

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
École Nationale Polytechnique

Département de Génie des Procédés et Environnement
CRD - Sonatrach



Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Procédés et
Environnement

Synthèse verte de nanoparticules métalliques à partir d'extraits végétaux pour l'élimination des métaux lourds à l'état de traces dans l'eau

Présenté par : **MEZIDI Katia**

Sous la direction de : **Dr. DJELLOULI Naima**

Présenté et soutenu publiquement le (27/06/2024)

Composition du jury :

Président :	Mme. BELHANECHÉ Naima	Professeur	ENP
Promotrice :	Mme. DJELLOULI Naima	MCB	ENP
Examinatrice :	Mme. TCHEKIKEN Chahinez	MCB	ENP
Examineur :	Mr. BOUSBAl M'hamed	MCA	CATI/ENP
Encadreur Entreprise :	Mme. YAHI Lina	Ingénieure	Sonatrach

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
École Nationale Polytechnique

Département de Génie des Procédés et Environnement
CRD - Sonatrach



Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Procédés et
Environnement

Synthèse verte de nanoparticules métalliques à partir d'extraits végétaux pour l'élimination des métaux lourds à l'état de traces dans l'eau

Présenté par : **MEZIDI Katia**

Sous la direction de : **Dr. DJELLOULI Naima**

Présenté et soutenu publiquement le (27/06/2024)

Composition du jury :

Présidente :	Mme. BELHANECHÉ Naima	Professeur	ENP
Promotrice :	Mme. DJELLOULI Naima	MCB	ENP
Examineur :	Mme. TCHEKIKEN Chahinez	MCB	ENP
Examineur :	Mr. BOUSBAI M'hamed	MCA	CATI/ENP
Encadreur Entreprise :	Mme. YAHY Lina	Ingénieure	Sonatrach

ملخص:

يصف هذا العمل عملية لإزالة التلوث من المياه التي تحتوي على عناصر معدنية ضئيلة باستخدام الجسيمات النانوية المعدنية التي يتم الحصول عليها عن طريق التخليق الأخضر من المستخلصات النباتية. في هذا العمل، تم الإبلاغ عن تخليق ثلاثة أنواع من الجسيمات النانوية: أكسيد النحاس (CuO)، أكسيد المغنيسيوم (MgO)، وأكسيد الزنك (ZnO)، باستخدام مستخلصات نباتية من أوراق ثلاثة نباتات مختلفة: نخيل الفونيكس (Phoenix Dactylifera L)، الزيتون (Olea europaea L)، والنعناع. تم توصيف الأنواع الثلاثة من الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها بواسطة الفحص المجهر الإلكتروني الماسح والتميز بالحيز المجهرية بالأشعة السينية لتحديد الخصائص مثل شكل الجسيمات وأقطارها وأحجامها. وأخيراً، تم استخدام الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها لمعالجة عينتين من المياه تحتويان على كميات قليلة من المعادن الثقيلة، من أجل اختبار قدرتها على الجذب. أظهرت النتائج أن استخدام كمية تعادل 4.34% من كل نوع حقق معدلات إزالة ملحوظة للمعادن الثقيلة: 99.21% للرصاص (Pb) و94.84% للكروم (Cr) و87.04% للنikkel (Ni) و59.63% للكاديوم (Cd). وذلك لمدة تلامس 30 دقيقة. هذه النتائج تنافس إلى حد كبير ما هو موجود في الأدبيات وتظهر كفاءة إزالة فائقة لنفس المعادن، مع انخفاض تركيز الجسيمات النانوية بمقدار الثلث وتقليل وقت التلامس من 24 ساعة إلى 30 دقيقة.

الكلمات المفتاحية: إزالة تلوث المياه، المعادن الثقيلة، الجسيمات النانوية المعدنية، التصنيع الأخضر، مستخلصات النباتات.

Abstract

This work describes a heavy metals removal process applied to contaminated water using for thus metallic nanoparticles synthesized from vegetal extracts. In this study, the synthesis of three types of metallic nanoparticles was reported : Copper oxide (CuO), Magnesium oxide (MgO) and Zinc oxide (ZnO), using plant extracts from the leaves of three different plants : *Phoenix Dactylifera L*, *Olea europaea L* and *Mentha spicata L*. The obtained nanoparticles were then characterized by Scanning Electron Microscopy and X-Ray Diffraction in order to determine their intrinsic properties such as particle morphology, particles diameters and sizes. Finally, the obtained nanoparticles were used to remove trace metal elements from two samples in order to evaluate their chelation capacity toward heavy metals. The results showed that an amount of 4.34% of each type of green nanoparticles achieved remarkable elimination rates for heavy metals : 99.21% for lead (Pb), 94.84% for chromium (Cr), 87.04% for nickel (Ni) and 59.63% for cadmium (Cd), after a contact time of 30 minutes. These results are highly competitive with those found in the literature, showing a great decontamination efficiency for the same metals, with a one-third reduction in nanoparticles concentration and a reduced contact time from 24 hours to 30 minutes.

Keywords : Water decontamination, Heavy metals, Metallic nanoparticles, Green synthesis, Plant extracts.

