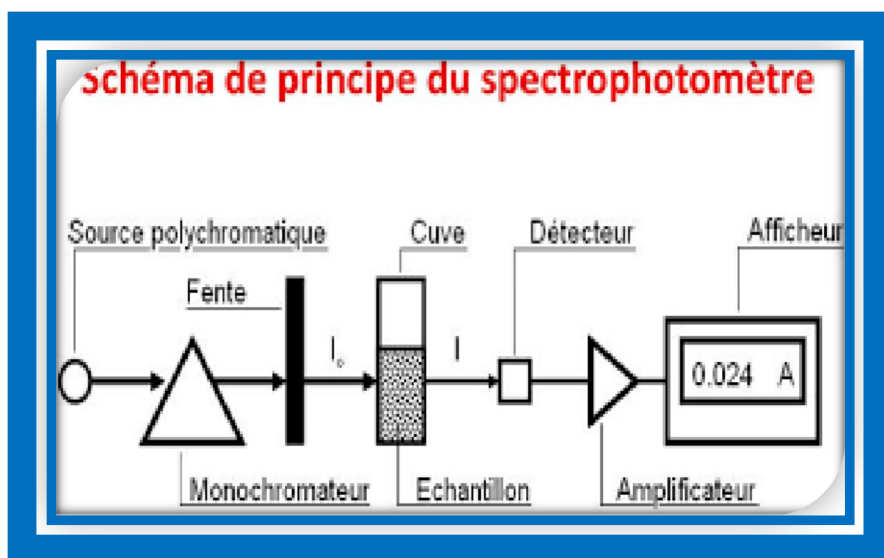
La loi de Béer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident[12].

II.6.3 Appareillage [27]

Un spectrophotomètre UV-Visible Fig. II.12 a est constitué schématiquement :

- d'une source lumineuse.
- d'une cellule de mesure.
- d'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur.
- d'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur.
- d'un dispositif d'affichage et de traitement du signal.
- Les analyses pour nos échantillons, en solution, ont été réalisées sur un spectromètre UV-Visible de type Perkin Elmer Lambda 25 UV Fig. II.12.b.

(a)



(b)



Figure II.12 : (a) Le principe de spectrophotomètre. (b) Spectromètre UV-VISIBLE.

II.7.L'activité antibactérienne

Lors de l'évaluation de l'activité antibactérienne d'un agent antibactérien, diverses

techniques.

peuvent être utilisées in vitro. Cependant, avant d'approfondir ces techniques, il est important de définir quelques concepts clés.

L'activité antibactérienne fait référence à la capacité d'une substance à perturber le fonctionnement normal des bactéries. Ce concept englobe deux notions sous-jacentes. Premièrement, l'activité bactériostatique fait référence à la capacité d'une substance à inhiber la croissance et la reproduction des bactéries sans les tuer directement.

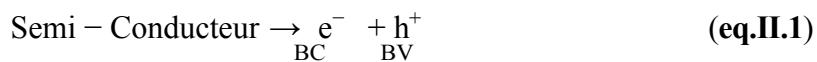
Deuxièmement, l'activité bactéricide fait référence à la capacité d'une substance à tuer directement les bactéries. Ces concepts servent de base à l'évaluation de l'efficacité des agents antibactériens[13][14].

II.8.Caractérisation photocatalytique

La dégradation photocatalytique d'un polluant organique (colorant) à l'aide de notre échantillon comme photocatalyseur et de la lumière solaire a été quantifiée par spectrophotométrie UV-Visible. Un appareil de type Lambda 25 Perkin Elmer a permis de mesurer directement les densités optiques aux longueurs d'onde d'absorption maximale des échantillons, révélant l'excellente performance de cette méthode pour la dégradation du polluant.

II.8.1.Principe

La photocatalyse hétérogène est un processus qui consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur. Ceci conduit à l'accélération de la photo réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits adsorbés à la surface du semi-conducteur. Lorsque ce dernier (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), il subit une excitation par rayonnement qui permet à un électron de la bande de valence d'être éjecté dans la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) suivant la réaction suivante :



II.8.2.Photocatalyseurs aux TiO₂

Les premiers effets photo actifs du TiO₂ ont été rapportés par Lenz en 1920 qui a observé un assombrissement du matériau dû à l'irradiation UV [15]. Goodeve et Kitchener ont ensuite décrit ses effets photo sensibilisants en 1938 lorsqu'ils l'ont utilisé comme

pigment blanc dans les peintures et les papiers peints [16]. Cependant, ce n'est qu'en 1972 avec le travail de Fujishima et Honda que les recherches intensives sur les propriétés photocatalytiques de TiO_2 ont commencé sérieusement.

Au cours des dernières décennies, les photocatalyseurs au TiO_2 ont été utilisés dans une large gamme d'applications, de la décomposition de l'eau et de la conversion du combustible solaire, à la décomposition des polluants organiques pour l'assainissement de l'environnement [17][18]. dans les matériaux pour surfaces antimicrobiennes et autonettoyantes [19][20].

Le TiO_2 est un semi-conducteur qui passe à un état d'énergie élevée en recevant de l'énergie lumineuse, et libère des électrons de sa surface éclairée. Si l'énergie reçue à ce stade est suffisamment élevée, les électrons initialement situés dans la bande de valence sautent tous dans la bande de conduction. La paire de trous d'électrons est générée, ce qui génère des radicaux libres capables de subir une réaction secondaire. Cela forme le principe de l'activité photo-catalytique. Le trou produit a un fort pouvoir oxydant et les électrons ont un fort pouvoir réducteur.

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction:



Les trous h^+ réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits (R) adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles et des produits intermédiaires notés R° selon les équations suivantes :



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux super oxydes. Cette réaction limite la recombinaison des charges.



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron c'est la réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde:

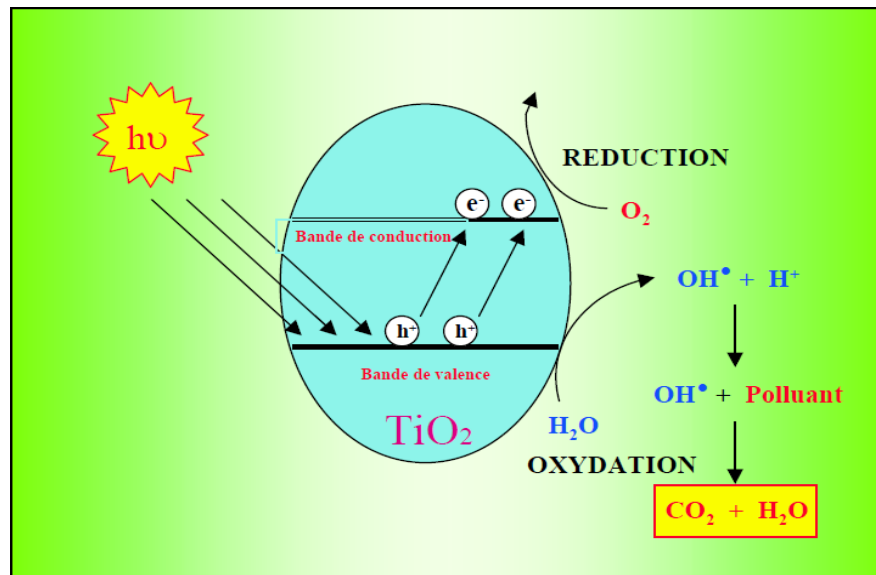


Figure II.13 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique à la surface de TiO_2 [21].

