

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



N° D'ordre :
Série :

THESE
Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat 3^{ème} cycle LMD
En Physique
Spécialité : **Sciences des Matériaux**
Option : **Physique des couches minces**

THEME

Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires : cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha

AYACHI Ahmed Abdelhakim

Soutenue le : 21 / 04 / 2015

Devant le jury:

Président:	B. BOUDINE	Pr. Université des Frères Mentouri Constantine
Rapporteur:	S. BOUDJADAR	Pr. Université des Frères Mentouri Constantine
Examineurs:	S. ACHOUR	Pr. Ecole nationale polytechnique Constantine
	Z. TAKKOUK	Pr. Université de Jijel
	K. GUERGOURI	Pr. Université d'Oum El-Bouaghi

**A mes Chers parents,
Meriem et Mohamed**

Remerciements

Je remercie le Tout Puissant de m'avoir aidé à mener à bien ce travail.

Ce travail de thèse a été réalisé à l'unité de recherche «Sciences des Matériaux et Applications» au sein du laboratoire des céramiques de l'université des frères Mentouri Constantine, dirigé par le professeur Ismail BOUDJADAR.

Je ne remercierais jamais assez : mon directeur de thèse, le Professeur Ismail BOUDJADAR pour avoir assuré l'encadrement de ce travail, de m'avoir guidé durant ces années et de m'avoir assuré les moyens pour effectuer cette recherche dans les meilleures conditions.

Monsieur le Professeur S. ACHOUR. Pour ses valeurs humaines. Fermes et authentiques. qui m'a aussi dirigé et coordonné avec diligence et savoir-faire.

Monsieur B. BOUDINE de l'Université des frères Mentouri Constantine, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury, qu'il trouve l'expression de mon profond respect.

Un grand MERCI aux professeurs Z. TAKKOUK de l'Université de Jijel, K. GUERGOURI d'Oum El-Bouaghi et S. ACHOUR de l'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, qui ont donné de leur temps pour juger ce travail. Qu'ils me permettent de leur exprimer mes sentiments les plus respectueux.

Je tiens également à remercier Madame A. Z. HAFIRASSOU du Département de Biologie et Madame H. MECHAKRA du Département de Chimie, pour leurs aides précieuses, leurs conseils judicieux et leurs collaborations dans les tests Photocatalytiques.

Je n'oublie pas de remercier chaleureusement tous les collègues que j'ai eu le plaisir de côtoyer au sein de l'Unité de Recherche: N. Sobti, S. SEDIRA, S. Kendouli, S. Lakehal, Fares, Djamel, Charaf, Adel et Loubna.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Revues Bibliographiques	5
I.1 Généralité sur les nanomatériaux.....	6
I.1.a. Les nanomatériaux.....	6
I.1.b. Effet de la taille nanométrique sur les propriétés physiques des matériaux	6
I.1.c. Classification des nanomatériaux	9
I.1.d. Procédés de fabrication de nano-objets et de nanomatériaux.....	9
I.2 Photocatalyse	11
I.2.a. Généralités sur la photocatalyse	11
I.2.b. Principe de la photocatalyse Hétérogène	11
I.2.c. Propriétés des photocatalyseurs semiconducteurs	12
I.2.d. Cinétique de réaction photocatalytique	15
I.3 Oxyde de fer.....	16
I.3.a. Atome de fer	16
I.3.b. Les ions du fer dans le milieu aqueux	16
I.3.c. Oxy (hydroxy) des de fer	17
I.3.d. Propriétés optiques de l'hématite dans l'UV et le visible.....	20
I.4 Méthodes de synthèse des photocatalyseurs semiconducteurs	22
I.4.a. Synthèse des NPs par Sol-Gel	22
I.4.b. Synthèse par processus hydrothermal.....	24
I.4.c. Synthèse par chimie verte	29
Chapitre II: Synthèse et caractérisation	33
II.1 Méthode de Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer	34
II.1.a. Synthèse par Sol Gel.....	34
II.1.b. Synthèse par procédé hydrothermal.....	35
II.1.b.a. Synthèse des nanoplaquettes d'oxydes de fer	35
II.1.b.b. Synthèse des nanotubes d'oxyde de fer	36

II.1.c.	Synthèse des nanoparticules par chimie verte	36
II.1.c.a.	L'olivier (<i>Olea europea</i>)	37
II.1.c.b.	Feuille d'olivier	37
II.1.c.c.	Pourquoi les feuilles d'olivier ?.....	37
II.1.c.d.	Procédure de synthèse des NPs par chimie verte	38
II.2	Techniques de caractérisation	40
II.2.a.	Diffraction des rayons X (DRX).....	40
II.2.b.	Microscope électronique à balayage (MEB)	41
II.2.c.	Spectroscopie UV-visible	42
II.2.d.	Spectroscopie vibrationnelle.....	43
II.2.d.a.	Spectroscopie d'absorption IR	43
II.2.d.b.	Spectroscopie de diffusion Raman.....	44
II.2.e.	Mesure de la surface spécifique.....	44
II.2.f.	Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)	45
II.2.g.	Chromatographie en phase liquide couplée a la spectroscopie de masse.....	45
II.2.h.	Mesure de l'activité photocatalytique.....	46
Chapitre III:	Résultats et discussions	51
III.1	Caractérisation des NPs Synthésés par Sol Gel	52
III.1.a.	Caractérisation par spectroscopie électronique à balayage.....	52
III.1.b.	Caractérisation par DRX.....	52
III.1.c.	Caractérisation par spectroscopie Raman	53
III.1.d.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge	54
III.1.e.	Caractérisation par UV-visible.....	55
III.1.f.	Caractérisation par BET.....	56
III.1.g.	Analyse de la résine intermédiaire synthétisée par Sol Gel	56
a.	Analyse par FTIR	56
b.	Analyse Thermique de la résine par DSC.....	57
III.1.h.	Test photocatalytique	58

III.2 Caractérisation des NPs Synthésées par procédé Hydrothermal :

Nanoplaquettes	60
III.2.a. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	60
III.2.b. Caractérisation par spectroscopie Raman	61
III.2.c. Caractérisation par microscopie électronique a balayage	61
III.2.d. Caractérisation par spectroscopie FTIR	63
III.2.e. Caractérisation par Brunauer–Emmett–Teller (BET)	63
III.2.f. Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	64
III.2.g. Mécanisme de formation des nanoplaquettes d’hématite	66
III.2.h. Test Photocatalytique	68
III.3 Caractérisation des NPs synthétisées par procédé hydrothermal : Nanotubes ..	70
III.3.a. Caractérisation morphologique des Nanotubes.....	70
III.3.b. Caractérisation par DRX.....	70
III.3.c. Caractérisation par spectroscopie Raman	71
III.3.d. Caractérisation par spectroscopie FTIR	72
III.3.e. Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	73
III.3.f. Mécanisme de formation des nanotubes	74
III.3.g. Test photocatalytique	75
III.4 Synthèse par chimie verte : OLE1.....	77
III.4.a. Caractérisation microscopie électronique à balayage	77
III.4.b. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	79
III.4.c. Caractérisation par spectroscopie Raman	79
III.4.d. Caractérisation par spectroscopie infra rouge	81
III.4.e. Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	81
III.4.f. Caractérisation par BET	82
III.4.g. Analyse de l’extrait OLE 1	83
III.4.h. Mécanisme de Formation des NPs par OLE 1.....	84
III.4.i. Test photocatalytique	87

III.5 Synthèse par chimie verte : OLE 2.....	89
III.5.a. Caractérisation spectroscopie électronique à balayage.....	89
III.5.b. Caractérisations diffraction des rayons X.....	90
III.5.c. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	91
III.5.d. Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	93
III.5.e. Caractérisation par BET.....	93
III.5.f. Analyse de l'extrait des feuilles d'olivier OLE 2.....	94
a. Analyse par HPLC-MS de l'extrait OLE 2.....	94
b. Analyse par FTIR de l'extrait OLE 2.....	96
III.5.g. Test photocatalytique.....	97
Conclusion.....	99
References.....	102

Liste des abréviations

AS	Alizarine S
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CR	Congo rouge
CTAB	Cetyl triméthylammonium bromide
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
D	dimension
EDS	Spectrométrie à dispersion d'énergie
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier
HPLC	Chromatographie en phase liquide
LC-SM	Chromatographie en phase liquide couplée a la spectroscopie de masse
L-H	Langmuir-Hinshelwood
MB	Bleu de méthylène
MEB	Microscopie électronique à balayage
MR	Méthylène rouge azoté
NPs	Nanoparticules
OG	Orange G
OLE	Extrait des feuilles d'olivier
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
UV-vis	Ultraviolet-visible
VB	Bande de valence
XPS	Spectrométrie photoélectronique X
XRD	Diffraction des rayons x

Table des légendes

Figure 1 : Schéma montrant le domaine nano-échelle (vert) par rapport à différents objets.	6
Figure 2 : Schéma illustrant la relation entre la taille de la particule et le nombre d'atomes en surface [3]......	7
Figure 3 : Schéma montrant les différents paramètres influençant les propriétés des NPs [5].	7
Figure 4 : Le mouvement d'oscillation des électrons de la bande de conduction [4].	8
Figure 5 : Variation des couleurs en fonction de la taille (A), spectres d'absorption (B) des nanoparticules d'or [8].	8
Figure 6 : Schéma illustrant les différentes catégories des nanomatériaux [10].	9
Figure 7 : Schéma illustrant les différentes techniques de synthèse des NPs.	10
Figure 8 : Schéma illustrant des processus majeurs qui se produisent lors de l'excitation d'un semi-conducteur par une énergie $h\nu \geq E_{BV}$ [18].	12
Figure 9 : Position des bandes interdites des différents semi-conducteurs par rapport au potentiel du couple redox de l'hydrogène [22].	13
Figure 10 : La distribution spectrale du rayonnement solaire [23].	14
Figure 11 : Exemple de la cinétique de dégradation de colorants par TiO_2 en suspension : Bleu de méthylène (BM), Orange G (OG), Alizarine S (AS), Méthylène rouge azoté (MR), Congo rouge (RC) [29].	15
Figure 12 : Représentation des différentes phases des oxyhydroxydes de fer formés en fonction du taux d'hydroxylation et de la composition dans le système ferreux-ferrique [32].	17
Figure 13 : structure cristalline de (a) l'hématite et de (b) la goethite. Les atomes de fer sont dans des sites octaédriques ou dans des sites tétraédriques d'oxygène [34].	18
Figure 14 : Structure de la surface de l'hématite [35].	19
Figure 15 : Schéma illustrant la structure cristalline de $\gamma-Fe_2O_3$ [38].	20
Figure 16 : Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands en géométrie octaédrique (gauche) et structure de bande de l'hématite [39].	21
Figure 17 : Illustration schématique montrant le processus de <i>PECHINI</i> [43].	23
Figure 18 : Mécanisme de chélation des ions métalliques par l'EDTA	24
Figure 19 : Schéma d'un autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermal.	25
Figure 20 : Image MEB des nanostructures ZnO synthétisées à différents pH : 7(a), 8 (b), 9(c), 10 (d), 11 (e) [47].	26
Figure 21 : Image MEB des particules d'hématite sous forme d'haricot synthétisée sans l'utilisation du PVP : Faible grossissement (inséré: grossissement élevé de particule individuel (a), image TEM (b) [48].	26

Figure 22 : Image MET des particules d'hématite sphérique : Faible grossissement (inséré: illustration de la microstructure sphérique formée par agrégation de nano-cristaux (a), grossissement élevé (b) [48].	27
Figure 23 : Image MEB des nanoparticules d'hématites obtenues sans l'utilisation du PVP : particule d'hématite sous forme de fleur obtenue par THF (a), particule d'hématite sous forme d'abricot obtenue par éthanol (insérée : grossissement élevé d'une particule) [48].	28
Figure 24 : Schéma illustrant l'influence des différents groupes fonctionnels sur la forme des particules d'oxyde de fer [49].	28
Figure 25 : Formes mésomères du phénol [53].	30
Figure 26 : image photographique de la feuille de thé vert, schéma des deux polyphénols majoritaires dans la feuille du thé vert Epigallocatechin gallate (EGCG) et galocatechin gallate (GCG) [57].	31
Figure 27 : Schéma illustrant le protocole de synthèse des NPs d'or par extrait de feuilles de thé vert [58].	31
Figure 28 : image MEB (a) et MET (b) des nanoparticules α -Fe ₂ O ₃ synthétisées par le thé vert [57].	32
Figure 29 : Schéma illustrant le processus chimique de Pechini utilisé pour la synthèse des NPs.	35
Figure 30 : image photographique de la poudre rouge d'hématite et jaune de la goethite. Structure polymérique du surfactant urée [61].	36
Figure 31 : image des feuilles d'oliviers.	37
Figure 32 : Structure chimique des molécules majoritairement présente dans les feuilles d'olivier [62].	38
Figure 33 : image photographique des trois principales étapes de la synthèse.	39
Figure 34 : Schéma illustrant la loi de Brag [64].	40
Figure 35 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière [66].	42
Figure 36 : principe de la réflectance diffuse [67].	43
Figure 37 : Spectre UV-visible du méthylène bleu (insérée) sa structure chimique.	47
Figure 38 : Spectre UV/Visible du cristal violet (inséré) sa structure chimique.	48
Figure 39 : Spectre UV-visible de linuron (inséré) sa structure chimique.	49
Figure 40 : Spectre UV-visible de l'isoproturon (inséré) sa structure chimique.	49
Figure 41 : image MEB des nanoparticules synthétisées à 450 °C.	52
Figure 42 : Spectres DRX des nanoparticules synthétisées à 380 et 450 °C.	53
Figure 43 : Spectres Raman des nanoparticules synthétisées par sol gel.	54

Figure 44 : Spectre FTIR de la poudre traitée a 450 °C. En insertion, la déconvolution des deux pics de l'oxyde de fer. La ligne rouge (l'expérience), la ligne verte (les composantes gaussiennes).	55
Figure 45 : Spectres UV-visible des poudres synthétisées à 380 et 450 °C.....	56
Figure 46 : Courbe BET de la poudre synthétisée par Sol Gel.	56
Figure 47 : Spectre FTIR-ATR de la résine polymérique séchée à 140 °C.	57
Figure 48 : Spectre DSC de la résine polymérique séchée à 140 °C.....	58
Figure 49 : Spectre UV-visible (a), cinétique de dégradation (b), courbe de la vitesse de dégradation (c) du bleu de méthylène en fonction du temps.....	59
Figure 50 : Spectres DRX des poudres cristallines synthétisées (a) goethite (α -FeOOH) et (b) hématite (α -Fe ₂ O ₃).....	60
Figure 51 : Spectres Raman des poudres cristallines synthétisées (a) goethite (α -FeOOH) et (b) hématite α -Fe ₂ O ₃	61
Figure 52 : Image MEB des nanoplaquettes d'hématite, (a) grossissement faible, (b) grossissement élevé, image d'une nanoplaquette individuelle inserée.	62
Figure 53 : Spectre FTIR de la goethite (a) et de l'hématite (b).	63
Figure 54 : Analyse BET des nanoplaquettes α -Fe ₂ O ₃	64
Figure 55 : Spectres de réflectance diffuse UV-Visible de la goethite (a) et l'hématite (b).....	65
Figure 56 : Illustration schématique de (a) la cellule unitaire hexagonale et (c) la cellule rhomboédrique primitive de α -Fe ₂ O ₃ . Le partage face octaèdres en (a) et (c) sont présentés dans (b) et (d) respectivement. Fe : gris, O : rouge [85].....	65
Figure 57 : Schéma illustrant les faces cristallines de la goethite.	66
Figure 58 : Mécanisme de formation proposé des nanoplaquettes d'hématite.	67
Figure 59 : Spectre UV-visible du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation (a), cinétique de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps (b), courbe de la vitesse de dégradation (c).....	69
Figure 60 : image MEB des nanotubes d'hématite.	70
Figure 61 : Spectre DRX des nanotubes.....	71
Figure 62 : Spectre Raman des nanotubes.....	72
Figure 63 : spectre FTIR des nanotubes.	73
Figure 64 : Spectre UV-visible des nanotubes α -Fe ₂ O ₃	74
Figure 65 : Schéma illustrant le mécanisme de formation des nanotubes α -Fe ₂ O ₃ [91].....	75
Figure 66 : Cinétique de dégradation de l'isoproturon en fonction du temps (a), courbe de la vitesse de dégradation (b) en utilisant les nanotubes α -Fe ₂ O ₃	76

Figure 67 : images MEB des poudres d' α -Fe ₂ O ₃ synthétisées par OLE 1 a 100 °C (a) et a 110 °C (b). Grossissement Faible (C) et grossissement élevé des NPs synthétisées a 130 °C traitées à ..	78
Figure 68 : Spectre EDS de la poudre synthétisée par OLE 1 à 130 °C traitée à 450 °C pendant 1h.....	78
Figure 69 : Spectre DRX des poudres α -Fe ₂ O ₃ synthétisées par OLE1 a 100, 110 et 130 °C traitées thermiquement à 450 °C.....	79
Figure 70 : Spectres Raman des nanoparticules synthétisées par OLE1 a 100, 110 et 130 °C traitées thermiquement à 450 °C pendant 1h.	80
Figure 71 : Spectres Raman des nanoparticules synthétisées à 130°C avant et après traitement thermique à 450 °C pendant 1h.....	80
Figure 72 : Spectre FTIR de la poudre synthétisée a 130 °C traité à 450 °C pendant 1h.	81
Figure 73 : Spectre UV-visible des NPs d' α -Fe ₂ O ₃ synthétisés par OLE 1 traitées à 450 °C pendant 1h.....	82
Figure 74 : Spectre BET des nanoparticules synthétisées par OLE 1 traitées à 450 °C.	82
Figure 75 : Chromatogramme de l'extrait OLE 1.	83
Figure 76 : Spectres UV-Visible (a) hydroxytyrosole, (b) acide élénolique.....	83
Figure 77 : Spectre UV visible des solutions de synthèse de l'oxyde de fer par l'extrait OLE 1, grossissement de l'intervalle visible (inséré).	84
Figure 78 : Mécanisme de formation des nanoparticules α -Fe ₂ O ₃ par l'extrait des feuilles d'olivier.....	86
Figure 79 : Cinétique de dégradation du linuron en fonction du temps par photolyse directe, oxyde de fer commercial et NPs α -Fe ₂ O ₃ synthétisées par OLE1 à 130 °C traitées à 450 °C (a), courbe de la vitesse de dégradation (b).	88
Figure 80 : image MEB (a), spectre EDS (b) des nanoparticules synthétisées par OLE 2 à 100 °C traitées à 450 °C.....	89
Figure 81 : Spectre DRX : des poudres synthétisées à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C (a). De la poudre synthétisée a 100 °C avant (b), et après traitement thermique (c).....	91
Figure 82 : Analyse Raman de la poudre synthétisée par OLE 2 à 100 °C avant recuit en fonction : du temps d'irradiation (0.2mW, 50*1000) (a), de la puissance du laser d'irradiation (20s, 25 μ) (b).....	92
Figure 83 : Spectre UV-visible des NPs synthétisées par OLE 2 à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C pendant 1h.....	93
Figure 84 : Spectre BET des échantillons synthétisés par OLE 2 à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C pendant 1h.....	94

Figure 85 : Chromatogramme de l'analyse de l'extrait OLE 2 (a), Spectre UV-visible du pic à 27 min(b), Spectre de masse de l'oleuropein (27 min) (c).....	95
Figure 86 : Spectre FTIR de l'oleuropein (a), de l'extrait OLE 2 (b).	96
Figure 87 : Cinétique de dégradation du violet de gentiane en fonction du temps d'irradiation par NPs α -Fe ₂ O ₃ synthétisées par OLE 2 à 100 °C traitées à 450 °C pendant 1h (a), courbe de la vitesse de dégradation (b).....	98

Introduction

Introduction

Les semi-conducteurs photocatalytiques ont suscité beaucoup d'attention au cours des trois dernières décennies comme une solution prometteuse pour la production d'énergie et les problèmes environnementaux. Depuis la découverte de Fujishima et Honda, l'eau peut être décomposée en hydrogène et en oxygène en utilisant un semi-conducteur (TiO_2) électrode sous irradiation UV, des travaux considérables ont été effectués pour produire de l'hydrogène à partir de la décomposition de l'eau en utilisant une variété de photocatalyseurs semiconducteurs (TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 ...etc). Au cours des dernières années, l'intérêt scientifique porté sur la photocatalyse hétérogène a également mis l'accent sur les applications environnementales telles que le traitement de l'eau et la purification de l'air. D'autre part, le développement des applications des photocatalyseurs semiconducteurs reste encore limité à cause de leurs propriétés, la majorité des semiconducteurs photocatalytiques ont de larges bandes interdites qui ne sont actives que sous irradiation UV ce qui s'avère délicat et très coûteux.

L'oxyde de fer alpha ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est un semiconducteur de type n avec une bande interdite suffisamment étroite (2.1 eV) pour absorber 45% de la radiation solaire incidente ce qui lui permet d'être un candidat potentiel pour la photocatalyse, ce matériau est stable, non toxique et largement présent dans la nature. Les propriétés physiques et catalytiques des particules d'oxyde de fer alpha dépendent de leurs tailles, leurs morphologies et leurs cristallinités. Pour cela le contrôle global de la structure, de l'uniformité et la distribution de taille homogène est essentiel.

L'inconvénient majeur de l'utilisation de l'oxyde de fer alpha comme photocatalyseur est la longueur de diffusion des trous qui est faible par rapport au TiO_2 . Des études ont montré que le contrôle de la morphologie peut éviter ce genre de problème grâce à l'existence d'un gradient de potentiel électrique en surface à travers le cristal lorsqu'il ya deux ou plusieurs faces de structures distinctes exposées à la solution [1].

Vu l'importance de la morphologie et de la taille des nanoparticules d'oxyde de fer et pour l'amélioration de leurs performances, nous nous sommes basé, dans cette étude, sur le développement de nouvelles procédures de synthèse de ces nanoparticules afin d'obtenir des morphologies bien déterminées avec des surfaces spécifiques importantes. La variation de la morphologie dépend fortement de la méthode de synthèse et des constituants chimiques. Pour les définir trois méthodes de synthèse ont été utilisées : sol gel, hydrothermal et chimie verte.

Notre travail s'articule autour de trois chapitres. Le premier chapitre est une recherche bibliographique divisée en quatre parties : généralités sur les nanomatériaux et les nanoparticules, initiation sur l'interaction rayonnement-semiconducteur et la cinétique de dégradation des polluants organiques par photocatalyse, description des oxydes de fer en

particulier l'hématite et ses propriétés physiques, les procédés de synthèse des photocatalyseurs semiconducteurs, une description des méthodes utilisées et les différents paramètres influençant la morphologie des nanoparticules,

Le deuxième chapitre s'attache à expliquer la démarche expérimentale suivie durant la thèse en commençant par décrire les procédures et les conditions de synthèses des nanoparticules d'oxydes de fer alpha par Sol Gel, hydrothermal et par biosynthèse, les techniques de caractérisation employées ainsi que les conditions expérimentales y sont présentées.

Le troisième chapitre présente les résultats de la synthèse des nanoparticules d'oxydes de fer alpha ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques. Des mécanismes de formation ont été proposés grâce aux données théoriques et expérimentales. A la fin, nous avons testé l'activité photocatalytique de chaque résultat de synthèse sur des polluants organiques différents.

Chapitre I : Revues Bibliographiques

I.1 Généralité sur les nanomatériaux

I.1.a. Les nanomatériaux

Un nanomètre est un milliardième de mètre (10^{-9} m). La nanoscience étudie les objets et les particules de matériaux ayant une ou plusieurs dimensions externes dans l'intervalle [1-100 nm]. Ces matériaux sont produits à partir de l'organisation d'un groupes d'atomes ou de molécules ou par la destruction d'un matériau macroscopique, ils peuvent être sous différentes formes (sphériques, plaques, tubes, polyhédres...etc) de manière monodispersées ou agglomérées [2].

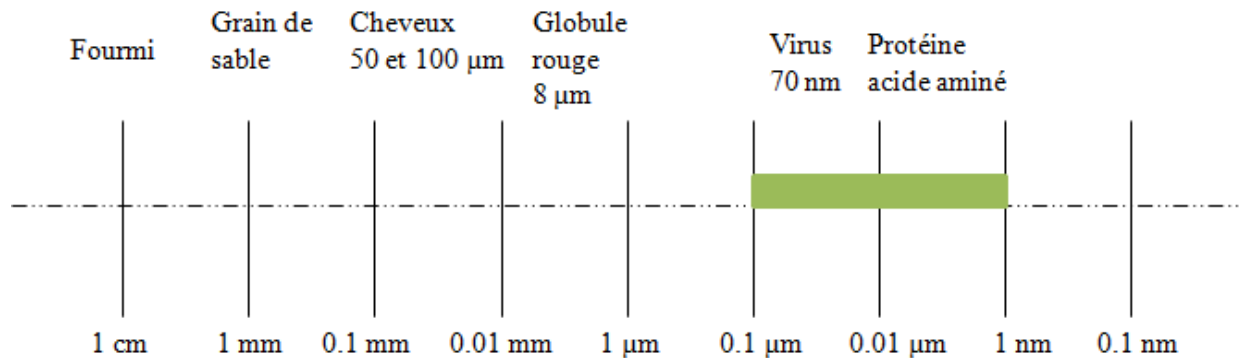


Figure 1 : Schéma montrant le domaine nano-échelle (vert) par rapport à différents objets.

I.1.b. Effet de la taille nanométrique sur les propriétés physiques des matériaux

L'intérêt porté aux nanoparticules (NPs) est dû à leur capacité à agir comme un pont efficace entre les matériaux massifs et les structures atomiques. Les matériaux massifs présentent des propriétés physiques constantes, indépendamment de leurs tailles et masses. Cependant, les NPs possèdent des propriétés qui dépendent de leurs tailles en raison de la proportion importante des atomes existants sur leurs surfaces par rapport à leurs volumes, ce qui entraîne une importante surface spécifique, comme le montre la figure 2. Compte tenu de cela, les propriétés électroniques, optiques et magnétiques des matériaux changent visiblement dès que leurs tailles diminuent vers la nano-échelle. Par conséquent, le contrôle de la taille des NPs est d'un intérêt particulier en raison de la possibilité d'influencer leurs propriétés. Les propriétés physico-chimiques supplémentaires des NPs qui dictent leurs comportements microscopiques et macroscopiques sont résumés dans la figure 3.

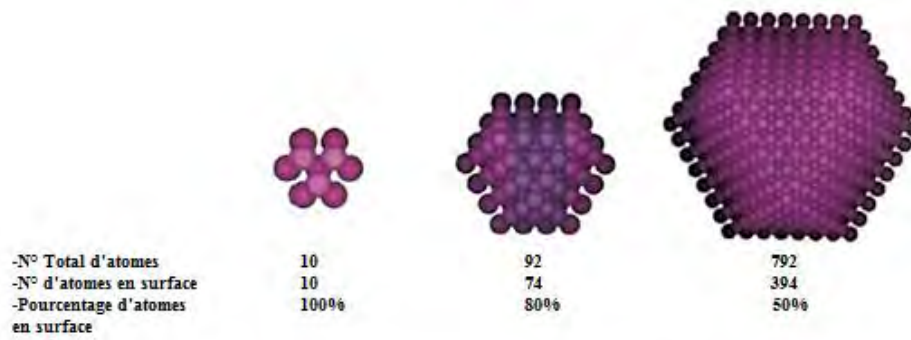


Figure 2 : Schéma illustrant la relation entre la taille de la particule et le nombre d'atomes en surface [3].

Les propriétés optiques des NPs sont liées fortement à leurs tailles. Par exemple, les nanoparticules d'or soumises à un champ électromagnétique, leur comportement dépend du rapport entre la longueur d'onde du champ électromagnétique et la taille des particules. En effet, lorsque la longueur d'onde émise est très grande par rapport à leurs tailles, les électrons excités oscillent de manière collective (Figure 4) [4]. Tandis que lorsqu'elles sont équivalentes on observe un phénomène appelé « Résonance plasmonique de surface ».

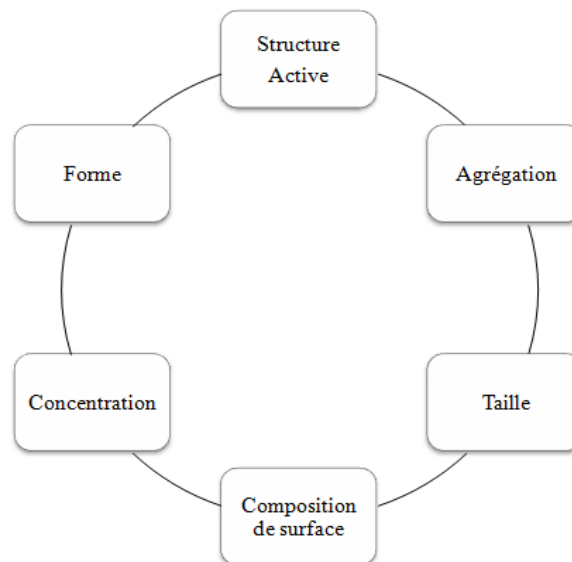


Figure 3 : Schéma montrant les différents paramètres influençant les propriétés des NPs [5].

La résonance plasmonique de surface est un phénomène physique qui apparaît sur les surfaces des nanoparticules de métaux nobles comme dans le cas des nanoparticules d'or. Ce phénomène est fortement utilisé pour la détection biologique immunitaire [6]. Au moment où le gaz d'électrons oscille à la même fréquence de l'onde incidente, un champ électrique est créé par la présence d'excès de charge positives et négatives dans les deux côtés du système, ce qui

permet de garder toujours le gaz d'électron à sa position d'équilibre. Ce dernier a beaucoup attiré l'attention des chercheurs surtout dans le guidage optique [7].

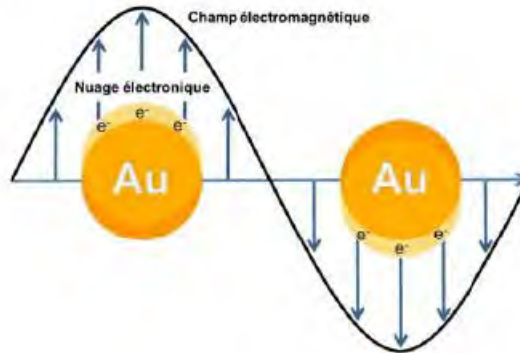


Figure 4 : Le mouvement d'oscillation des électrons de la bande de conduction [4].

De plus, la résonance de plasmon a tendance à se décaler ce qui entraîne une variation de couleur dans tout l'intervalle du visible, cette variation dépend de la nature du métal et de la taille des NPs. Par exemple, si on prend toujours les nanoparticules d'or, elles ont une couleur rouge à de très petites tailles, leurs résonance se décale vers le 480 nm. Tandis que lorsque leurs tailles dépassent les 80 nm leur couleur devient bleu [8] (Figure 5), ainsi l'or n'a plus son reflet métallique connu dans le massif.

En plus de la variation des propriétés optiques, les propriétés mécaniques varient aussi à l'échelle nanométrique comme par exemple la dureté des métaux qui sont préalablement mous et ductibles, la déformation plastique des céramiques fragiles à basse température et la hausse de la résistance des matériaux grâce au raffinement de leurs structures et l'augmentation de leurs limites d'élasticité lorsque leur taille de grains diminue [9].

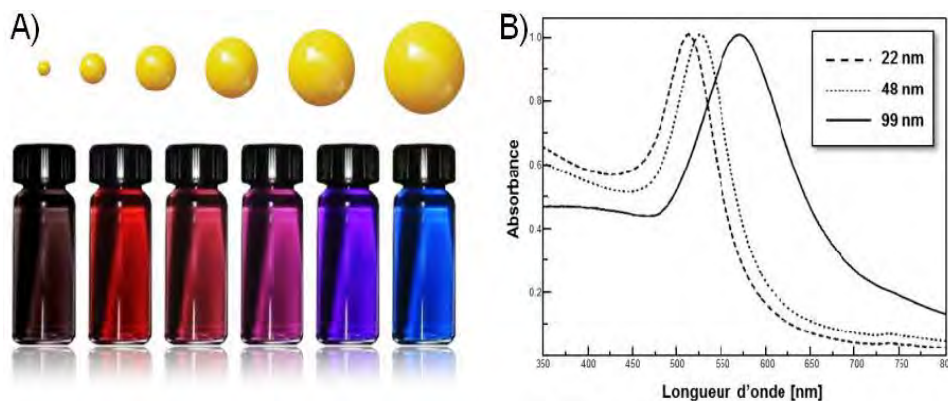


Figure 5 : Variation des couleurs en fonction de la taille (A), spectres d'absorption (B) des nanoparticules d'or [8].

I.1.c. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes :

Matériaux de dimension 0 : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.

Matériaux de dimension 1 : matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.

Matériaux de dimension 2 : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.

Matériaux de dimension 3 : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures [10].

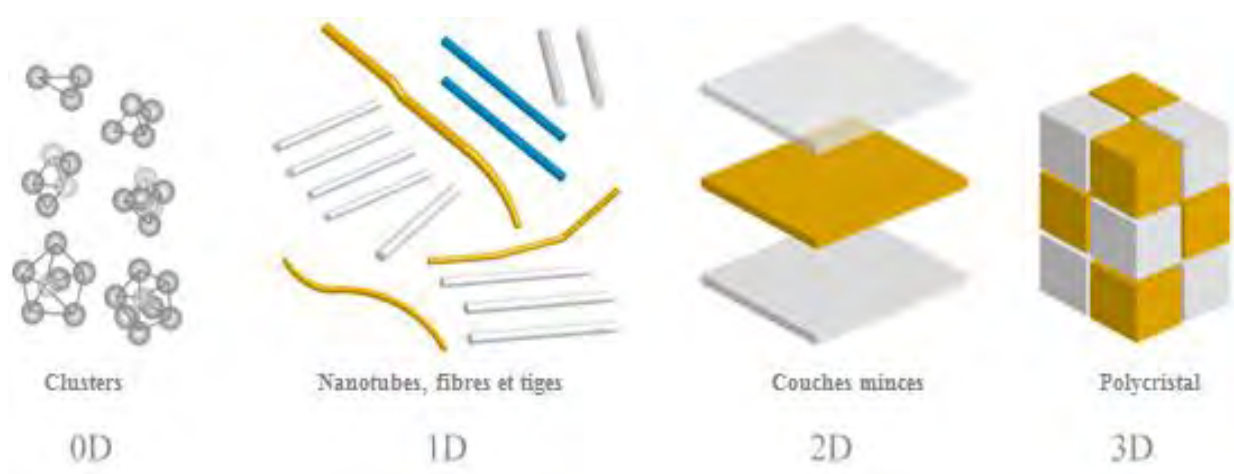


Figure 6 : Schéma illustrant les différentes catégories des nanomatériaux [10].

I.1.d. Procédés de fabrication de nano-objets et de nanomatériaux

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon deux approches différentes. La première méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) et la deuxième dite « descendante » (top-down). L'approche ascendante issue de l'ingénierie chimique se résume à Ordonner la matière atome par atome, ou molécule par molécule pour construire des nano-objets avec des propriétés contrôlées, ce processus est similaire à celui observé dans la nature, le monde du vivant c'est formé par l'auto-assemblage de composés élémentaires [11].

Tout à fait complémentaire, l'approche descendante (top-down) issue de l'industrie de la microélectronique, est utilisée dans la fabrication des objets de petite taille pour intégrer un maximum de composants dans une surface donnée. Parmi les méthodes couramment utilisées, citons les micro-nano-lithographies (optiques, RX, électroniques), ou les micro-nano-gravures par faisceaux d'ions [13].