Résumé

Ce travail, décrit un procédé de décontamination des eaux contenant des éléments traces métalliques en ayant recours à des nanoparticules métalliques obtenues par synthèse verte à partir d'extraits de plantes. Dans ce travail, la synthèse de trois types de nanoparticules a été rapportée : l'oxyde de cuivre (CuO), l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde de zinc (ZnO) synthétisés en utilisant des extraits végétaux des feuilles de trois plantes différentes : *Phoenix Dactylifera L*, *Olea europaea L* et *Mentha spicata L*. Les trois types de nanoparticules obtenues ont été caractérisées par Microscopie Electronique à Balayage et Diffraction des Rayons X pour déterminer des propriétés telles que la morphologie des particules, leurs diamètres et leurs tailles. Enfin, les nanoparticules obtenues ont été utilisées pour traiter deux échantillons d'eau contenant des métaux lourds à l'état de traces, afin de tester leur capacité de chélation. Les résultats ont montré que l'utilisation d'une quantité équivalente à 4,34% de chaque type de nanoparticules vertes a permis d'atteindre des taux d'élimination remarquables pour les métaux lourds : 99,21% pour le plomb (Pb), 94,84% pour le chrome (Cr), 87,04% pour le nickel (Ni) et 59,63% pour le cadmium (Cd) pour un temps de contact de 30 minutes. Ces résultats sont très compétitifs par rapport à ceux de la littérature montrant ainsi une efficacité d'élimination supérieure pour les mêmes métaux avec une réduction de concentration des nanoparticules au tiers et un temps de contact qui passe de 24 heures à 30 minutes.

Mots-clés : Décontamination de l'eau, Métaux lourds, Nanoparticules métalliques, Synthèse verte, Extraits de plantes.

Remerciements

Avant tout développement, il est de mon devoir d'exprimer ma plus sincère gratitude à toutes les personnes ayant contribué à l'achèvement de ce mémoire.

Je voudrais dans un premier temps, remercier Madame DJELLOULI Naima, ma promotrice, pour son encadrement rigoureux, ses conseils éclairés et son soutien constant.

Je remercie également Madame YAHY Lina, ma co-promotrice, pour son assistance précieuse, ses suggestions pertinentes et son soutien infaillible. J'exprime par la même occasion ma reconnaissance à toute l'équipe de recherche du Centre de Recherche et Développement (CRD) pour leur accueil chaleureux et leur disponibilité.

Mes remerciements s'étendent également au Professeur N. BELHANECHHE pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance, ainsi qu'au Docteur C. TCHEKIKEN pour me faire l'honneur de juger ce travail.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à l'ensemble du personnel du département de Génie des Procédés et de l'Environnement pour leurs conseils avisés, ainsi que pour l'intérêt et le soutien constant qu'ils ont manifestés à l'égard de mes travaux.

Katia MEZIDI

Dédicaces

À mes piliers,

À ma mère, dont la tendresse et la force ont nourri mon esprit et façonné ce que je suis ...

À mon père, dont la sagesse et le dévouement ont illuminé mon chemin ...

Et à mon frère, pour ce qu'il représente pour moi ...

Votre amour est ma source d'inspiration infinie.

Table des matières

Liste des tableaux

Table des figures

Liste des abréviations

Introduction générale 13

1 Étude bibliographique

1.1	Généralités sur la contamination des eaux par les métaux lourds et impacts sur l'environnement et la santé	16
1.1.1	Pollution de l'eau	16
1.1.2	Les eaux usées industrielles	16
1.1.3	Définition des métaux lourds	17
1.1.4	L'impact sur la santé et l'environnement	17
1.1.5	Normes de rejet	19
1.2	Généralités sur les nanoparticules	20
1.2.1	Définition d'une nanoparticule	20
1.2.2	Types des nanoparticules	20
1.2.2.1	Les nanoparticules à base de carbone	20
1.2.2.2	Les nanoparticules métalliques	21
1.2.2.3	Les nanoparticules céramiques	21
1.2.2.4	Les nanoparticules semi-conducteurs	22
1.2.2.5	Les nanoparticules polymères	22
1.2.2.6	Les nanoparticules à base de lipides	22
1.2.3	Propriétés des nanoparticules	22
1.2.3.1	Propriétés de surface	22

1.2.3.2	Propriétés optiques	22
1.2.3.3	Propriétés électroniques	23
1.2.3.4	Propriétés mécaniques	23
1.2.4	Synthèse des nanoparticules	23
1.2.4.1	Procédé d'élaboration des nanoparticules par voie physique . . .	24
1.2.4.2	Procédé d'élaboration des nanoparticules par voie chimique . .	24
1.2.4.3	Procédé d'élaboration des nanoparticules par voie biologique . .	24
1.2.5	Applications des nanoparticules	25
1.2.5.1	Application dans la médecine :	25
1.2.5.2	Application en alimentation :	25
1.2.5.3	Application en électronique :	25
1.2.5.4	Application dans l'industrie mécanique :	25
1.2.5.5	Application en environnement :	25
1.2.6	Les nanoparticules d'oxyde de cuivre	26
1.2.6.1	Généralités	26
1.2.6.2	Applications des nanoparticules d'oxyde de cuivre	26
1.2.7	Les nanoparticules d'oxyde de zinc	26
1.2.7.1	Généralités	26
1.2.7.2	Applications des nanoparticules de ZnO	27
1.2.8	Les nanoparticules d'oxyde de magnésium	27
1.2.8.1	Généralités	27
1.2.8.2	Applications des nanoparticules d'oxyde de magnésium	28
1.2.9	Toxicité des nanoparticules	28
1.3	Plantes et composés phénoliques	29
1.3.1	Présentation des plantes	29
1.3.1.1	<i>Olea Europaea L</i>	29
1.3.1.2	<i>Phoenix Dactylifera L</i>	29
1.3.1.3	<i>Mentha Spicata L</i>	30
1.3.2	Les composés phénoliques	31
1.3.2.1	Introduction	31
1.3.2.2	Classification des composées phénoliques	31