L'activité photo-catalytique d'un semi-conducteur est donc largement contrôlée par :

- Les propriétés d'absorption de la lumière comme le spectre d'absorption de la lumière et le coefficient d'absorption.
- Taux de réduction et d'oxydation à la surface par électrons et trous.
- Taux de recombinaison des trous d'électrons.
- Une surface importante avec une densité de surface absorbante constante conduit à une vitesse de réaction photo-catalytique plus rapide.

Références :

- [1] A. Rosset, “Thèses de doctorat soutenues en 2017,” Savoirs textes langage (UMR 8163), 2018. doi: 10.4000/METHODOS.5115.
- [2] T. Ben Ghzaïel, T. Ben, P. Saclay, P. L. À, and É. DE Normale Supérieure Cachan, “Synthèse, caractérisation et étude des propriétés magnétiques et diélectriques de nanocomposites Polyaniline/hexaferrite pour l’absorption des micro-ondes ÉCOLE DOCTORALE Mathématiques, Informatique, Sciences et Technologies de la Matière ÉCOLE DOCTORALE,” 2017.
- [3] I. Abidat, “CHARTRE DES THESES DE DOCTORAT,” 2019.
- [4] S. Ramesh Babu, S. K. Michelic, and C. D. Forschungsgesellschaft, “Overview of application of automated SEM/EDS measurements for inclusion characterization in steelmaking Funding information,” 2024, doi: 10.1002/metm.18.
- [5] B. Okba, U. Med, K.-B. Président, M. Attaf, A. Pr, and S. H. Pr, “Présenté et soutenu par : Haïf khaïf Ouanassa MCB MÉMOIRE DE MASTER,” 2018.
- [6] A. F. Sougueh and A. Farah, “Spectroscopie optique d’émission et spectroscopie laser pour le diagnostic des plasmas induits par laser,” 2015. Accessed: May 01, 2025. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-01371913v1>
- [7] P. Zegadi Akram, “الديمقراطية الجزائرية الجمهورية République Algérienne الشعبية THÈSE DOCTORAT 3 ème وزارة التعليم العالي والبحث العلمي Démocratique Et Populaire Cycle LMD Domaine : Sciences et Techniques Filière : Optique et mécanique de .Précision Spécia,” 2019
- [8] U. DE Mohamed Khider Biskra and K. Nabila, “REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L’ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Physique des matériaux,” 2019.
- [9] M. L. Daheb and Z. M. L. Yaddadene Malha, “REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L’ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE CHIMIE MEMOIRE DE MASTER Spécialité : Chimie Option : Chimie de,” 2012.
- [10] U. Abou-Bekr Belkaid -Tlemcen, “REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L’ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA

- RECHERCHE SCIENTIFIQUE M me BENDAHMA Yasmina Houda épouse DIB,” 2019.
- [11] H. Bendif *et al.*, “Algerian Journal of Biosciences Ethnobotanical survey of herbal remedies traditionally used in El Hammadia (Southern region of the province of Bordj Bou Arreridj, Algeria),” 2021, doi: 10.5281/zenodo.5045031.
- [12] Y. AMIRA and L. I. EDDIN, “الشعبية الديمقراطية الجزائرية لجمهورية” *الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية* RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE .MINISTÈRE DE L’ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET,” 2017
- [13] S. Kamiloglu, G. Toydemir, D. Boyacioglu, J. Beekwilder, R. D. Hall, and E. Capanoglu, “A Review on the Effect of Drying on Antioxidant Potential of Fruits and Vegetables,” *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 56 Suppl 1, pp. S110–S129, Jul. 2016, doi: 10.1080/10408398.2015.1045969.
- [14] M. Granger and P. Eck, “Dietary Vitamin C in Human Health,” *Adv. Food Nutr. Res.*, vol. 83, pp. 281–310, Jan. 2018, doi: 10.1016/BS.AFNR.2017.11.006.
- [15] C. Renz, “Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren,” *Helv. Chim. Acta*, vol. 4, no. 1, pp. 961–968, Jan. 1921, doi: 10.1002/HLCA.192100401101.
- [16] C. F. Goodeve and J. A. Kitchener, “The mechanism of photosensitisation by solids,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 34, no. 0, pp. 902–908, Jan. 1938, doi: 10.1039/TF9383400902.
- [17] P. Periyat, B. Naufal, and S. G. Ullattil, “A review on high temperature stable anatase TiO₂ photocatalysts,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 855, pp. 78–93, 2016, doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.855.78.
- [18] Z. Shourong, H. Qingguo, Z. Jun, and W. Bingkun, “A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 108, no. 2–3, pp. 235–238, Aug. 1997, doi: 10.1016/S1010-6030(97)00014-2.
- [19] A. N. Banerjee, “The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: Focus on TiO₂-based nanostructures,” *Nanotechnol. Sci. Appl.*, vol. 4, no. 1, pp. 35–65, 2011, doi: 10.2147/NSA.S9040.
- [20] F. Li, X. Jiang, J. Zhao, and S. Zhang, “Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications,” Elsevier, 2015. doi: 10.1016/J.NANOEN.2015.07.014.
- [21] R. Ameta, S. Benjamin, A. Ameta, and S. C. Ameta, “Photocatalytic Degradation of

Organic Pollutants: A Review,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 734, pp. 247–272, 2013, doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.734.247.

Chapitre III : *Résultats et Discussions*

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1.Introduction

Ce chapitre étudie la synthèse verte de nanoparticules (NPs) de TiO_2 en utilisant un extrait aqueux de citron (*Citrus limon*) comme agent réducteur et stabilisant naturel. Contrairement aux méthodes chimiques classiques (souvent toxiques et coûteuses en énergie), cette approche respecte les principes de la chimie verte en limitant l'usage de solvants dangereux et en réduisant l'impact environnemental.

Les NPs obtenues ont été caractérisées par différentes techniques pour analyser : la structure cristalline par DRX (identification des phases (anatase, rutile, brookite)); la morphologie et taille par MEB (distribution et forme des nanoparticules); les groupes fonctionnels par FTIR (rôle de l'extrait de citron dans la réduction/stabilisation) et les propriétés optiques par UV-Vis) (détermination de la bande interdite (*bandgap*), cruciale pour la photocatalyse). De plus, leur activité antibactérienne a été testée par la méthode des disques sur *Escherichia coli*, une bactérie modèle, afin d'évaluer leur potentiel en applications biomédicales.