La différence entre les deux processus repose sur les caractéristiques suivantes : l'approche « bottom up » permet de synthétiser une large gamme de matériaux avec une taille et une morphologie bien contrôlée, mais en parallèle nécessite l'utilisation de procédés physiques et chimiques. L'approche « top-down », quant à elle, se limite à des procédés mécaniques, elle permet d'obtenir une quantité importante de matière avec un contrôle amoindri [14].

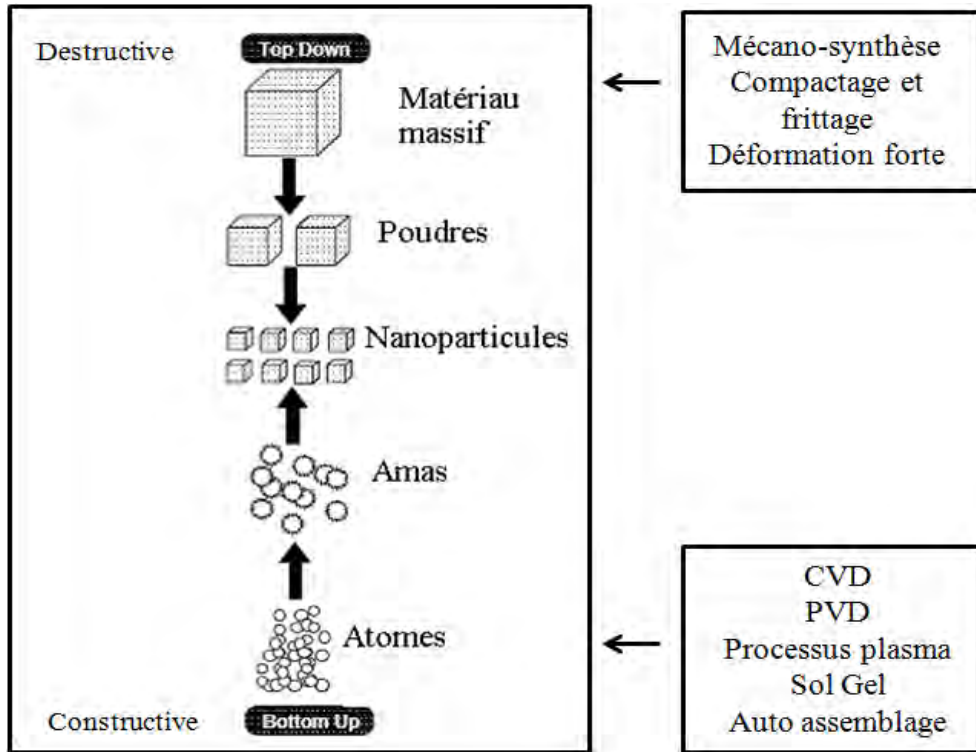


Figure 7 : Schéma illustrant les différentes techniques de synthèse des NPs.

I.2 Photocatalyse

I.2.a. Généralités sur la photocatalyse

Etymologiquement, le terme photocatalyse est issu de trois mots grecs : photos (lumière), kata (vers le bas ou l'arrière) et lysis (dissolution ou décomposition). La photocatalyse est donc l'action d'une substance nommée « photocatalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans la réaction. A l'heure actuelle, on se réfère à la « photocatalyse hétérogène » dans laquelle le photocatalyseur est un semi-conducteur et non une molécule ou un complexe métallique de transition [15].

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités agro-industrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau. Devant cette pénurie croissante, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Certains des polluants sont très stables et par conséquent difficiles à se dégrader. D'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ. L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite l'utilisation de la photocatalyse hétérogène capable de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles. Le traitement photocatalytique présente plusieurs avantages :

- Transformation des polluants résistants en produits biodégradables.
- Minéralisation complète de la majorité des polluants.
- Diminution de la consommation d'énergie.
- Diminution de l'utilisation des produits chimiques nocif [16].

Par conséquent cette technologie est considérée comme l'alternative de premier ordre dans le traitement des eaux usées et de l'air.

I.2.b. Principe de la photocatalyse Hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé dans lequel le rayonnement lumineux ayant une énergie égale ou supérieure à l'énergie de bande interdite de semi-conducteur, interagit sur sa surface et génère des paires électrons-trous qui seront transférées vers des molécules adsorbées, ainsi le semiconducteur peut donner des électrons pour réduire un accepteur, ou donner un trou pour oxyder un donneur [17]. Par ailleurs, Les charges générées peuvent subir soit une recombinaison, une séparation, ou un piégeage [18]. Tous ces processus affectent l'efficacité globale de la réaction photocatalytique. Par conséquent, la génération d'électrons excités doit

impérativement être améliorée afin de maximiser l'efficacité du procédé photocatalytique [19] (figure 8).

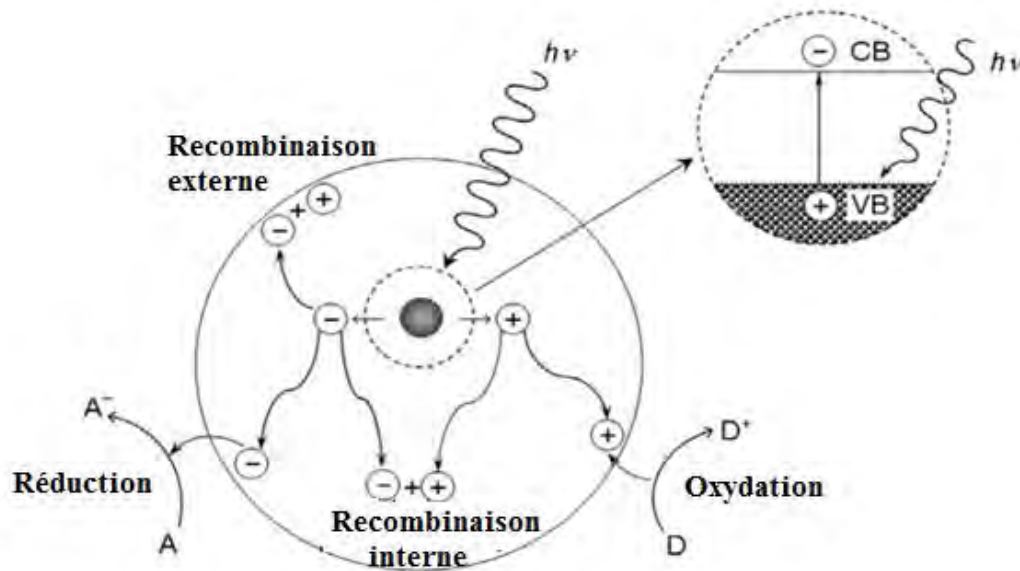


Figure 8 : Schéma illustrant des processus majeurs qui se produisent lors de l'excitation d'un semi-conducteur par une énergie $h\nu \geq E_{BV}$ [18].

I.2.c. Propriétés des photocatalyseurs semiconducteurs

Il existe plusieurs matériaux semi-conducteurs qui sont facilement disponibles, mais peu d'entre eux sont appropriés pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques et en particulier pour la production d'hydrogène à partir de la décomposition d'eau. Le photocatalyseur semi-conducteur doit être photoactif, capable d'utiliser la lumière ultraviolette visible et / ou proche, chimiquement inerte, photo-stable et peu coûteux [20].

Afin qu'un semi-conducteur soit photochimiquement actif, il doit avoir une structure de bande adaptée, sa capacité de transférer un électron à des espèces adsorbées à sa surface est régie par la position de son énergie de bande par rapport au potentiel redox de l'adsorbat. Les positions des bandes interdites des semi-conducteurs indiquent les limites thermodynamiques pour les photoréactions qui peuvent être effectuées par les porteurs des charges photogénérées. Si la réaction d'oxydation est souhaitée par la photocatalyse, la limite de la bande de valence du semi-conducteur doit être placée favorablement par rapport au potentiel d'oxydation de la molécule absorbée. Au contraire, si la réaction de réduction est requise, la limite de la bande de conduction du semi-conducteur doit être placée plus haut que le potentiel de réduction de la molécule cible [21].

Par exemple, dans la décomposition photocatalytique de l'eau, en général, le potentiel redox du trou photogénéré de la B_V doit être suffisamment positif pour oxyder l'eau afin de

généraliser de l'oxygène, le potentiel d'oxydoréduction de l'électron photogénéré de la B_C doit être suffisamment négatif pour être en mesure de réduire l'eau pour produire de l'hydrogène. La figure 9 montre un schéma des positions de bande des différents matériaux semi-conducteurs par rapport au potentiel redox de l'eau. On peut voir que certains matériaux sont éliminés dans la sélection des photocatalyseurs à cause des besoins potentiels de la bande plate pour la division globale de l'eau. Par exemple, l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et l'oxyde de tungstène (WO_3) ont des bandes interdites étroites et absorbent efficacement la lumière visible. Cependant, ils ne sont pas capables de réduire l'eau en raison de leur potentiel de B_C en dessous du potentiel de réduction de l'eau.

Un des aspects les plus attractifs sur les photocatalyseurs est leurs utilisations potentielles de l'énergie solaire. L'énergie solaire disponible tout au long de l'année avec des intensités variables peut constituer une source alternative utilisable. En effet, cette source d'énergie renouvelable est gratuite et inépuisable, elle est de loin l'énergie la plus abondante sur Terre. Le choix du photocatalyseur semi-conducteur potentiel devrait donc reposer sur l'absorption d'une grande partie de la lumière du soleil. Comme on le voit sur la figure 10, la majeure partie du spectre solaire est la lumière visible. Cela signifie qu'une des caractéristiques du semi-conducteur choisi est la largeur de bande interdite qui doit être inférieure à 3 eV. De ce point de vue, de nombreux oxydes métalliques à bande large qui présentent des potentiels d'oxydation et de réduction forts, par exemple ZrO_2 et KTaO_3 (figure 9), ne sont pas efficaces en termes d'utilisation de la lumière du soleil.

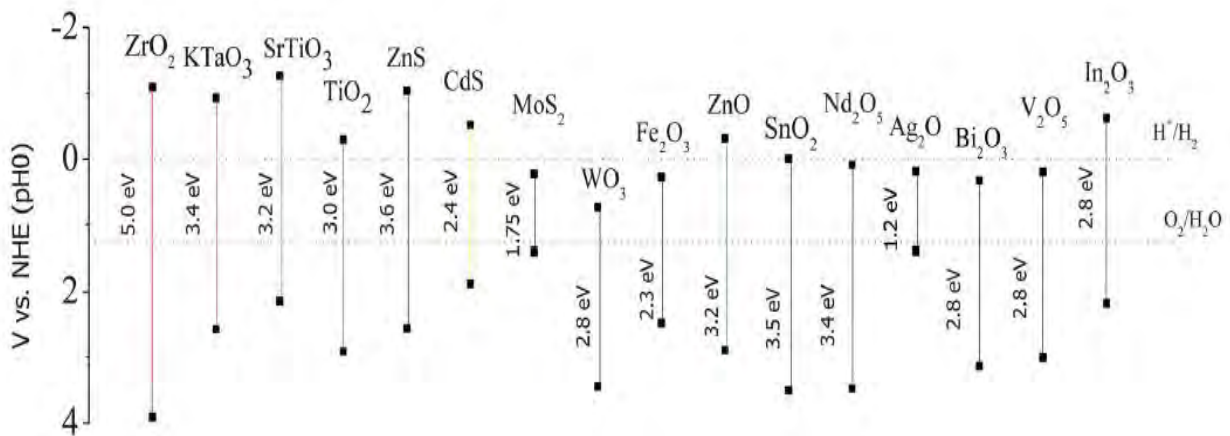


Figure 9 : Position des bandes interdites des différents semi-conducteurs par rapport au potentiel du couple redox de l'hydrogène [22].

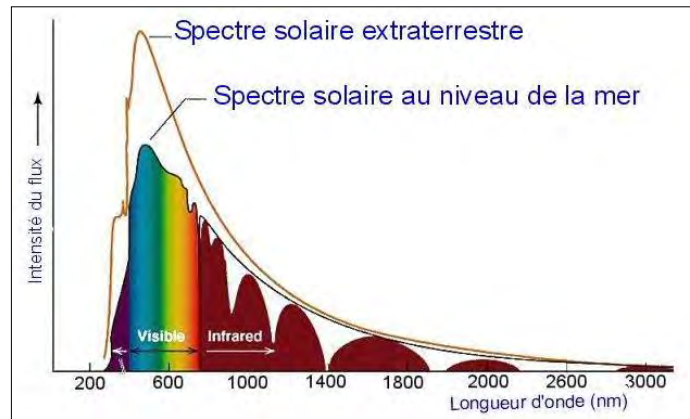


Figure 10 : La distribution spectrale du rayonnement solaire [23].

En plus de la structure de bande électronique, la résistance à la dégradation chimique par des processus de corrosion électrochimique, de photo-corrosion et de dissolution est une autre condition essentielle à remplir par un photocatalyseur. Un certain nombre de photocatalyseurs, en particulier les sulfures métalliques, semble être des photocatalyseurs idéaux pour la décomposition de l'eau et la dégradation des polluants organiques fondés sur le potentiel de la bande électronique (par exemple, CdS dans la figure 9). Cependant, ils ne sont pas photo stables car les anions de ces matériaux sont plus facilement oxydés que l'eau, provoquant leur dégradation par oxydation du matériau. Les semi-conducteurs d'oxyde sont généralement plus photostables dans des conditions de réaction photocatalytique, car ils sont déjà dans un état d'oxydation élevé. Cependant, même les semi-conducteurs d'oxydes, tels que ZnO, souffrent de photo-instabilité dans l'eau [24].

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules est supposée minimiser la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) et la fraction des atomes localisés en surface, ainsi que le rapport surface/volume, ce qui augmente le nombre de sites actifs en surface et les vitesses de transfert de charges interfaciales. Ismat et al. [25] ont étudié la photodégradation du 2-chlorophénol sous irradiation UV en utilisant le TiO_2 anatase avec différentes tailles (12, 17, 23 nm). Ils ont trouvé une meilleure photoréactivité de l'anatase de taille 17nm.

En plus des nombreuses considérations mentionnées ci-dessus, les photocatalyseurs adaptés à la production d'hydrogène à partir de la décomposition de l'eau et la dégradation des polluants organiques doivent être abondants et abordables afin de faciliter l'application pratique. Finalement. Tenant compte de tous les aspects, y compris les structures de bande électronique, la

stabilité et la disponibilité, le TiO_2 semble être le photocatalyseur le plus approprié. En fait, il est actuellement le seul semi-conducteur utilisé comme photocatalyseur commercial [26].

I.2.d. Cinétique de réaction photocatalytique

La cinétique de réaction photocatalytique repose sur la vitesse d'oxydation des polluants organiques, cette dernière dépend principalement de la nature et l'intensité du rayonnement d'irradiation, du taux d'adsorption des polluants sur le photocatalyseur et des propriétés catalytiques de celui-ci. L'étude du processus d'adsorption des polluants a été réalisée par plusieurs chercheurs, parmi eux nous avons choisi le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [27]. Ce modèle stipule que le phénomène d'adsorption est le processus préférentiel des polluants qui se fait sur des sites bien déterminés et stables du semi-conducteur, d'énergie moyenne équivalente d'une manière ordonnée et réversible.

L'équation qui exprime l'évolution de la dégradation du polluant par le modèle L-H par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = K_{app}t \quad \text{ou} \quad C_t = C_0 e^{-K_{app}t}$$

La courbe $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation est une droite dont la pente représente la constante de vitesse apparente du pseudo-premier ordre (figure 11) [28].

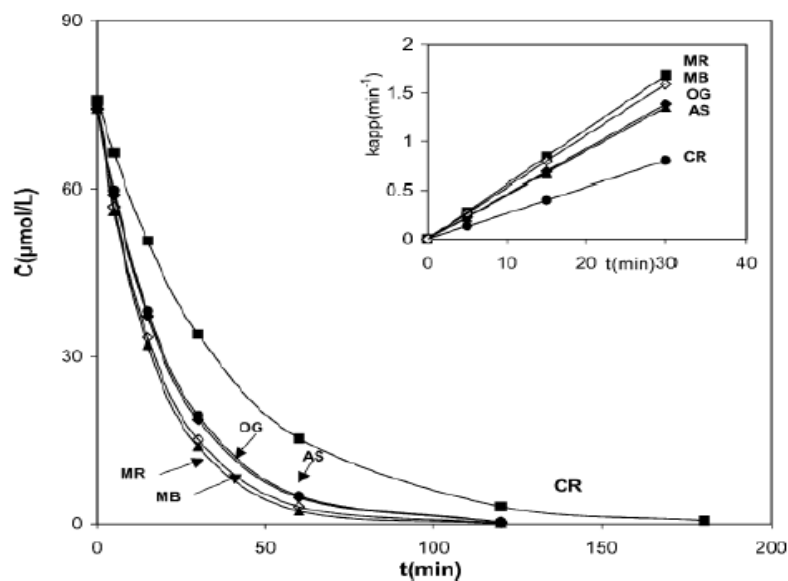


Figure 11 : Exemple de la cinétique de dégradation de colorants par TiO_2 en suspension : Bleu de méthylène (BM), Orange G (OG), Alizarine S (AS), Méthylène rouge azoté (MR), Congo rouge (RC) [29].

I.3 Oxyde de fer

I.3.a. Atome de fer

Cité dans le saint coran << Et Nous avons fait aussi descendre le fer, dans lequel se trouvent une force redoutable et des avantages pour les hommes >> (Coran, 57 : 25). D'après cette sourah, on peut avoir une idée sur l'importance du fer dans la vie des hommes et dans tout l'univers. Le fer est un élément de transition de numéro atomique $Z = 26$. Sa structure électronique est $[Ar] 3d^6 4s^2$ caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +II et +III. On peut facilement le trouver dans la nature sous forme de complexes moléculaires, de colloïdes, d'oxydes et d'hydroxydes. Par ailleurs, l'atome de fer est également présent dans les composants biologiques comme par exemple l'hémoglobine. Ils sont largement utilisés dans divers domaines tels que : la métallurgie, les pigments colorés, les matériaux magnétiques, catalyseurs...etc [30].

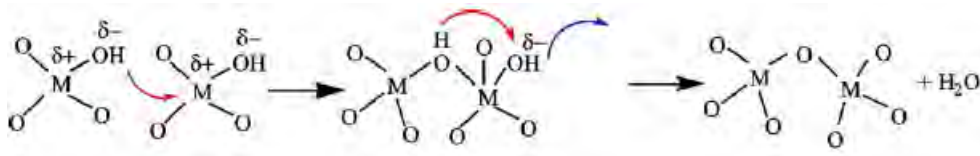
I.3.b. Les ions du fer dans le milieu aqueux

Comme de nombreux éléments de transition dans l'eau, les cations de fer forment des complexes aqueux hexacoordinés $[Fe(OH_2)_6]^{Z+}$, dans lesquels la polarisation des molécules d'eau est fortement dépendante de la charge (l'état d'oxydation) et la taille du cation. Cela rend les complexes ferriques aqueux fortement plus acides que les complexes ferreux, donc l'hydroxylation des cations se produit sur les plages de pH très distinctes: celle du cation Fe (II) se produit à la température ambiante à un pH d'environ 7-9, tandis qu'elle est comprise entre pH 1 à pH 4-5 pour Fe(III) [31].

Les complexes hydroxylés ne sont pas stables comme les monomères en solution, ils se condensent via deux mécanismes de base, en fonction de la nature des sphères de coordination des cations. Dans tous les cas, la condensation comprend un processus de substitution induite par le caractère nucléophile du ligand hydroxo. Pour les complexes aqua-hydroxo, $[M(OH)_h(OH_2)_{6-h}]^{(z-h)+}$, la condensation est produite par élimination des molécules d'eau et la formation des ponts hydroxo (mécanisme d'olation).



En raison de la forte instabilité des molécules d'eau coordonnées, l'olation est plus souvent une réaction très rapide. Pour les complexes oxohydroxo $[MO_a(OH)_b]^{(z-2a-b)+}$, il n'y a pas de molécules d'eau en tant que ligands dans les sphères de coordination des complexes, et donc il n'y a pas de groupe partant. La condensation ne peut procéder dans ce cas que par l'intermédiaire d'un mécanisme associatif en deux étapes permettant la formation d'une molécule d'eau en tant que groupe partant et aboutissant à la formation de ponts oxo (mécanisme d'oxolation) [32]:



I.3.c. Oxy (hydroxy) des de fer

Un grand nombre de polymorph d'oxy-hydroxydes de fer existent dans la nature, presque toutes les phases composés d'ions ferriques, ferreux et même les composés mixtes ont été trouvés. Deux facteurs ont permis la richesse et l'abondance des oxy-hydroxyde de fer qui sont : les deux degrés d'oxydations de fer (+II et +III) et la réactivité de ses complexes [33].

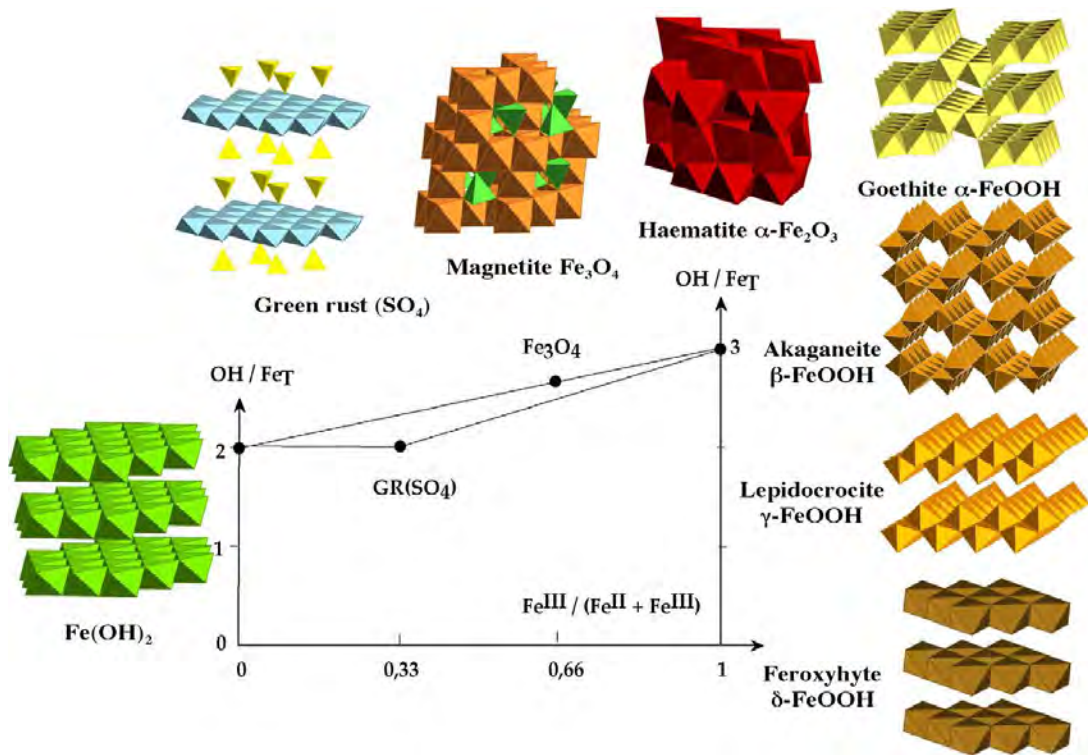


Figure 12 : Représentation des différentes phases des oxyhydroxydes de fer formés en fonction du taux d'hydroxylation et de la composition dans le système ferreux–ferrique [32].

I.3.c.a. Structure de l'hématite – α-Fe₂O₃

Appelé auparavant l'hématite, est dérivée du mot grec signifiant 'sang', se référant à l'ombre de poudre rouge. En forme compacte en vrac, il est de couleur noire ou gris argenté. L'Hématite est le principal minerai pour produire du fer. La structure de α-Fe₂O₃ (figure 13a), déterminée par Pauling et Hendricks en 1925, est la même structure que le corindon, α-Al₂O₃. Le groupe spatial

est R3c (en symétrie rhomboédrique) et les paramètres de réseau indiqués dans la cellule hexagonale sont les suivants: $a = b = 5,0346 \text{ \AA}$ et $c = 13,752 \text{ \AA}$

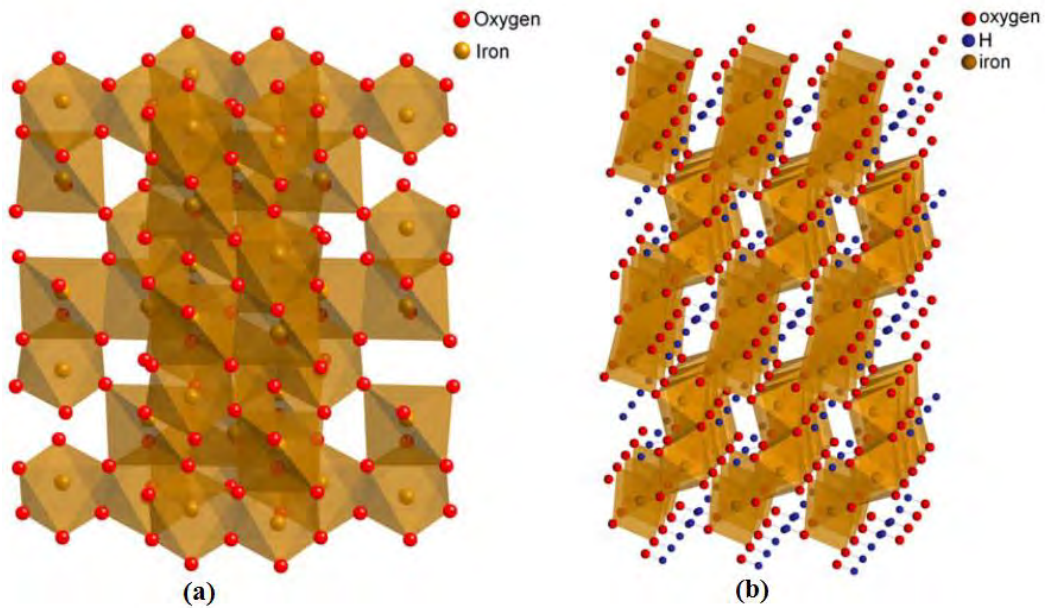


Figure 13 : structure cristalline de (a) l'hématite et de (b) la goethite. Les atomes de fer sont dans des sites octaédriques ou dans des sites tétraédriques d'oxygène [34].

En dépit de la structure cristalline équivalente au $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et d'autres minerais naturels, l'hématite est beaucoup plus réactive et efficace pour la sorption de polluants que le $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La recherche a montré que la différence provient de la structure spécifique de la surface de l'hématite. L'analyse par diffraction du rayonnement synchrotron intense sur une surface hydratée de l'hématite par rapport à une surface hydratée corindon révèle que la surface de l'hématite contient deux domaines, l'un est dominé par des oxygènes mono-coordonnés par les atomes Fe^{3+} très réactif, tandis que l'autre est dominé par des oxygènes doublement coordonnés par Fe^{3+} qui est relativement non réactif. La densité des hydroxyles en fonction des faces de l'hématite est présentée dans le tableau 1 [34].

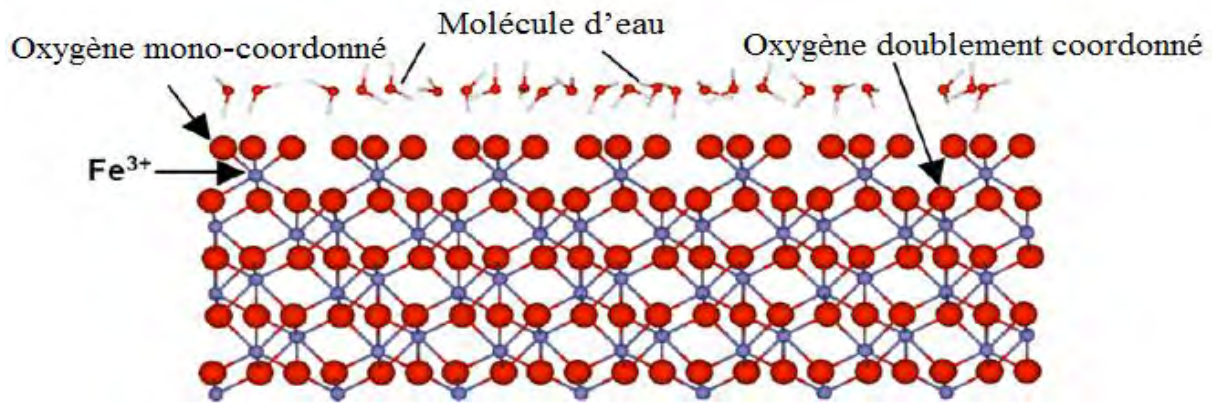


Figure 14 : Structure de la surface de l'hématite [35].

Faces	Mono-coordonné (groupes nm ⁻²)	Doublement coordonné (groupes nm ⁻²)	Triplement coordonné (groupes nm ⁻²)	Mono-coordonné adjacent (groupes paires nm ⁻²)
{100}	5.8	2.9	-	2.9
{110}	5.0	5.0	5.0	2.5
{012}	7.3	-	7.3	3.7
{104}	5.3	5.3	5.3	-
{018}	-	6.3	3.2	-
{113}	4.1	4.1	8.3	2.1
{001}	-	13.7	-	-

Tableau 1 : Densité des groupements hydroxyles en fonctions des faces de l'hématite [36].

I.3.c.b. Structure de la goëthite α -FeOOH

La goëthite a une symétrie orthorhombique de groupe spatial Pnma (62). Ses paramètres de maille sont : $a = 9,95 \text{ \AA}$; $b = 3,01 \text{ \AA}$; $c = 4,62 \text{ \AA}$. Elle est construite avec des entités comprenant deux octaèdres $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, reliés entre eux par une arête OH-OH . Chaque entité ainsi définie est reliée à quatre autres par quatre atomes d'oxygène. De cette manière, on obtient, par projection selon l'axe b , un arrangement de ces doubles octaèdres, en quinconce dans le plan (a,c) , définissant ainsi des lacunes où sont placés les atomes d'hydrogène (Figure 13b). En outre, suivant la direction b , chaque octaèdre est connecté, de part et d'autre, à deux autres octaèdres par une arête O-OH . Cela donne naissance à des tunnels suivant cette direction et à une structure tridimensionnelle [36].

I.3.c.c. Structure de La magnétite et la maghémite.

La maghémite et la magnétite présentent une structure spinelle. La magnétite contient le Fe^{2+} et le Fe^{3+} , tandis que la maghémite contient uniquement le Fe^{3+} , la neutralité de sa cellule est

garantie par la présence de lacunes cationiques. La cellule unitaire de la magnétite peut être représenté par $(\text{Fe}^{3+})_8 [\text{Fe}^{2.5+}]_{16} \text{O}_{32}$, où les parenthèses () et [] désignent des sites tétraédriques et octaédriques. Tandis que la structure de la maghémite peut être approchée comme une cellule cubique de composition $(\text{Fe}^{3+})_8 [\text{Fe}^{3+}_{5/6} \square_{1/6}]_{16} \text{O}_{32}$ [37].

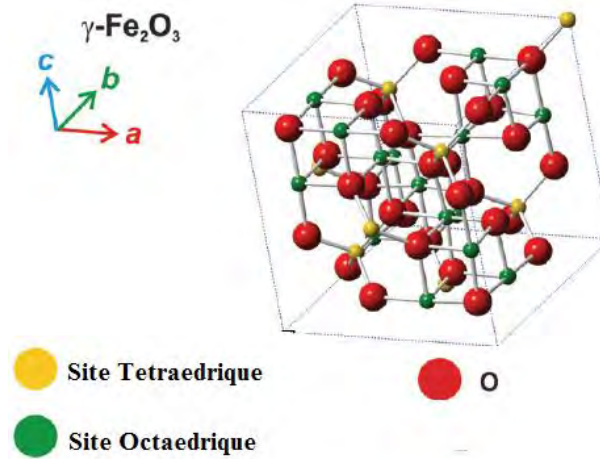


Figure 15 : Schéma illustrant la structure cristalline de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [38].

I.3.d. Propriétés optiques de l'hématite dans l'UV et le visible

Généralement dans les semi-conducteurs de type oxyde, leurs bandes de valences sont constituées des orbitales p de l'oxygène et leurs bandes de conduction qui sont constituées des orbitales s , p ou d des cations. Cependant l'hématite a une structure de bande modifiée comme suit : l'hématite formée de deux éléments qui sont le fer (III) et l'oxygène. Lorsque l'ion Fe^{3+} de structure électronique $[\text{Ar}] 3d^5$ est isolé, les niveaux d'énergie de ses cinq orbitales $3d$ ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$) sont tous dans le même niveau d'énergie (dégénérescences). Dans la structure de l'hématite, les atomes de fer sont placés dans des sites octaédriques de l'oxygène ce qui entraîne une levée de la dégénérescence de ses cinq orbitales $3d$, ainsi les orbitales $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ ont une basse énergie du type t_{2g} et les orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$ ont de haute énergie du type e_g . Ces derniers sont séparés en sous-niveaux α et β . Par conséquent, la bande de conduction de l'hématite est composée des orbitales $3d$ vides (t_{2g}^β et e_g^β) de fer et la bande de valence est composée des orbitales $3d$ remplies de fer ($(t_{2g}^\alpha)^3$ et $(e_g^\alpha)^2$) et des orbitales $2p$ non liantes de l'oxygène [39]. De se fait, deux transitions caractérisent l'hématite qui sont : les transitions directes intenses entre les orbitales p de l'oxygène et les orbitales vides du fer, et des transitions interdites indirectes du type $d-d$ du fer (figure 16).

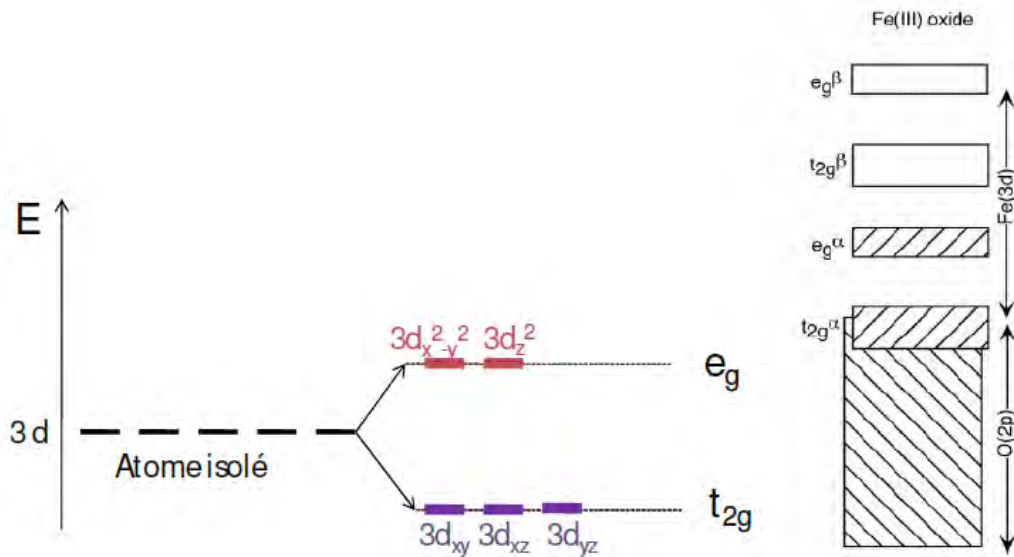


Figure 16 : Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands en géométrie octaédrique (gauche) et structure de bande de l'hématite [39].