1.3.2.3 Propriétés des composés phénoliques dans le traitement d'adsorbance	32
---	----

2 Matériels et Méthodes

2.1 Introduction	34
2.2 Matières végétales utilisées	34
2.3 Produits chimiques utilisés	34
2.4 Matériels utilisés	35
2.5 Verrerie utilisée	35
2.6 Préparation des extraits de plantes	35
2.6.1 Préparation de l'extrait de <i>Mentha spicata</i> L	35
2.6.2 Préparation de l'extrait d' <i>Olea europaea</i> L	36
2.6.3 Préparation de l'extrait de <i>Phoenix dactylifera</i> L	37
2.7 Protocole de préparation des nanoparticules d'oxyde de Zinc (ZnO)	37
2.8 Protocole de préparation des nanoparticules d'oxyde de Magnésium (MgO)	38
2.9 Protocole de préparation des nanoparticules d'oxyde de Cuivre (CuO)	38
2.10 Méthodes de caractérisation	39
2.10.1 Screening Phytochimique	39
2.10.2 Chromatographie Liquide Ultra Haute Performance (UHPLC)	40
2.10.3 Dosage des flavonoïdes totaux	41
2.10.4 Spéctroscopie UV-visible	42
2.10.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	42
2.10.6 Diffraction des rayons X (DRX)	43
2.10.7 Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Inductif (ICP-MS)	44

3 Résultats et Discussion

3.1 Introduction	46
3.2 Caractérisation des extraits de plantes	46
3.2.1 Étude qualitative par screening phytochimique	46
3.2.2 Étude quantitative par UHPLC	48
3.2.3 Étude quantitative par dosage des flavonoïdes totaux	50
3.3 Discussion des résultats de la caractérisation des extraits de plantes	50

3.4	Caractérisation des nanoparticules	52
3.4.1	Analyse par MEB	52
3.4.2	Analyse par DRX	55
3.5	Discussion des résultats de la caractérisation des nanoparticules	59
3.6	Efficacité des nanoparticules pour la chélation des métaux lourds	60
3.7	Discussion des résultats de l'efficacité des nanoparticules pour la chélation des métaux lourds	65
	Conclusion générale et perspectives	69
	Annexe	72
	Références Bibliographiques	77

Liste des tableaux

1.1	Valeurs limites des rejets d'effluents industriels en Algérie [19]	19
1.2	Application des nanoparticules de ZnO [34]	27
1.3	Application des nanoparticules de MgO [35]	28
1.4	Classification botanique d' <i>Olea Europaea L</i> [39]	29
1.5	Classification botanique de <i>Phoenix Dactylifera L</i> [34]	30
1.6	Classification botanique <i>Mentha spicata L</i> [40]	30
3.1	Tableau récapitulatif des résultats du screening phytochimique	48
3.2	Caractéristiques des cristallites des nanoparticules de CuO, MgO et ZnO	59
3.3	Concentrations en métaux lourds dans l'eau du bassin et l'eau synthétique avant traitement	61
3.4	Tableau de l'efficacité d'élimination des métaux dans l'eau synthétique	61
3.5	Tableau de l'efficacité d'élimination des métaux dans l'eau du bassin	61
3.6	Résumé des récentes méthodes d'élimination des métaux lourds	67

Table des figures

1.1	Classification des eaux résiduaires industrielles	17
1.2	Boule de fullerène à 60 atomes [22]	20
1.3	Les nanotubes de carbones : a) à double paroi (DWNT); b) à paroi simple : SWNT [23]	21
1.4	Coupe de Lycyrgus [27]	23
1.5	Sites de chélation des ions métalliques (M) des flavonoïdes [42]	32
2.1	Les étapes de préparation de l'extrait de menthe	36
2.2	Les étapes de préparation de l'extrait d' <i>Olea europaea L</i>	36
2.3	Les étapes de préparation de l'extrait de <i>Phoenix dactylifera L</i>	37
2.4	Étapes de préparation des nanoparticules de ZnO	37
2.5	Étapes de préparation des nanoparticules de MgO	38
2.6	Étapes de préparation des nanoparticules de CuO	39
2.7	Chromatographie Liquide Ultra Haute Performance de la marque Waters	40
2.8	Réaction de formation du complexe flavonoïde-chlorure d'aluminium (AlCl ₃) [51]	41
2.9	Spéctromètre UV-visible	42
2.10	Microscopie électronique à balayage (MEB) [52]	42
2.11	Largeur à mi-hauteur du pic [55]	43
2.12	Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Inductif (ICP-MS (Système à double monochromateur Perkin Elmer Optima 8000)	44
3.1	Les résultats de changement de couleur du test de screening phytochimique pour la détection des polyphénols : <i>Olea europaea L</i> (a. avant et b. après); <i>Mentha spicata L</i> (c. avant et d. après); <i>Phoenix dactylifera L</i> (e. avant et f. après)	47
3.2	Les résultats de changement de couleur du test de screening phytochimique pour la détection des flavonoïdes : <i>Olea europaea L</i> (a. avant et b. après); <i>Mentha spicata L</i> (c. avant et d. après); <i>Phoenix dactylifera L</i> (e. avant et f. après)	47
3.3	Profil chromatographique de l'extrait de <i>Mentha spicata L</i> par UHPLC Waters	49