III.2.Caractérisation structurale par PDRX

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des nanoparticules de TiO_2 synthétisées par la chimie verte et calcinées à 550°C (évitant la transition anatase-rutile à $>600^\circ\text{C}$) a révélé une structure cristalline tétragonale appartenant au groupe d'espace $I4_1/amd$ (n°141), caractéristique de la phase anatase. Comme illustré sur la Figure III.1, le diffractogramme présente des pics intenses et étroits, attestant d'une cristallinité élevée du matériau synthétisé.

Ces pics sont indexés en comparant le diagramme expérimental avec la carte de diffraction ICOD n° 01-083-2243. Les plans principaux observés sont (101) à $25,44^\circ 2\theta$ et (200) à $48,08^\circ 2\theta$. L'absence de pics parasites confirme la pure phase cristalline obtenue par synthèse verte. L'indexation des plans cristallographiques (hkl) a été réalisée à l'aide du logiciel HighScore Plus avec une tolérance angulaire de $\pm 0.02^\circ$. La prédominance du pic (101) à 25.3° , signature caractéristique de l'anatase, représente plus de 80% de l'intensité relative (I/I_0) selon la base de données ICOD.

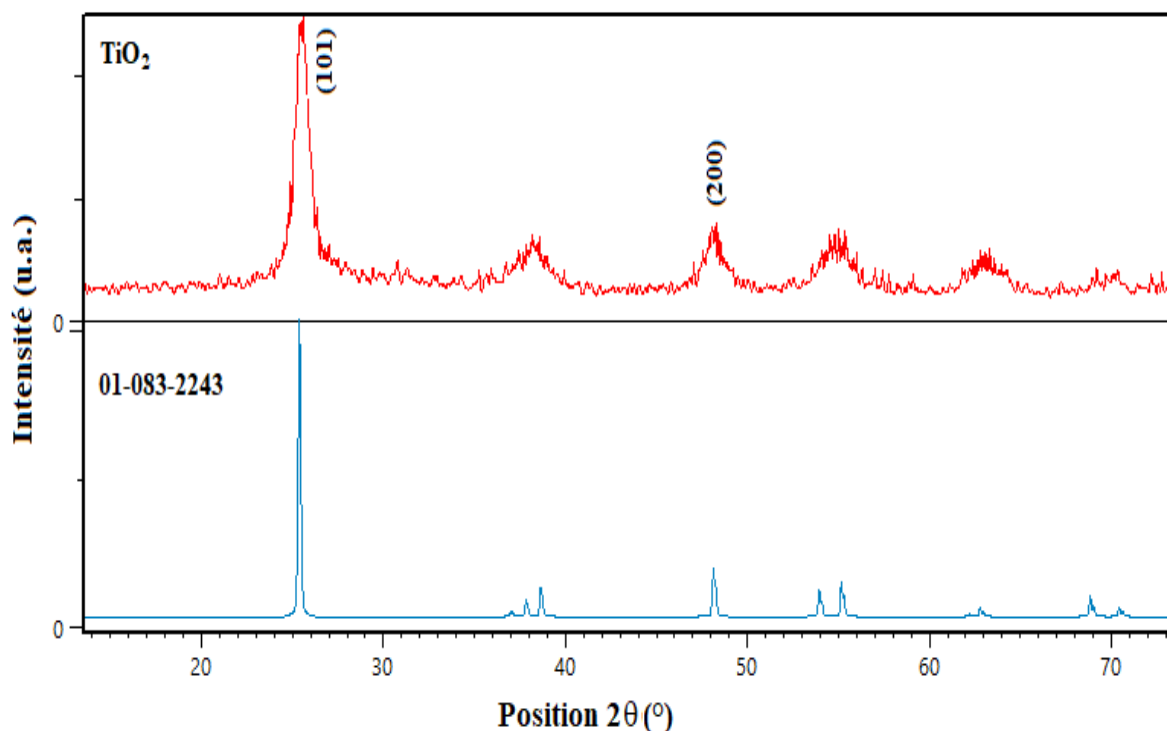


Figure .III.1 : Diffractogrammes des rayons X de TiO₂ synthétisé par voie chimie verte et calcinée 550°C.

➤ **Calcul de la taille des cristallites: méthode de Debye-Scherrer**

La méthode de Debye-Scherrer est utilisée pour estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction, selon la formule :

$$D = (K * \lambda) / (\beta * \cos\theta)$$

où D est la taille de cristallite (nm), K est une constante (~0,9), λ est la longueur d'onde (1,5406 Å), β est la FWHM (en radians), et θ est l'angle de Bragg (voir Annexe III).

Les tailles calculées (130,1 Å pour (101) et 104,0 Å pour (200)) révèlent une anisotropie cristalline, suggérant une croissance préférentielle selon le plan (101), typique de l'anatase où ce plan est le plus stable énergétiquement.

III.3.Caractérisation morphologique par MEB/EDX

La Figure III.2 montre l'image MEB et l'histogramme de distribution granulométrique pour les nanoparticules (NPs) de TiO₂ synthétisées via une voie verte.

Ce résultat révèle que, les nanoparticules de TiO₂, synthétisées par voie verte à l'aide d'un extrait de citron, présentent une morphologie principalement sphérique et une distribution de taille homogène, avec un diamètre moyen de 113,97 nm. L'histogramme associé confirme cette homogénéité par une distribution étroite, reflétant l'efficacité des métabolites bioactifs de

l'extrait végétal à la fois comme agents réducteurs et stabilisants. Ces caractéristiques morphologiques contrôlées, combinées à la pureté du matériau, confèrent aux nanoparticules des propriétés prometteuses pour des applications antimicrobiennes, catalytiques et environnementales. Cette approche de synthèse verte démontre ainsi sa capacité à produire des nanomatériaux performants tout en respectant les principes de chimie durable. La réduction de la taille des nanoparticules entraîne une augmentation de leur énergie de surface.