I.4 Méthodes de synthèse des photocatalyseurs semiconducteurs

Les photocatalyseurs nanostructurés ont été synthétisés avec un certain nombre de compositions et de structures différentes, y compris TiO_2 , ZnO , WO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ainsi que leur forme dopée. Leur processus de fabrication s'est basé sur des méthodes chimiques, physiques et mécaniques. L'intérêt technologique repose sur le contrôle de la taille des particules et la morphologie qui est assez difficile. Les méthodes chimiques humides, y compris sol-gel, hydro/solvothermal et le polyol, peuvent offrir un potentiel pour l'obtention des photocatalyseurs en termes d'homogénéité chimique et diversités morphologiques par rapport aux méthodes physiques et mécaniques.

I.4.a. Synthèse des NPs par Sol-Gel

Le sol-gel est une combinaison d'une suspension retenue dans un solide gélifié qui peut être soit un colloïde ou un polymère. La méthode de synthèse des nanoparticules d'oxyde par Sol Gel consiste à préparer une solution homogène de précurseurs métalliques puis un traitement thermique de ce dernier pour obtenir l'oxyde et la formation du cristal. Le choix du traitement thermique nous permet d'obtenir soit des poudres ou des xérogels. Les conditions et la nature de substances utilisées conditionnent les résultats voulus.

En plus de la pureté chimique des matériaux obtenus par Sol Gel qui est la propriété principale de son utilisation, cette voie se caractérise par sa simplicité, sa rapidité et sa facilité dans tous les types de revêtements, en dépit du coût très élevé des précurseurs alcoxydes et la manipulation d'une quantité importante de solvants [40].

La synthèse par voie sol gel se fait par deux méthodes principales :

- Voie métallo-organique
- Voie de Pécini.

I.4.a.a. Voie métallo-organique

Son mécanisme de base repose sur l'hydrolyse et la condensation à partir de précurseur moléculaire tel que les alcoyles métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$ dans un solvant tel que l'alcool déprotoné pour donner un réseau polymérique M-O-M [41].

I.4.a.b. Voie de Pécini :

1) Principe.

La méthode de Pécini est connue comme un procédé simple pour la préparation de poudres d'oxydes métalliques, où les précurseurs de polymères sont fabriqués à partir de sels métalliques, d'éthylène glycol et de l'acide citrique (figure 17).

Elle est basée premièrement sur la formation de complexes par chélation des ions métalliques à l'aide d'acide carboxylique, l'acide citrique est le plus utilisé en raison de sa stabilité. Deuxièmement, la formation d'une polymérisation par une poly-estérification, l'ajout d'un polyol tel que le polyéthylène glycol permet de former un ester avec le complexe citrique [43]. Troisièmement, un séchage du solvant va favoriser l'apparition d'une résine solide riche en ions métalliques. Finalement, une calcination de cette dernière va éliminer les composés organiques et permet la cristallisation de notre oxyde [44].

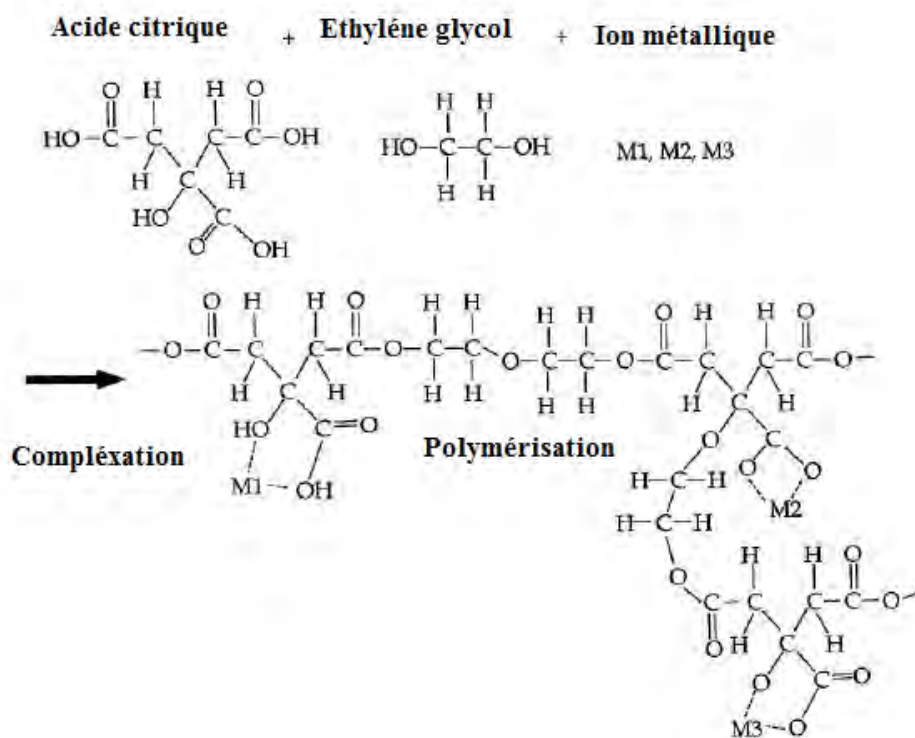
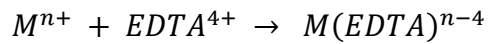
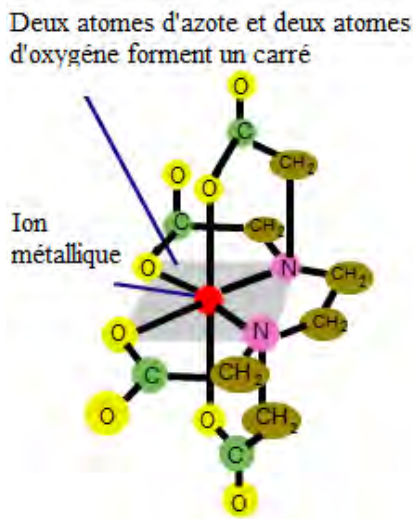


Figure 17 : Illustration schématique montrant le processus de *PECHINI* [43].

2) Modification de la méthode de Péchini

L'intérêt de la modification de la méthode de Péchini est d'augmenter le degré de chélation des ions métalliques dans la solution, pour cela, l'agent chélateur EDTA (acide éthylène diamine tétra-acétique), est utilisé à la place de l'acide citrique, pour son pouvoir de chélation assez important (figure 18) [45].



M^{n+} : metal ion

Dans notre synthèse nous nous sommes intéressés à la méthode Péchini pour son utilisation des sels de fer disponibles au laboratoire au lieu des alcoxydes employés dans le processus général.

Figure 18 : Mécanisme de chélation des ions métalliques par l'EDTA

I.4.b. Synthèse par processus hydrothermal

La méthode hydrothermale créée par Roderick Murchison (1792-1871), elle est définie comme une réaction hétérogène sous condition de pression et de température élevées. Son mécanisme de base est la dissolution et la précipitation des précurseurs qui sont insolubles dans les conditions ordinaires et favorise la cristallinité de particules solides formées par nucléation et croissance [46].

Dans le processus de formation des phases stables seul les liaisons iono-covalentes fortes sont impliquées, par ailleurs, les interactions faibles quant a elles favorisent l'auto- assemblage des précurseurs moléculaires. Donc on peut dire que toutes les interactions interviennent dans la formation des cristaux.

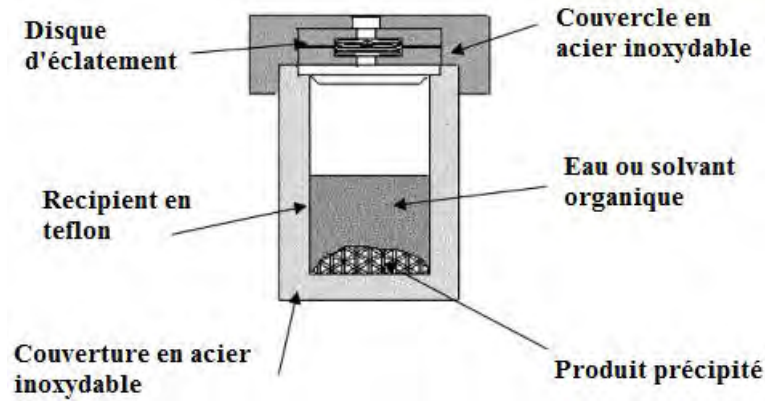


Figure 19 : Schéma d'un autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermal.

I.4.b.a. Paramètres influençant le traitement hydrothermal

Parmi les processus de synthèse des nanoparticules, la technique hydrothermale fournit une solution idéale pour l'obtention de particules mono-dispersées avec une grande pureté, haute cristallinité et propriétés physico-chimiques contrôlées. A cet effet, le développement et le contrôle des conditions opérationnelles de synthèse sont la condition sine qua non pour la préparation des semi-conducteurs nanostructurés, ces conditions peuvent être classées comme : conditions internes tel que la concentration, le pH, le temps, la pression, des additifs organiques ou inorganiques, et conditions externes tel que les modes de transfert d'énergie. Beaucoup d'études ont été faites sur l'influence des conditions sur la morphologie et la structure des produits par exemple :

Y. Zhou et al, ont étudié l'influence du pH sur la variation de la morphologie des nanoparticules du ZnO. Des nanofils de structure hexagonale de taille moyenne entre 30-50 nm distribués d'une manière uniforme sur un substrat ont été obtenus à pH =7, en augmentant le pH à 8, ces nanofils sont devenus des fleurs, leurs pétales ont une longueur qui varie entre 500 et 700 nm et leurs largeurs entre 300 et 400 nm, en arrivant à pH 9 les nanoparticules ont adopté une forme d'oursin composés par des nanotiges centrés de longueur qui varie entre 5 à 6 μm et de largeur entre 300-500 nm, ces derniers sont très fins à pH 10. Finalement, la forme des oursins disparaît et apparaissent des nano-bâtonnets avec un diamètre moyen qui varie entre 50-80 nm et de longueur de 500-600 nm à pH 11 (figure 20). La croissance de ces nanoparticules de ZnO est liée principalement aux taux des espèces $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ présentes dans la solution de synthèse, le faible taux de ces espèces formés à un pH minimal favorise la croissance des nanofils tandis qu'avec l'augmentation du pH, le taux de ces deux espèces augmente ce qui entraîne une croissance des nanoparticules dans les trois directions, le progrès de la croissance a été conditionnée par le pH, la concentration de l'ammonium et la pression de l'air dans l'autoclave [47].

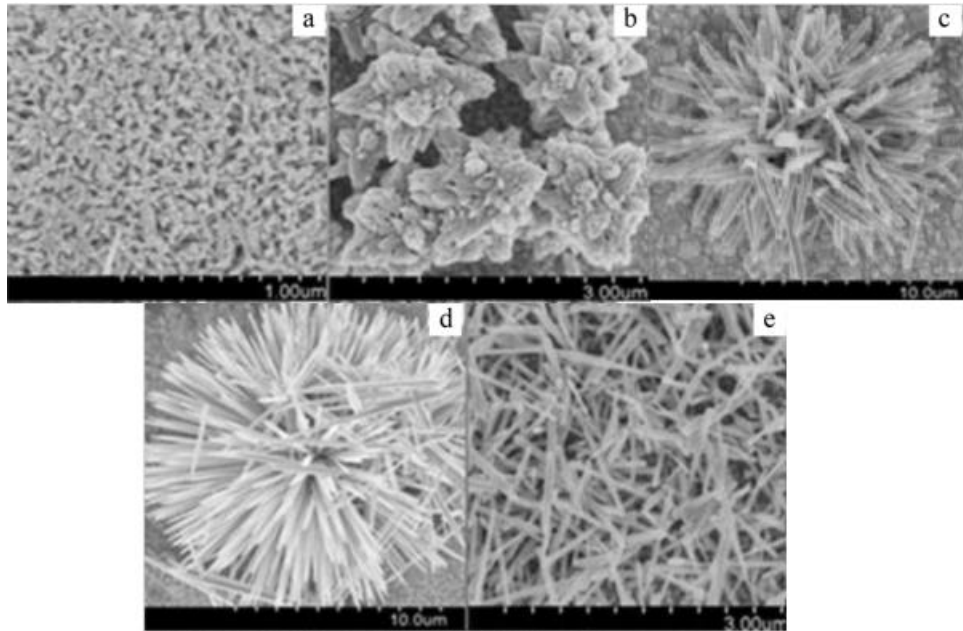


Figure 20 : Image MEB des nanostructures ZnO synthétisées à différents pH : 7(a), 8 (b), 9(c), 10 (d), 11 (e) [47].

Fang et al, ont synthétisé des cristaux sphériques d'hématite par hydrothermal à 180 °C pendant 12h, en utilisant $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'urée et un solvant formé par mélange de THF et l'éthanol, et le PVP en tant que surfactant pour le contrôle de la morphologie. Les résultats montrent une large quantité de particules sphériques monodispersées de taille et morphologie uniforme de l'ordre de 200 nm, ces particules sphériques sont formées d'assemblage de cristaux d'hématite de taille de 20 nm interconnecté (figure 21) [48].

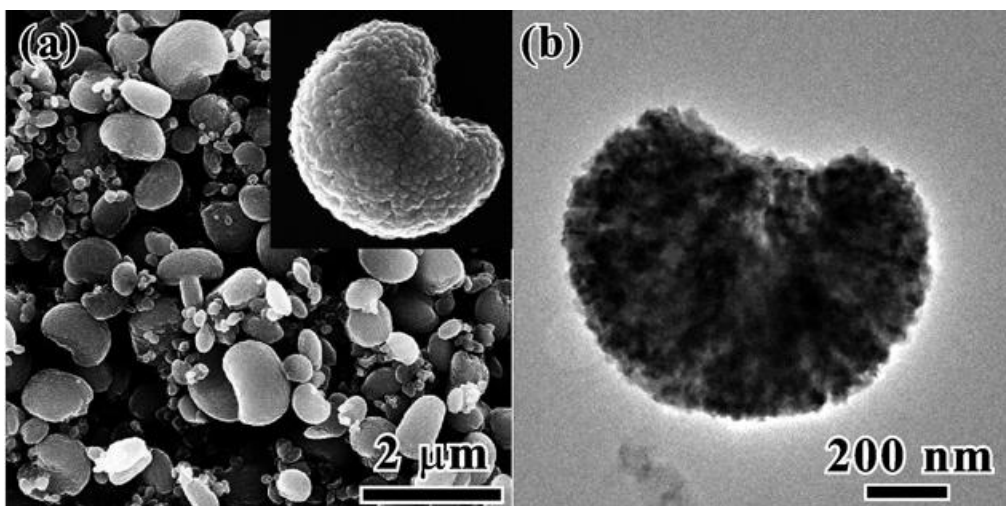


Figure 21 : Image MEB des particules d'hématite sous forme d'haricot synthétisée sans l'utilisation du PVP : Faible grossissement (inséré: grossissement élevé de particule individuel (a), image TEM (b) [48].

Pour voir l'effet du PVP sur la morphologie des particules, une étude comparative a été réalisée sans l'ajout de ce surfactant, ils ont obtenu des particules sous formes d'haricot de dimensions qui varient de quelques centaines de nanomètres en quelques micromètres composés de nanocristaux d'hématite de taille 35 nm interconnectés (figure 22). Il a été rapporté que le surfactant a, non seulement, contribué au contrôle de la taille des nanocristaux, mais aussi, à la formation de géométrie sphérique des particules [48].

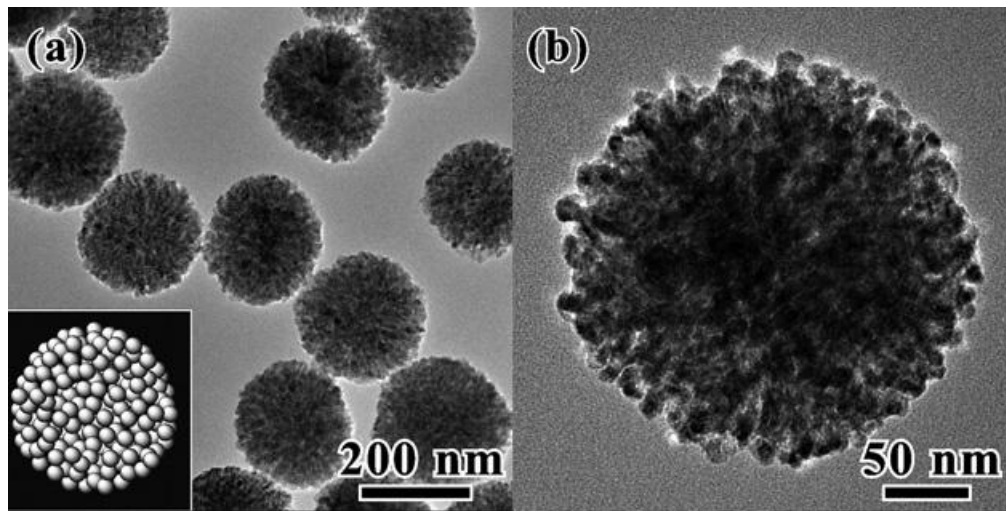


Figure 22 : Image MET des particules d'hématite sphérique : Faible grossissement (inséré: illustration de la microstructure sphérique formée par agrégation de nano-cristaux (a), grossissement élevé (b) [48].

Le choix du solvant à aussi un effet sur la morphologie des particules, deux expériences ont été réalisées en utilisant uniquement le THF ou l'éthanol sans utiliser le surfactant. Le produit obtenu par THF se présente sous forme de fleurs d'hématite formé par des nanofeuilles (plusieurs nanocristaux primaires) tandis que l'utilisation de l'éthanol a donné des haricots d'hématite, même observation a été trouvée dans la synthèse des particules sans surfactant en utilisant les deux solvants. Ces résultats montrent qu'au cours du processus de l'hydrolyse de Fe^{3+} , le THF est responsable de la formation des nanocristaux primaires, par contre l'éthanol est responsable de l'agglomération de ces nanocristaux primaires ce qui veut dire la morphologie de la particule (Figure 23) [48].

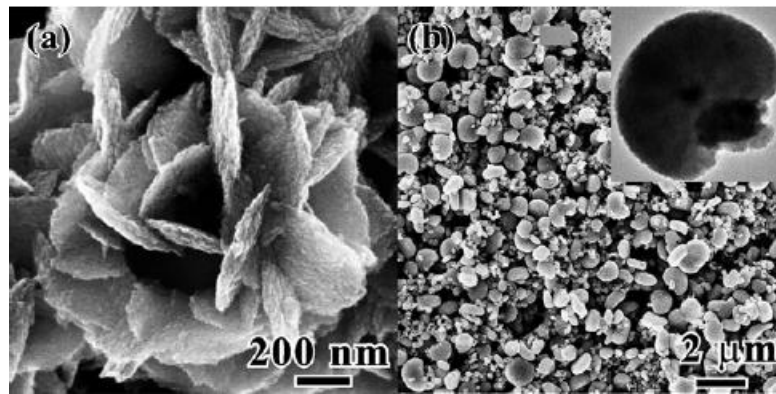


Figure 23 : Image MEB des nanoparticules d'hématites obtenues sans l'utilisation du PVP : particule d'hématite sous forme de fleur obtenue par THF (a), particule d'hématite sous forme d'abricot obtenue par éthanol (insérée : grossissement élevé d'une particule) [48].

Par ailleurs, Song et al, ont étudié l'influence de trois surfactants (urée, 3-aminopropanol et le polyéthylène glycol) avec différents groupes fonctionnels (NH_2 pour l'urée, OH pour le 3-aminopropanol et O pour le polyéthylène glycol) sur la forme des nanoparticules d'oxyde de fer, ils ont reporté que la croissance et l'orientation des cristaux dépendent de l'interaction entre chacune de ces fonctions avec la surface des particules, des ellipsoïdes, nanocubes et polyèdres ont été aperçus pour les synthèses à partir de l'urée, 3-aminopropanol et le polyéthylène glycol, respectivement [49] (figure 24).

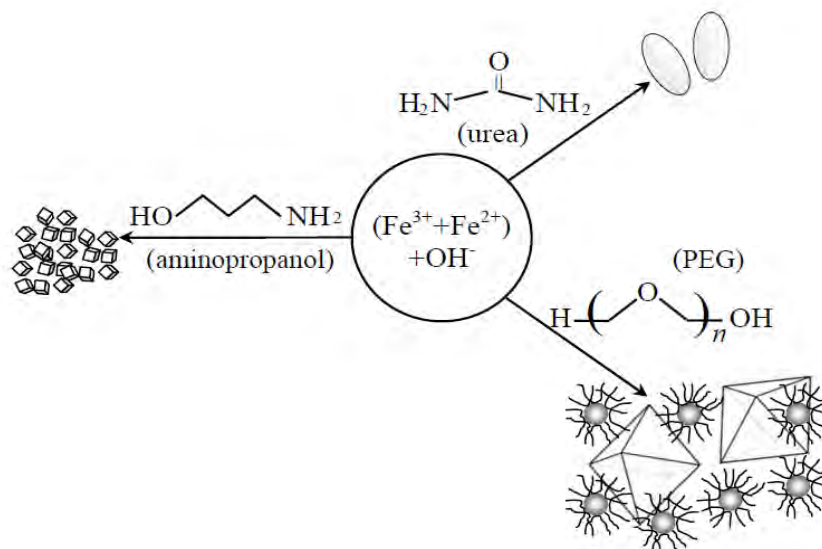


Figure 24 : Schéma illustrant l'influence des différents groupes fonctionnels sur la forme des particules d'oxyde de fer [49].

I.4.c. Synthèse par chimie verte

La synthèse de nanoparticules par les méthodes chimiques nécessite souvent l'utilisation de produits chimiques toxiques, tel que l'hydrazine et le borohydrure de sodium comme agent réducteur ou bien le toluène, le méthanol et le chloroforme comme solvant volatils. L'utilisation de ces substances toxiques nous permet de produire de nanoparticules de grande pureté. Par conséquent, le développement et la recherche de nouvelles alternatives pour limiter l'utilisation de ces produits est devenue d'une importance primordiale.

La synthèse verte des nanoparticules devance les autres méthodes car elle est simple, rentable, et relativement reproductible et se traduit souvent par des matériaux plus stables, les techniques d'obtention de nanoparticules d'origine naturelle en utilisant des réactifs tels que les micro-organismes et les plantes (les feuilles, les racines, le latex, les semences, et les tiges) pourraient être envisagées pour la synthèse des nanoparticules de métal. Les matériaux à base de plantes semblent être les meilleurs candidats, ils sont adaptés à grande échelle [50]. L'agent actif clé dans certaines de ces synthèses est les polyphénols, par exemple, dans le thé, le vin et les déchets de cave, rouge marc de raisin [51].

I.4.c.a. Présentation générale sur les polyphénols

Les métabolites secondaires comme les polyphénols présentent une large famille de molécules répandues dans le monde végétal, ils sont localisés dans divers organes : des racines jusqu'aux fruits [52]. Les composés phénoliques représentent toutes substances caractérisées par un noyau aromatique ayant au moins un groupement hydroxyle. L'expression de « composés phénoliques » est utilisée pour toutes substances chimiques possédant dans sa structure un noyau aromatique, portant un ou plusieurs groupements hydroxyles. Ils peuvent être formés d'un seul phénol ou de deux noyaux benzéniques reliés par un hétérocycle. Ces derniers se différencient les uns des autres par la position des deux noyaux, la nature et le nombre de molécules de sucre fixées et par la nature de la liaison hétérosidique.

I.4.c.b. Classification des polyphénols

Proposé par HARBONE en 1980, les polyphénols sont classifiés par leurs nombre total d'atomes et leurs structures de squelettes, on distingue les catégories suivantes :

- Les acides phénoliques (acides hydroxybenzoïques, acides hydroxycinnamiques).
- Les flavonoïdes.
- Les tanins et lignines [53].

I.4.c.c. Propriétés physico-chimiques des polyphénols

Les propriétés physico-chimiques des polyphénols sont essentiellement liées à l'effet mésomère des noyaux phénoliques (figure 25) [54]. La présence des substituants à effet mésomère attracteur (-M) et donneur (+M) d'électrons provoque une délocalisation électronique et produit une charge négative partielle sur les atomes C₂, C₄, C₆. A cet effet, les poly-phénols possèdent les propriétés suivantes :

- Nucléophilie
- Propriétés réductrices
- Polarisabilité
- Liaison hydrogène
- Acidité
- Chélation des ions métalliques [53].

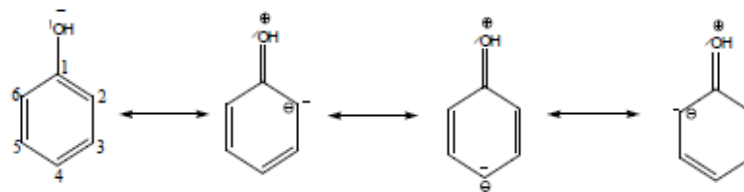


Figure 25 : Formes mésomères du phénol [53].

Grace aux propriétés intéressantes des poly-phénols des expériences ont été réalisées pour la synthèse de nanostructure par exemple :

Récemment, Vilchis-Nesto et al. [55] ont rapporté la synthèse de nanoparticules de Au et Ag en utilisant l'extrait de thé vert à une température ambiante. Un extrait aqueux de thé vert contient gallocatéchine gallate (GCG, > 45%), Épigallocatéchine gallate (EGCG, 36- 40%), Épigallocatéchine (EGC de 0,7 à 2,3%), et Épicatéchine (EC 0,5 à 2,2%) [56], qui ont une activité bactéricide et anti-oxydante (figure 26). Il a été rapporté que ces composés phénoliques ont contribué aux procédés de réduction d'ions métalliques de Au et Ag et que leurs cadre chimique était aussi efficace pour s'enrouler autour des nanoparticules pour fournir une excellente robustesse contre agglomération [55] (figure 27).

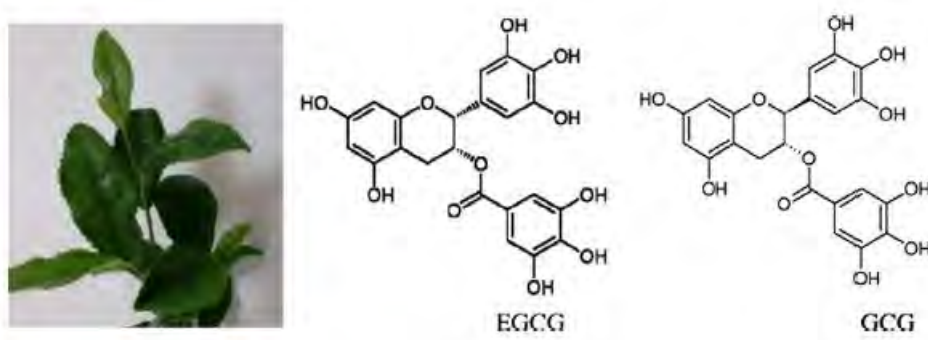


Figure 26 : image photographique de la feuille de thé vert, schéma des deux polyphénols majoritaires dans la feuille du thé vert Epigallocatechin gallate (EGCG) et gallocatechin gallate (GCG) [57].

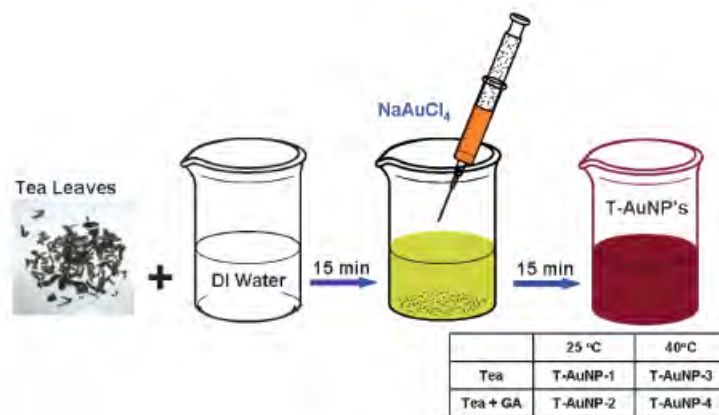


Figure 27 : Schéma illustrant le protocole de synthèse des NPs d'or par extrait de feuilles de thé vert [58].

Actuellement, l'utilisation des plantes est limitée seulement pour la synthèse nanoparticules métalliques par contre la synthèse assistée par les bactéries s'est étalée pour les nanoparticules d'oxydes métalliques. Par exemple, Jha et al. [59] ont rapporté un procédé de biosynthèse, en utilisant des lactobacilles de yaourt et des spores probiotiques, pour préparer des nanoparticules de TiO_2 et d'Ag de tailles entre 10 à 25 et 10 à 70 nm, respectivement.

Récemment, Zhou et al. [60] ont utilisé une cellule de levure comme biotemplate pour synthétiser des NPs mésoporeuses hybrides Fe_2O_3 . Ces nanoparticules ont montré une surface spécifique importante et une activité photocatalytique élevée dans la dégradation de l'orange de méthyle sous irradiation visible.

Ahmmad et al [57], ont reporté la préparation de nanoparticules mésoporeuses d'hématite, de qualité cristalline et de pureté élevée par un procédé hydrothermal simple en utilisant l'extrait de feuilles de thé vert (figure 28).

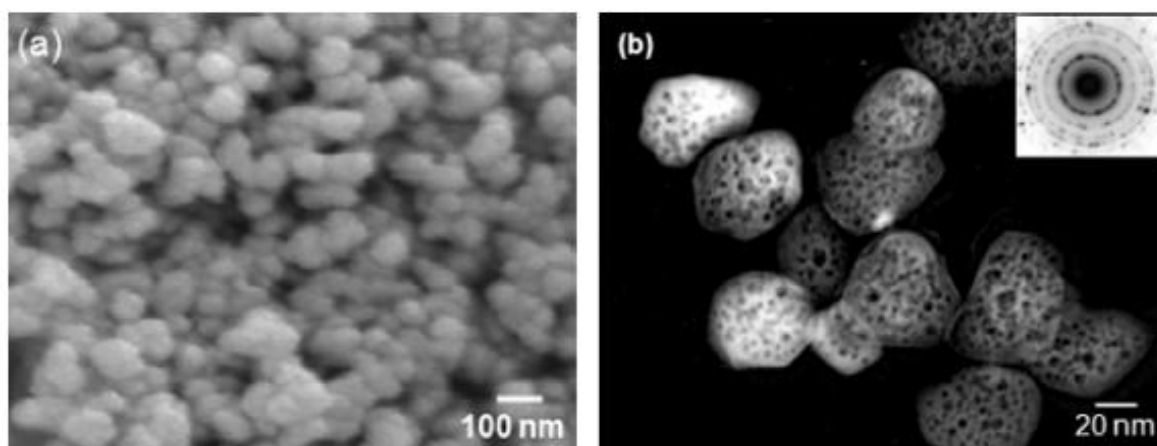


Figure 28 : image MEB (a) et MET (b) des nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisées par le thé vert [57].

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

I.1 Méthode de Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer

Le but de cette partie est de présenter les méthodes de synthèse des NPs d'oxyde de fer utilisées dans notre travail avec des tailles et des formes bien contrôlées qui restent toujours un défi majeur. Dans ce contexte, nous cherchons à développer de nouvelles stratégies de synthèse simples, reproductibles en utilisant le minimum possible de réactifs chimiques non toxiques, afin de limiter les sous produits de réactions et/ou ions résiduels qui risqueraient d'inhiber les propriétés intrinsèques du matériau final.

I.1.a. Synthèse par Sol Gel

Dans ce travail nous avons synthétisé l'oxyde de fer alpha en utilisant l'acide citrique comme agent chélateur (figure 29), afin de minimiser la présence des composés carboniques après recuit 2.02 g de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 2.55 g d'acide acétique et 1.3 g de polyéthylène glycol 200 (PEG) ont été ajoutés à 50 ml de solution eau distillée éthanol (60/40) v/v. après agitation magnétique vigoureuse du mélange, une couleur jaune claire apparaît dans la solution, les solvants sont ensuite évaporés à 80 °C pendant 12h, à cet effet, une résine s'est formée. Après séchage complet de la solution indiquant la formation du gel polymérique, un traitement thermique de la résine résultante a été fait à 450 °C pendant 4h afin d'éliminer les composés organiques et de cristalliser l'oxyde de fer alpha.

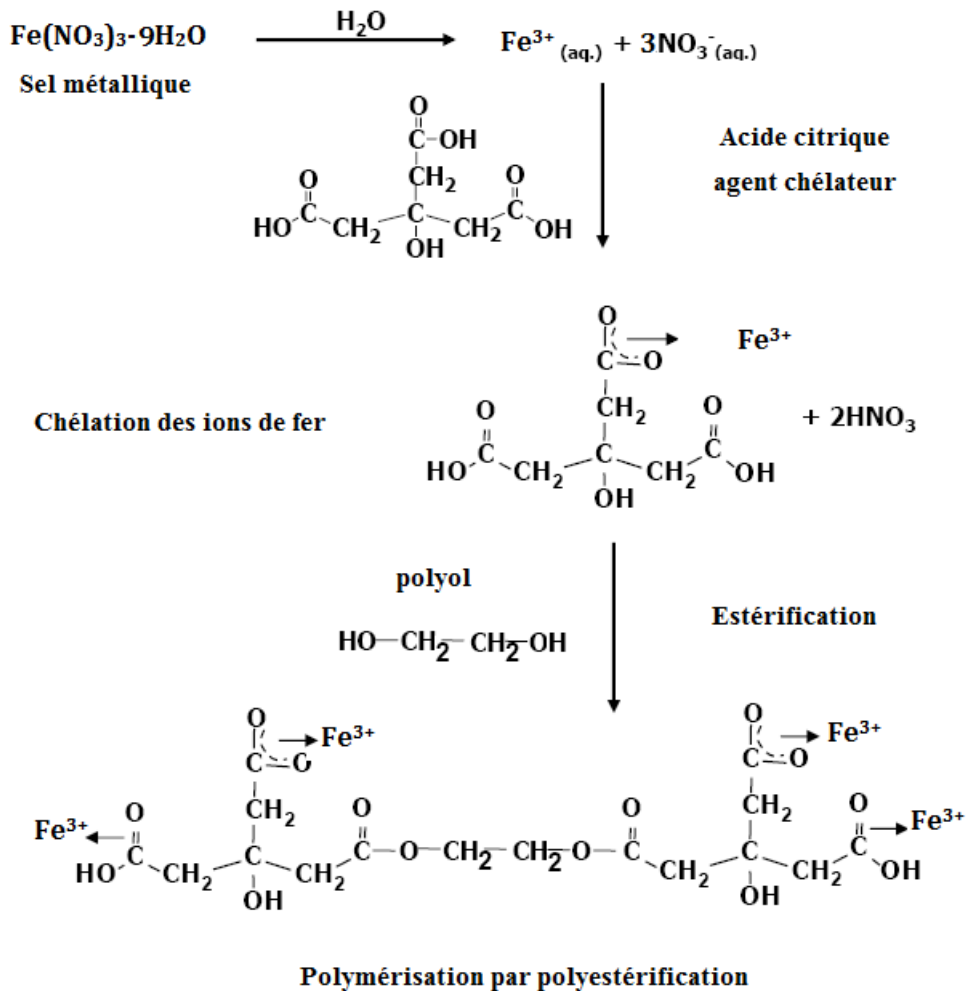


Figure 1 : Schéma illustrant le processus chimique de Pécini utilisé pour la synthèse des NPs.

I.1.b. Synthèse par procédé hydrothermal

La synthèse par procédé hydrothermal a montré une grande aptitude de contrôle des dimensions et des morphologies des matériaux. Dans notre travail nous avons synthétisé des nanoplaquettes et des nanotubes d'oxyde de fer en utilisant l'urée et les ions phosphate comme agents additifs, respectivement.