3.4	Profil chromatographique de l'extrait d' <i>Olea europaea L</i> par UHPLC Waters . . .	49
3.5	Profil chromatographique de l'extrait de <i>Phoenix dactylifera L</i> par UHPLC Waters	49
3.6	Teneurs en flavonoïdes totaux des trois extraits de plantes : <i>Mentha spicata L</i> , <i>Phoenix dactylifera L</i> et <i>Olea europaea L</i>	50
3.7	Images MEB des NPs de CuO à différents grossissements : a. X100 ; b. X4522 ; c. X10 000 ; d. X20 000. Images personnelles	52
3.8	Images MEB des NPs de MgO à différents grossissements : a. X100 ; b. X861 ; c. X2820 ; d. X18 000. Images personnelles.	53
3.9	Images MEB des NPs de MgO à différents grossissements : a. X100 ; b. X230 ; c. X483 ; d. X981. Images personnelles.	54
3.10	Diffractogramme DRX des NPs de CuO	56
3.11	Diffractogramme DRX des Nps de MgO	57
3.12	Diffractogramme DRX des Nps de ZnO	58
3.13	Les taux d'élimination des quatre métaux lourds dans l'échantillon d'eau syn- thétique	62
3.14	Les taux d'élimination des quatre métaux lourds dans l'échantillon d'eau du bassin	62
3.15	Concentrations du Plomb (Pb) résiduaire dans les deux échantillons d'eau (avant et après traitement)	63
3.16	Concentrations du Chrome (Cr) résiduaire dans les deux échantillons d'eau (avant et après traitement)	63
3.17	Concentrations du Cadmium (Cd) résiduaire dans les deux échantillons d'eau (avant et après traitement)	64
3.18	Concentrations du Nickel (Ni) résiduaire dans les deux échantillons d'eau (avant et après traitement)	65
3.19	Schéma du principe de l'ICP-MS [78]	75
3.20	Courbe d'étalonnage de la quercétine pour le dosage des flavonoïdes totaux . . .	75
3.21	Répartition des taux d'élimination des 4 métaux lourds dans l'échantillon d'eau synthétique	76
3.22	Répartition des taux d'élimination des 4 métaux lourds dans l'échantillon d'eau du bassin	76

Liste des acronymes

CFC :	Cubique à Faces Centrées
CVD :	Dépôt Chimique en Phase Vapeur (Chemical Vapor Deposition)
DBO₅ :	Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours
DCO :	Demande Chimique en Oxygène
DFT :	Théorie Fonctionnelle de la Densité
DRX :	Diffraction des rayons X
UHPLC :	Chromatographie Liquide Ultra Haute Performance
ICP - MS :	Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Inductif
IR :	Infrarouge
LSPR :	Résonance Plasmonique de Surface Localisée
MEB :	Microscopie électronique à balayage
MES :	Matières En Suspension
MWNT :	Nanotube de Carbone à Parois Multiples (Multi-Walled Carbon Nanotube)
MVS :	Matières Volatiles en Suspension
NPs :	Nanoparticules
NTC :	Nanotube de Carbone
PCB :	Polychlorobiphényles
SPR :	Résonance Plasmonique de Surface (Surface Plasmon Resonance)
SWNT :	Nanotube de Carbone à Paroi Unique (Single-Walled Carbon Nanotube)
UV :	Ultraviolet

Introduction générale

Les métaux lourds sont devenus une préoccupation environnementale majeure en raison de leur toxicité, de leur capacité à s'accumuler dans les organismes vivants et de leur persistance dans les écosystèmes. Les activités industrielles, telles que la production de minéraux, la fabrication de produits pétrochimiques, l'agriculture, la production d'acier et de plastique, les tanneries et la fabrication de batteries, ont été les principaux contributeurs à l'augmentation des niveaux de métaux lourds dans les environnements aquatiques. Contrairement aux polluants organiques, les ions métalliques lourds présentent une faible biodégradabilité, ce qui leur permet de s'accumuler dans l'environnement et de poser de graves risques pour la santé des organismes vivants, y compris les humains. Par exemple, l'exposition à long terme au cadmium peut entraîner des dommages aux os et aux reins, augmenter la pression artérielle et provoquer le cancer, tandis que l'exposition au chrome est associée au cancer, à l'asthme et à divers troubles physiologiques. Les métaux lourds peuvent également perturber les enzymes cellulaires humaines, qui dépendent de minéraux nutritionnels tels que le magnésium, le zinc et le sélénium [1].

Face à ces enjeux environnementaux et sanitaires, diverses méthodes, telles que l'échange d'ions, la précipitation chimique, l'osmose inverse, les procédés membranaires, la biotechnologie microbienne, la coagulation, la floculation, la filtration et l'adsorption, ont été explorées pour l'élimination des métaux lourds des eaux. Malgré leur efficacité, ces techniques présentent souvent des inconvénients, tels que des coûts élevés, une complexité opérationnelle, la production de sous-produits nocifs et une efficacité limitée pour cibler des contaminants spécifiques [2] [3]. Parmi ces méthodes, l'adsorption s'est imposée comme une stratégie prometteuse en raison de sa grande efficacité, de son rapport coût-efficacité, de sa flexibilité de conception et de sa facilité d'utilisation [3]. Des chercheurs ont développé divers adsorbants, notamment le charbon actif, les nano-adsorbants, la zéolite, le chitosane et le biochar, pour résoudre le problème de la pollution par les métaux lourds dans les eaux [4] [5] [6]. Parmi ses adsorbants, les nanoparticules métalliques comme l'oxyde de zinc, l'oxyde de fer et l'oxyde de cuivre ont montré une grande efficacité pour la chélation et l'élimination des métaux lourds présents dans les eaux usées [7] [1]. Leur grande surface spécifique et leurs propriétés de surface leur permettent d'adsorber efficacement les ions métalliques, les rendant ainsi une alternative prometteuse aux méthodes traditionnelles [1].

La synthèse verte de nanoparticules présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes physiques et chimiques conventionnelles. Tout d'abord, elle utilise des réactifs naturels, tels que des extraits de plantes ou de microorganismes, qui sont généralement non toxiques et biodégradables. Cela permet de réduire considérablement l'utilisation de produits chimiques dangereux et la production de déchets. De plus, la synthèse verte se déroule généralement à température ambiante et à pression atmosphérique, ce qui permet de réduire la consommation d'énergie et les coûts de production. Les nanoparticules obtenues par cette méthode sont souvent plus stables et présentent une meilleure biocompatibilité, ce qui les rend plus adaptées pour des applications environnementales et médicales [1].