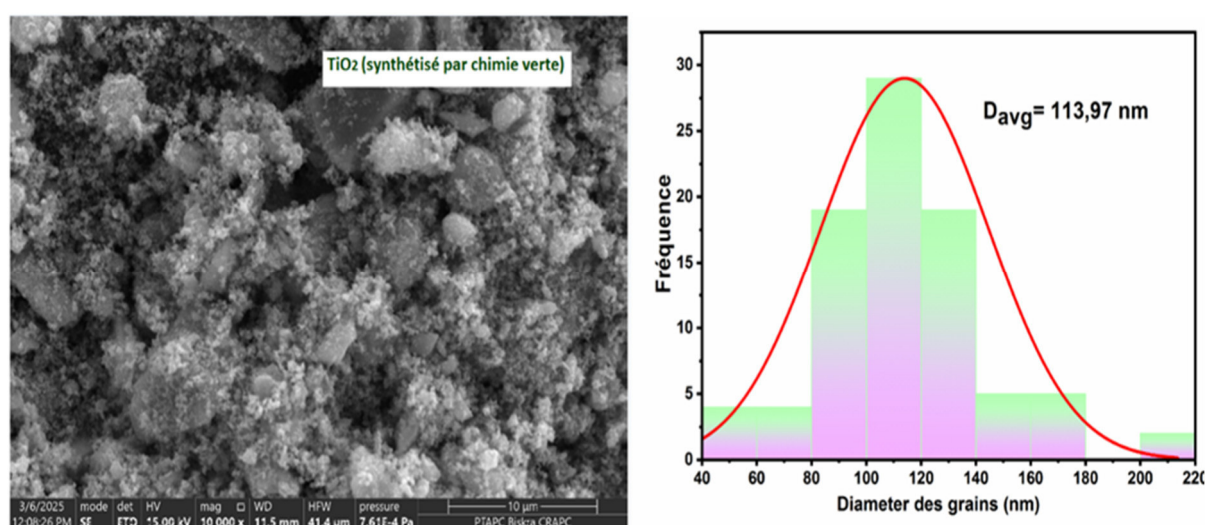


Figure .III.2 : Micrographie MEB et histogramme des NP's de TiO₂ synthétisé.

L'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) couplée au microscope électronique à balayage (MEB) a permis de caractériser la composition élémentaire et la distribution spatiale des nanoparticules de TiO₂ synthétisées par chimie verte. Les résultats, présentés dans la Figure III.3, confirment la présence des éléments majeurs attendus, à savoir le titane (Ti) et l'oxygène (O), identifiés par leurs pics caractéristiques respectifs dans le spectre EDS. L'absence de pics significatifs liés à d'autres éléments indique une haute pureté du matériau, sans contamination majeure par des résidus de réactifs. La cartographie EDS réalisée en parallèle du MEB révèle une distribution spatiale homogène des éléments Ti et O à l'échelle nanométrique, confirmant l'uniformité de la composition chimique dans l'échantillon et la bonne stabilité des nanoparticules synthétisées. Les résultats EDS/MEB sont en accord avec les analyses DRX (phase anatase pure), consolidant ainsi la conclusion d'une synthèse réussie de TiO₂ nanostructure.

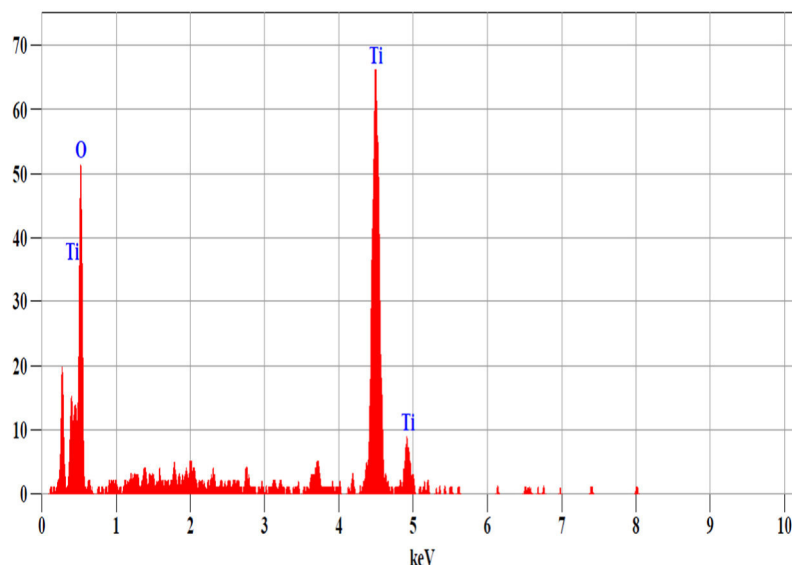


Figure.III.3 : Spectre d'EDS de TiO₂ synthétisé

III.4.Caractérisation spectroscopique par FTIR

L'interprétation de résultat de spectroscopie FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) du dioxyde de titane (TiO₂) synthétisé par chimie verte repose sur l'analyse des bandes d'absorption caractéristiques des liaisons chimiques et des groupes fonctionnels présents dans le matériau.

Ce résultat montre :

- ✓ Bande large entre 500-800 cm⁻¹ : attribuée aux vibrations de flexion et d'étirement des liaisons Ti-O dans la matrice TiO₂. La position exacte dépend de la phase cristalline :
 - Anatase : Pic autour de 515 cm⁻¹ et 640 cm⁻¹.
 - Rutile : Pic vers 430 cm⁻¹ et 610 cm⁻¹.
- ✓ Pic autour de 1620 cm⁻¹ et large bande vers 3400 cm⁻¹ : indique la présence d'eau adsorbée (vibration de flexion H-O-H à 1620 cm⁻¹) et de groupes hydroxyle (OH-, étirement à 3400 cm⁻¹). Ceci reflète l'hydrophile de surface du TiO₂, importante pour ses applications photocatalytiques. L'absence de pics significatifs au-dessus de 1000 cm⁻¹ (sauf pour OH-/H₂O), confirme la pureté du TiO₂, sans contaminants organiques ou autres phases secondaires (par exemple, pas de pics de C=O vers 1700 cm⁻¹).

Figure .III.4 Spectres FTIR du matériau TiO₂ synthétisé par la chimie verte.

III.5. Caractérisation optique par UV-Visible

Le gap optique d'un oxyde est un paramètre essentiel pour déterminer sa performance en photocatalyse.

Le gap optique (E_g) de TiO₂ synthétisé a été déterminé en utilisant la relation de Tauc[1], pour un gap direct, selon l'équation suivante (Éq.III.1) :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Éq.III.1})$$

Où : $h\nu$ représente l'énergie photonique (en eV), A est une constante, α est le coefficient d'absorption et E_g est la bande interdite optique (en eV). La valeur de E_g a été déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses (Fig.III.4). L'énergie de la bande interdite indirecte est de 2,40 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 516 nm. Ainsi, en accord avec la théorie des bandes électroniques des solides, les nanoparticules (NP) sont classées comme des semi-conducteurs. En comparaison avec les données de la littérature [2], un décalage vers le bleu du pic maximum du spectre a été observé dans le texte précédent. La taille des particules et la présence d'impuretés peuvent induire un déplacement du pic vers des énergies plus faibles (longueurs d'onde plus élevées) ou des énergies plus élevées (longueurs d'onde plus faibles) [3].