I.1.b.a. Synthèse des nanoplaquettes d'oxydes de fer

Dans cette synthèse, 0.1M de FeCl₃·6H₂O et 1g d'urée ont été dissout dans 30 ml d'eau purifiée, puis 0.3M de NaOH a été ajouter goutte a goutte à la solution précédente sous agitation magnétique vigoureuse, un précipité marron est apparu juste après l'ajout de la solution NaOH. La suspension a été transféré dans un autoclave en téflon de 135 ml chauffé a 200°C pendant 10h, un précipité de fine poudre jaune est trouvé à la fin de la synthèse indiquant la formation de la goethite (α-FeOOH), cette dernière a été séparé du milieu de synthèse par centrifugation puis lavage par de l'eau distillée et séchage a 80 °C pendant une nuit, un traitement thermique de la

poudre jaune synthétisée a été fait a 450°C pendant 1h pour l'obtention de la phase hématite α - Fe_2O_3 .



Figure 2 : image photographique de la poudre rouge d'hématite et jaune de la goethite. Structure polymérique du surfactant urée [61].

I.1.b.b. Synthèse des nanotubes d'oxyde de fer

Pour la synthèse des nanotubes d'oxyde de fer alpha nous avons utilisé la méthode suivante : 220 mg de chlorure de fer III et 0.02M de solution dihydrogénophosphate d'ammonium, ils sont mélangés sous agitation magnétique vigoureuse, puis transférés dans un bécher de 150 ml, de l'eau distillée est ajoutée jusqu'à 108ml de volume. La solution du mélange a été ensuite transférée dans un autoclave en téflon, traité à 231 °C dans un four conventionnel pendant 48h, après refroidissement de l'autoclave, le précipité a été séparé par centrifugation de la solution résultante, puis lavé avec de l'eau distillée et de l'éthanol, puis séché a 80°C pendant 12h. Un traitement thermique a été fait à 450 °C pendant 1h a fin de s'assurer de la bonne cristallinité de la poudre.

I.1.c. Synthèse des nanoparticules par chimie verte

Pour un meilleur développement de l'environnement, il est primordial d'exploiter les ressources naturelles pour la production de nanoparticules afin de minimiser l'utilisation des réactifs toxiques. Nous présentons dans ce travail une méthode de synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer en utilisant deux différents extraits des feuilles d'olivier (OLE 1 et OLE 2).

I.1.c.a. L'olivier (*Olea europaea*)

L'olivier aussi appelé *Olea europaea* est un arbre cultivé en abondance dans les régions méditerranéennes il est apprécié pour son fruit l'olive et son huile, il est classé dans la famille des Oléacées qui comprend, entre autre, les lilas (*Syringia*), les troènes (*Ligustrum*), les frênes (*Fraxinus*) ainsi que plusieurs arbustes.

I.1.c.b. Feuille d'olivier

Les feuilles de l'olivier ont une forme ovale allongée, d'un vert foncé avec une nervure médiane sur la face inférieure, leurs durées de vie, en moyenne, est limitée à trois ans. Elles possèdent des propriétés antiradicalaires, utilisées par la médecine traditionnelle entre autre pour le traitement de l'hypertension artérielle, comme diurétique ainsi qu'en cosmétologie.



Figure 3 : image des feuilles d'oliviers.

I.1.c.c. Pourquoi les feuilles d'olivier ?

Parallèlement à l'huile, les feuilles d'olivier contiennent les mêmes antioxydants qui appartiennent à différentes familles chimiques:

- les polyphénols, avec l'hydroxytyrosol, le tyrosol et l'oleuropéine.
- les stérols, avec en particulier le bêta-sitostérol.
- les tocophérols, avec une place de choix pour l'alphatocophérol, plus connu sous le nom de vitamine E.

De ce fait, les feuilles d'olivier sont extrêmement riches en polyphénols (figure 32).

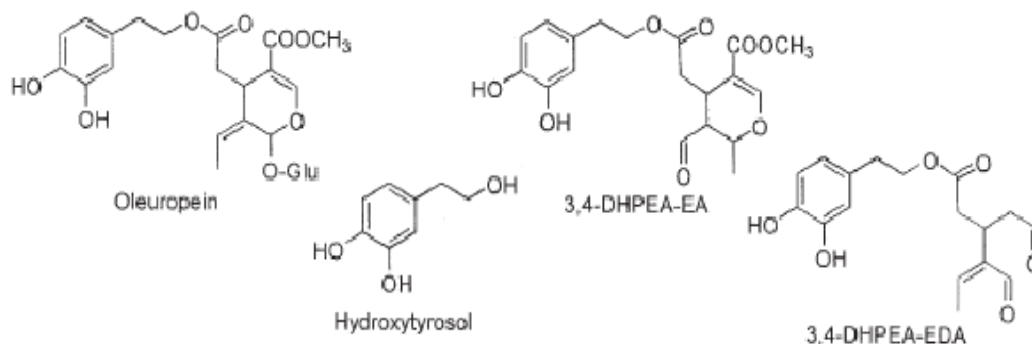


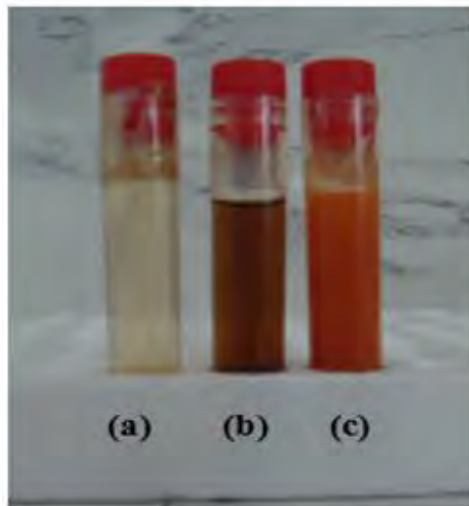
Figure 4 : Structure chimique des molécules majoritairement présente dans les feuilles d'olivier [62]

I.1.c.d. Procédure de synthèse des NPs par chimie verte

Dans ce travail, nous avons synthétisé les NPs d'oxyde de fer à l'aide de deux différents extraits, le premier appelé OLE 1 est une infusion des feuilles d'olivier bien refroidi et filtré, le second appelé OLE 2 est un extrait par solvant organique, nous présenterons par la suite les protocoles d'extraction et les protocoles de synthèse des NPs (figure 37).

a) Synthèse par extrait OLE 1

Une poignée de feuilles d'olivier fraîches a été collecté dans la forêt d'el-khroub à Constantine, elles ont été nettoyé puis séché complètement, une infusion de ces feuilles d'olivier a été préparé par ajout de 10 g de feuilles bien séchées à un litre d'eau distillée, l'infusion a été refroidi puis filtrée afin d'enlever les particules de feuilles. 0.6 M de solution de nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a été vigoureusement mélangée avec 30 ml de solution de l'infusion, 80 ml de la solution résultante à été transféré dans un récipient fermé puis chauffé dans un four conventionnel à 100, 110 et 130 °C pendant 10 h, après refroidissement dans l'air ambiant, la suspension obtenue a été rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée puis séchée à 80 °C pendant une nuit, un traitement thermique a été effectué à 450 °C pendant 1h.



Protocole de synthèse

(a) Préparation de l'extrait des feuilles d'olivier.

(b) Ajout de la solution de fer.

(c) Formation des NPs d'oxyde de fer en suspension après traitement a 130 °C pendant 10h.

Figure 5 : image photographique des trois principales étapes de la synthèse.

2) Synthèse des NPs par OLE 2

L'extrait OLE 2 des feuilles d'oliviers a été préparé par la méthode suivante : une poignée de feuilles d'olivier bien séchée sous rayonnement solaire a été broyée à l'aide du mixer jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. 1g de cette poudre a été ajouté a 30ml de solution eau/méthanol (1/4, v/v), le tout a été mélangé sous agitation magnétique pendant une nuit, le résultat d'extraction a été centrifugé puis ajouté a 0.6 M de solution de nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, le mélange a été vigoureusement mélangé avec 30 ml de solution de l'extrait, 80ml de la solution résultante à été transféré dans un récipient fermé puis chauffé dans un four conventionnel a 100, 110 et 130 °C pendant 10 h, après refroidissement dans l'air ambiant, la suspension obtenue a été rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée puis séchée a 80°C pendant une nuit, un traitement thermique a été effectué à 450 °C pendant 1h.

I.2 Techniques de caractérisation

Compte tenu du caractère nanométrique et cristallin des matériaux synthétisés dans cette étude, l'utilisation de nombreuses méthodes expérimentales a été nécessaire. Cette partie a pour but de décrire les conditions sous lesquelles les caractérisations ont été réalisées.

I.2.a. Diffraction des rayons X (DRX)

1) Principe :

Cette technique consiste à la diffraction des rayons X émis sur la surface d'un échantillon et la collecte d'un signal à partir des interférences des ondes diffusées par les plans atomiques pour nous informer sur la qualité et structure cristalline du matériau. L'orientation du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg: $n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$ (figure 34) [63].

Les diffractogrammes enregistrés pour les échantillons sont comparés à ceux des données de référence des fiches ASTM.

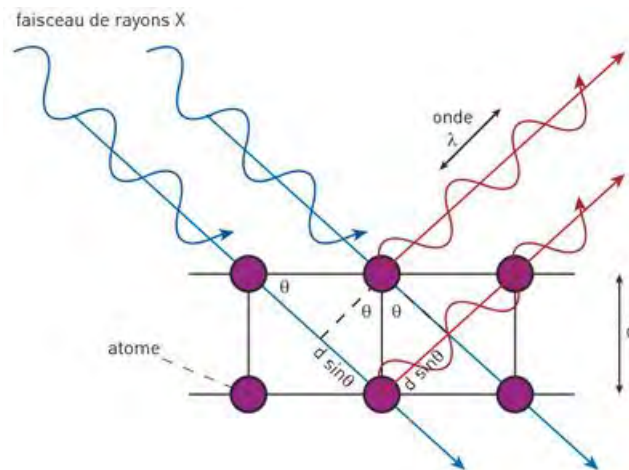


Figure 6 : Schéma illustrant la loi de Bragg [64].

2) Extraction des informations

Pour une structure hexagonale $a=b \neq c$ et $\alpha=\beta \neq \gamma$ et d_{hkl} la distance interplanaire est reliée aux paramètres de maille par l'équation.

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

De plus il est possible d'estimer la taille de cristallite (L) à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction ($FWHM$) en utilisant l'équation de Scherrer [65].

$$L = \frac{0.89 * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

3) Appareillage

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre PANalytical. L'échantillon plan est immobilisé en position horizontale sur un porte échantillon. Les bras de la source et du détecteur se déplacent l'un vers l'autre, en tournant du même angle par rapport à la surface de l'échantillon. Cette configuration permet l'immobilité de la poudre et de repérer l'éventuelle orientation préférentielle d'une famille de plans réticulaires ainsi qu'à l'analyse quantitative d'un mélange de phases. La source de rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$), les diffractogrammes ont été enregistrés entre 10° et 90° en θ . Pour comparer les résultats obtenus d'un échantillon à l'autre et d'optimiser la précision des résultats, la formule de Scherrer a toujours été appliquée aux pics les plus intenses des phases considérées (pic (104) pour la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)).

I.2.b. Microscope électronique à balayage (MEB)

1) Principe

Cette technique consiste en la détection des signaux provenant de l'interaction d'un faisceau d'électrons d'énergie E_0 sur la surface d'un échantillon, ce phénomène produit plusieurs particules (figure 35) [66]. Les plus utilisées en microscopie électronique à balayage sont : les électrons secondaires (topographie de l'échantillon), les électrons rétrodiffusés (image de l'échantillon) et les rayons X (analyse élémentaire de l'échantillon EDS)

Dans le cadre de notre étude, le MEB a principalement été utilisé afin d'obtenir deux types d'informations : la taille et la morphologie des particules synthétisées (via le signal des électrons secondaires) ainsi que les éléments (nature et concentration relative) présents au sein de l'échantillon (via le signal des rayons X).

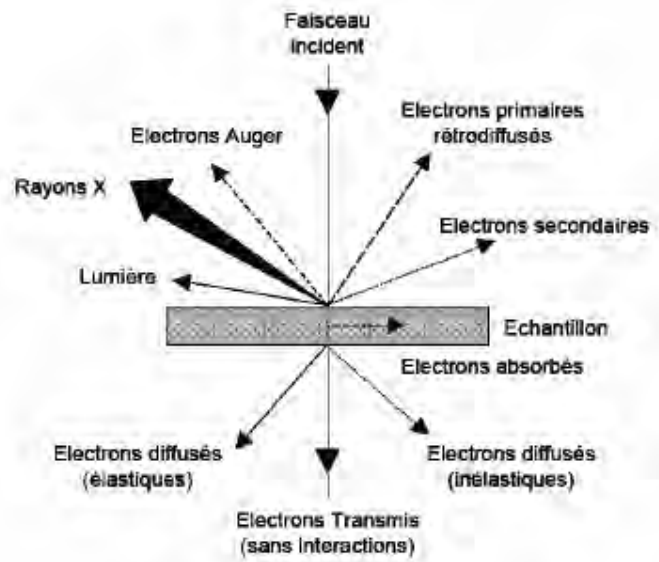


Figure 7 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière [66].

2) Appareillage

Deux MEB à canon à émission de champ ont été utilisés de marque JEOL (modèle JSM-7800F) et FEI (VERSA 3D). La préparation des échantillons a consisté à suspendre une faible quantité de poudre dans de l'éthanol. Une goutte de la suspension a été prélevée et déposée sur de l'adhésif en cuivre double face.

I.2.c. Spectroscopie UV-visible

1) Principe

La technique consiste à détecter et quantifier l'intensité du rayonnement dont la longueur d'onde varie entre 200 et 1400 nm, l'échantillon peut absorber, réfléchir ou transmettre les photons émis. Dans le cas des solutions, le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Dans le cas des échantillons solides (poudre) on doit faire appel à la mesure de la réflectance diffuse (figure 36). Celle-ci mesure la lumière réfléchie sur la surface de l'échantillon dans toutes les directions [67]. Les valeurs de la réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk [68] avec l'expression :

$$\alpha = \frac{(1 - R)}{2R}$$

où α est le coefficient d'absorption. Pour un semiconducteur à gap indirect tel que le TiO_2 la valeur du gap (E_g) peut être obtenue à partir de α par la relation de Tauc [69].

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)$$

Où h est la constante de Planck, ν la fréquence de photon et B est une constante. L'analyse DRS permet de mesurer de façon indirecte l'absorption des photons de nos échantillons et de calculer leur gap optique.

2) Appareillage

Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est du type Jasco V-670 en mode transmission et absorption équipé d'une sphère d'intégration type ILN-725 pour les mesures de la réflectance en utilisant BaSO₄ comme référence.

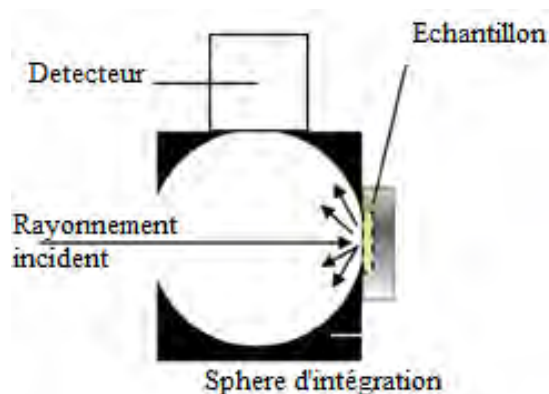


Figure 8 : principe de la réflectance diffuse [67].

I.2.d. Spectroscopie vibrationnelle

Les spectroscopies vibrationnelles d'absorption infrarouge (IR) et de diffusion Raman ont été utilisées dans le cadre de notre étude. Ces spectroscopies caractérisent les transitions vibrationnelles au sein des molécules ou cristaux..

I.2.d.a. Spectroscopie d'absorption IR

1) Principe

Cette technique consiste à irradier un échantillon par une énergie proche de celle de la vibration entraînant une transition directe entre deux niveaux de vibration par absorption de l'énergie du rayonnement incident [70].

Dans le cadre de notre étude, cette technique a été utilisée afin d'identifier les fonctions de molécules présentes dans un échantillon ainsi que les molécules éliminées par le processus de calcination.

2) Conditions expérimentales

Les mesures de spectroscopie d'absorption IR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier de marque Bruker en mode de réflexion totale atténuée (ATR en anglais). Les échantillons ont été analysés dans la gamme de fréquence 400 - 4000 cm⁻¹ avec une source irradiant dans le moyen IR.

I.2.d.b. Spectroscopie de diffusion Raman

Cette technique consiste à focaliser un laser sur un échantillon puis à analyser la lumière diffusée en retour. Le but de l'utilisation de la spectroscopie Raman est d'identifier la structure cristalline du matériau

- Conditions expérimentales

Les spectres Raman ont été obtenus avec un dispositif micro-Raman en configuration de rétrodiffusion. L'appareil utilisé est un Senterra R200L équipé avec un détecteur CCD refroidi à -60 °C. L'excitation a été réalisée avec la raie à 532 ou 785nm d'un laser argon. Les échantillons ont été directement déposés sur une lame de microscope en verre.

I.2.e. Mesure de la surface spécifique

La mesure surface spécifique d'un corps correspond à sa surface totale par unité de masse ou de volume. La mesure de surface spécifique fait partie des caractérisations de base pour les poudres nanostructurées. Généralement, une poudre est d'autant plus réactive que sa surface spécifique est élevée.

1) Principe

La détermination de la surface spécifique est basée sur le principe d'adsorption de gaz à basse température, selon les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [71]. Son principe consiste à déterminer le volume de gaz adsorbé en une monocouche complète à la surface d'un échantillon, puis la surface de la monocouche, à une température de 77 K.

2) Fonction de brunauer, emmett et teller (BET) et la détermination de la surface spécifique.

L'équation des isothermes d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) qui traite Les données recueillies est la suivante :

$$\frac{1}{Q\left[\left(\frac{P_0}{P} - 1\right)\right]} = \frac{1}{c \cdot v_m} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{v_m}$$

où, P et P₀ sont la pression d'équilibre et de saturation des adsorbats à la température d'adsorption, Q est la quantité de gaz adsorbé (en unités de volume), et v_m est la quantité de gaz adsorbé d'une monocouche, c est la constante de BET. En fonction de P/P₀ selon l'équation précédente. Le graphe obtenu présente normalement un tracé linéaire sur l'intervall de pressions relatives compris entre 0,05 et 0,3. Les données sont considérées comme acceptables si le coefficient de corrélation r de la régression linéaire n'est pas inférieur à 0,9975 (soit r² égal ou supérieur à 0,995). L'évaluation par analyse de régression linéaire de la pente de la droite

obtenue pour trouver v_m à partir de la valeur de v_m ainsi obtenue, on calcule la surface spécifique S , en m^2/g , à l'aide de l'équation suivante

$$S = \frac{S_{Total}}{a}$$

où, S totale : surface totale

a : poids de l'échantillon solide.

La zone de surface totale (S totale) et une surface spécifique (S) peut être calculée comme suit:

$$S_{Total} = \frac{N \cdot s \cdot v_m}{M}$$

où, N : le nombre d'avogadro

s : section d'adsorption de croix

M : poids molécule d'adsorbat

S : surface spécifique

a : poids de l'échantillon solide.

3) Conditions expérimentales

Les mesures ont été réalisées au moyen d'un analyseur « Tristar » de la marque Micromeritics, par adsorption d'azote. Avant gazage, les échantillons ont été dégazés sous vide à une température de 300 °C afin d'éliminer toutes les espèces potentiellement adsorbées à leur surface telles que l'eau, le CO₂ et les composés organiques.

I.2.f. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

Cette technique consiste à mesurer l'énergie thermique dégagée ou absorbée par l'échantillon au cours d'un cycle thermique. La mesure se fait par comparaison avec une référence [72].

Les essais ont été réalisés sur un appareil de type SETARAM DSC 131. Les échantillons ont été préparés dans des capsules d'aluminium standard et le cycle thermique se compose d'une montée en température jusqu'à 700 °C, à une vitesse de 10 °C/min et un maintien de 10 minutes. L'argon est utilisé comme gaz neutre.

I.2.g. Chromatographie en phase liquide couplée à la spectroscopie de masse

La chromatographie en phase liquide couplée à la spectroscopie de masse (LC-SM) combine le pouvoir séparateur de la HPLC sur les matériaux de masse moléculaire élevée aux capacités de la SM à détecter et à confirmer de façon sélective l'identité des molécules. Au moment où les phases mobiles du liquide quittent la colonne, l'échantillon est vaporisé sous forme de micro-gouttelettes. Celles-ci s'évaporent rapidement et libèrent des molécules ionisées de l'analyte qui sont ensuite séparées dans le SM [73].

1) Appareillage

Les analyses des extraits des feuilles d'olivier ont été effectuées avec une unité Varian 1200L équipé d'un détecteur à barrette de diodes. La phase stationnaire était une colonne Waters Atlantis® DC18 (taille de particule de 5 µm, longueur 250 mm, diamètre 4.6 mm). La phase mobile était l'acide formique (A) et du méthanol (B) au départ 5% de B puis on augmente la fraction à 15% B à 3 min, 25% B à 13 min, 35% B à 25 min, 45% B à 35 min, 50% de B en 40 min, 100% B en 45 min, 5% B à 46 min. Le débit était de 0,9 ml.min⁻¹ à la température ambiante avec un volume d'injection de 10µL. Les chromatogrammes ont été enregistrés à 254 nm. Les données ont été traitées sur les technologies logicielles Varian. Les composés présents dans l'extrait de feuille d'olivier ont été identifiés en comparant le temps de rétention et le spectre UV d'un pic dans l'extrait de chromatogramme avec des pics de références. Une fois les composés sont séparés ils sont directement transférés dans l'électrospray (ESI) ou ils seront ionisés puis analysés par l'analyseur de masse de type triple quadripôle.

I.2.h. Mesure de l'activité photocatalytique

I.2.h.a. Description des polluants environnementaux

La pollution est la dégradation d'un milieu naturel par des substances extérieures, introduites de manière directe ou indirecte. La santé humaine, la qualité des écosystèmes ainsi que la biodiversité aquatique et terrestre en sont affectés.

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle. Parmi eux nous avons choisi deux types de polluants de nature organique : les colorants et les herbicides. Les nuisances engendrées par leurs présences dans les eaux sont variées et peuvent s'accumuler en entraînant l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales.

1) Les colorants organiques

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie... et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants et leur couleur affectent énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués. La présente étude est consacrée à la dégradation photocatalytique de deux colorants cationiques : le bleu de méthylène et le cristal violet.

a) Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un colorant organique de structure chimique $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et de masse molaire $319.85 \text{ g.mol}^{-1}$. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone.

Le méthylène bleu présente trois bandes d'absorbance dans l'UV-visible, la figure 37 présente le spectre UV-visible du Bleu de méthylène obtenu à pH naturel. Elle montre l'existence de trois bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 246 nm 293 nm et 662 nm.

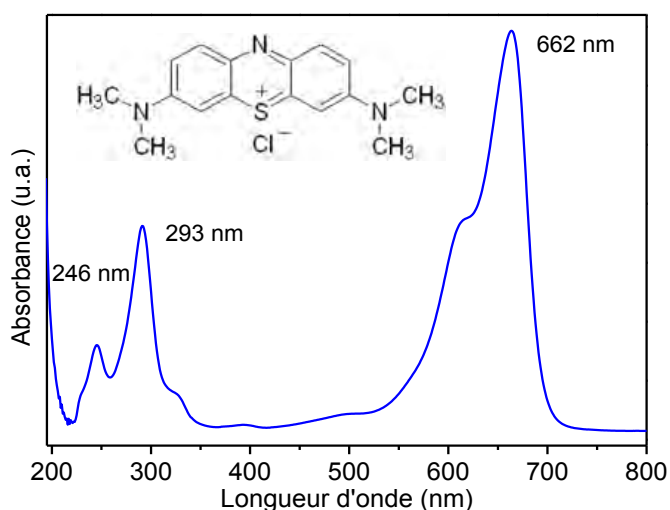


Figure 9 : Spectre UV-visible du méthylène bleu (insérée) sa structure chimique.

b) Cristal violet

Le cristal violet est appelé violet de gentiane c'est un colorant de couleur violette, d'autant plus foncé que le nombre de groupements méthyle augmente, caractérisé par une structure chimique $C_{25}H_{30}Cl N_3$ et de masse molaire $407.99 \text{ g.mol}^{-1}$, il est généralement utilisé en microbiologie. Le cristal violet fait partie de la famille des triarylmethanes. Ils sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un, est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. La coloration intense des triphenylmethanes provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

Le spectre UV/Visible de la gentiane Violet à pH naturel et en milieu dilué (6 ppm), montre qu'il est constitué de 4 bandes d'intensité variables et localisées respectivement a 208, 248, 302 nm et 585 nm.

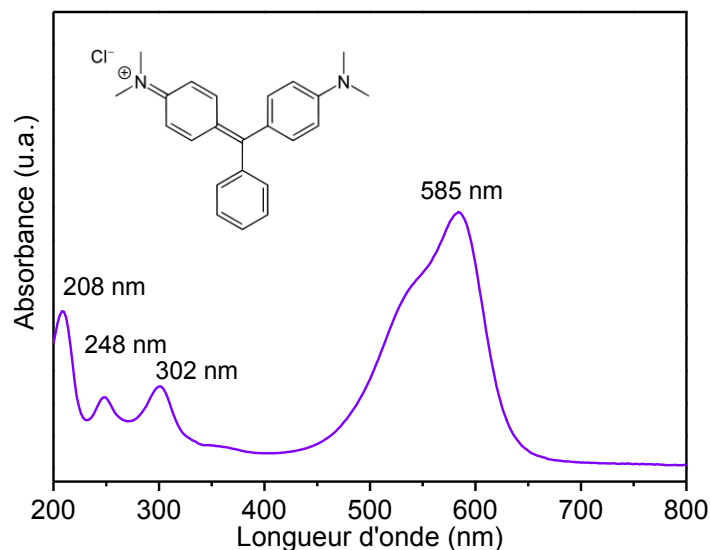


Figure 10 : Spectre UV/Visible du cristal violet (inséré) sa structure chimique.

2) Les herbicides

En agriculture, les insecticides, les herbicides et les fongicides contiennent des contaminants organiques. Les produits vétérinaires comme ceux utilisés dans le traitement contre les tiques des bovins en renferment également, ainsi que les excréments des animaux qui reçoivent des compléments alimentaires et des traitements pharmaceutiques. Dans notre étude nous nous sommes intéressés au linuron et l'isoproturon comme molécules modèles des herbicides les plus souvent utilisés dans l'agriculture.

a) Linuron

Le linuron est un herbicide systémique sélectif de formule chimique $C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$ et de masse molaire $249.094 \text{ g.mol}^{-1}$. Il est homologué pour supprimer les mauvaises herbes à feuilles larges ainsi que les graminées indésirables annuelles et vivaces de sites cultivés et non cultivés. Le linuron est souvent utilisé sous forme de mélange en cuve avec d'autres herbicides afin d'élargir son spectre d'activité. Le linuron peut être appliqué par pulvérisation généralisée ou dirigée, au moyen d'un équipement d'application au sol ou par pulvérisation aérienne à raison de 0,20 à 4,50 kg m.a/ha, selon la catégorie d'utilisation. Le linuron est caractérisé par une absorption a 247 nm (figure 39).

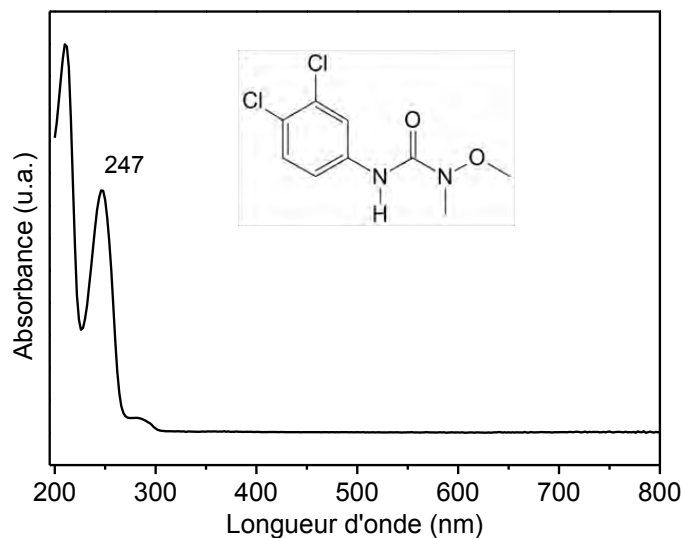


Figure 11 : Spectre UV-visible de linuron (inséré) sa structure chimique.

b) Isoproturon

L'isoproturon (3-4-isopropylphenyl)-1, 1-diméthylurée de formule chimique $C_{12}H_{18}N_2O$ et de masse molaire 206.3 g/mol, c'est un herbicide de la famille chimique des urées substituées. Cette substance se présente sous la forme d'un solide cristallin incolore, stable à la lumière. Susceptible de provoquer le cancer, très toxique pour les organismes aquatiques et entraîne des effets néfastes à long terme. Cet herbicide utilisé comme désherbant dans le secteur agricole, il est absorbé par les racines et les feuilles et agit comme inhibiteur de la photosynthèse. Le spectre UV-visible de l'isoproturon présente un pic d'absorption à 240 nm (figure 40).

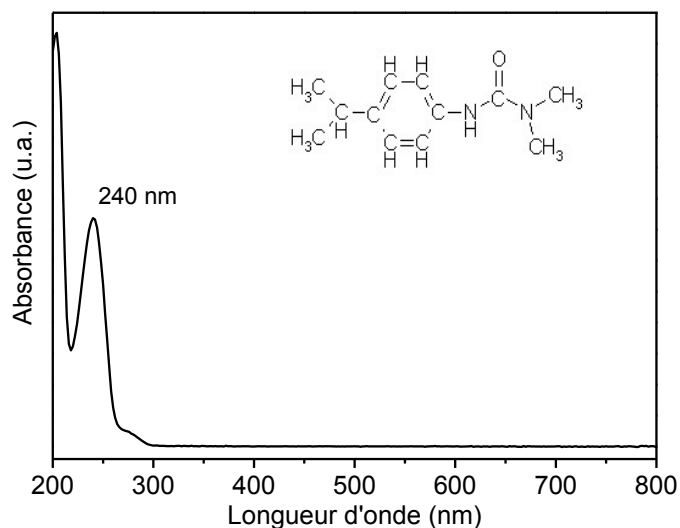


Figure 12 : Spectre UV-visible de l'isoproturon (inséré) sa structure chimique.

I.3.g.b. Evaluation de l'activité photocatalytique

L'évaluation de l'activité photocatalytique consiste à suivre la dégradation d'un composé organique sous irradiation solaire en fonction du temps. Les solutions sont prélevées puis filtrée ou centrifugée pour suspendre l'effet des nanoparticules d'oxyde fer. Chaque type de polluant a été analysé par une méthode spécifique.

Pour le bleu de méthylène et le violet de gentiane, ce sont des colorants qui absorbent dans le visible, leurs pics d'absorption sont situés respectivement à 664 et 584 nm. Le mélange réactionnel, contenu dans un tube à essai en verre Pyrex, est constitué de 50 mL de solution du colorant de concentration 6 ppm dans lesquels ont été ajoutés 20 mg d'échantillon à tester. Le suivi de la concentration du colorant au sein du mélange réactionnel a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Perkin-Elmer Lambda 35), par mesure de l'absorbance à la longueur d'onde de leurs pics principaux. Les échantillons ont été centrifugés à deux reprises avant chaque mesure d'absorbance afin d'éliminer les résidus de poudre.

Pour le linuron et l'isoproturon, ce sont deux molécules qui absorbent dans l'ultra violet ainsi que leurs photoproduits. La concentration initiale des deux polluants est de l'ordre de 4.10^{-5} mol/l, mélangé directement avec 20mg de poudre de l'oxyde de fer alpha dans un récipient en pyrex et exposé à un rayonnement solaire naturel (100 mW/cm^2). Le suivi du processus de dégradation des deux polluants a été effectué par chromatographie en phase liquide (Shimadzu LC-20C) et d'une colonne Agilent HC-C18 de dimensions ($5 \mu\text{m}$, $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$). La phase mobile se compose d'un mélange acetonitrile / H_2O 60:40 (V/V) d'un débit de 1.0 mL/min. toutes les mesures ont été faites a 247 et 240 nm pour le linuron et l'isoproturon.

Chapitre III : Résultats et discussions

I.1 Caractérisation des NPs Synthésés par Sol Gel

I.1.a. Caractérisation par spectroscopie électronique à balayage

L'image MEB de la poudre synthétisée à 450 °C est représentée dans la figure 41. On observe des particules sphériques de taille inférieure à 100 nm sous forme d'agglomérat, cette agglomération est sûrement lié a la décomposition de la résine polymérique. Généralement, dans le procédé de *PECHINI* on utilise toujours un polymère de poids moléculaire important et un traitement thermique à haute température pour cristalliser le matériau, éliminer toutes les substances organiques et surtout obtenir la taille nanométrique. Wu et al [44], ont reporté la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer alpha en utilisant le PEG 6000 et en traitant la résine a 720 °C. Dans notre étude l'utilisation du PEG 200 ainsi que le traitement thermique à 450°C ont montré leurs efficacités pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer alpha.

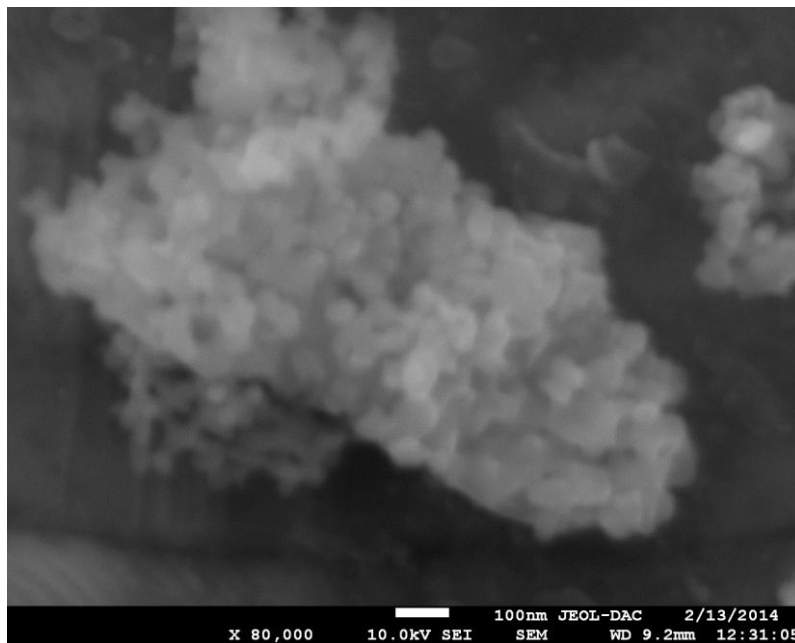


Figure 1 : image MEB des nanoparticules synthétisées à 450 °C.

I.1.b. Caractérisation par DRX

Les diffractogrammes de rayons x de la poudre synthétisée à 380 et 450 °C pendant 4h sont présentés dans la figure 42. Tous les pics observés sur les angles : 24.2, 33.2, 35.8, 40.8, 43.7, 49.7, 54.3, 57.6, 62.7, 64.3, 69.5, 71.8 et 75.6 ° sont attribués au plan cristallographiques (012), (104), (110), (113), (202), (024), (116), (018), (214), (300), (208), (119) et (220) de la structure rhomboédrique de la phase cristalline α -Fe₂O₃. Les paramètres de maille calculés des deux poudres : a = 5,034 Å et c = 13,757 Å sont très proches des valeurs théoriques (a = 5,035 Å et c = 13,745 Å, JCPDS ID: 066433). La netteté et l'intensité des pics de diffraction indiquent une bonne cristallinité du produit. La moyenne des tailles des cristallites calculée par la formule de

Scherrer pour le pic le plus intense (104), est d'environ 47.7 et 49.0 nm pour les échantillons traités à 380 et 450 °C, respectivement.