Dans cette étude, nous rapportons une méthode simple et respectueuse de l'environnement pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de Zinc, d'oxyde de Cuivre et d'oxyde de Magnésium en utilisant les différents extraits des plantes suivantes : *Mentha spicata L*, *Olea europaea L* et *Phoenix Dactylifera L* respectueusement. Le choix de ses trois espèces est motivé par leur abondance et disponibilité sur le territoire algérien ainsi que par leur composition riche en flavonoïdes.

Les nanoparticules obtenues par synthèse verte ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'étudier leurs morphologies, leurs tailles et leurs structures cristallines. Ces dernières ont été utilisées par la suite comme adsorbants pour éliminer les métaux lourds contenues dans les eaux usées.

Afin de mieux vous permettre de suivre ce travail, il a été structuré en 3 chapitres comme suit :

Chapitre 1 : Ce chapitre présente une étude bibliographique approfondie allant des notions fondamentales de pollution des eaux en particulier les eaux polluées par les hydrocarbures et les métaux lourds jusqu'au caractéristiques des nanoparticules.

Chapitre 2 : Ce chapitre est consacré à ce qui est matériels et méthodes expérimentales utilisés dans le contexte de cette étude.

Chapitre 3 : Dans ce dernier chapitre, il s'agit de présenter les résultats obtenus par la caractérisation des extraits de plantes et des nanoparticules et par rapport à leur efficacité pour la chélation des métaux lourds ciblés.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par les principales conclusions qui résumerons les points clés abordés dans les chapitres précédents et en présentant quelques perspectives futures de cette recherche dans le domaine du captage des métaux lourds.

Chapitre 1

Étude bibliographique

1.1 Généralités sur la contamination des eaux par les métaux lourds et impacts sur l'environnement et la santé

1.1.1 Pollution de l'eau

La pollution de l'eau se réfère à toute altération des propriétés physiques, chimiques ou biologiques de l'eau, résultant de l'introduction de substances nocives ou indésirables, qui compromettent son utilisation par les êtres vivants, notamment les humains, la faune et la flore, ainsi que les écosystèmes aquatiques dans leur ensemble [8].

Cette pollution peut avoir différentes sources [9] :

- La pollution industrielle : avec les rejets de produits chimiques tels que les hydrocarbures ou le PCB rejetés par les industries ainsi que les eaux évacuées par les usines.
- La pollution agricole : avec les déchets animaux mais aussi les produits phytosanitaires/pesticides (herbicides, insecticides, fongicides) contenus dans les engrais. Ils pénètrent alors dans les sols jusqu'à atteindre les eaux souterraines.
- La pollution domestique : avec les eaux usées provenant des toilettes, les produits d'entretien ou cosmétiques (savons de lessives, détergents), les peintures, solvants, huiles de vidanges, hydrocarbures...
- La pollution accidentelle : avec le déversement accidentel de produits toxiques dans l'environnement ce qui vient perturber l'écosystème.

1.1.2 Les eaux usées industrielles

Les eaux usées industrielles sont des effluents liquides générés par les activités industrielles, contenant souvent une variété de substances potentiellement nocives telles que des produits chimiques, des métaux lourds, des solvants, des huiles, des matières organiques et des agents pathogènes.

Les eaux usées industrielles peuvent être qualifiées par différents paramètres physiques (température, turbidité, les matières en suspension MES, les matières volatiles en suspension MVS, les matières décantables, etc.) et des paramètres chimiques (demande biochimique en oxygène DBO₅, demande chimique en oxygène DCO, oxygène dissous, l'azote total de kjeldahl, etc).

Les eaux résiduaires industrielles sont classées en diverses catégories selon l'utilisation de l'eau [10] :

- Eau générales de fabrication ou de procédé : La plupart des procédés conduisent à des rejets polluants de diverses natures.
- Eaux des circuits de refroidissement : Ce sont des eaux abondantes et généralement non polluées, car elles n'ont pas de contact avec les produits fabriqués. Elles peuvent être recyclées.
- Eau de lavage des sols et machines : Le degré de pollution et le débit des eaux de lavage sont très variables et particulièrement importants en fin de journée, au cours des nettoyages de week-ends, et des périodes de congés.

- Eau huileuse : Ce sont les eaux de pluies huileuses provenant des aires pavées des unités de procédé, des stations de pompage, du réseau de tuyauterie, etc. Ce sont également les eaux provenant des vidanges des équipements, des cuves ou des réservoirs. Provenant des pavées et du procédé, ces principaux contaminants sont les hydrocarbures, le furfural et la méthyle-éthyle cétone.

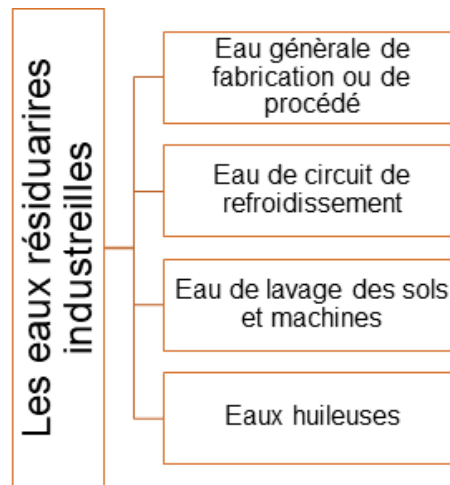


FIGURE 1.1 – Classification des eaux résiduaires industrielles

1.1.3 Définition des métaux lourds

On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement [11].

Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxiques pour l'homme sont : le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes [12].

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn). Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossiles. [11]

1.1.4 L'impact sur la santé et l'environnement

Les métaux lourds représentent une menace grave pour l'environnement et la santé humaine. En raison de leur toxicité et de leur persistance, ces contaminants peuvent se retrouver dans les sols, les cours d'eau et même dans l'air, posant des risques considérables pour les écosystèmes et les êtres vivants.