Figure.III.5 : Evolutions de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction l'énergie ($h\nu$) pour le TiO_2 synthétisé par chimie verte

III.6. Application photocatalytique

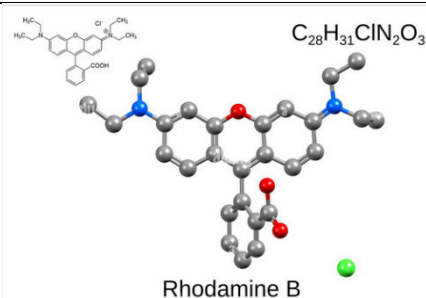
III.6.1.Etude du colorant organique pour les tests photocatalytique

III.6.1.a. Choix du colorant organique

Les colorants organiques synthétiques, qui absorbent la lumière visible (380-750 nm), constituent une source persistante de pollution des eaux en raison de leur résistance à la biodégradation et de leur tendance à la bioaccumulation. La photocatalyse offre une stratégie efficace pour leur détoxification [4], [5], permettant leur transformation complète en produits inoffensifs comme H_2O et CO_2 , sans générer de sous-produits nocifs [6]. De par sa nature écologique, elle représente une solution durable aux problèmes de pollution de l'eau. Dans cette partie, notre étude porte sur la photodégradation du Rhodamine B (RhB) catalysée par l'oxyde synthétisé.

III.6.1.b. Propriétés physico-chimiques du Rhodamine (RhB)

Tableau.III.1 Caractéristiques physico-chimique du RhB [7], [8].

Caractéristique	Rhodamine B (Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium)
Nom UICPA (principal)	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Autres noms courants	Rhodamine 610, C.I. Basic Violet 10, Rose brillant B
Masse molaire	479.01 g/mol
Apparence	Poudre cristalline verte ou rouge-violet foncé
Odeur	Inodore
Point de fusion	210-211 °C (décomposition)
Solubilité dans l'eau	Soluble (variable selon les sources, ~8-50 g/L)
Point de fusion	210-211 °C (décomposition)
Solubilité dans l'eau	Soluble (variable selon les sources, ~8-50 g/L)
Couleur en solution aqueuse	Bleu-rouge, fortement fluorescent
Spectre d'absorption max.	~542-554 nm
Caractère ionique	Cationique (sel de chlorure d'un cation organique)
Utilisations principales	Colorant (papier, textile, encre), traceur fluorescent, microscopie à fluorescence, colorant laser
Toxicité (principaux dangers)	Nocif en cas d'ingestion, provoque de graves lésions des yeux, suspecté cancérigène/mutagène
Formule développée	 Chemical structure of Rhodamine B (Rhodamine B cation) showing the xanthene core, carboxylic acid group, and diethylamino groups. The structure is labeled with the chemical formula $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ and the name Rhodamine B.

III.6.1.c. Détermination de la longueur d'onde du Rhodamine B (RhB)

Avant de réaliser les tests de dégradation photocatalytique, il est important de caractériser le spectre UV-visible du RhB pour déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption ($\lambda_{\max}$). Le spectre d'absorption est représenté dans la Figure III.6.

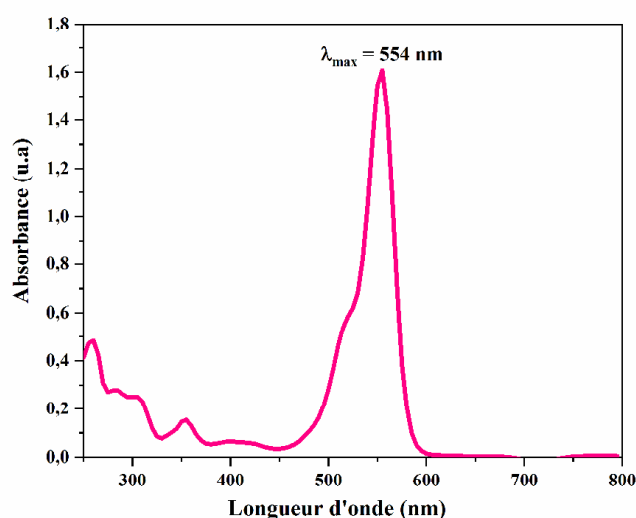


Figure III.6 : Spectre d'absorption d'une solution de RhB.

III.6 .d. Test d'auto dégradation du RhB

Avant d'entamer les analyses relatives à l'activité photocatalytique de nos catalyseurs, un test préliminaire a été réalisé pour évaluer la stabilité du RhB en l'absence de catalyseur.

Les essais se sont déroulés sur une durée de 3 heures, et l'évolution de la concentration du RhB a été surveillée pour chaque condition. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.2. Ces données permettent d'écarter toute contribution non photo-induite à la dégradation du colorant, garantissant ainsi que les performances observées par la suite seront bien attribuables aux catalyseurs synthétisés.

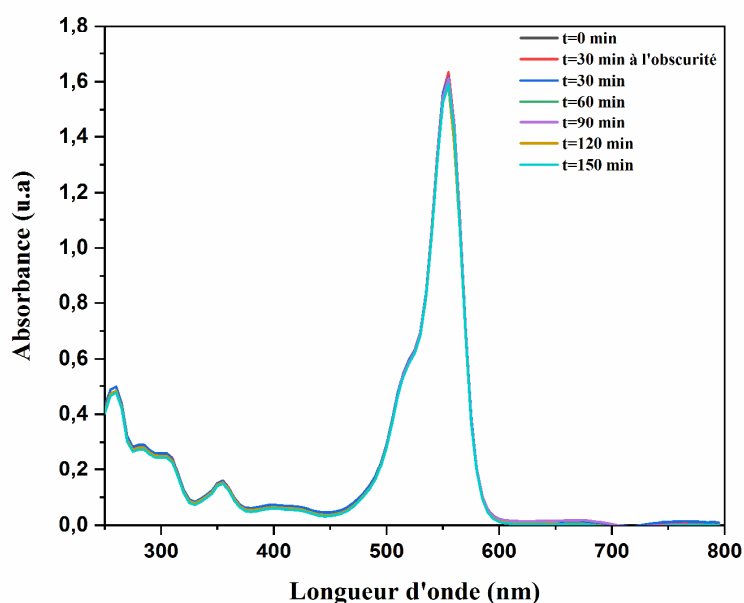


Figure .III.7 : Évolution des spectres d'absorption de la solution de RhB sans catalyseur

Tableau .III.2: Évolution de la concentration du RhB (sans catalyseur) sous différentes conditions pendant 3 heures

t=0	A_{max}=1,60788
t=3h avec lumière	A_{max}=1,59729

Les résultats du tableau montrent que le RhB ne subit quasiment aucune dégradation en absence de catalyseur, que ce soit dans l'obscurité ou sous irradiation solaire directe. Cette observation confirme que les processus de dégradation observés dans les expériences ultérieures seront essentiellement dus à l'effet photocatalytique des catalyseurs étudiés.