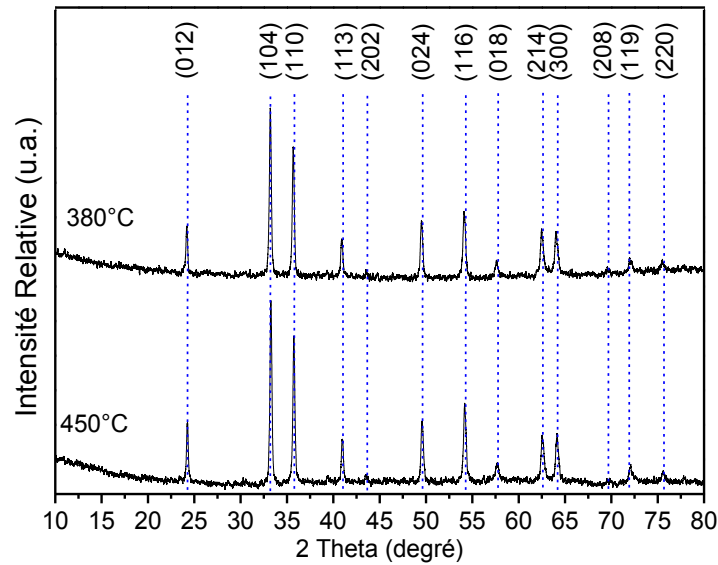


Figure 2 : Spectres DRX des nanoparticules synthétisées à 380 et 450 °C.

I.1.c. Caractérisation par spectroscopie Raman

Les résultats de l'analyse Raman de la poudre recuite à 380 et 450 °C sont présentés dans la figure 43. Toutes les bandes Raman actives de la structure cristalline de l'hématite sont présentes dans les spectres, les modes optiques A_{1g} (224, 495) et E_g (245, 290, 301, 408) avec une bande additionnelle à 608 cm^{-1} attribué à la vibration optique longitudinale interdite (LO) Eu [74]. On remarque que l'échantillon traité à 380 °C présente des pics larges avec une faible intensité par rapport à l'échantillon traité à 450°C, de plus, il ya un décalage de l'ordre de 8 cm^{-1} par rapport au même échantillon. Ce qui explique que l'échantillon traité à 450 °C à une qualité cristalline meilleure que celui traité à 380 °C. Par ailleurs, Aucun signal des polymorphes d'oxyde de fer n'a été observé dans les spectres Raman dans les deux échantillons.

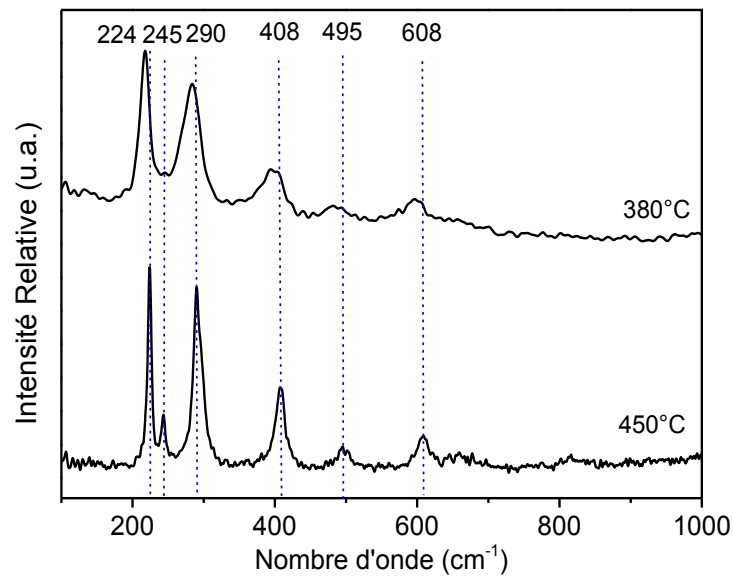


Figure 3 : Spectres Raman des nanoparticules synthétisées par sol gel.

I.1.d. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'analyse par FTIR des NPs synthétisées à 450 °C est représentée dans la figure 44, deux pics sont observés à 443 et 527 cm^{-1} attribués à la liaison Fe-O de l'oxyde de fer, aucun autre pic n'est apparu dans tout l'intervalle spectral. Pour pouvoir identifier les phases d'oxyde de fer présentes dans l'échantillon, une étude sur les modes de vibration actifs dans l'infra rouge est réalisée (insérée dans la figure 44). L'analyse des modes de vibration actifs dans l'IR de la structure de l'hématite a révélé six modes : deux modes A_{2u} avec un rayonnement parallèle à l'axe c ($E // c$) et quatre modes E_u avec un rayonnement perpendiculaire à l'axe c ($E \perp c$) [75]. Le tableau suivant représente les fréquences de vibrations de l'hématite ainsi que leurs attributions. Les pics observés à 443 et 527 cm^{-1} sont attribués aux modes E_u et $E_u + A_{2u}$ de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. L'allure des deux pics n'est pas gaussienne à cet effet une déconvolution a été réalisée pour visualiser les vibrations superposées, cinq pics sont observés à 442, 467, 526, 558 et 601 cm^{-1} attribués au E_u (442-467-601) et A_{2u} (558) et un pic commun des deux modes à 526 cm^{-1} .

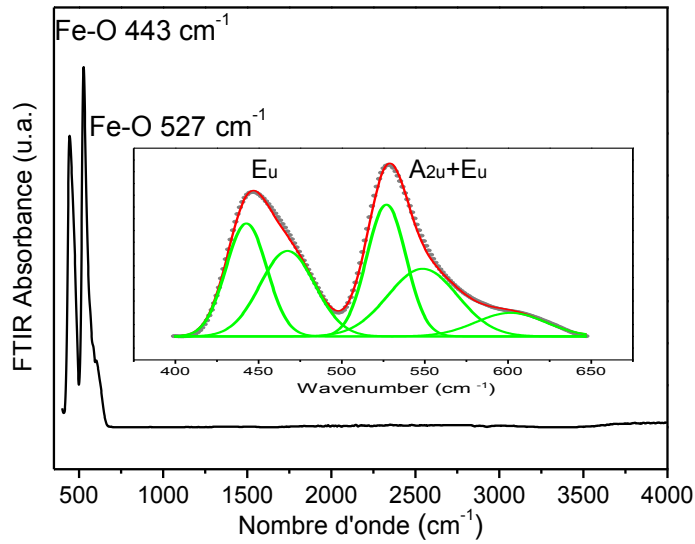


Figure 4 : Spectre FTIR de la poudre traitée a 450 °C. En insertion, la déconvolution des deux pics de l'oxyde de fer. La ligne rouge (l'expérience), la ligne verte (les composantes gaussiennes).

Mode d'attribution	$\omega_{(TO)}$ cm ⁻¹	$\omega_{(LO)}$ cm ⁻¹	Référence [74]	Résultats Résine 450 °C
A _{2u}	299	414	385	Nd
A _{2u}	536	662	526	526-558
Eu	227	230	Nd	Nd
Eu	286	368	Nd	Nd
Eu	437	494	436-459	442 - 467
Eu	524	662	526	526-601

Tableau 1 : les modes infrarouge TO et LO actifs de l'hématite synthétisée à 450 °C en comparaison avec la référence.

I.1.e. Caractérisation par UV-visible

Les spectres de réflectance UV-visible des deux échantillons synthétisés à 380 et 450 °C sont représentés dans la figure 45. on remarque qu'une hausse légère du taux d'absorption du rayonnement visible de l'échantillon traité à 450°C par rapport a celui traité a 380 °C, ceci est surement dû au degré de cristallinité important de l'échantillon a haute température. Le calcul du gap direct optique a été réalisé suivant l'équation de Tauc et de kabulka munk. On a trouvé $E_g = 2.22$ et 2.25 pour les échantillons traités respectivement a 380 et 450°C.

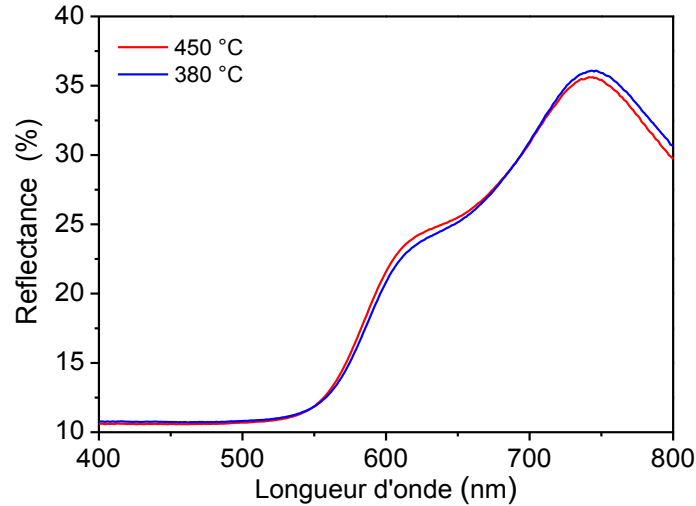


Figure 5 : Spectres UV-visible des poudres synthétisées à 380 et 450 °C.

I.1.f. Caractérisation par BET

L'analyse BET de la poudre synthétisée à 450 °C est représentée dans la figure 46, la surface spécifique est de l'ordre de 20 m²/g. on peut dire que malgré la taille nanométrique des particules leur surface est assez faible, ceci est sûrement dû à leurs agrégation.

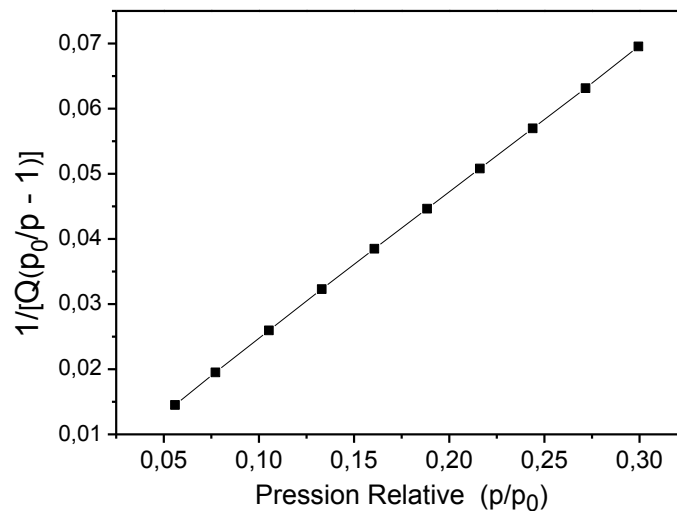


Figure 6 : Courbe BET de la poudre synthétisée par Sol Gel.

I.1.g. Analyse de la résine intermédiaire synthétisée par Sol Gel

a. Analyse par FTIR

A fin de déterminer le mécanisme de formation des nanoparticules par cette méthode, nous avons analysé la résine séchée à 140 °C par FTIR, les résultats sont représentés dans la figure 47. Trois

fonctions sont distinguées par leurs liaisons : liaison Fe-O de la fixation ou la chélation des atomes de fer par la fonction COO^- de l'acide citrique et formation du complexe citrique [76], Liaisons de l'acide carboxylique et liaisons de l'ester, tous, dans le même produit. Ce qui indique la polymérisation par formation d'une polyestérification formée par liaison entre le complexe citrique et le polyethylene glycol (liaison $-\text{OH}$ et $-\text{COOH}$) [77].

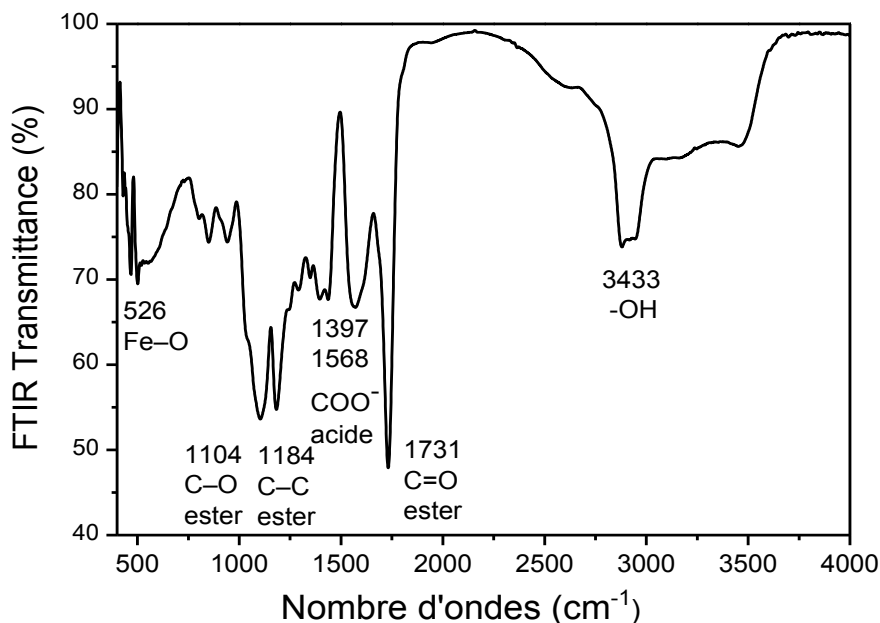


Figure 7 : Spectre FTIR-ATR de la résine polymérique séchée à 140 °C.

b. Analyse Thermique de la résine par DSC

L'analyse DSC de la résine séchée à 140 °C est représentée dans la figure 48, on remarque un pic endothermique à 100 °C qui est dû à la déshydratation du polymère préparé, un autre pic endothermique à 330 °C indique une déformation du réseau polymérique par rupture des liaisons du polyéthylène glycol. Un autre pic à 414 °C responsable de la combustion de la matière organique qui sont l'acide citrique et le polyéthylène glycol et enfin un pic exothermique à 450 °C indique la cristallisation de l'oxyde de fer.

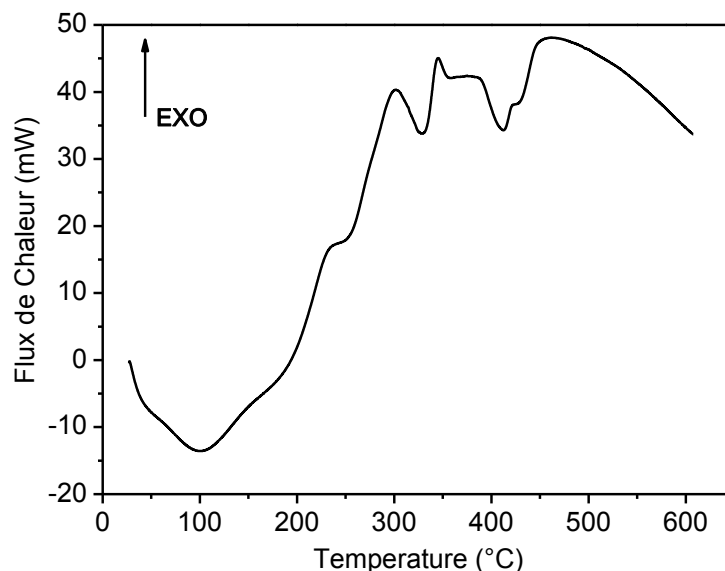


Figure 8 : Spectre DSC de la résine polymérique séchée à 140 °C.

I.1.h. Test photocatalytique

Pour tester l'efficacité photocatalytique des NPs synthétisées par Sol Gel, nous avons utilisé le bleu de méthylène comme polluant organique et la poudre synthétisée à 450 °C comme photocatalyseur. La figure 49a représente les spectres d'absorbance UV-visible de la solution du MB en fonction du temps d'irradiation, on observe une diminution constante de l'intensité des pics du polluant entre 0 et 240 min. Ce qui explique la dégradation de la molécule en fonction du temps d'irradiation. Presque 50% de la concentration initiale du bleu de méthylène à été dégradé en 4h, par contre la photolyse directe a permis de dégrader uniquement 15% du polluant (figure 49b). La décroissance des concentrations présente une allure exponentielle avec des variations linéaires du $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (figure 49c), ce qui indique que la photo-transformation suit une cinétique d'ordre apparent 1. La constante de vitesse k correspond donc a la pente de la droite représentant les variations de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps, elle est égale a $2.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2= 0.99$).

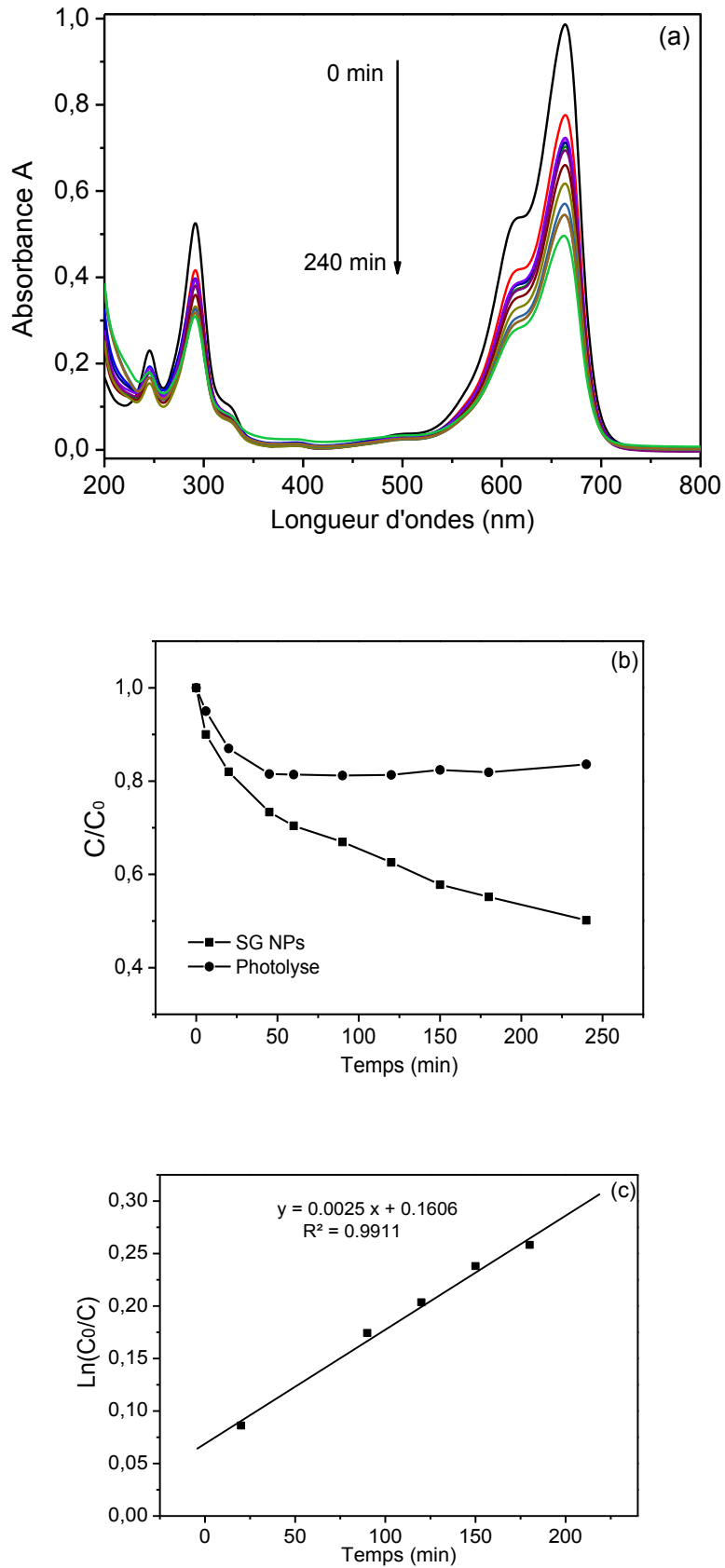


Figure 9 : Spectre UV-visible (a), cinétique de dégradation (b), courbe de la vitesse de dégradation (c) du bleu de méthylène en fonction du temps.

I.2 Caractérisation des NPs Synthésées par procédé Hydrothermal : Nanoplaquettes

I.2.a. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'étude structurale des poudres synthétisées est représentée dans la figure 50. La figure 50a représente la diffraction des rayons x de la poudre jaune, les pics observés sur les angles suivants : 17.8, 21.2, 26.3, 33.2, 34.7, 36.6, 39.9, 41.1, 47.3, 50.6, 59.0, 61.4, 63.9 et 71.6 ° sont attribués aux plans cristallographiques (020), (110), (120), (130), (021), (111), (121), (140), (041), (211), (151), (002), (061) et (132) de la structure orthorhombique de la phase goethite (α -FeOOH) (JCPDS no. 29-0713), ce qui indique la formation de la phase goethite juste après la réaction hydrothermale. Ensuite, nous avons traité thermiquement la poudre jaune à 450 °C pendant 1h, nous avons obtenu une poudre rouge caractérisée par des pics dans les angles suivants : 24.1, 33.1, 35.6, 40.8, 49.5, 54.1, 57.4, 63.9, 66.0 et 75.4 ° attribués au plan cristallographiques (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (300), (125), (220) de la structure rhomboédrique de la phase α -Fe₂O₃ (JCPDS no. 33-0664) (figure 50b). Ce qui indique une transformation de phase de la goethite vers l'hématite après le traitement thermique. La phase α -Fe₂O₃ présente une bonne qualité cristalline ainsi qu'une orientation suivant les plans (104) et (110). Wen et al [78], ont reporté que cette orientation offre une bonne conductivité par un transfert d'électrons rapides, ce qui améliore l'activité photocatalytique du semi-conducteur.

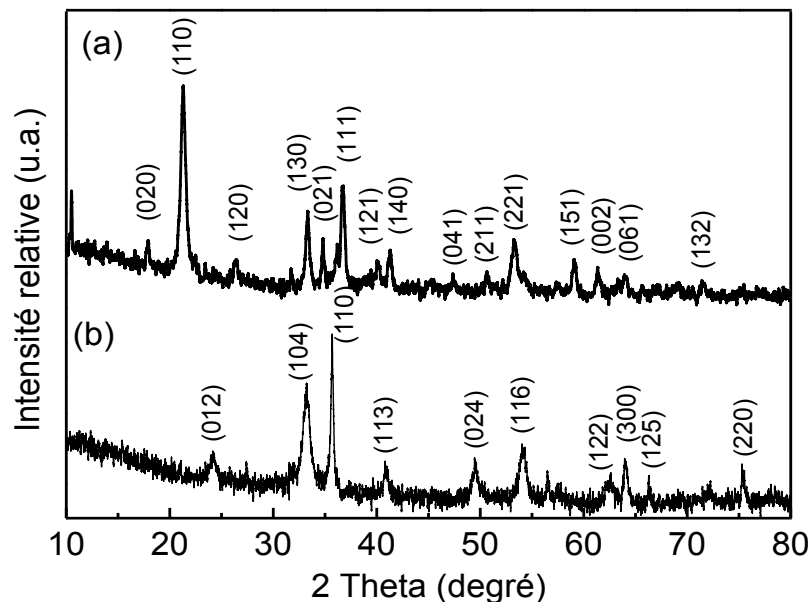


Figure 10 : Spectres DRX des poudres cristallines synthétisées (a) goethite (α -FeOOH) et (b) hématite (α -Fe₂O₃).

I.2.b. Caractérisation par spectroscopie Raman

Les résultats d'analyse Raman des poudres synthétisées sont représentés dans la figure 51. La figure 51a représente l'analyse Raman de la poudre jaune, quatre pics ont été observés dans le spectre à 246, 300, 387 et 481 cm^{-1} attribués aux modes : A_{1g} de l'étirement symétrique de la liaison Fe-OH, E_g de la flexion symétrique de la liaison Fe-OH, E_g étirement symétrique des liaisons Fe-O- Fe /-OH et A_{1g} de l'étirement asymétrique de la liaison Fe-OH de la phase goethite [86]. La figure 51b représente d'autres pics situés à 219, 237, 286, 296, 401, 494 et 600 cm^{-1} attribués aux modes : $2A_{1g}$ (219 et 494 cm^{-1}) et $5E_g$ (237, 286, 296, 401 and 600 cm^{-1}) de la phase hématisite [74]. Aucun signal d'autres phases d'oxyde de fer n'a été observé dans le spectre Raman. Ce qui indique que le traitement thermique a été bien adapté pour la déshydratation de la goethite et la cristallisation de l'hématisite. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats précédents de la DRX.

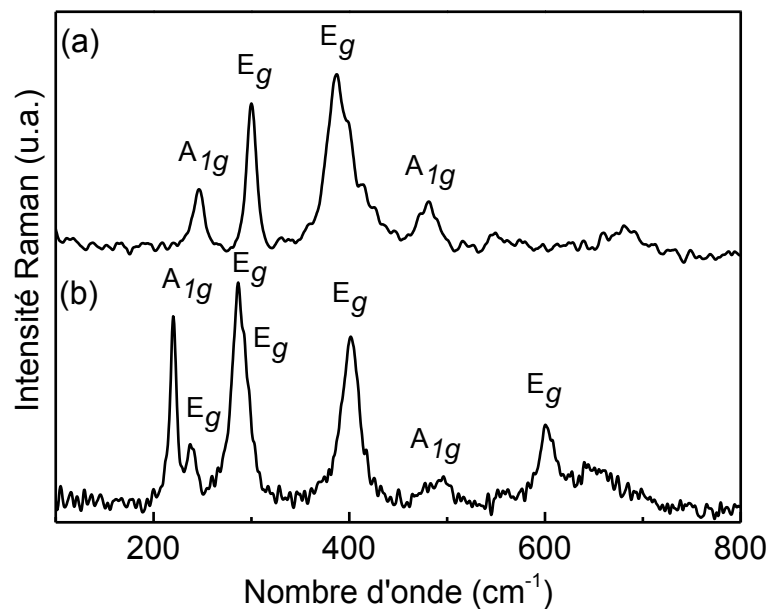


Figure 11 : Spectres Raman des poudres cristallines synthétisées (a) goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et (b) hématisite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

I.2.c. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Pour connaître la morphologie des nanoparticules et l'effet de l'urée sur la taille, la morphologie et les dimensions des particules, une analyse de la poudre rouge par spectroscopie à balayage a été réalisée, la figure 52a représente les images MEB des particules de la poudre d'hématisite déposée sur un substrat en cuivre, on remarque que le substrat de cuivre est bien couvert d'une couche épaisse d'un grand nombre de nanoplaquettes de morphologie uniforme orientées d'une

manière aléatoire. Pour mieux connaître la morphologie et les dimensions de ces nanoplaquettes, une image MEB d'une plaquette en coupe transversale et de section faciale présentée dans la figure 52b. La longueur, la largeur et l'épaisseur de la nanostructure 2D de l'hématite sont 300, 100 et 10 nm, respectivement. Ce qui caractérise l'échantillon d'un rapport surface-volume important. En effet, ces nanoplaquettes sont formées d'un assemblage de plusieurs nanotiges parallèlement raccordés comme les doigts de la main, comme indiqué dans l'image insérée dans la Figure 52b.

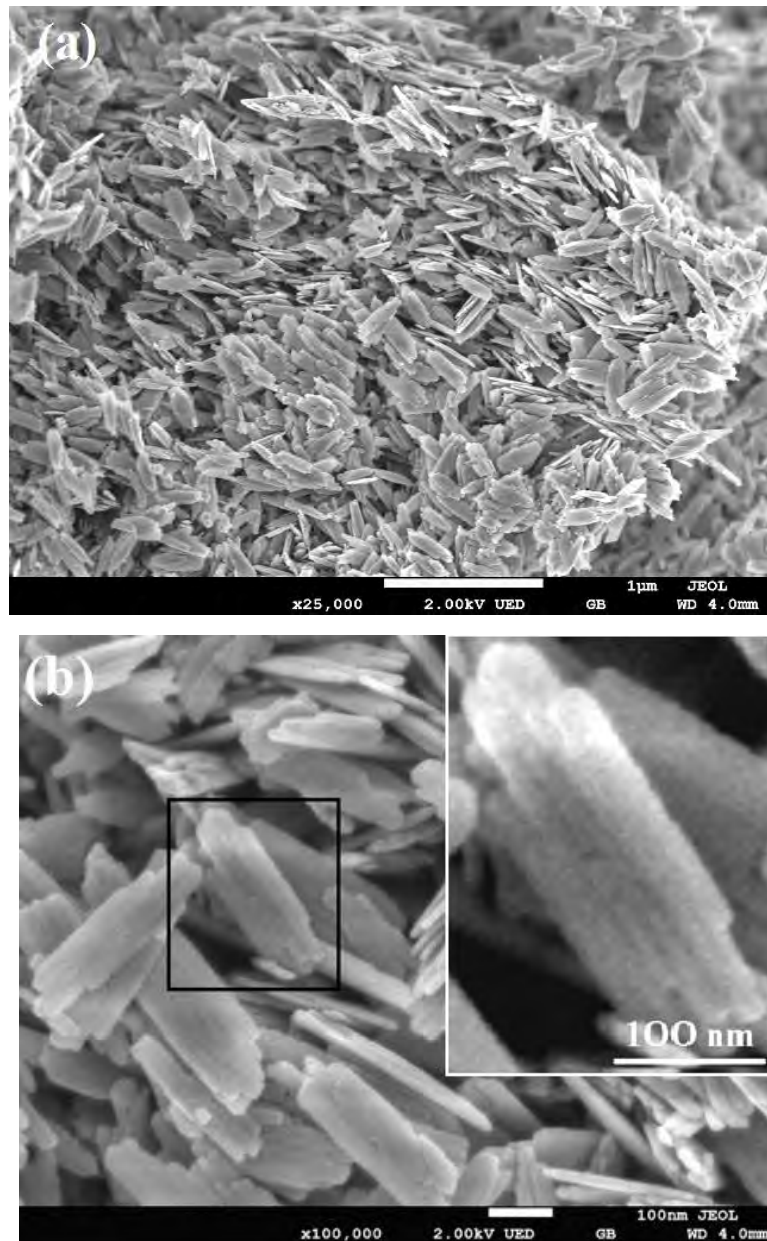


Figure 12 : Image MEB des nanoplaquettes d'hématite, (a) grossissement faible, (b) grossissement élevé, image d'une nanoplaquette individuelle insérée.

I.2.d. Caractérisation par spectroscopie FTIR

La figure 53 représente les spectres FTIR des poudres synthétisées, la position et l'intensité des pics observés dans la figure 53a indiquent que la poudre jaune analysée est la goethite en comparaison avec son spectre FTIR standard [79]. Les bandes observées à 3153, 1641, 891, 803 et 712 cm^{-1} sont attribuées à l'étirement, à la flexion, à la déformation et à la translation des groupements hydroxyles, respectivement. Le pic à 589 cm^{-1} attribué à la vibration de la liaison Fe-O [80]. Par ailleurs, l'analyse de la poudre rouge (figure 53b) présente un seul pic intense à 680 cm^{-1} attribué à la liaison Fe-O et une bande à 3422 cm^{-1} attribué aux groupement hydroxyles des molécules d'eau adsorbées sur la surface du cristal, ce qui indique que le traitement thermique a éliminé toutes les liaisons hydroxyles présentes dans la goethite et a permis la cristallisation de l'hématite.

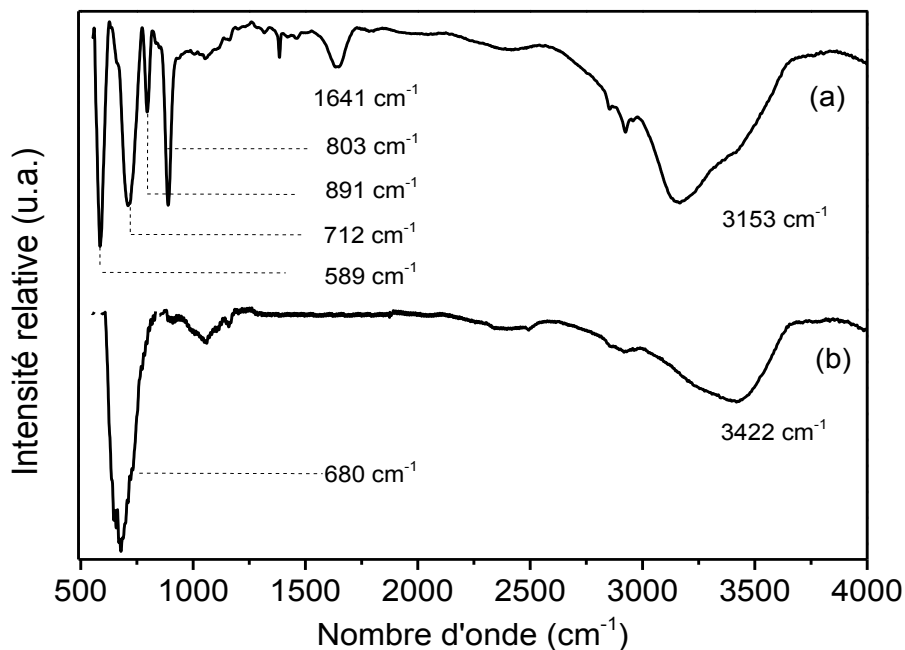


Figure 13 : Spectre FTIR de la goethite (a) et de l'hématite (b).

I.2.e. Caractérisation par Brunauer–Emmett–Teller (BET)

D'après les images MEB et les dimensions nanométriques des nanoplaquettes d'hématite on peut dire que ces nanoparticules ont une surface spécifique importante, la figure 54 représente le tracé BET des nanoparticules d'hématite synthétisées recueillies dans l'intervalle de pression entre 0.05 et 0.3, on a trouvé que la surface spécifique calculée à l'aide de l'équation de Brunauer–Emmet–Teller est de l'ordre de 69 m^2/g [71]. Cette importante surface spécifique peut provenir de la morphologie nanométrique (nanoplaquettes 2D) ainsi qu'à la présence de mésopores qui devrait être créé entre l'assemblage des nanotiges qui constituent les nanoplaquettes.

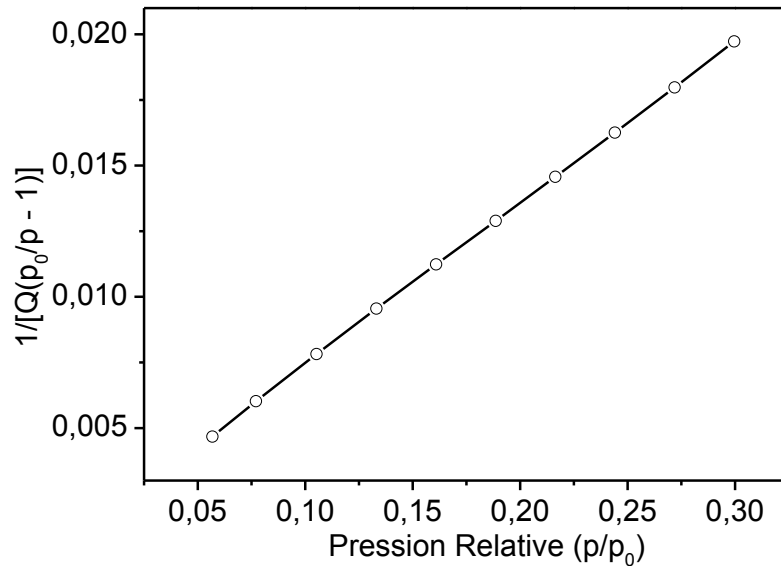


Figure 14 : Analyse BET des nanoplaquettes α -Fe₂O₃.