1.1.4.1 Impact sur la santé :

Les métaux lourds présents dans les eaux usées huileuses représentent une préoccupation majeure pour la santé humaine. L'exposition à ces substances toxiques peut se produire de différentes manières, notamment par ingestion d'eau contaminée, inhalation de vapeurs ou de

particules en suspension dans l'air, ou absorption à travers la peau.

Le plomb, le mercure, l'arsenic, le cadmium et d'autres métaux lourds ont été associés à une multitude de problèmes de santé, allant des troubles neurologiques et du développement chez les enfants à divers cancers, maladies cardiovasculaires, troubles rénaux, hépatiques et respiratoires chez les adultes [12].

Par exemple, le plomb est connu pour causer des dommages irréversibles au système nerveux central, en particulier chez les jeunes enfants, entraînant des retards dans le développement cognitif et des troubles du comportement. Ce trouble est connu sous le nom de saturnisme [13]. En outre, les métaux lourds présents dans les eaux usées huileuses peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire, entraînant une bioaccumulation chez les organismes aquatiques et finalement chez les humains qui consomment des produits contaminés [12]. Cela peut entraîner une exposition à long terme à des niveaux de métaux lourds potentiellement dangereux, même à des concentrations relativement faibles dans l'environnement.

1.1.4.2 Impact sur l'environnement :

- Pollution de l'eau :

Les rejets d'eaux usées pétroliers non traitées contenant des matières organiques élevées provoquent une consommation excessive d'oxygène par les bactéries dans les plans d'eau. La quantité minimale d'oxygène dissous nécessaire pour une vie normale dans un milieu aquatique est d'environ 2 mg/l. Cette réduction d'oxygène dans l'eau entraîne la mort des organismes vivants (mort de la faune et flore aquatique).

Ces eaux peuvent être déversées dans les cours d'eau et par conséquent rendre impossible toute autre utilisation telle que l'agriculture et la pêche.

Si les eaux ne sont pas traitées et éliminées selon les normes de rejet, elles peuvent causer des problèmes par infiltration dans le sol et pollution des eaux souterraines par une pollution organique, une salinisation, une acidification, une augmentation de la teneur en fer, une coloration, ou un empoisonnement. Cela provoque de nombreuses maladies telles que le choléra et d'autres infections intestinales [14].

Dans les écosystèmes aquatiques, les métaux lourds peuvent avoir des effets toxiques sur les organismes vivants tels que les poissons, les invertébrés et les plantes aquatiques. Ces substances peuvent perturber les processus physiologiques des organismes, entraînant une diminution de la croissance, de la reproduction et de la survie. De plus, les métaux lourds peuvent s'accumuler dans les sédiments des cours d'eau, où ils peuvent rester piégés pendant de nombreuses années, constituant ainsi une source continue de contamination pour les organismes aquatiques [15].

- Pollution du sol :

La présence de divers composants dans les rejets d'eaux usées huileuses peut provoquer une dégradation de la qualité du sol et une érosion de celui-ci.

La présence de métaux lourds dans le sol peut affecter la croissance des plantes, entraîner des perturbations dans les cycles des éléments nutritifs et même causer des dommages aux micro-organismes bénéfiques du sol.

En conséquence, la productivité agricole peut être compromise, et les écosystèmes terrestres peuvent perdre leur capacité à fournir des services écosystémiques essentiels, tels que la purification de l'eau et la régulation du climat.

- Pollution de l'air :

L'émission d'odeurs nauséabondes ainsi que la volatilisation des métaux lourds contenues dans les eaux contaminées causant une pollution de l'air.

1.1.5 Normes de rejet

La norme est représentée par un chiffre qui fixe une limite supérieure à ne pas dépasser ou une limite inférieure à respecter.

- **Norme Algérienne :**

Les normes de rejets des effluents industriels résultent de la loi n° 83-17 du 16 Juillet 1983 [16] portant code des eaux, de l'ordonnance n° 96-13 du 15 Juin 1996 [17] modifiant et complétant la loi n° 83-17, du décret exécutif n° 93-160 du 10 Juillet 1993 [18] réglementant les rejets d'effluents liquides des industriels et du décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 [19] de la république algérienne démocratique définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels (voir tableau 1.1).

TABLE 1.1 – Valeurs limites des rejets d'effluents industriels en Algérie [19]

Paramètres	Valeurs limites
Température	30°C
pH	6,5- 8,5
DBO ₅	30 mg/l
DCO	120 mg/l
MES	35 mg/l
Azote total	30 mg/l
Phosphore total	10 mg/l
Furfural	50 mg/l
Hydrocarbures	10 mg/l
Plomb	0,5 mg/l
Fer	3 mg/l
Mercure	0,01 mg/l
Cuivre	0,5 mg/l
Zinc	3 mg/l
Chrome	0,5 mg/l
Nickel	0,5 mg/l
Cadmium	0,2 mg/l
Manganèse	1 mg/l

1.2 Généralités sur les nanoparticules

1.2.1 Définition d'une nanoparticule

Une nanoparticule est une particule de matière, minuscule et nanométrique, de taille inférieure à une microparticule, avec une dimension comprise entre 1 et 100 nanomètres (nm). De telles particules sont constituées de quelques à des milliers d'atomes ou de molécules. Les propriétés colloïdales, optiques ou électriques, sont différentes des microparticules (de 1 à 1000 μm). Les particules encore plus petites ($< 1 \text{ nm}$) sont seulement des amas d'atomes [20].

1.2.2 Types des nanoparticules

Les NPs sont généralement divisées en différentes catégories en fonction de leur morphologie, de leur taille et de leurs propriétés chimiques. Sur la base des caractéristiques physiques et chimiques, certaines des classes bien connues de NPs sont indiquées ci-dessous :

1.2.2.1 Les nanoparticules à base de carbone

Les principales nanoparticules à base de carbone sont les fullerènes, les nanofeuillets de graphène, les nanotubes de carbone (NTC), les nano-fibres de carbone, le noir de carbone et les nanomousses de carbone [21].