III.6.2. Protocole expérimental

L'efficacité photocatalytique de catalyseur synthétisé a été évaluée en étudiant la photodégradation du RhB sous lumière solaire. Les tests ont été réalisés en mois de Mars, dans la région de Biskra (Algérie), entre 11^h: 00 - 14^h:00, avec une solution de RhB (100 mL à 5 mg/L) et une quantité fixe de catalyseur (100 mg).

Avant l'irradiation, la suspension catalyseur- RhB a été agitée dans l'obscurité pendant 30 minutes à température ambiante, afin de permettre l'équilibre adsorption-désorption. Après cet équilibre, un échantillon de 4 mL a été prélevé, filtré par centrifugation et analysé par spectrophotométrie UV-visible. La suspension a ensuite été exposée à la lumière du soleil, avec prélèvement d'échantillons toutes les 30 minutes pendant 3 heures. Chaque échantillon a été filtré et analysé pour mesurer l'absorbance du RhB.

Le taux de dégradation du RhB a été calculé à l'aide de la formule suivante :

$$D_{MB}(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100\% \quad (\text{Éq.III.2})$$

Où :

C_0 est la concentration initiale du RhB et C_t est la concentration après un temps t [9].

III.6.3. Activité photocatalytique des catalyseurs synthétisés

Pour évaluer l'efficacité photocatalytique de TiO_2 synthétisées par voie verte dans la dégradation du Rhodamine (RhB) sous lumière solaire naturelle, nous avons analysé l'évolution temporelle des spectres UV-visible du RhB (Fig. III.7) et la variation de la concentration relative C_t/C_0 en fonction du temps d'irradiation (Fig. III.9) L'efficacité de dégradation obtenue est présentée dans la Figure III.8.

Figure .III.8 : Évolution des spectres d'absorption de la solution de RhB en présence de NPs TiO_2

La Figure III.7, montre que le pic d'absorption caractéristique du RhB (554 nm) diminue plus rapidement en fonction du temps de réaction en présence du catalyseur TiO_2 .

Figure .III.9 : Le taux de dégradation de RhB par les NP's TiO₂.

La dégradation spontanée du RhB est faible (1.90%). Selon la Figure III.8, le catalyseur TiO₂ se révèle plus efficace que RhB sans catalyseur, entraînant une diminution plus rapide de sa concentration relative (C_t/C_0) après 150 minutes d'irradiation. Les taux de dégradation obtenus confirment cette supériorité (97.88%), comme illustré dans la Figure III.8 . Il est cependant important de noter que les différences de protocoles expérimentaux dans les études[10] rendent une comparaison directe difficile, soulignant la nécessité d'étudier le même colorant dans des conditions identiques pour une analyse comparative rigoureuse.

Les résultats montrent que le catalyseur TiO₂, présente les meilleures performances photocatalytiques. Cette supériorité est attribuable à sa bande interdite plus faible qui favorisant l'adsorption du Rhodamine B, la génération de porteurs de charge et réduisant leur recombinaison.

Figure .III.10: Évolution de la concentration relative C_t/C_0 du RhB en fonction du temps d'irradiation

III.6 3. Étude cinétique de la dégradation du RhB par TiO_2

Cette section présente une analyse cinétique approfondie de la dégradation photocatalytique du Rhodamine B (RhB) afin d'évaluer les performances des catalyseurs synthétisés. Pour cela, le modèle cinétique du pseudo-premier ordre de Langmuir-Hinshelwood a été utilisé, exprimé par l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = K_{app} \cdot t \quad (\text{Éq.III.3})$$

Où :

- C_0 est la concentration initiale de BM
- C_t est la concentration à un instant (t)
- K_{app} est la constante de vitesse apparente du pseudo-premier ordre[9].

L'ajustement des données expérimentales au modèle cinétique permet de déterminer K_{app} , qui quantifie la vitesse de dégradation. La linéarité observée entre $-\ln (C_t/C_0)$ et le temps d'irradiation (Fig. III.10) valide l'adéquation au modèle de Langmuir-Hinshelwood.

La Figure IV.10 illustre une relation quasi-linéaire entre $-\ln (C_t/C_0)$ et le temps pour tous les catalyseurs étudiés. Les coefficients de régression élevés ($R^2 > 0.92$) confirment une cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation du Rhodamine B. Les constantes de vitesse apparentes (K_{app}), obtenues à partir des pentes, sont listées dans le Tableau III.4.

Les valeurs de K_{app} augmentent selon l'ordre : $1.05927E-4 \pm 7.49983E-6 \text{ min}^{-1}$ (RhB) $< 0.02418 \pm 0.00197 \text{ min}^{-1}$ (TiO_2).

Ces résultats indiquent une réactivité supérieure du catalyseur TiO_2 , soulignant son potentiel pour la dégradation des colorants organiques et son intérêt pour le traitement des eaux.

Figure .III.11: Evaluation de $\ln (C_0/C_t)$ en fonction du temps de la dégradation de RhB

Tableau .III.3: Les constantes de vitesse (Kapp) estimées à partir du modèle de Langmuir et les coefficients de régression linéaire (R^2) pour la dégradation de RhB

Equation	$-\ln (C/C_0) = K_{app} \cdot t$	
Composé	RhB	NP's TiO ₂
La pente	$1,05927E-4 \pm 7,49983E-6$	$0,02418 \pm 0,00197$
R^2	0,97555	0,96788

III.7. Étude de l'activité antibactérienne des matériaux

III.7.1. Test antibactérien

La gestion des infections bactériennes devient de plus en plus complexe en raison de la résistance croissante de nombreuses bactéries à la majorité des antibiotiques. Cette situation constitue un défi majeur pour la santé à l'échelle mondiale.

Les nanocomposites comme TiO₂ attirent désormais l'attention des chercheurs en raison de leur flexibilité unique et de leurs propriétés améliorées telles qu'une plus grande affinité avec les polluants, l'amélioration des propriétés antimicrobiennes solides et la limitation de la libération des nanoparticules.

L'évaluation des propriétés antibactériennes d'échantillon de NPs de TiO₂ a été effectuée en prenant de souche pure d'*Escherichia coli* comme bactérie.

III.7.2. Méthode de diffusion en puits

L'échantillon contenant le catalyseur ont été préparée en dissolvant dans du sulfoxyde de diméthyle (DMSO). Ensuite, suivi d'une agitation continu pour atteindre un état d'équilibre. Le pH des échantillons (≈ 10) est imposé par le DMSO. La gélose Mueller Hinton a étéensemencés avec un seul bactérie (*E. coli*), Et , nous avons réalisé des disques sur lesquels on appliques une quantité du NPS TiO₂ Et effectué un contrôle à l'aide d'antibiotiques comme la gentamicine, puis les boîtes de Pétri ont été incubées à 37 °C pendant 18 à 24 heures. Les zones d'inhibitions formées sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse .résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.12 et Figure III.13.