I.2.f. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les figures 55a et b représentent les spectres de réflectance diffuse dans le domaine de l'UV-visible de la goethite et de l'hématite, respectivement. On constate que le spectre d'absorption des deux échantillons de la goethite et l'hématite sont à la fois similaires mais l'intensité d'absorption de l'hématite est supérieure à celle de la goethite dans toute la gamme. Les bandes d'absorbance UV-visible sont situées à 550 nm et 495 nm pour l'hématite et la goethite, respectivement. Ces bandes proviennent de deux transitions électroniques $2(^6A_1) \rightarrow 2[^4T_1(^4G)]$ dans la coquille du niveau énergétique de l'orbital $3d^5$ des ions ferriques Fe³⁺ [81]. Cette transition électronique détermine la limite d'absorption qui est étroitement liée à la couleur de la matière. En fait, la différence entre la couleur rouge de l'hématite et le jaune de goethite est expliqué par l'augmentation du couplage magnétique entre les centres des ions Fe(III) proches, provoquée par la présence du partage face octaèdres dans la structure de l'hématite [82] (figure 56). La présence de couplages magnétiques augmente l'intensité des transitions d-d du Fer. De plus, dans la structure de la goethite l'effet du proton qui va augmenter la covalence de la liaison oxygène-fer par effet de liaisons concurrentielles entraîne une énergie de charge oxygène-fer plus importante que celle de l'hématite [83].

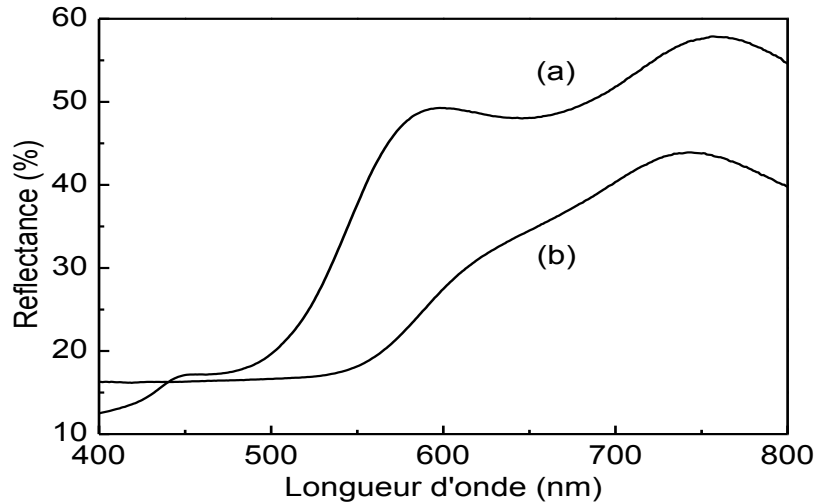


Figure 15 : Spectres de réflectance diffuse UV-Visible de la goéthite (a) et l'hématite (b).

Les données optiques d'hématite ont été analysées aux alentours de la bande d'absorption en utilisant la fonction de Kubelka-Munk. Les valeurs des bandes gaps optiques de l'hématite sont estimées à 2.24 et 1.93 eV. Il a été reporté que les transitions indirectes correspondent au transition interdite $\text{Fe}^{3+} 3d \rightarrow 3d$, par contre les transitions directes correspondent au transfère de charge $\text{O}^{2-} 2p \rightarrow \text{Fe}^{3+} 3d$ [84]. Par ailleurs, les nanostructures présentent généralement un décalage de la bande interdite vers le bleu en comparaison avec le matériau massif. Dans notre cas, les nanoplaquettes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ présentent une bande interdite identique au matériau massif.

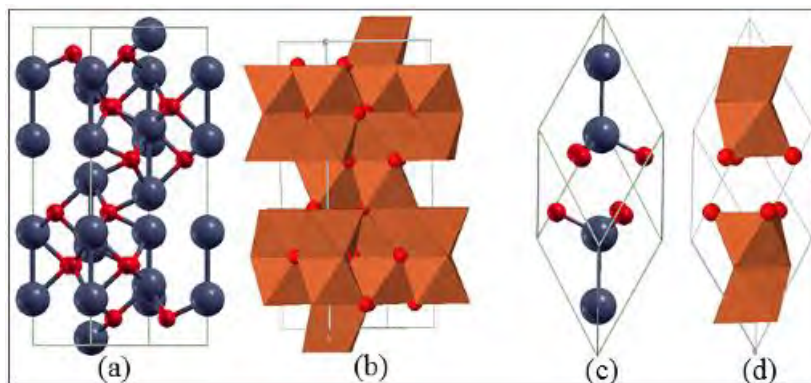
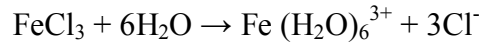


Figure 16 : Illustration schématique de (a) la cellule unitaire hexagonale et (c) la cellule rhomboédrique primitive de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Le partage face octaèdres en (a) et (c) sont présentés dans (b) et (d) respectivement. Fe : gris, O : rouge [85].

I.2.g. Mécanisme de formation des nanoplaquettes d'hématite

Suite aux analyses morphologiques et structurales précédentes, nous avons proposé un mécanisme de formation des nanoplaquettes d'hématite (figure 57). Tout d'abord, les ions ferriques dissous dans la solution aqueuse forment des complexes aqueux $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.



Juste après l'addition de l'NaOH un précipité concentré marron s'est formé ce qui indique la formation des particules d'hydroxyde de fer par hydrolyse du complexe aqueux du fer.



Avec l'augmentation de la température dans le procédé initiale hydrothermal, ces noyaux FeOOH agrègent pour générer des nanostructures primaires 1D de la goéthite avec une tension de surface minimale dirigée par des molécules de l'urée (Figure 58 a-b). Yue. J et al. [86] ont signalé que l'agent tensioactif peut interagir par leurs charges positives sur les plans (010), (100) et (110) de surface des grains d'hydroxyde de fer (figure 57). Cependant la croissance sera orientée sur la direction z le long de la direction [001], ce qui conduirait à une croissance anisotropique. Le processus de croissance orienté des nanoparticules primaires α -FeOOH continue jusqu'à son d'épuisement pour former des nanotiges α -FeOOH. Toutefois, lorsque la température hydrothermique augmente jusqu'à 200 °C, l'urée commence à se décomposer partiellement et libérer les nanotiges α -FeOOH, ces derniers ont tendance à se regrouper et s'agglomérer sur les faces où l'agent tensioactif s'est décomposé, ce qui conduit à une agglomération dirigée qui forme α -FeOOH nanoplaquettes (Figure 58d). Finalement, un traitement thermique des nanoplaquettes α -FeOOH a été réalisé pour la déshydratation de la goéthite et la cristallisation de l'hématite à 450 °C pendant 1h.

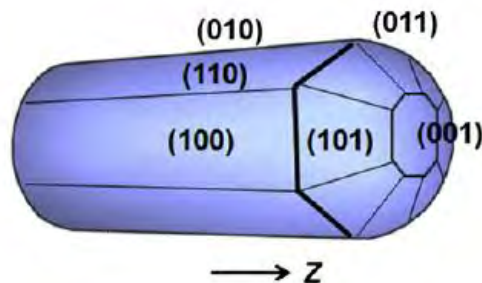


Figure 17: Schéma illustrant les faces cristallines de la goéthite.

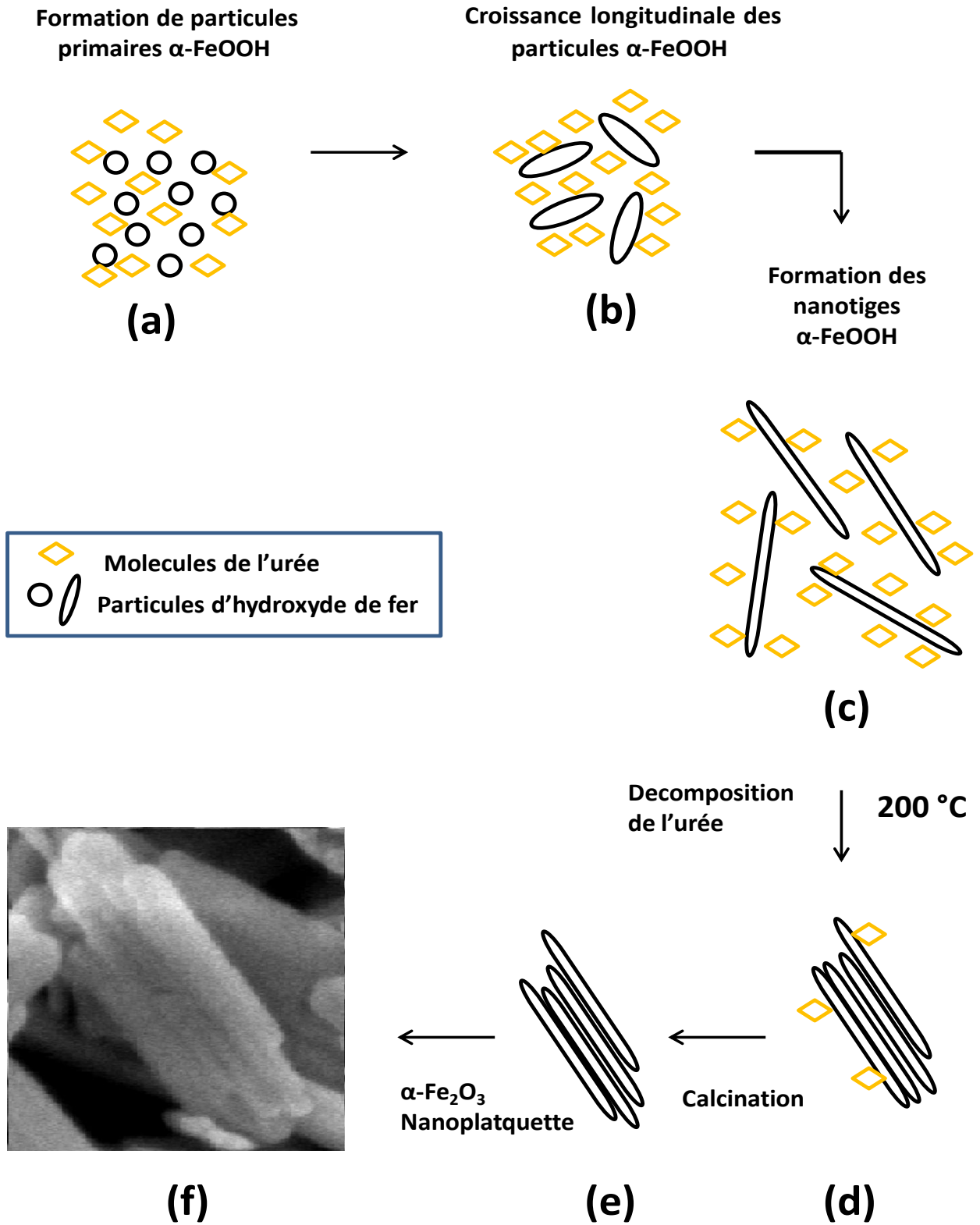


Figure 18 : Mécanisme de formation proposé des nanoplaquettes d'hématite.

I.2.h. Test Photocatalytique

Pour tester l'efficacité photocatalytique des nanoplaquettes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nous avons étudié la photodégradation du bleu de méthylène. La figure 59a représente les spectres UV-visible de la solution du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation, comme on peut le voir une diminution constante de l'intensité des pics entre 0 et 240 min. Ce qui explique la dégradation de la molécule en fonction du temps d'irradiation. Presque 50% de la concentration initiale du bleu de méthylène a été dégradé en 4 h (figure 59b). La décroissance des concentrations présente une allure exponentielle avec des variations linéaires de $\ln C_0/C$ en fonction du temps (figure 59c), ce qui indique que la photo-transformation suit une cinétique d'ordre apparent 1. La constante de vitesse k , qui correspond à la pente de la droite représentant les variations de $\ln C_0/C$ en fonction du temps, est égale à $2 \times 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$ ($R^2=0,97$). Même observation a été reporté par Gajendra et al [87], 20 % de dégradation pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ massif et 39% pour les nanotiges.

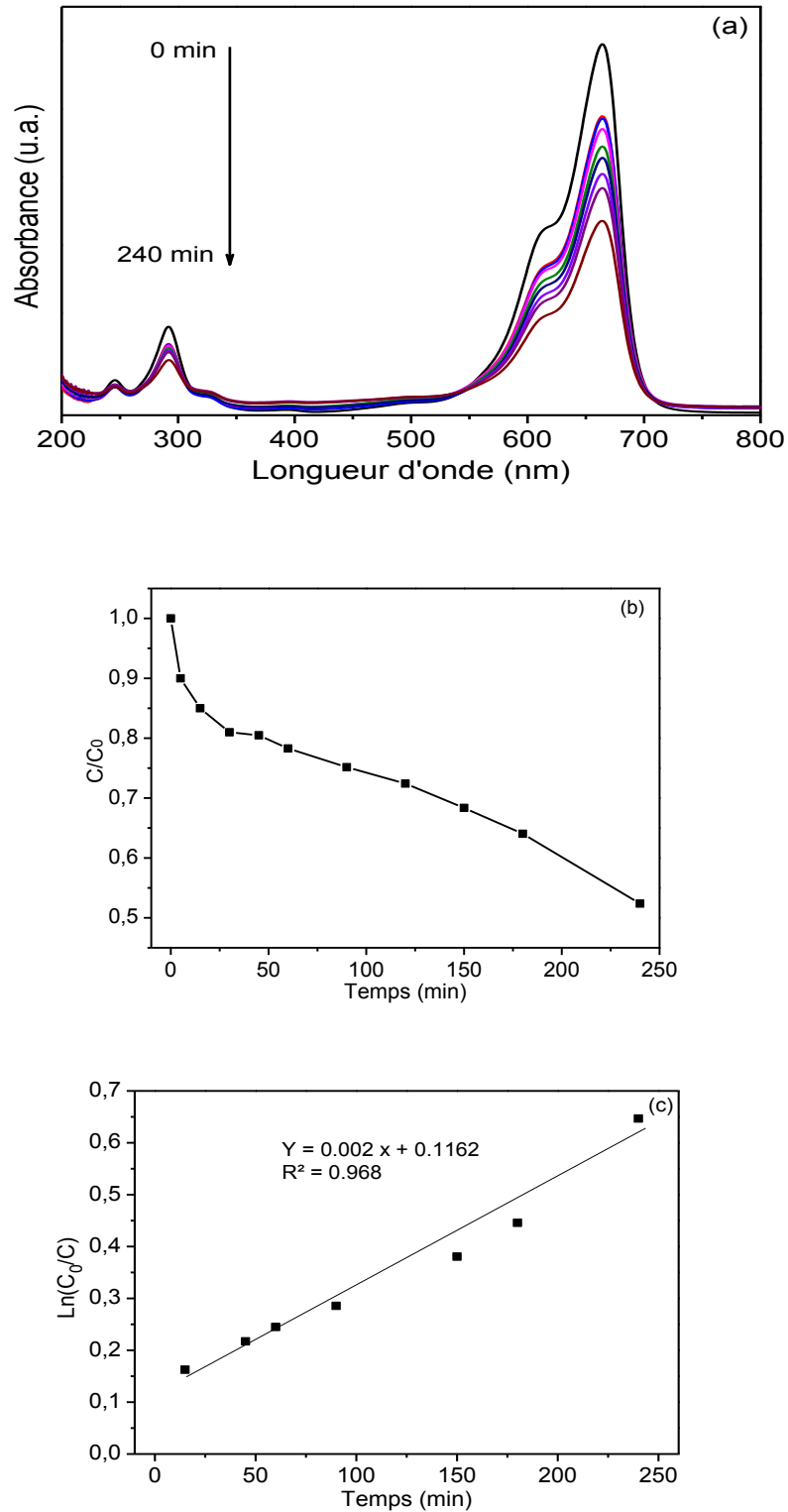


Figure 19 : Spectre UV-visible du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation (a), cinétique de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps (b), courbe de la vitesse de dégradation (c).

I.3 Caractérisation des NPs synthétisées par procédé hydrothermal : Nanotubes

I.3.a. Caractérisation morphologique des Nanotubes

La morphologie des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a été étudiée par SEM (figure 60), comme on peut le voir les particules sont de taille uniforme avec une forme tubulaire d'un diamètre moyen d'environ 60 nm et une longueur maximale de 100 nm. Les anions phosphate sont souvent utilisés pour modifier la forme de particules d'oxyde de fer. Par exemple, Ozaki et al. [88] ont synthétisé des particules d'hématite colloïdale uniforme de distribution de taille étroite par hydrolyse forcée des solutions de chlorure ferrique à une température élevée. Il a été montré que la concentration d'ions phosphate a un effet significatif sur le taux d'ellipticité des particules d'hématite. Sugimoto et al [89] ont synthétisés des particules d'hématite en forme de cacahuète monodispersée à partir d'un gel d'hydroxyde ferrique condensé avec l'ajout de phosphate.

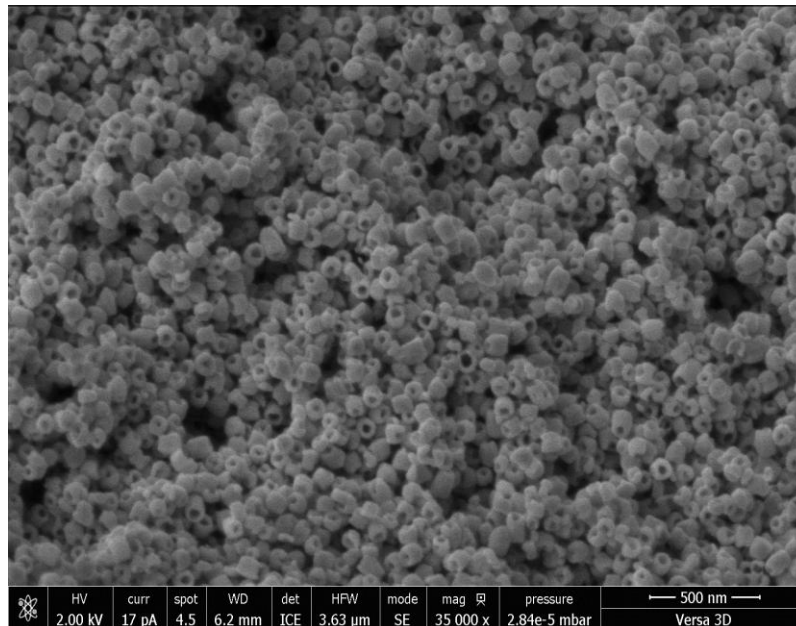


Figure 20 : image MEB des nanotubes d'hématite.

I.3.b. Caractérisation par DRX

Le diffractogramme de rayons x de la poudre synthétisée est présenté dans la figure 61. Tous les pics observés sur les angles suivants : 24.1, 33.1, 35.6, 43.7, 49.5, 54.0, 57.5, 62.5, 63.9, 71.5 et 75.4 ° sont attribués au plan cristallographiques (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300), (1010) et (220) de la structure rhomboédrique de la phase cristalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les paramètres de maille calculés : $a = 5,029 \text{ \AA}$ et $c = 13,811 \text{ \AA}$, sont très proches des valeurs théoriques ($a = 5,0356 \text{ \AA}$ et $c = 13,745 \text{ \AA}$, JCPDS ID: 066433). La moyenne des tailles des cristallites calculée est d'environ 23.60 nm.

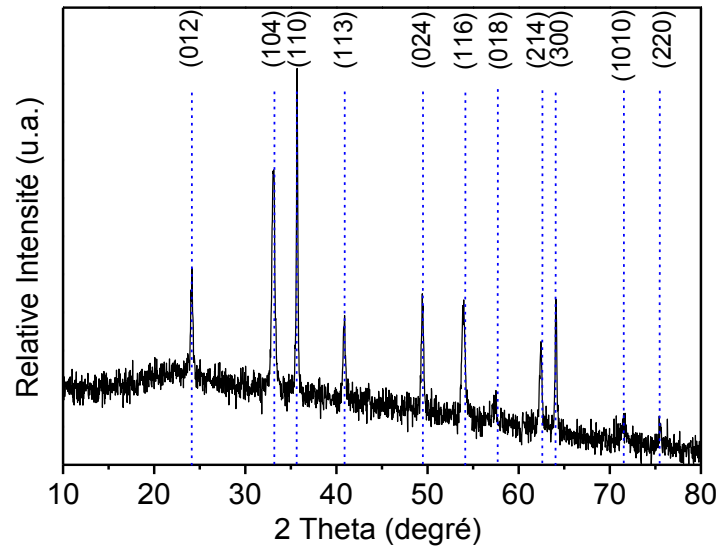


Figure 21 : Spectre DRX des nanotubes.

I.3.c. Caractérisation par spectroscopie Raman

Les résultats de l'analyse Raman des nanotubes sont présentés dans la figure 62. Des bandes Raman actives de la structure cristalline de l'hématite sont présentes dans le spectre, les modes optiques A_{1g} : 213 cm^{-1} , E_g : $272\text{-}384\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ avec une bande additionnelle à 1300 cm^{-1} . Aucun signal des polymorphes d'oxyde de fer n'a été observé dans le spectre Raman.

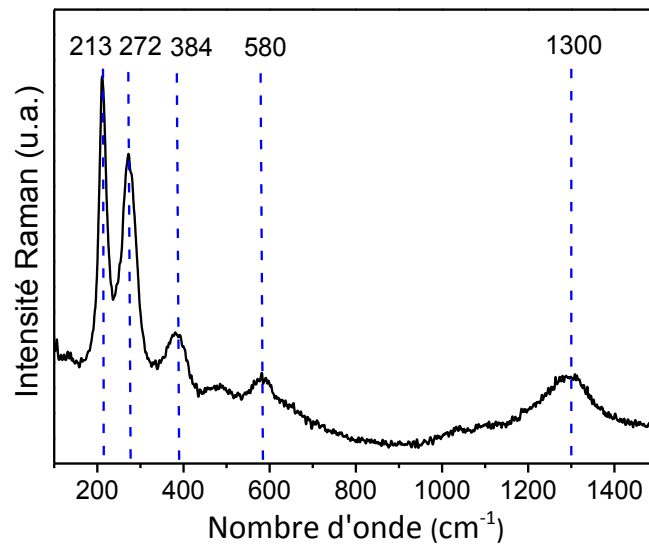


Figure 22 : Spectre Raman des nanotubes.

I.3.d. Caractérisation par spectroscopie FTIR

Les résultats d'analyse FTIR sont présentés dans la figure 63, l'échantillon présente des absorptions dans les régions suivantes : 3392, 1630, 1037, 520 et 439 cm^{-1} . La bande observée à 3392 cm^{-1} est attribuée à la vibration symétrique et antisymétrique de la liaison O-H, ce qui indique la présence des molécules d'eau sur la surface des nanotubes. Le pic observé à 1630 cm^{-1} est aussi attribué à la vibration de la liaison O-H. Le pic à 1037 cm^{-1} est attribué aux ions phosphate toujours présents dans la surface du matériau même après lavage ce qui indique que les ions de phosphate sont adsorbés sur la surface de l'hématite [90]. Les deux pics 439 et 520 cm^{-1} sont attribués à l'étirement de la liaison Fe-O plus précisément aux modes E_u and $A_{2u}+E_u$ de la phase cristalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

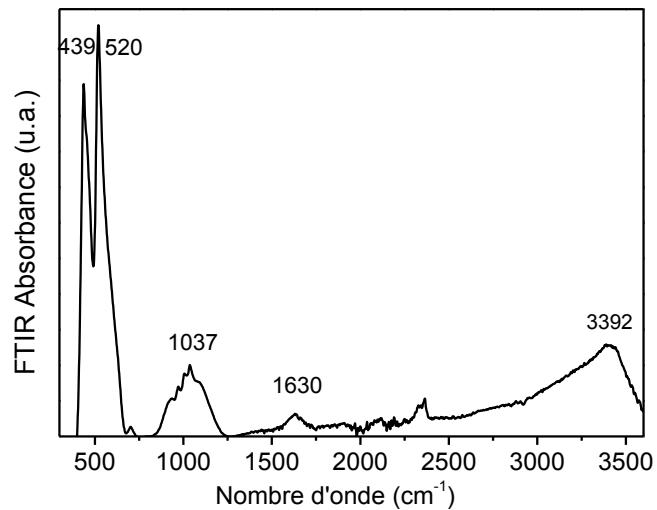


Figure 23 : spectre FTIR des nanotubes.

I.3.e. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques des nanotubes sont présentes dans la figure suivante, Figure 64 représente le spectre UV-visible des nanotubes d'oxyde de fer alpha, on observe une absorption importante du rayonnement visible entre 400 et 550 nm. Le calcul du gap direct optique suivant l'équation de kabulka munk a montré que $E_g = 2.22$ eV, cette valeur est proche de celle du massif.

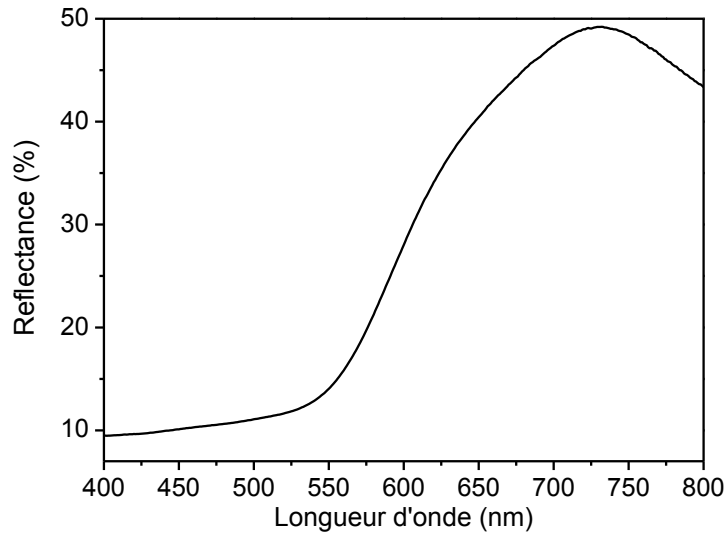
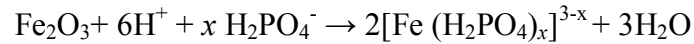


Figure 24 : Spectre UV-visible des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

I.3.f. Mécanisme de formation des nanotubes

Suivant l'explication de jia et al, on peut dire que l'adsorption des ions phosphate a un effet important sur la morphologie, leurs présences dans les nanoparticules d'oxyde de fer a été vérifié par FTIR [91]. Il a été reporté que l'adsorption des anions dépend des propriétés de surface des oxydes et des hydroxydes, particulièrement la configuration des groupements hydroxyles [36]. L'adsorption du phosphate sur l'hématite s'effectue sur sa surface par réaction avec des groupements hydroxyles monocoordonnés pour former des complexes mono et bidentate [91]. L'hématite a une structure rhomboédrique hexagonale centrée du type corindon dont deux tiers des sites octaédriques sont occupés par les ions Fe^{3+} . Dans une unité cristalline typique, chaque atome de Fe est entouré par six atomes d'oxygènes, et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de Fe. En raison de cette structure corindon, la configuration des groupements hydroxyles des faces cristallines de l'hématite est différente (figure 14) [36]. Pour le plan (001), la surface de l'hydroxyle est doublement coordonnée par les ions Fe^{3+} , donc les atomes d'oxygènes ne peuvent faire de nouvelles liaisons, par contre pour les autres surfaces comme par exemple les plans (100), (110), (012) et (104) il existe des groupements hydroxyles mono coordonnés (Tableau 1). Par conséquent, la capacité et l'affinité d'adsorption du phosphate sur l'hématite est beaucoup plus faible pour les plans (001) que pour les autres. Cette adsorption des ions de phosphate protège les faces des autres réactions chimiques. De plus il a été reporté que la dissolution de l'hématite n'est pas sélective, elle n'est pas produite pour certaines faces préférentielles du cristal [92].

L'adsorption sélective des ions de phosphate sur les plans cristallins parallèles à l'axe c autre que le plan (001) favorise la dissolution tout au long de l'axe c et provoque une croissance tubulaire de l'hématite dans la direction [001]. Au cours de cette réaction, les ions phosphate vont jouer un nouveau rôle dans la dissolution, ils vont accélérer la réaction de la dissolution grâce à leurs coordination avec les ions Fe^{3+} suivant la réaction suivante :



Les deux extrémités le long de la direction de l'axe c sont les premiers à être attaqués par les protons dans la solution en raison des effets sélectifs d'adsorption et de coordination des ions phosphate. Sur la base des deux rôles joués par les ions phosphate au cours de la réaction, nous avons proposé un procédé de formation de nanotubes d'hématite pendant le traitement hydrothermique en présence d'ions phosphate (figure 65).

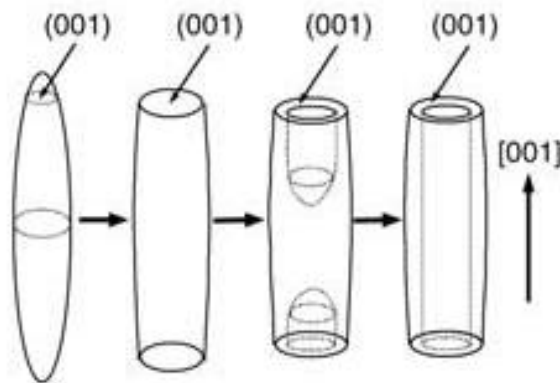


Figure 25 : Schéma illustrant le mécanisme de formation des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [91].

I.3.g. Test photocatalytique

Pour tester l'activité photocatalytique des nanotubes d'oxyde de fer alpha, nous avons utilisé l'isoproturon comme polluant organique, le suivi de la variation de la concentration de l'isoproturon en présence des nanotubes sous irradiation solaire est présenté dans la figure 66a. On observe une diminution de la concentration de l'isoproturon en fonction du temps ce qui indique la dégradation de la molécule, presque 25 % de la concentration initiale a été dégradé durant 180 min d'irradiation solaire, en comparant avec la photolyse les nanotubes synthétisés sont bien efficaces pour la dégradation de l'isoproturon malgré la présence des ions phosphate adsorbés à la surface qui limitent l'activité du semi-conducteur. La cinétique de dégradation présente des variations linéaires de $\ln C_0/C$ en fonction du temps (figure 66b), ce qui indique que la photo-transformation est d'ordre 1. La constante de vitesse k est égale à $4 \times 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$ ($R^2=0,96$)

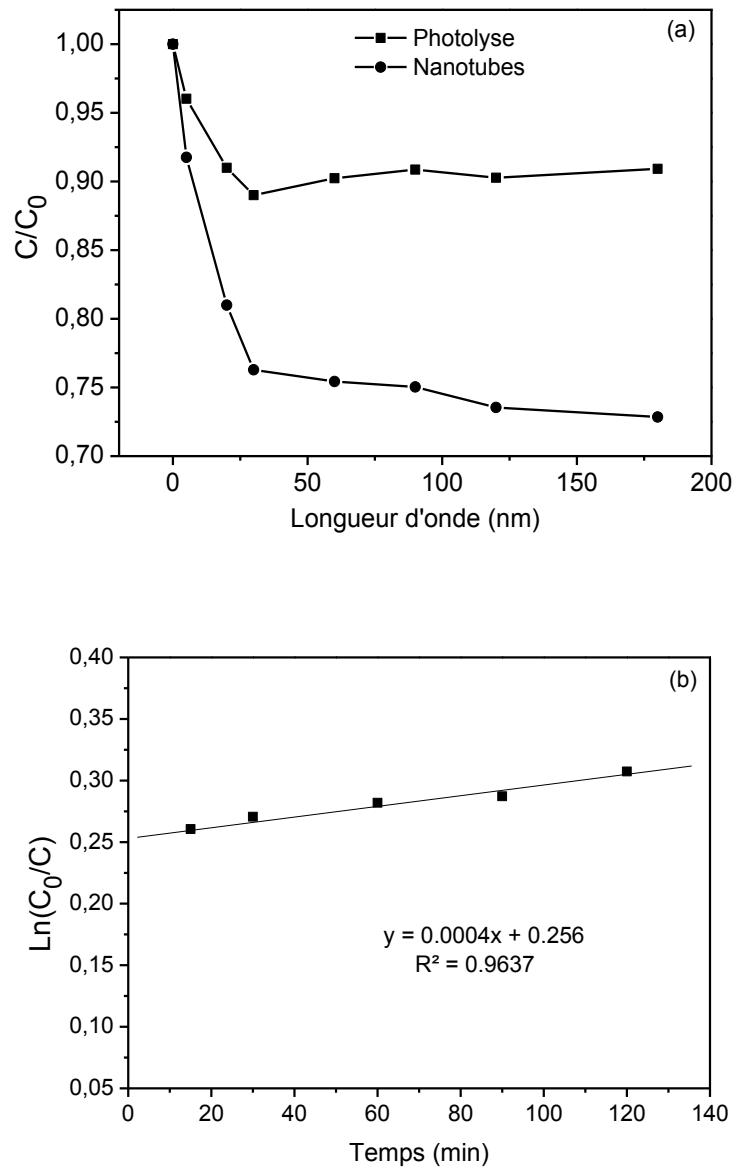


Figure 26 : Cinétique de dégradation de l'isoproturon en fonction du temps (a), courbe de la vitesse de dégradation (b) en utilisant les nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

I.4 Caractérisation des NPS synthésées par chimie verte : OLE1

I.4.a. Caractérisation microscopie électronique à balayage

Les images MEB des nanoparticules synthétisées par extrait d'olivier aqueux (OLE 1) sont représentées dans la figure 67. Les figures 67a et b montrent les nanoparticules synthétisées à 100 et 110 °C traitées à 450 °C pendant 1h, respectivement. On remarque que toutes les particules sont monodispersées avec une croissance préférentielle orientée pour former des particules ellipsoïdales. Ces particules sont de l'ordre de 90 à 100 nm de diamètre et de longueur comprise entre 250 et 300 nm, formées à base d'assemblage de petites nanoparticules sphériques de l'ordre de 30 nm. Par ailleurs, à une température légèrement plus élevée (130 °C) dans la figure 67c, on observe une agrégation des nanoparticules sous forme de particules sphériques, cette morphologie est caractérisée par une faible énergie de surface, probablement en raison de la décomposition totale des composés phénoliques. Pour connaître la composition atomique des nanoparticules, une analyse par MEB-EDS a été réalisée, la figure 68 représente les résultats d'analyse EDS de la poudre synthétisée à 130°C traitée à 450 °C. Trois éléments sont distincts : le Fer, l'oxygène et le carbone, ce dernier est sûrement lié à la carbonisation des éléments organiques présents dans l'extrait aqueux (OLE 1) au cours du traitement thermique. Le pourcentage atomique des éléments présents dans les échantillons est présenté dans le tableau 3, on observe un taux de plus de 5% de carbone ainsi qu'un rapport atomique Fe/O proche de celui de la stœchiométrie de la phase α -Fe₂O₃ dans tous les échantillons analysés.