- Les fullerènes sont des cages constituées d'atomes de carbone qui sont liés à trois autres atomes en hybridation sp^2 . Ils ont suscité un intérêt commercial remarquable en raison de leur conductivité électrique, de leur haute résistance, de leur structure, de leur affinité électronique et de leur polyvalence. La forme la plus étudiée est celle synthétisée pour la première fois en 1989 par Kroto de forme sphérique et qui contient 60 atomes comme montré dans la figure 1.2 [21].

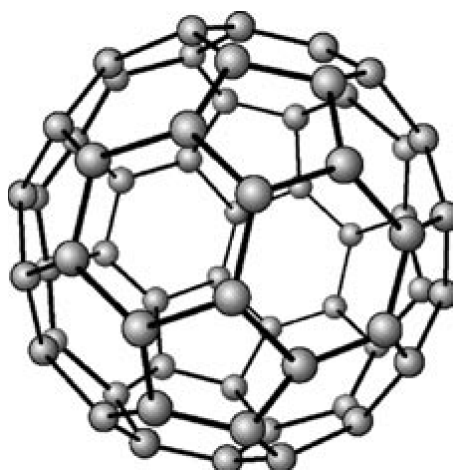


FIGURE 1.2 – Boule de fullerène à 60 atomes [22]

- Les nanofeuillets de graphène sont obtenus via l'exfoliation du graphite naturel en séparant les couches du graphite en une monocouche d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre [21].
- Les nanotubes de carbone ressemblent à une nanfeuille de graphène enroulée sur elle-même. Les feuilles laminées peuvent présenter différentes configurations en termes de parois (voir figure 1.3), qu'elles soient simples, doubles ou multiples. Ainsi, elles sont désignées sous le nom de nanotubes de carbone à paroi simple (SWNT), à double paroi (DWNT) ou à paroi multiple (MWNT) en fonction de leur structure respective [21].

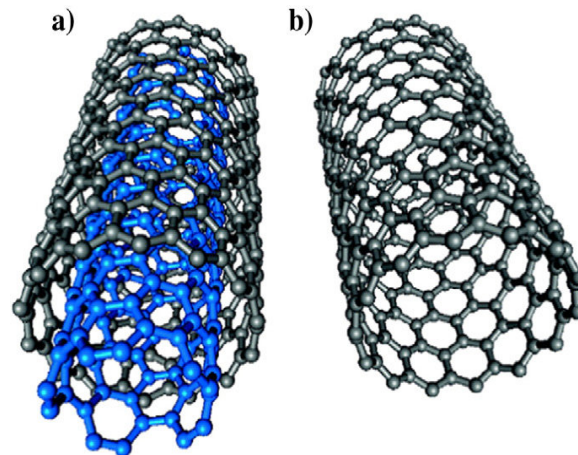


FIGURE 1.3 – Les nanotubes de carbone : a) à double paroi (DWNT) ; b) à paroi simple : SWNT [23]

- Les nano-fibres de carbone sont eux aussi constituées de feuillets de graphène comme les NTC mais contrairement à eux l'enroulement n'est pas en cylindre régulier [21].
- Le noir de carbone est constitué de matériel graphitique partiellement amorphe et une partie de ses particules élémentaires a une taille nanométrique, généralement comprise entre 20 et 70 nm [21].
- La nano-mousse de carbone se compose d'îlots d'atomes de carbone, généralement de 6 à 9 nm, connectés de manière aléatoire pour créer une structure tridimensionnelle solide, légère et spongieuse [21].

1.2.2.2 Les nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques sont exclusivement composées de précurseurs métalliques. Grâce à leur résonance plasmonique de surface localisée (LSPR), ces nanoparticules présentent des propriétés optoélectriques remarquables. Les métaux alcalins et nobles tels que le cuivre, l'argent et l'or ont une large bande d'absorption dans la région visible du spectre solaire [24].

1.2.2.3 Les nanoparticules céramiques

Ce sont des solides inorganiques non métalliques, synthétisés par la chaleur et des refroidissements successifs. On peut les trouver sous différentes formes : amorphes, polycristallines, denses,

poreuses ou creuses. Ces type attire l'attention des chercheurs en raison de leur utilisation en catalyse, photocatalyse et pour la dégradation des colorants [25].

1.2.2.4 Les nanoparticules semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs sont très intéressants grâce à leurs propriétés entre les métaux et les non-métaux. Les nanoparticules semi-conducteur possèdent une large bande interdite et ont la propriété de pouvoir l'ajuster. Par conséquent, ils sont largement utilisés dans la photocatalyse, la photo-optique et les appareils électroniques [25].

1.2.2.5 Les nanoparticules polymères

Ce sont des nanoparticules organiques avec des formes sphériques ou de forme nanocapsulaire [25].

1.2.2.6 Les nanoparticules à base de lipides

Ces nanoparticules contiennent des fractions lipidiques et sont largement utilisées dans les applications biomédicales. Les nanoparticules lipidiques, tout comme les nanoparticules polymères, présentent un noyau solide composé de lipides, entouré d'une matrice renfermant des molécules lipophiles. Ces nanoparticules sont stabilisées par des tensioactifs ou des émulsifiants qui maintiennent leur noyau externe en place [25].

1.2.3 Propriétés des nanoparticules

1.2.3.1 Propriétés de surface

En supposant que les nanoparticules aient une forme sphérique, le rapport de leur surface/volume augmente lorsque la taille des particules diminue.