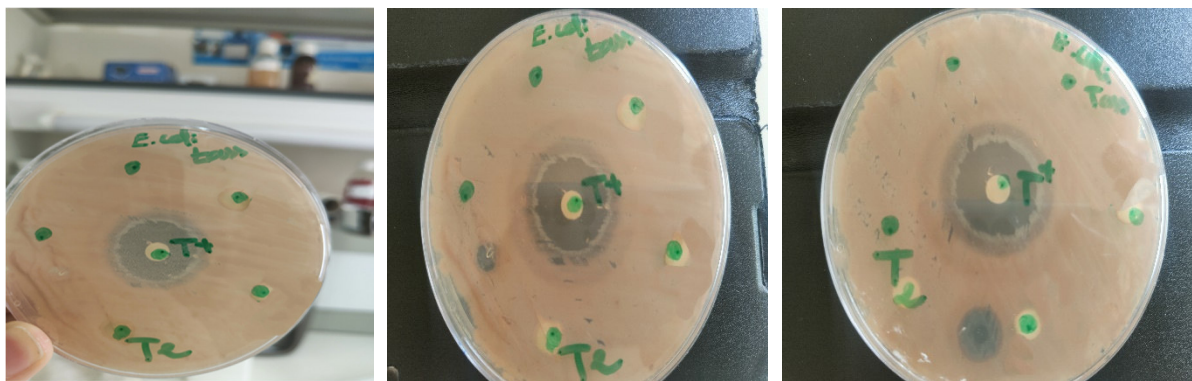


Figure .III.12: Zone d'inhibition d'E. coli dans la gélose Mueller Hinton :NPs TiO₂.



Figure .III.13: Zone d'inhibition d'E. coli dans la gélose Mueller Hinton :
Test DMSO.

III.7.3.Discussion

L'activité antibactérienne de certains éléments métalliques comme l'argent, le zinc, le TiO₂, le cuivre...etc est connu depuis l'époque romaine [11].

Dans cette étude, nous nous sommes fixés pour but de mettre en évidence l'activité antibactérienne des nanoparticules métalliques nouvellement synthétisé [12].

En raison du manque de temps et de la quantité insuffisant de produit, il n'a pas été possible de réaliser des essais sue plus d'une souche bactérienne.

Après avoir refait le test trois fois les résultats révèlent qu'aucune inhibition de la croissance n'a été observée pour tous les échantillons.

l'activité antibactérienne de certaines nanoparticules est efficace uniquement lors de l'irradiation par la lumière UV, Ce ci est en accord avec les travaux de [13]qui ont mis en évidence des effets bactéricides de la photoactivation par les UV des nanoparticules de TiO₂ ayant observés sur Escherichia coli , l'influence de la présence de la lumière visible a été vérifiée : aucune variation de croissance n'a été observée. Il est possible de conclure que la

lumière visible utilisée n'est pas assez puissante et/ou n'émette pas dans les bonnes longueurs d'onde pour avoir un effet bactéricide [14].

Références

- [1] M. Sreemany and S. Sen, "A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO₂ thin films," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 83, no. 1, pp. 169–177, Jan. 2004, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2003.09.030.
- [2] J. C. Matos *et al.*, "Biomimetic Amorphous Titania Nanoparticles as Ultrasound Responding Agents to Improve Cavitation and ROS Production for Sonodynamic Therapy," *Appl. Sci.* 2020, Vol. 10, Page 8479, vol. 10, no. 23, p. 8479, Nov. 2020, doi: 10.3390/AP10238479.
- [3] E. G. Goh, X. Xu, and P. G. McCormick, "Effect of particle size on the UV absorbance of zinc oxide nanoparticles," *Scr. Mater.*, vol. 78–79, pp. 49–52, May 2014, doi: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2014.01.033.
- [4] S. M. Anisuzzaman, C. G. Joseph, C. K. Pang, N. A. Affandi, S. N. Maruja, and V. Vijayan, "Current Trends in the Utilization of Photolysis and Photocatalysis Treatment Processes for the Remediation of Dye Wastewater: A Short Review," *ChemEngineering 2022, Vol. 6, Page 58*, vol. 6, no. 4, p. 58, Aug. 2022, doi: 10.3390/CHEMENGINEERING6040058.
- [5] D. Goswami, J. Mukherjee, C. Mondal, and B. Bhunia, "Bioremediation of azo dye: A review on strategies, toxicity assessment, mechanisms, bottlenecks and prospects," *Sci. Total Environ.*, vol. 954, p. 176426, Dec. 2024, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2024.176426.
- [6] H. Kumari *et al.*, "A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 234, no. 6, p. 349, Jun. 2023, doi: 10.1007/S11270-023-06359-9.
- [7] M. Liu *et al.*, "Effect of cations on the structure, physico-chemical properties and photocatalytic behaviors of silver-doped zeolite Y," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 293, p. 109800, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2019.109800.
- [8] M. Fazeli Sangani, S. Abrishamkesh, and G. Owens, "Physicochemical characteristics of biochars can be beneficially manipulated using post-pyrolyzed particle size modification," *Bioresour. Technol.*, vol. 306, p. 123157, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2020.123157.
- [9] A. Achour *et al.*, "Synthesis and characterization of mixed oxides derived from lanthanum orthoferrite perovskite: exploring morphological, spectroscopic, and photocatalytic properties," *J. Coord. Chem.*, vol. 77, no. 5–6, pp. 501–515, 2024, doi: 10.1080/00958972.2024.2330098.
- [10] M. S. Sadio and Devant, "Dégradation photocatalytique d'un produit pharmaceutique par des nanomatériaux à base de bentonite pontée par du fer et du TiO₂ sous irradiation artificielle et solaire REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR," 2024.
- [11] C. C. Manole, F. Maury, and I. Demetrescu, "Patterned PPy Polymer and PPy/Ag Nanocomposites Thin Films by Photo-DLICVD," *Phys. Procedia*, vol. 46, pp. 46–55, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.PHPRO.2013.07.044.

-
- [12] C. Younsi, M. Bouloudenine, M. Nasiruzzaman Shaikh, K. Laidi, and R. Chemam, “Insights into ZnO Nanowires: Synthesis, Optimization, Microstructural, Optical Properties, and Enhanced Antimicrobial Activity,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 34, no. 5, pp. 1988–2000, May 2024, doi: 10.1007/S10904-023-02942-Z/METRICS.
- [13] H. M. Shahbaz *et al.*, “Combination of TiO₂-UV Photocatalysis and High Hydrostatic Pressure to Inactivate Bacterial Pathogens and Yeast in Commercial Apple Juice,” *Food Bioprocess Technol.*, vol. 9, no. 1, pp. 182–190, Jan. 2016, doi: 10.1007/S11947-015-1614-9/METRICS.
- [14] X. Chen and S. S. Mao, “Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, Jul. 2007, doi: 10.1021/CR0500535/ASSET/CR0500535.FP.PNG_V03.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) sont largement utilisées dans divers domaines en raison de leurs propriétés antibactériennes, blanchissantes, photocatalytiques, opacifiantes, stabilisantes, ...etc. Cependant, les méthodes conventionnelles de synthèse (exp : hydrothermale, sol-gel,...etc) reposent souvent sur des réactifs chimiques toxiques et des conditions énergivores, posant des problèmes environnementaux et sanitaires. Dans ce contexte, les approches de synthèse verte suscitent un intérêt croissant, car elles permettent de produire des nanomatériaux en minimisant l'utilisation de substances dangereuses et en exploitant des ressources végétales renouvelables.