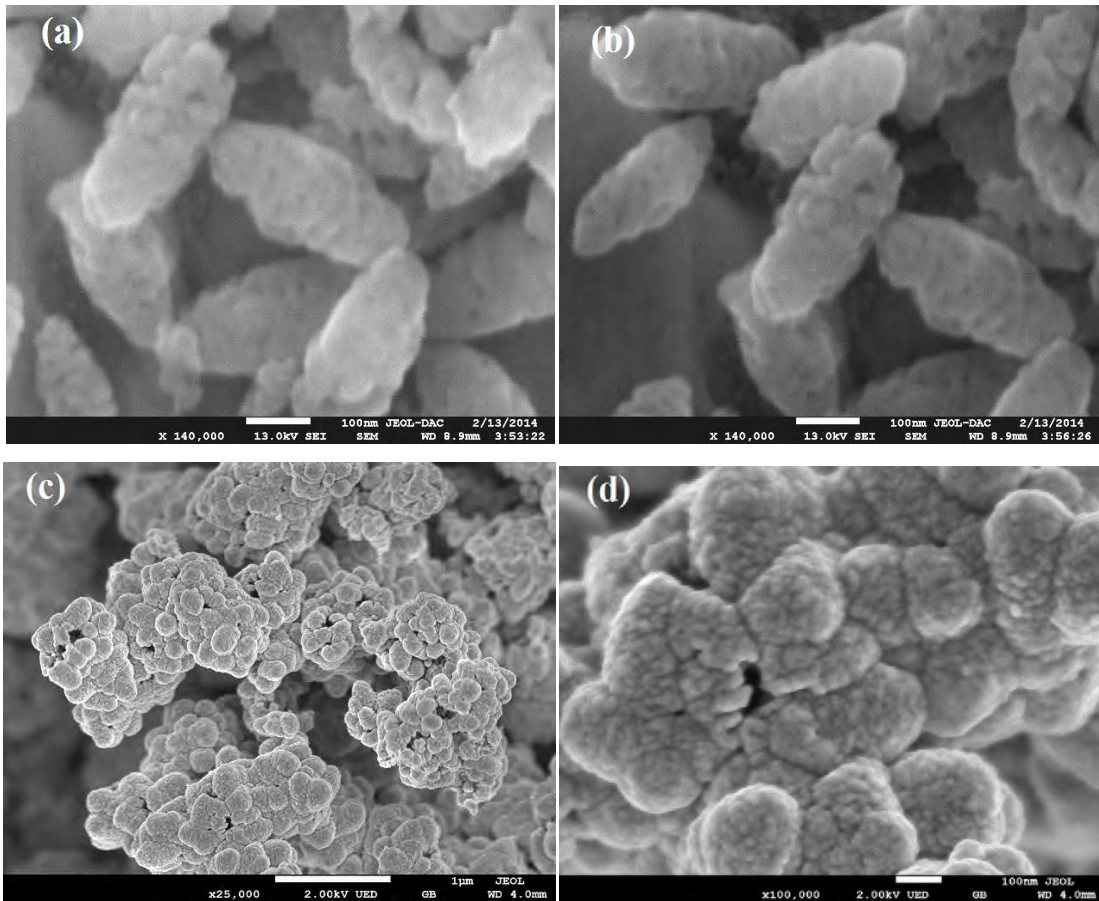


Figure 27 : images MEB des poudres d' α -Fe₂O₃ synthétisées par OLE 1 a 100 °C (a) et a 110 °C (b). Grossissement Faible (C) et grossissement élevé des NPs synthétisées a 130 °C traitées à 450 °C pendant 1h.

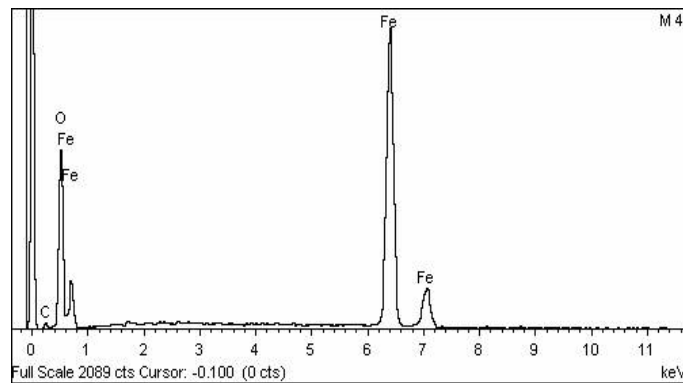


Figure 28 : Spectre EDS de la poudre synthétisée par OLE 1 à 130 °C traitée à 450 °C pendant 1h.

Eléments	% Atomique		
	100°C	110°C	130°C
C	5.99	5.60	5.55
O	49.24	58.07	58.50
Fe	44.77	36.32	35.94

Tableau 2 : Analyse EDS des NPs synthétisées par OLE1 traitées à 450°C pendant 1h.

I.4.b. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons x des poudres synthétisées par OLE 1 à 100, 110 et 130 °C traitées thermiquement à 450 °C sont présentées dans la figure 69. tous les pics observés sur les angles suivants : 24.1, 33.1, 35.6, 40.7, 49.4, 54.1, 62.4, 64.0 et 71.5 ° sont attribués aux plans cristallographiques (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214), (300) et (119) de la structure corindon de la phase cristalline α -Fe₂O₃. Les paramètres de maille calculés pour la poudre obtenue a 130 °C sont a = 5,034 Å et c = 13,757 Å, ces résultats sont très proches des valeurs théoriques (a = 5,035 Å et c = 13,748 Å, JCPDS ID: 066433). La netteté et l'intensité des pics de diffraction indiquent une bonne cristallinité des nanoparticules. La moyenne des tailles des cristallites calculée par la formule de *Scherrer* pour le pic le plus intense (104), est d'environ 21.8, 24.5 et 24.7 nm pour les NPs synthétisées a 100, 110 et 130 °C, respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec les observations par MEB.

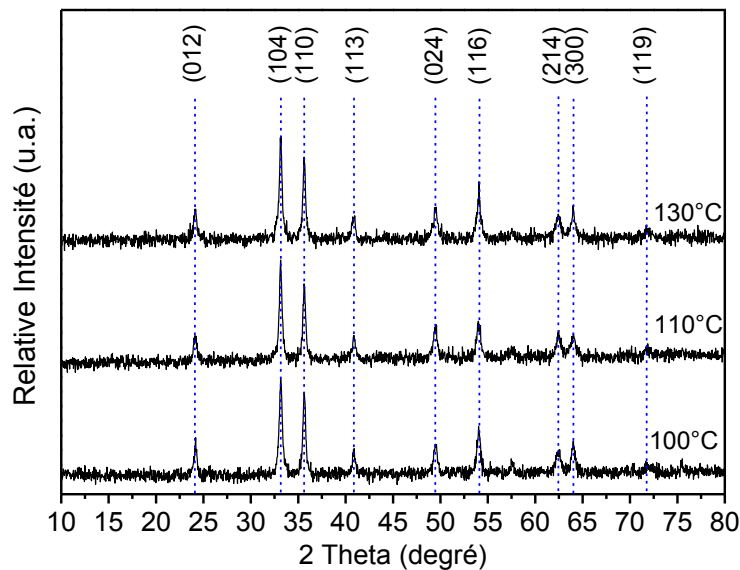


Figure 29 : Spectre DRX des poudres α -Fe₂O₃ synthétisées par OLE1 a 100, 110 et 130 °C traitées thermiquement à 450 °C.

I.4.c. Caractérisation par spectroscopie Raman

Les résultats de l'analyse Raman des poudres synthétisées à 100, 110 et 130 °C traitées à 450°C pendant 1h sont représentés dans la figure 70. Toutes les bandes Raman actives de la structure cristalline de l'hématite sont présentes dans les spectres, les modes optiques A_{1g} (226, 499) et E_g (245, 292, 301, 411) avec une bande additionnelle à 615 cm⁻¹ attribuée à la vibration optique longitudinale interdite (LO) E_u . Une autre bande très intense au environ de 1320 cm⁻¹ est apparue dans le spectre, il a été reporté que cette bande intense est attribuée a la diffusion de deux magnons qui résultent de l'interaction de ces deux magnons créés sur des sites proches de spin antiparallèle [93], et que l'apparition de ces bandes se fait uniquement sur des structures

d'hématite de cristallinité élevée [94]. Par ailleurs, pour connaître la nature cristalline des particules préchauffées, une analyse Raman a été faite de la poudre synthétisée à 130 °C avant et après traitement thermique (figure 71). Les pics de l'échantillon préchauffé sont semblables aux pics de l'échantillon traité. Aucun signal des polymorphes d'oxyde de fer n'a été observé dans les spectres Raman. La position et la netteté des pics d'échantillons préchauffés suggèrent que les nanoparticules synthétisées sont aussi bien cristallin, ce qui indique que ces nanoparticules sont formées d'agrégats cristallin au cours de la synthèse.

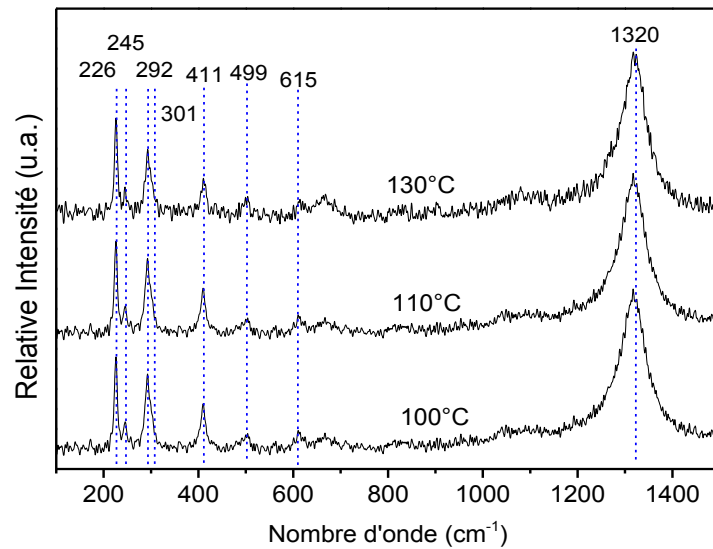


Figure 30 : Spectres Raman des nanoparticules synthétisées par OLE1 a 100, 110 et 130 °C traitées thermiquement à 450 °C pendant 1h.

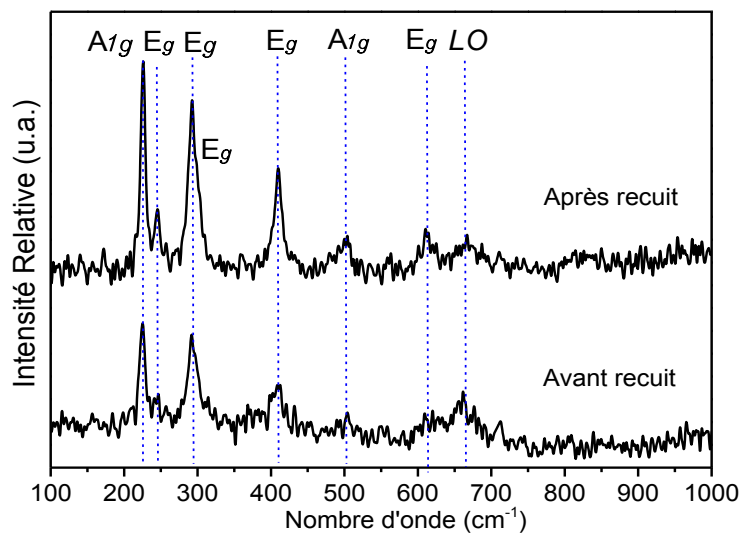


Figure 31 : Spectres Raman des nanoparticules synthétisées à 130°C avant et après traitement thermique à 450 °C pendant 1h.

I.4.d. Caractérisation par spectroscopie infra rouge

L'analyse infra rouge de l'échantillon synthétisé à 130 °C traité à 450 °C est représentée dans la figure 72. La bande observée à 3427 cm^{-1} est attribuée à l'étirement symétrique et antisymétrique de la liaison O-H de la molécule H_2O , les pics observés à 1634 et 1053 cm^{-1} sont attribués à la vibration de la liaison O-H [95]. Ce qui indique l'existence des molécules d'eau adsorbées sur la surface de l'échantillon et la présence des groupements hydroxyles [96]. Le pic d'absorption observé à 611 cm^{-1} traduit par l'étirement de la liaison Fe-O de la phase cristalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [97].

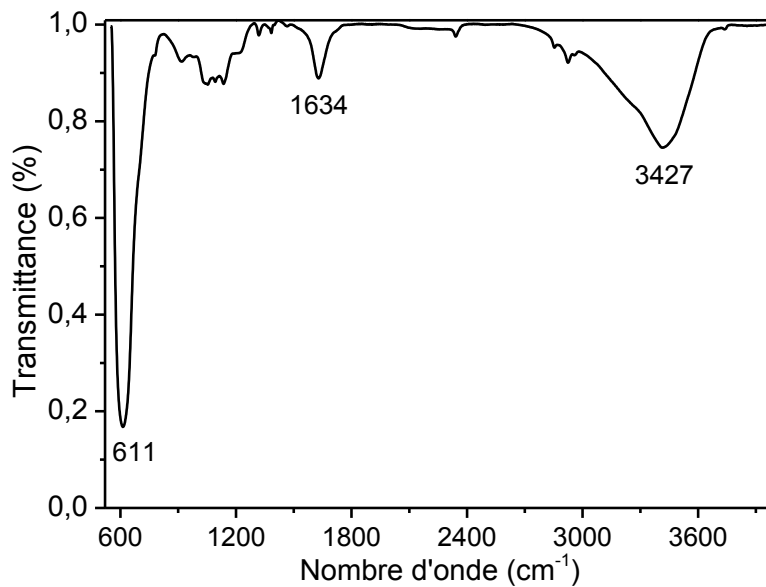


Figure 32 : Spectre FTIR de la poudre synthétisée à 130 °C traité à 450 °C pendant 1h.

I.4.e. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques des nanoparticules synthétisées par OLE1 traitées à 450 °C sont représentées dans les figures suivantes. La figure 73 représente la réflectance diffuse des nanoparticules dans l'UV-Visible, on remarque une large bande d'absorption dans toute la gamme spectrale spécialement entre 350 et 500 nm. Les énergies de gaps calculés par la loi de Kubelka-Munk sont de l'ordre de 2.36, 2.27 et 2.52 eV pour les nanoparticules synthétisées à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C, respectivement. On observe un décalage vers le bleu des bandes gaps des nanoparticules synthétisées par rapport à l'échantillon massif (2.1 eV), en particulier les NPs obtenues à 130 °C qui est sûrement dû à l'effet du confinement quantique lié à sa taille nanométrique.

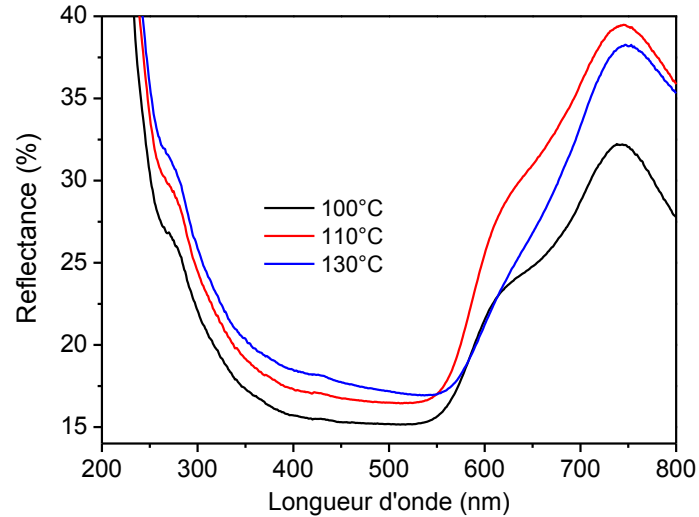


Figure 33 : Spectre UV-visible des NPs d' α -Fe₂O₃ synthétisés par OLE 1 traitées à 450 °C pendant 1h.

I.4.f. Caractérisation par BET

L'analyse BET de la poudre synthétisée est représentée dans la figure 74, les surfaces spécifiques sont de l'ordre de 42, 31 et 64 m²/g pour les particules synthétisées à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C, respectivement. Ces résultats sont deux fois plus élevés par rapport aux NPs synthétisées par l'extrait de thé vert (22.5m²/g) [57]. On peut dire que la surface spécifique élevée de ces NPs peut être grâce à l'existence des méso-pores incorporés dans les NPs.

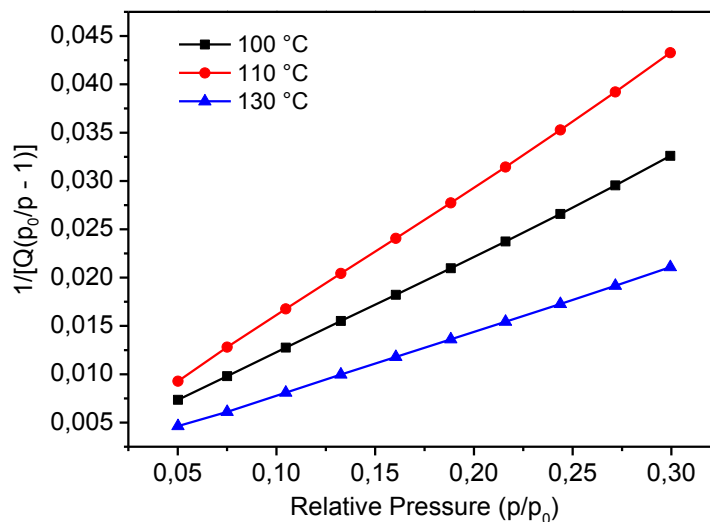


Figure 34 : Spectre BET des nanoparticules synthétisées par OLE 1 traitées à 450 °C.

I.4.g. Analyse de l'extrait OLE 1

Afin de connaître les constituants de l'extrait aqueux des feuilles d'olivier ainsi que les molécules responsables de la formation des nanoparticules d'oxyde de fer, une analyse de l'extrait OLE 1 a été réalisée par chromatographie en phase liquide HPLC, la figure 75 représente le chromatogramme de l'analyse de l'extrait aqueux. Comme on peut le voir, la feuille d'olivier contient plusieurs substances organiques exprimées par plusieurs pics durant les 40 min de l'analyse, on remarque aussi la présence de deux pics très intenses à 8.4 et 22.1 min, ce qui indique que l'extrait d'olivier OLE 1 contient deux molécules majoritaires. Pour les identifier nous avons analysé les deux substances par spectroscopie UV-visible lié à la chromatographie. La figure 76 représente les spectres UV-Visible des deux substances analysées, le spectre du premier pic (8.4 min) présente deux pics d'absorption à 230 et 280 nm par contre le deuxième pic (22.1 min) présente un seul pic d'absorption à 240 nm. Par comparaison avec les spectres référentiels des substances, on peut attribuer le premier pic à l'hydroxytyrosole et le second à l'acide élénolique [98].

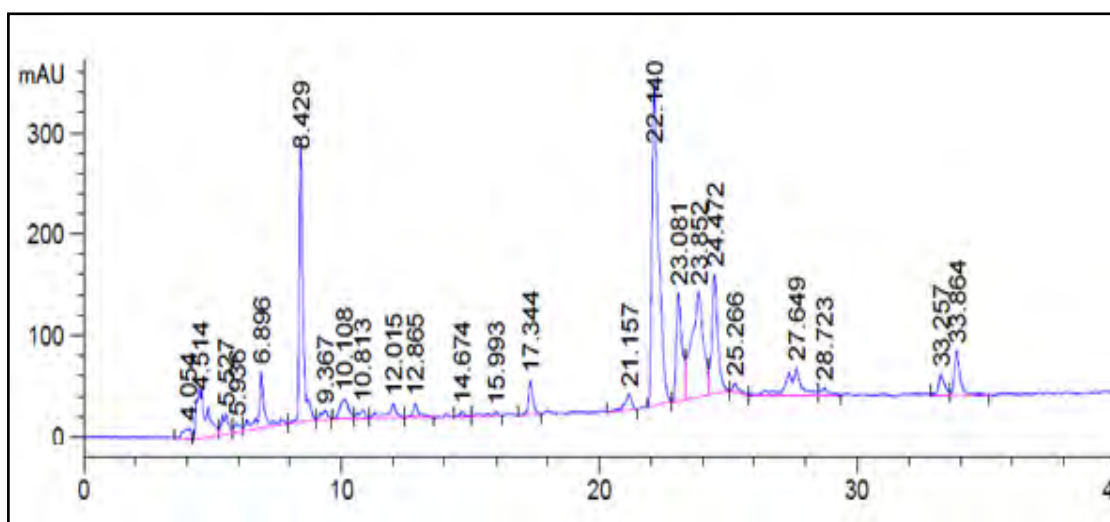


Figure 35 : Chromatogramme de l'extrait OLE 1.

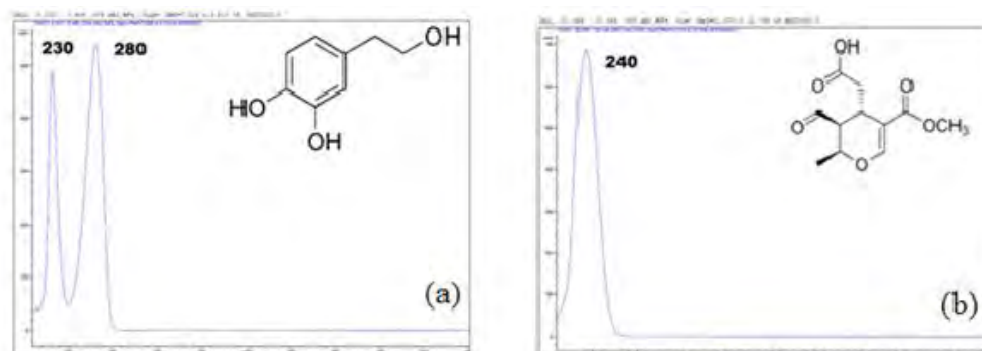


Figure 36 : Spectres UV-Visible (a) hydroxytyrosole, (b) acide élénolique.

Pour étudier l'évolution de la formation des nanoparticules au cours du temps, nous avons analysé les solutions de synthèse par spectroscopie UV-visible (figure 78). On observe un pic à 290 nm caractéristique du complexe Fe-Phénol, ce complexe a été formé juste après le mélange de la solution aqueuse du fer et l'extrait des feuilles d'olivier. On remarque aussi l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine visible, cette bande s'intensifie jusqu'à la fin de la synthèse avec une diminution du pic 290 nm (insérée figure 77). Ce qui explique la formation des nanoparticules d'oxyde de fer alpha par décomposition du complexe. L'allure du spectre visible des NPs à 10h nous indique que les NPs synthétisées sont des colloïdes dispersés dans la solution d'une manière homogène.

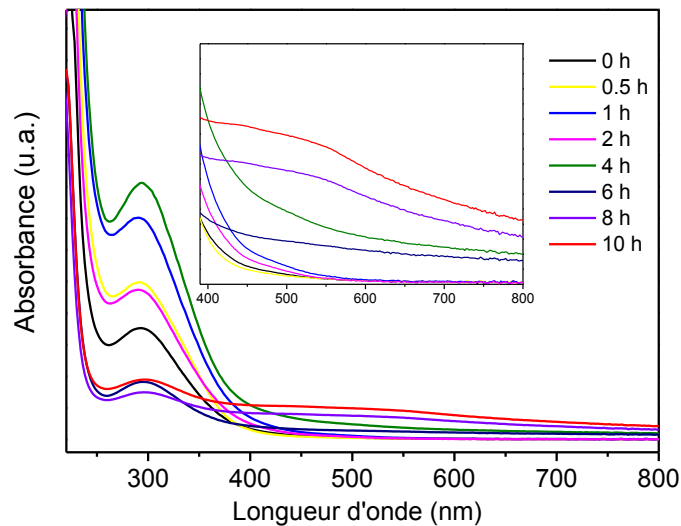


Figure 37 : Spectre UV visible des solutions de synthèse de l'oxyde de fer par l'extrait OLE 1, grossissement de l'intervalle visible (inséré).

I.4.h. Mécanisme de Formation des NPs par OLE 1.

En se basant sur les résultats d'analyses précédentes et sur le model proposé par Ahmmad et al [57] dans la synthèse des nanoparticules α - Fe_2O_3 par l'extrait de thé vert, on a proposé un mécanisme de formation de ces nanoparticules en utilisant l'extrait aqueux *d'Olea Europea* présenté dans la figure 78. Tout d'abord, dans la solution aqueuse des complexes ferriques hexa-coordonnés $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ sont générés par hydrolyse des sels de fer. Dans l'autre coté une solution d'extrait des feuilles d'olivier riche en composés phénoliques est préparée. Les composés phénoliques sont considérés comme des agents antioxydants importants, il a été signalé que le caractère antioxydant des composés phénoliques est déterminé par la chélation des atomes de fer [62]. Les composés phénoliques hydrophobes [99] s'attachent au composés

ferriques hydratés par chélation du fer a fin d'obtenir des complexes au niveau de leurs groupes catéchol [100] (figure 78b). En raison de cette hydrophobicité les complexes (Fer-phénol) devraient former des agrégations primaires (figure 78c). Avec l'augmentation de la température et la pression, les composés ferriques $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ peuvent être hydrolysés pour former un précurseur hydroxyde FeOOH , ce dernier subit une transformation topotactique par le mécanisme de dissolution / reprécipitation pour obtenir des nanoparticules primaires $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [101] (figure 78d).

Ensuite, les nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ agrègent pour minimiser leurs énergies de surface et former des particules ellipsoïdales. Toutefois, lorsque la température est encore augmentée au-dessus de $110\text{ }^\circ\text{C}$, la décomposition des composés phénoliques devient plus prononcée et les nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ deviennent plus agglomérées en adoptant une forme sphérique au lieu d'une forme elliptique comme représenté sur la Figure 78e. Les NPs synthétisées forment une solution de colloïdes dispersés dans les phases polaires comme il est représenté dans la figure 78f.

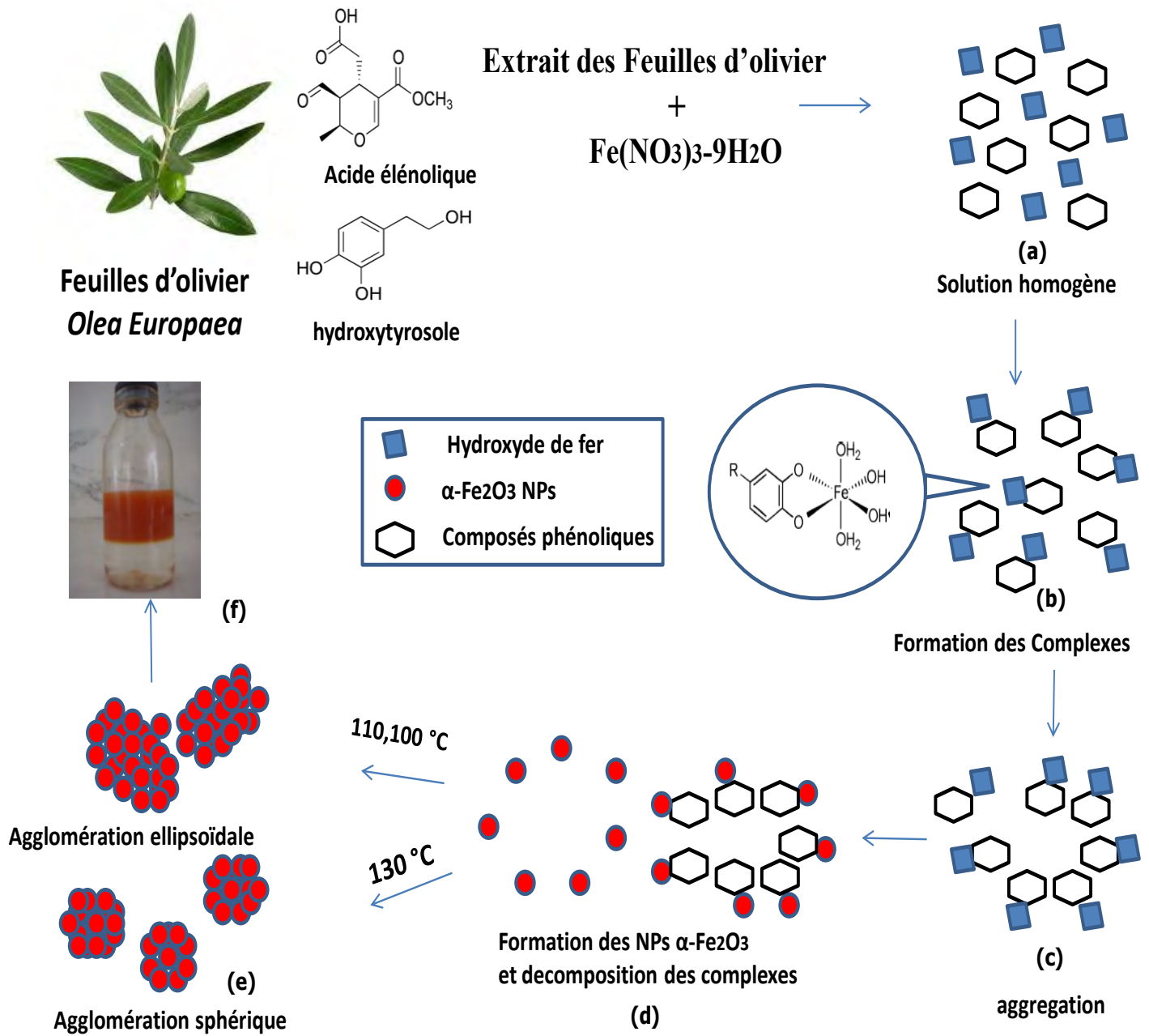


Figure 38 : Mécanisme de formation des nanoparticules α-Fe₂O₃ par l'extrait des feuilles d'olivier.

I.4.i. Test photocatalytique

Dans cette étude, nous avons utilisé le linuron comme polluant organique pour tester l'activité photocatalytique des nanoparticules synthétisées par l'extrait des feuilles d'olivier OLE1. Nous avons utilisé les NPs synthétisées à 130 °C traitées à 450 °C pendant 1h, celles-ci ont montré une surface spécifique la plus élevée. La figure 79a représente la cinétique de dégradation du polluant en fonction du temps en utilisant les NPs synthétisées, l'oxyde de fer commercial et la photolyse directe. On observe une diminution constante de la concentration du linuron en fonction du temps avec un taux de 50% pour les NPs synthétisées, 14 % pour l'oxyde de fer commercial et 10% pour la photolyse directe. Ces résultats montrent que les NPs synthétisées sont bien efficaces pour la dégradation du linuron sous irradiation solaire. La décroissance des concentrations présente une allure exponentielle avec des variations linéaires du $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (figure 79b), ce qui indique que la photo-transformation suit une cinétique d'ordre apparent 1. La constante de vitesse k correspond donc à la pente de la droite représentant les variations de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps égale à $1.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.98$).

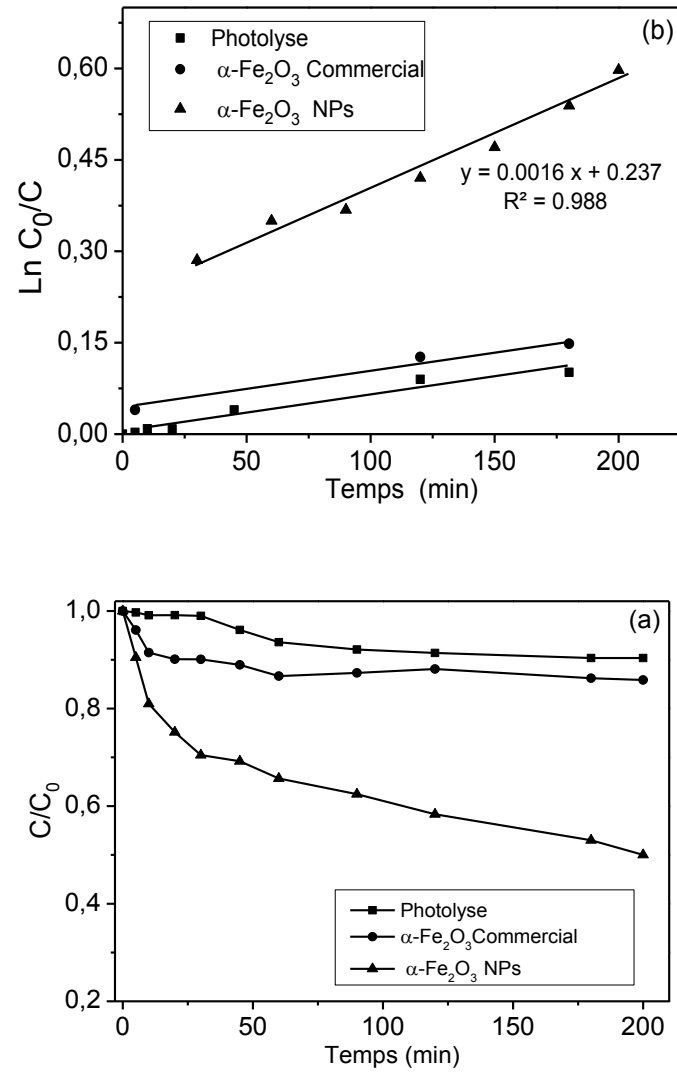


Figure 39 : Cinétique de dégradation du linuron en fonction du temps par photolyse directe, oxyde de fer commercial et NPs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisées par OLE1 à 130 °C traitées à 450 °C (a), courbe de la vitesse de dégradation (b).

I.5 Caractérisation des NPs synthésées par chimie verte : OLE 2

I.5.a. Caractérisation spectroscopie électronique à balayage

La figure 80a représente l'image MEB des nanoparticules synthésées par OLE 2 à 100 °C traitée à 450 °C pendant 1h, comme on peut le voir on a pu obtenir des nanoparticules très fines agglomérées sous différentes formes. Pour connaître la composition atomique des nanoparticules, une analyse par MEB-EDS a été réalisée, la figure 80b représente les résultats d'analyse EDS de la poudre synthésée à 100 °C. Trois éléments sont distincts le fer, l'oxygène et le carbone avec un taux de plus de 5% de carbone ainsi qu'un rapport atomique Fe/O proche de celui de la stœchiométrie de la phase α -Fe₂O₃.

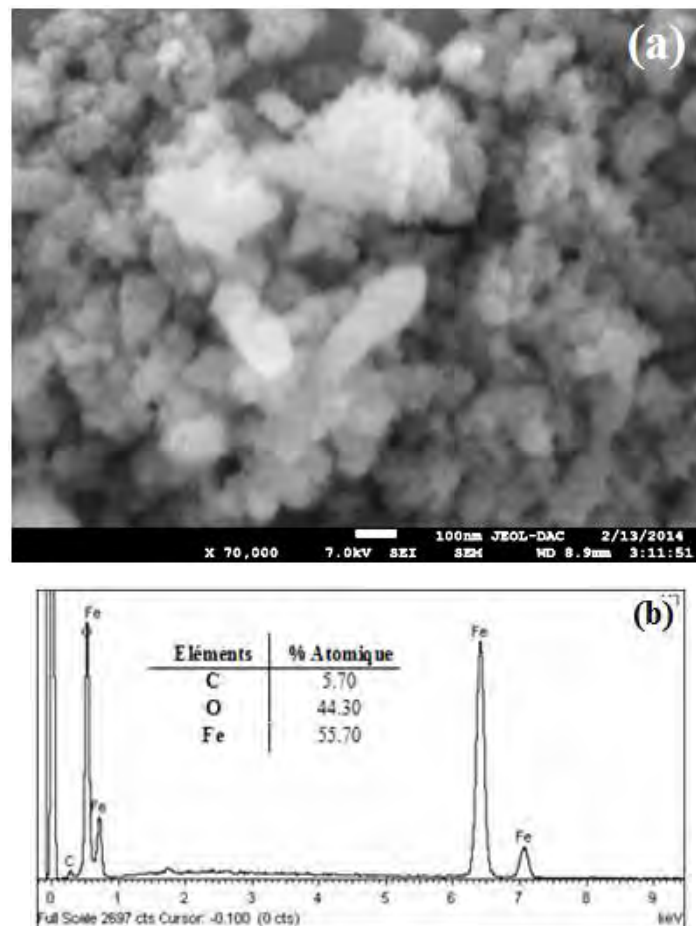


Figure 40 : image MEB (a), spectre EDS (b) des nanoparticules synthésées par OLE 2 à 100 °C traitées à 450 °C.