Ce mémoire explore une méthode de synthèse biosourcée des nanoparticules de TiO_2 en utilisant l'extrait aqueux de feuilles de citron (riches en polyphénols) comme agents bio-réducteurs et stabilisants, associée au titanate de tétraisopropyle (TiTP) comme précurseur métallique (source de titane). L'objectif est d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux de cette synthèse sur les propriétés structurales (cristallinité, pureté, phase), morphologiques (taille, forme, distribution), fonctionnelles (groupe fonctionnel bioactif, gap énergétique et activité photocatalytique) et activité antibactérienne des nanoparticules obtenues. Cette approche répond ainsi à un double enjeu : réduire l'empreinte environnementale de la synthèse tout en optimisant les propriétés des nanomatériaux obtenus pour des applications visées.

Ainsi, les analyses structurales par DRX ont confirmé la formation de TiO_2 sous forme cristalline, principalement dans la phase anatase, connue pour son excellente activité photocatalytique.

La microscopie électronique (MEB) a révélé des nanoparticules sphériques avec une taille moyenne de ~ 114 nm, optimale pour maximiser la surface active. La spectroscopie EDS a validé la pureté chimique du matériau, avec un ratio Ti/O conforme à la stoechiométrie attendue.

Les résultats UV-Visible révèlent un gap optique de 2,40 eV pour le TiO_2 synthétisé, attribuable à ses propriétés nanostructurées ou à des modifications chimiques. Cette propriété, couplée à une absorption étendue dans le visible, en fait un candidat prometteur pour la photocatalyse sous lumière naturelle.

Les tests photocatalytiques utilisant la Rhodamine B (RhB) comme polluant modèle ont démontré une efficacité remarquable (97,8% de dégradation en 150 min), suivant une cinétique de pseudo-premier ordre élargissant ainsi, les possibilités d'application de ce

matériau en milieu industriel (le traitement des eaux polluées, la dégradation de colorants industriels,...etc).

Ces résultats confirment que la méthode de synthèse par voie verte produit un TiO_2 nanostructuré aux performances comparables voire supérieures aux matériaux obtenus par d'autres méthodes à voies conventionnelles. Cette synthèse verte ouvre des perspectives prometteuses pour le développement de nanomatériaux biocompatibles. L'activité de recherche sur ce thème reste toujours aussi importante en privilégiant plusieurs axes :

- ✓ Essais d'extraits végétaux alternatifs.
- ✓ Optimisation du rendement.
- ✓ Tests in vitro/in vivo pour applications biomédicales.

ANNEXE

Annexe III : Fiche ASTM de TiO₂ anatase

Name and formula

Reference code:	01-083-2243
Mineral name:	Anatase, syn
Compound name:	Titanium Oxide
ICSD name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (Å):	3,7800
b (Å):	3,7800
c (Å):	9,5100
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	3,90
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	135,88
Z:	4,00
RIR:	6,13

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Corrosion ICSD Pattern Inorganic Mineral Pharmaceutical
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	200392
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
ICSD Collection Code:	200392
Calculated Pattern Original Remarks:	REM M PDF 21-1272
Temperature Factor:	ITF. An electron-diffraction investigation of titanium dioxide in thin films. e a (I41/AMDS). AX2.

References

Primary reference:

Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Structure:

Khitrova, V.I., Bundule, M.F., Pinsker, Z.G., *Kristallografiya*, **22**, 1253, (1977)

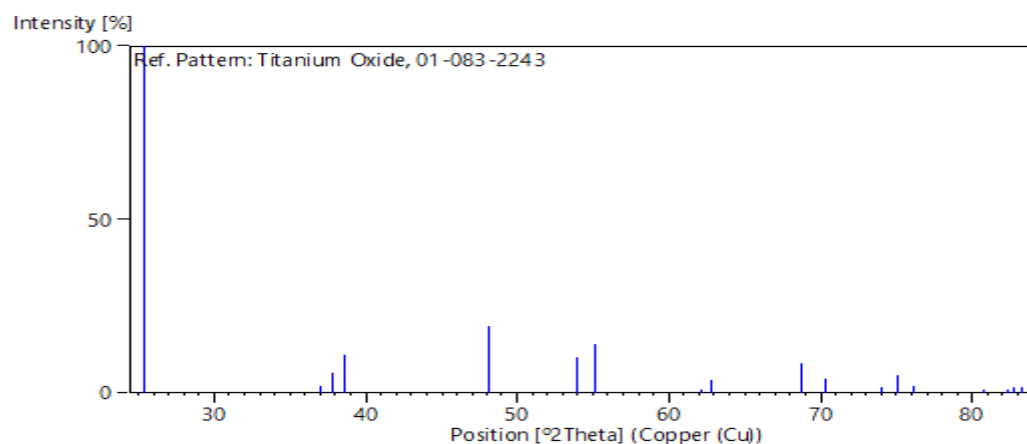
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3,51269	25,335	100,0
2	1	0	3	2,42893	36,980	2,1
3	0	0	4	2,37750	37,809	5,9
4	1	1	2	2,32998	38,611	11,0
5	2	0	0	1,89000	48,104	19,3
6	1	0	5	1,69904	53,921	10,3
7	2	1	1	1,66438	55,138	14,1
8	2	1	3	1,49163	62,184	1,1
9	2	0	4	1,47948	62,753	3,9
10	1	1	6	1,36332	68,807	8,4
11	2	2	0	1,33643	70,394	4,0
12	1	0	7	1,27850	74,099	1,5
13	2	1	5	1,26354	75,126	5,2
14	3	0	1	1,24908	76,150	1,9
15	0	0	8	1,18875	80,781	0,2
16	3	0	3	1,17090	82,275	0,3
17	2	2	4	1,16499	82,784	1,5
18	3	1	2	1,15927	83,283	1,8

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,00000	0,25000	0,19750	0,7000	1,0000	8e
2	Ti1	Ti	0,00000	0,25000	0,37500	0,5000	1,0000	4b

Stick Pattern



Annexe III : Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Plan (hkl)	2 θ (°)	FWHM (°)	Taille (Å)
(101)	25,4447	0,7085	130,1
(200)	48,0875	0,9446	104,0