I.5.b. Caractérisations diffraction des rayons X

La figure 81a représente la diffraction des rayons x des poudres synthétisées par OLE 2 à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C. Tous les pics observés sur les angles suivants : 24.1, 33.1, 35.5, 40.8, 49.4, 54.1, 57.6, 62.4 et 64.0 ° sont attribués au plan cristallographique (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214) et (300) de la structure rhomboédrique de la phase cristalline α -Fe₂O₃ (JCPDS ID: 066433). Pour connaître la nature structurale de ces nanoparticules, nous avons analysé les nanoparticules avant traitement thermique, séchées uniquement à 80 °C pendant 12h (figure 81b-c), nous avons obtenu les résultats suivants : six pics observés à 30.3, 35.6, 43.3, 54.0, 57.4 et 62.9 ° sont attribués au plans cristallographiques (220), (311), (400), (422), (511) et (440) de la structure spinelle cubique de la phase γ -Fe₂O₃ (JCPDS ID: 391346) avec l'apparition des pics à 24.1 , 49.4, 54.0 et 57.4 ° de la phase α -Fe₂O₃. Ce qui indique qu'au cours de la synthèse, un mélange de deux phases cristallines s'est formé : la maghémite (γ -Fe₂O₃) et l'hématite (α -Fe₂O₃) avec un rapport (γ/α)-Fe₂O₃ élevé.

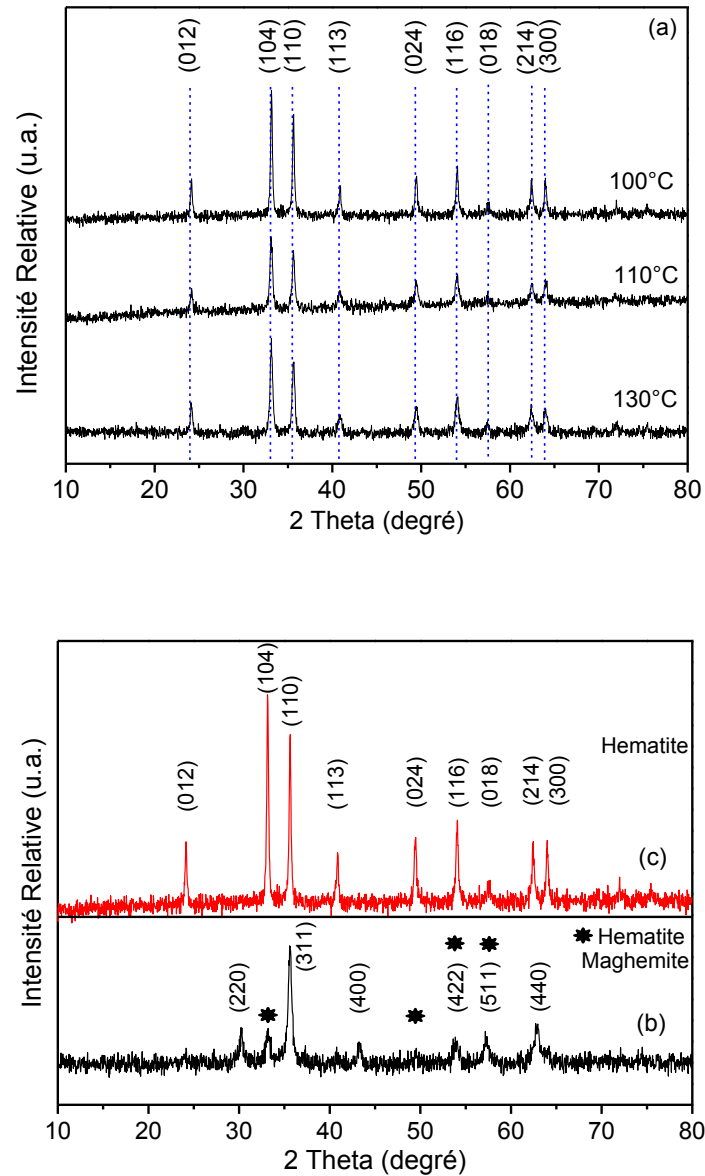


Figure 41: Spectre DRX : des poudres synthétisées à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C (a).
De la poudre synthétisée a 100 °C avant (b), et après traitement thermique (c).

I.5.c. Caractérisation par spectroscopie Raman

Pour connaître la distribution des phases cristallines des nanoparticules synthétisées à 100 °C avant recuit nous les avons analysé par deux méthodes de spectroscopie Raman : la première consiste à analyser l'échantillon en utilisant une faible puissance 0.2 mW et un large diaphragme optique (50×1000) en fonction du temps d'irradiation pour but d'analyser l'échantillon en surface (figure 82a). La deuxième consiste à analyser l'échantillon avec une puissance variable (0.2, 2 et 5mW) pendant 20 s en utilisant un diaphragme optique minimal de l'ordre de 25 micron (figure 82b). On observe dans la 1^{ère} méthode l'apparition du pic à 718 cm⁻¹

de la phase γ -Fe₂O₃ après 40 secondes d'irradiation, puis une augmentation de son intensité en fonction du temps. Parallèlement, on remarque l'apparition des deux pics à 229 et 294 cm⁻¹ après 180 s d'irradiation, puis augmentation de leurs intensités en fonction du temps. Ce qui explique la présence de la phase γ -Fe₂O₃ en surface des NPs par contre la phase α -Fe₂O₃ est présente soit en profondeur de la particule soit par une transformation de phase par recuit local provoqué par l'intensité du rayonnement laser. Sur la figure suivante, on observe les pics caractéristiques de la phase α -Fe₂O₃ qui apparaissent à 2mW et qui s'intensifient à 5mW. L'intensité élevée du rayonnement laser avec un faible diaphragme caractérise la profondeur de l'échantillon, ce qui peut nous informer sur l'absence de la phase γ -Fe₂O₃ en profondeur.

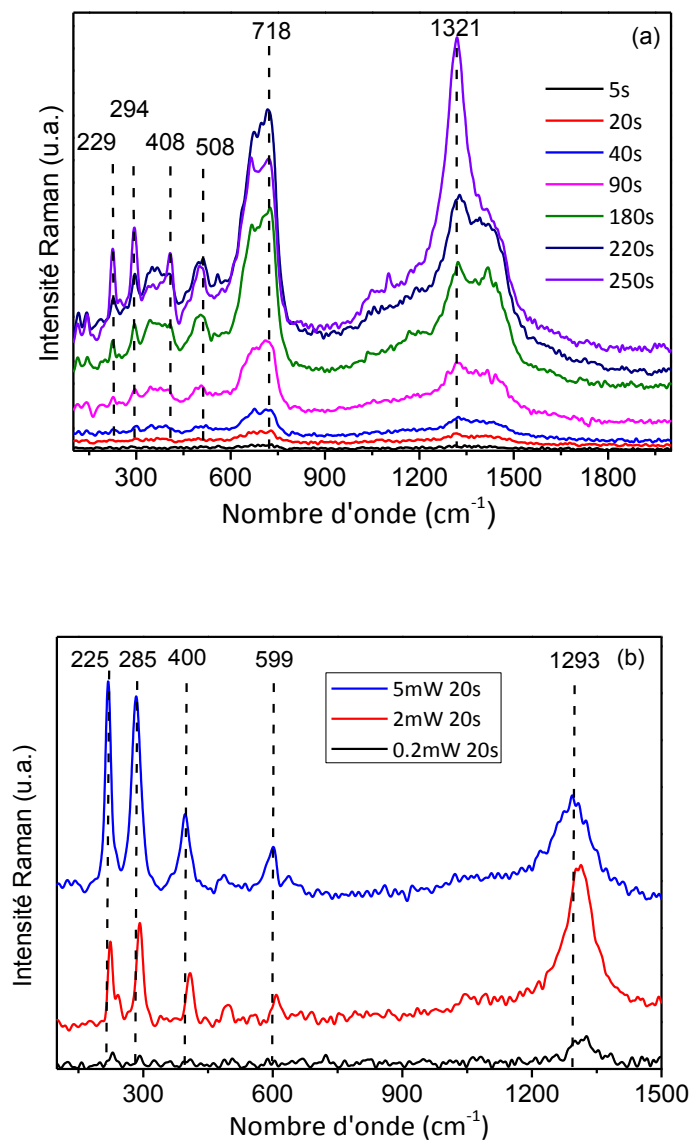


Figure 42 : Analyse Raman de la poudre synthétisée par OLE 2 à 100 °C avant recuit en fonction : du temps d'irradiation (0.2mW, 50*1000) (a), de la puissance du laser d'irradiation (20s, 25 μ) (b).

I.5.d. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques des nanoparticules synthétisées par OLE 2 à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C sont représentées dans les figures suivantes. La figure 83 représente la réflectance diffuse des nanoparticules dans l'UV-Visible, on remarque une large bande d'absorption dans toute la gamme spectrale en particulier les NPs synthétisées à 100 et 110 °C. Les valeurs de l'énergie de gap sont de l'ordre de 2.88, 2.23 et 2.28 eV pour les nanoparticules synthétisées à 100, 110 et 130 °C, respectivement. On observe un décalage vers le bleu des nanoparticules synthétisées à 100 °C par rapport aux autres qui est sûrement dû à l'effet du confinement quantique liée à sa taille nanométrique.

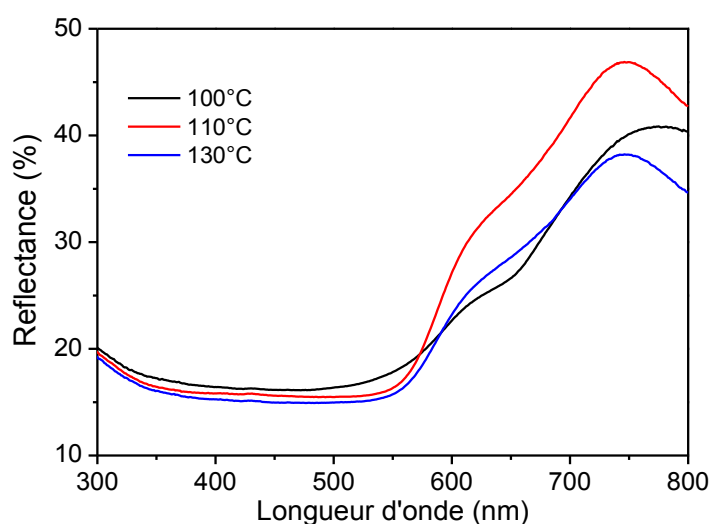


Figure 43 : Spectre UV-visible des NPs synthétisées par OLE 2 à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C pendant 1h.

I.5.e. Caractérisation par BET

L'analyse BET de la poudre synthétisée par OLE2 à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C est représentée dans la figure 84, les surfaces spécifiques sont de l'ordre de 74, 61 et 44 m²/g pour les particules synthétisées à 100, 110 et 130 °C respectivement. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la poudre synthétisée à 100 °C pour sa surface spécifique élevée.

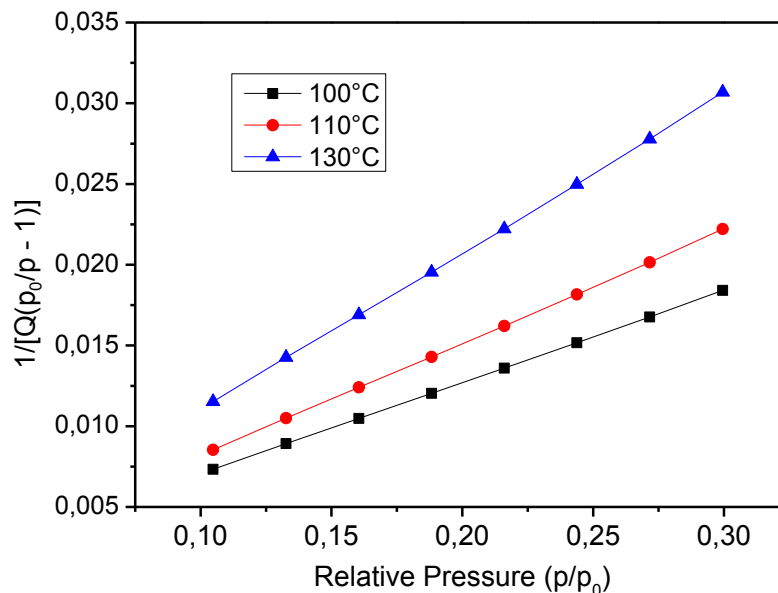


Figure 44 : Spectre BET des échantillons synthétisés par OLE 2 à 100, 110 et 130 °C traités à 450 °C pendant 1h.

I.5.f. Analyse de l'extrait des feuilles d'olivier OLE 2

a. Analyse par HPLC-MS de l'extrait OLE 2

Afin de connaître les constituants de l'extrait des feuilles d'olivier ainsi que les molécules responsables de la formation des nanoparticules d'oxyde de fer, une analyse de l'extrait OLE 2 a été réalisée par chromatographie en phase liquide HPLC, la figure 85a représente le chromatogramme de l'analyse de l'extrait OLE 2. Comme on peut le voir, un seul pic très intense à 27 min par rapport aux autres quantités négligeables, ce qui veut dire que l'extrait d'olivier OLE 2 contient une seule molécule majoritaire. Pour l'identifier, nous avons analysé la substance par spectroscopie UV-visible (figure 85b) et comparer les résultats avec les études de Garcia et al [62]. Quatre molécules sont reportées dans cette étude dont deux qui sont l'oleuropein et l'hydrotyrosol ont un seul pic d'absorbance à 280 nm. Pour pouvoir connaître la structure de la molécule, une analyse par spectroscopie de masse a été réalisée (figure 85c), les résultats m/z obtenus montrent que la molécule majoritaire dans notre extrait est bien l'oleuropein, en effet la masse moléculaire de l'oleuropein est 540 Daltons, son spectre de masse a un pic à 539 représentatif de $[M-H]^-$ (figure 85c), par contre l'hydroxytyrosol a une masse moléculaire égale à 154 daltons.

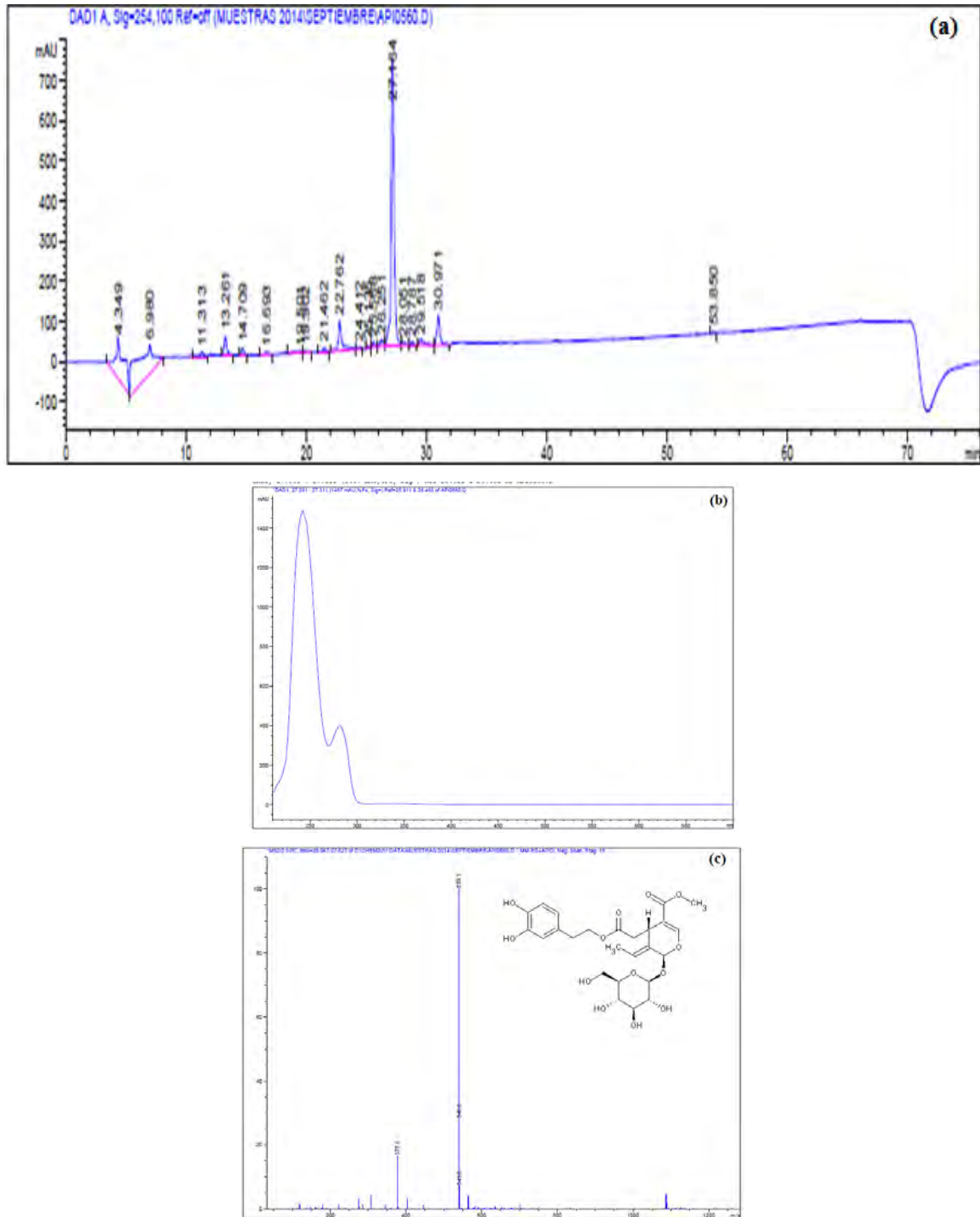


Figure 45 : Chromatogramme de l'analyse de l'extrait OLE 2 (a), Spectre UV-visible du pic à 27 min(b), Spectre de masse de l'oleuropein (27 min) (c).

b. Analyse par FTIR de l'extrait OLE 2

L'analyse FTIR des plantes ou des extraits de plantes est très compliquée. Par conséquent, nous avons comparé nos résultats à un spectre référentiel de l'oleuropein (figure 86), comme on peut le voir les deux spectres sont identiques avec, la majorité des pics du spectre référentiel (figure 86a) est présente dans le spectre de l'échantillon analysé (figure 86b), on distingue : une large bande à 3700 jusqu'à 3000 cm^{-1} attribuée à l'étirement de groupement $-\text{OH}$. Les deux bandes à 3000 et 2800 cm^{-1} attribuées à l'étirement symétrique et asymétrique des alkyles $-\text{CH}$. La région 1800-1500 cm^{-1} correspond à l'élongation des liaisons $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{C}$ (esters, acide carboxylique et cycle aromatique). L'intervalle entre 1500 jusqu'à 1200 cm^{-1} contient des bandes de vibrations caractéristiques du phénol en particulier les alkyles $-\text{CH}$, la déformation des groupements $-\text{OH}$ ainsi que l'élongation de la liaison $\text{C}-\text{O}$. Les bandes intenses entre 1150 et 950 cm^{-1} correspondent principalement à l'élongation endocyclique et exocyclique du groupement $\text{C}-\text{O}$ des glucides [102]. L'interprétation des pics pour l'identification des molécules est très compliquée par ailleurs toutes les fonctions citées sont présentes dans la structure chimique de l'oleuropein.

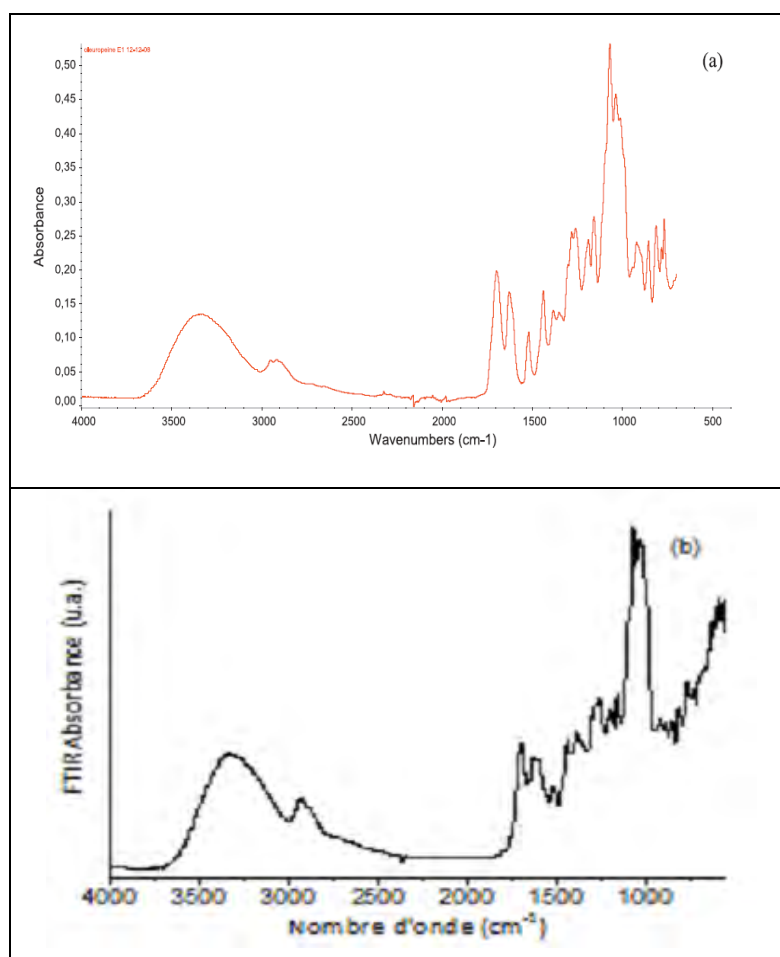


Figure 46 : Spectre FTIR de l'oleuropein (a), de l'extrait OLE 2 (b).

I.5.g. Test photocatalytique

Dans cette étude, on a choisi le violet de gentiane (6ppm) comme polluant organique pour tester l'activité photocatalytique des nanoparticules synthétisées par OLE 2. Nous avons utilisé les NPs synthétisées à 100 °C traitées à 450 °C pendant 1h, celles-ci ont montrés une surface spécifique la plus élevée. La figure 87a représente la cinétique de dégradation du polluant en fonction du temps en présence des NPs synthétisées et sous photolyse directe. On observe une diminution de la concentration du violet de gentiane d'un taux de 50% pour les NPs synthétisées et 30 % pour la photolyse directe durant les 3h d'irradiation solaire. A cet effet, les NPs ont augmenté le rendement de la photocatalyse de 20 % avec une constante de vitesse k égale a $3.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2= 0.96$) (figure 87b). Dans la plupart de nos tests, un effet écran se produit. L'adsorption des polluants sur les nanoparticules dûe à leurs surfaces spécifiques élevées empêche le contact entre rayonnement lumineux et les NPs, ce qui affecte le rendement photocatalytique.

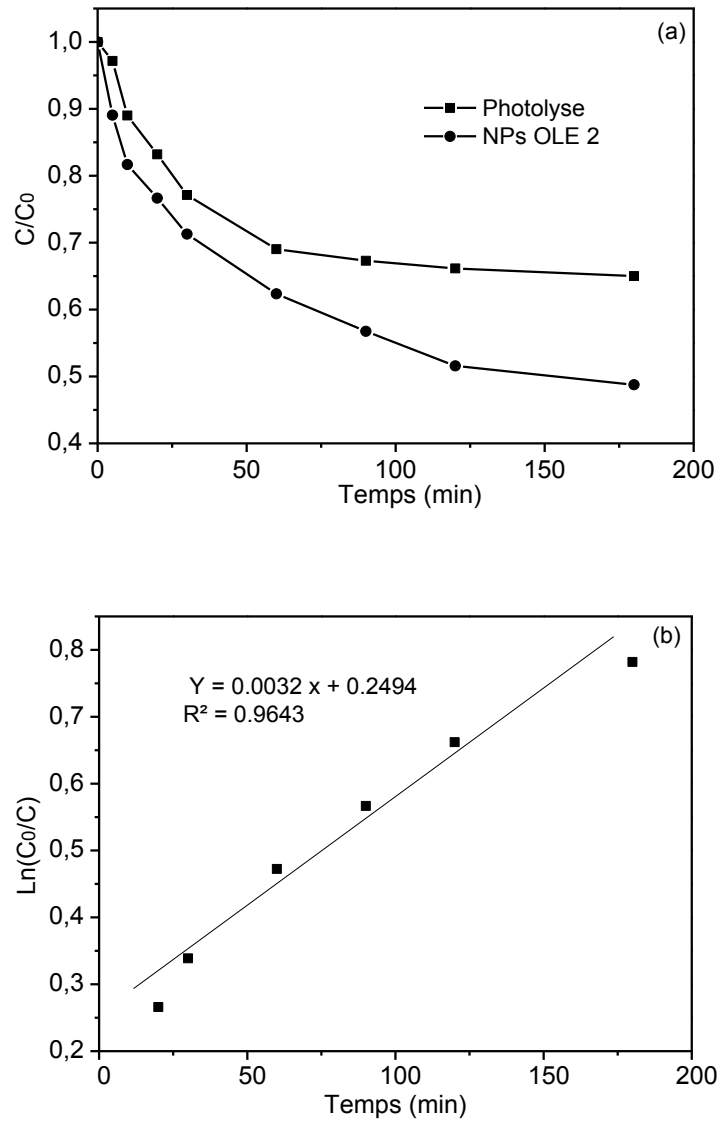


Figure 47 : Cinétique de dégradation du violet de gentiane en fonction du temps d'irradiation par NPs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisées par OLE 2 à 100 °C traitées à 450 °C pendant 1h (a), courbe de la vitesse de dégradation (b).

Conclusion

Conclusion

Le contrôle de la morphologie des nanoparticules d'oxyde de fer a attiré l'attention des scientifiques au cours de ces dernières années afin d'améliorer ses performances et développer de nouvelles applications. Dans notre travail, on a pu synthétiser des nano-objets d'oxyde de fer alpha par différentes méthodes. Le choix de la méthode de synthèse, des constituants ainsi que la procédure de traitement nous ont permis d'obtenir des morphologies différentes de l'oxyde de fer alpha, on peut dire que :

- L'utilisation du procédé de PECHINI dans la méthode Sol gel nous a permis d'obtenir des nanoparticules sphériques à 450 °C de 20 m²/g de surface spécifique, ce procédé repose sur trois étapes : chélation et formation du complexe, polymérisation par polyestérification et finalement la combustion par un traitement thermique et formation de la phase alpha. Une phase cristalline à partir d'une résine polymérique à 380°C a été obtenue. Ces nanoparticules ont montré une dégradation de 50% du bleu de méthylène sous rayonnement solaire avec une constante de vitesse de l'ordre de 2.5×10⁻³ min⁻¹.

- Le choix de la méthode hydrothermale nous a permis de synthétiser des nanoplaquettes et des nanotubes en utilisant l'urée comme surfactant et les ions phosphate, respectivement. L'urée avec sa formule polymérique a provoqué la formation des nanotiges d'hydroxyde de fer, ces nanotiges se sont liés par auto assemblage pour former des nanoplaquettes d'une surface spécifique de l'ordre de 69 m²/g, un traitement thermique a été réalisé pour obtenir des nanoplaquettes α-Fe₂O₃. Celles-ci ont montré une dégradation de 50% du MB avec une constante de vitesse de l'ordre de 2.0×10⁻³ min⁻¹. Par ailleurs, les ions phosphate ont donné directement la forme tubulaire de l'oxyde de fer α-Fe₂O₃ par mécanisme d'adsorption sélectif et dissolution par coordination. Leurs activités photocatalytiques ont montré un taux de 25% de dégradation de l'isoproturon avec une constante de 4.0×10⁻⁴ min⁻¹.

- Enfin, pour la chimie verte, on a utilisé les feuilles d'olivier pour la synthèse des NPs d'hématite. Deux extraits ont été préparés OLE1 et OLE2. Les analyses par HPLC ont montré que l'extrait aqueux OLE1 se compose principalement de l'hydroxytyrosol et l'acide élénolique, tandis que l'extrait OLE 2 se compose de l'oleuropein. Les conditions de température optimale de synthèse par les deux extraits ont permis l'obtention des NPs de surface spécifique de l'ordre de 64 et 74 m²/g, respectivement. En effet, les images MEB ont montré que ces NPs sont formées d'agglomérats de petites particules très fines. L'intérêt d'utiliser les composés phénoliques présents dans les feuilles d'olivier est leur pouvoir de chélater les ions de fer ainsi que leurs hydrophobicités qui nous ont permis de minimiser la taille des particules. Sous irradiation solaire on a pu obtenir un taux de dégradation de 50% pour le linuron et le violet de gentiane avec des

constantes de vitesses de l'ordre de 1.6 et $3.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour les NPs synthétisées par OLE1 et OLE2, respectivement.

Travaux scientifiques

- **Publications**

Ahmed Abdelhakim Ayachi, Hind Mechakra, Miguel Manso Silvan, Smail Boudjaadar, Slimane Achour, Monodisperse α -Fe₂O₃ nanoplatelets: Synthesis and characterization, *Ceramics International*. 41(2015) 2228–2233.

- **Conférences**

Ayachi Ahmed Abdelhakim, Boudjaadar Smail, ACHOUR Slimane, Synthesis and characterization of hematite nanoparticles by Sol Gel method (Nano-M&T 2013) 17-19 November 2013 - Annaba, Algeria.

Ayachi Ahmed Abdelhakim, Mechakra Hind, Boudjaadar Smail, Achour Slimane. Hydrothermal synthesis of hematite nanosheets and their photocatalytic application (2^{ème} CIPE) 07 mars 2014 Constantine, Algeria.

Ayachi Ahmed Abdelhakim, Boudjaadar Smail, Achour Slimane. Synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanotubes (PJIP) 16-17 décembre 2013-Constantine, Algeria.

مضري ودراسه تخصصي لاجسري مانتلان بوتري قلاسي دالم عهده من اجل طبقات لتجليل طوي الشمسي : مخيمات أكسيد لحيدها

للمختص:

نظرا لأهمي للشركل وولي اسل جزيئات التلن بوتري قلاسي لاجدي لفا من أجل تحسني فية طبقات التجليل الضوي ولشمسي
قمننا عن طريق هذه الواس قوض عأسس طرق اسخالص لاجزيئات التلن بوتري قلاسي لاجدي لفا من أجل للاحصول
من دسيرة خصلة. ان الخي رفي شركل لاجزيئات التلن بوتري قلاسي لاجدي لفا من أجل للاحصول من دسيرة
المستعمله. من أجل تحسني كلاله شروط استخدينا طرق لسطال ملامي لاجدي لفا من أجل للاحصول من دسيرة
المستعمله.

أما عن عملي لسطال ملامي فتصحر لنا لحيات لاجزيئات ذات قياسي اس أقل من 011 نل بوتري عن طريق قحترق
مركب عضوي وولي ريفي 051 درجة هئية. هذه لاجزيئات التلن بوتري قلاسي لاجدي لفا من أجل للاحصول من دسيرة
بمقدار 51% لمركب أزرق الكي لحيات تحت أشعة الشمس سخال لبلوع ساعات ونصف.

أما عملي الادي بوتري الفتح دس محتلنا هذه العملي قلاحيصول لحيات لاجزيئات ذات قياسي اس 011×051×01 نل بوتري
ونل وأن لحيات ذات قياسي اس 011×80×01 نل بوتري عن طريق استخدينا العيري وطينات افسوفات لحيات التولي. عملي التجليل
الضوي اظهرفتح لاجسري مانتلان بوتري قلاسي لاجدي لفا من أجل للاحصول من دسيرة 51% من مركب أزرق الكي لحيات و05% لاجزيئات التلن بوتري قلاسي لاجدي لفا من أجل للاحصول من دسيرة
الشمسي.

من أجل للاحصول لحيات لاجسري مانتلان بوتري قلاسي لاجدي لفا من أجل للاحصول من دسيرة 51% من مركب أزرق الكي لحيات و05% لاجزيئات التلن بوتري قلاسي لاجدي لفا من أجل للاحصول من دسيرة
المستعمله. من أجل للاحصول لحيات لاجسري مانتلان بوتري قلاسي لاجدي لفا من أجل للاحصول من دسيرة 51% من مركب أزرق الكي لحيات و05% لاجزيئات التلن بوتري قلاسي لاجدي لفا من أجل للاحصول من دسيرة
المستعمله. من أجل للاحصول لحيات لاجسري مانتلان بوتري قلاسي لاجدي لفا من أجل للاحصول من دسيرة 51% من مركب أزرق الكي لحيات و05% لاجزيئات التلن بوتري قلاسي لاجدي لفا من أجل للاحصول من دسيرة
المستعمله.

للخدمات فحتمية: جزيئات التلن بوتري قلاسي لاجدي لفا من أجل للاحصول من دسيرة 51% من مركب أزرق الكي لحيات و05% لاجزيئات التلن بوتري قلاسي لاجدي لفا من أجل للاحصول من دسيرة
المستعمله.

Synthesis and characterization of metallic nanoparticles for solar photocatalytic applications: alpha iron oxide nanoparticles

Abstract

In this work, we have used several synthesis procedures of alpha iron oxide nanoparticles for well-defined morphologies. Controlling the morphology strongly depends on the conditions and the method synthesis. For that, three methods synthesis were used Sol gel, hydrothermal and green chemistry.

Synthesis by sol gel allowed us to synthesize α -Fe₂O₃ nanoparticles size less than 100 nm by means of a polymeric resin treated at 450 °C, these nanoparticles showed a specific surface area of 20 m² / g and a degradation of 50% of MB under sunlight for 4.5h. Furthermore, the use of hydrothermal method enabled us to obtain nanoplatelets with dimensions of 300×150×10 and nanotubes with dimension of 100×80×60 nm using urea and phosphate ions, respectively. These nano-objects showed a degradation rate of 50% for the MB and 25% of isoproturon under sunlight irradiation. For ecological interest and to limit the use of chemicals we oriented to biosynthesis. In this study we used the olive leaf, rich in oleuropein, hydroxytyrosol and elenolic acid. These phenolic compounds have the property of chelating iron ions and act as a surfactant. The use of olive leaf extracts allowed the synthesis of nanoparticles of about 30 nm in the form of an agglomerate surface area which reached 74 m² / g. these nanoparticles showed a degradation of 50% of linuron and gentian violet under solar radiation.

Key words: iron oxide, nanoparticles, nanoplatelets, nanotubes, olive leaves.

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé plusieurs méthodes de synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer alpha pour des morphologies bien déterminées. Le contrôle de la morphologie dépend fortement des conditions et de la méthode de synthèse. A fin de les définir trois méthodes de synthèse ont été utilisées sol gel, hydrothermal et la chimie verte.

La synthèse par sol gel nous a permis de synthétiser des nano particules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de taille inférieure à 100 nm par l'intermédiaire d'une résine polymérique traitée à 450 °C, ces nanoparticules ont montré une surface spécifique de l'ordre de 20 m²/g et une dégradation d'un taux de 50 % du BM sous rayonnement solaire pendant 4.5 h. Par ailleurs, la synthèse par voie hydrothermale nous a permis d'obtenir des nanoplaquettes de dimensions 300×150 ×10 nm et des nanotubes de dimensions 100×80×60 nm en utilisant respectivement l'urée et les ions phosphate. Ces nano-objets ont montré une dégradation d'un taux de 50 % pour le BM et 25 % de l'isoproturon sous irradiation solaire pour les nanoplaquettes et les nanotubes.

Dans un intérêt écologique et à fin de limiter l'utilisation des produits chimiques nous nous sommes orienté vers la biosynthèse. Dans cette étude nous avons utilisé les feuilles d'olivier, étant riches en oleuropein, hydroxytyrosol et l'élénolique acide, ces composés phénoliques ont la propriété de chelater les ions de fer et d'agir en tant que surfactant. L'utilisation des extraits de feuilles d'olivier a permis la synthèse de nanoparticules d'environ 30 nm sous forme d'agglomérat d'une surface spécifique qui arrive jusqu'à 74 m²/g. ces nanoparticules ont montré une dégradation de 50% du linuron et le violet de gentiane sous rayonnement solaire.

Mots clés : Nanoparticules, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, nanoplaquettes, nanotubes, olivier.