Puisque la portion réactive d'une particule est située à sa surface, les effets de surface ne sont donc plus négligeable vis-à-vis de ceux du volume. En dimension macroscopique, les atomes de surface des particules sont négligeables par rapport à l'ensemble des atomes qui constituent les particules. Dans ce cas, les atomes de surface n'influencent pas les propriétés des particules. Tandis que quand la taille des particules diminue jusqu'à une dimension nanométrique, la proportion des atomes en surface prend une place de plus en plus importante et qui ainsi jouent un rôle de plus en plus important jusqu'à changer les propriétés des nanoparticules [26].

1.2.3.2 Propriétés optiques

Les nanoparticules d'or ont été parmi les premières à être découvertes, avec un exemple célèbre illustrant cette particularité, la coupe verte de Lycurgus datant du IV^e siècle (voir figure 1.4). Lorsqu'elle est exposée à la lumière du jour, cette coupe produit des reflets rouges grâce à ces nanoparticules d'or [26]. En présence du champ électromagnétique de la lumière, les électrons libres des nanoparticules métalliques sont excités. Ce phénomène de résonance se fait à une longueur d'onde particulière selon la matrice : la couleur de la suspension dépend de la taille et la forme (sphérique, nanotubes) des nanoparticules [18].



FIGURE 1.4 – Coupe de Lycyrgus [27]

1.2.3.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des nanoparticules sont intermédiaires entre celles d'un atome qui présente des états discrets et celles du métal massif qui présente une structure électronique en bande d'énergie. La résistance électrique augmente quand la taille des particules diminue en raison de la proportion importante d'atomes en surface des particules [28].

1.2.3.4 Propriétés mécaniques

En raison de leur petite taille, les nanoparticules peuvent exhiber une plus grande résistance, une ductilité réduite et une fragilité accrue par rapport à leur matériau en masse. Ces propriétés sont souvent influencées par des facteurs tels que la taille, la forme, la structure cristalline et la composition chimique des nanoparticules [28].

1.2.4 Synthèse des nanoparticules

Au cours des dix dernières années, de nombreuses techniques ont été développées dans le domaine de la fabrication des nanoparticules. Le choix de ces techniques dépend de plusieurs facteurs, notamment les conditions et les méthodes de synthèse. D'un point de vue industriel, le coût, la durée et la reproductibilité de la synthèse représentent des critères importants [28].

De manière générale, il existe deux grandes approches :

- L'approche « bottom-up » ascendante :

L'approche ascendante implique la construction d'un matériau à partir du "bas". Elle consiste à construire les nano-objets et les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise et contrôlée, permettant ainsi la fabrication de matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée, avec des propriétés nouvelles et utiles [28].

- L'approche « top-down » descendante :

Cette méthode consiste à miniaturiser les systèmes actuels, où un matériau massif est utilisé pour générer des nanoparticules de la taille et de la forme désirées. Elle fait appel à des procédés principalement mécaniques. Cette technique ne peut pas être utilisée pour la production à grande échelle de nanoparticules car il s'agit d'un processus lent et coûteux [28].

1.2.4.1 Procédé d'élaboration des nanoparticules par voie physique

- **Ablation laser** : L'ablation laser consiste à focaliser un faisceau laser de haute énergie sur une cible dans le but de vaporiser une partie de cette cible pour ensuite condenser les particules obtenues sur un substrat. La croissance des nanocristaux par condensation des espèces émises par la cible se produit alors dans une phase gazeuse dans une gamme de pression bien définie (0,5 à 100 mbar) [28].
- **Pulvérisation cathodique (Sputtering)** : Cette technique repose sur l'ionisation d'un gaz (le plasma) sous faible pression : les ions formant ce gaz sont accélérés sous l'action d'un champ électrique et vont percuter une cible du matériau à déposer. Les atomes arrachés de la cible se condensent ensuite sur un substrat. Le substrat utilisé peut présenter une maille cristallographique proche du composé à déposer afin de permettre un dépôt épitaxial. Le substrat est maintenu à une certaine température T qui détermine la vitesse de mobilité des atomes sur la surface et contrôle donc leur arrangement [28].
- **Évaporation thermique** : Cette technique consiste à chauffer par effet Joule un matériau qui, une fois vaporisé, se dépose sur les substrats, condensant ainsi la vapeur métallique pour obtenir des nanopoudres composées de particules nanométriques dispersées [28].

1.2.4.2 Procédé d'élaboration des nanoparticules par voie chimique

Les méthodes chimiques permettent d'obtenir des particules avec une distribution de taille relativement étroite. Parmi les techniques les plus couramment utilisées, on peut citer la méthode sol-gel et la dépôt chimique en phase vapeur.

- **Méthode sol-gel** : Le procédé sol-gel consiste tout d'abord en l'élaboration d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant, ces « sols » vont se transformer en un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état de « gel ». Ces gels sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants dans leurs domaines gazeux ou supercritique (aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [29].
- **Dépôt chimique en phase vapeur** : Le dépôt-vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt de films minces, à partir de précurseurs gazeux. Le dépôt s'effectue dans une chambre de réaction à température ambiante en combinant des molécules de gaz. Une réaction chimique se produit lorsqu'un substrat chauffé entre en contact avec le gaz combiné. Cette réaction produit un film mince de produit sur la surface du substrat qui est récupérée et utilisée. La température du substrat est le facteur d'influence de la CVD [29].

1.2.4.3 Procédé d'élaboration des nanoparticules par voie biologique

La biosynthèse des nanoparticules est une approche de "chimie verte". La synthèse verte a suscité un intérêt considérable, car il s'agit d'une méthode rentable et écologique pour produire des nanoparticules en réduisant ou en éliminant l'utilisation des précurseurs de réaction toxiques. Il s'agit d'une technique émergente d'atténuation de la toxicité des nanoparticules habituellement

associée aux méthodes chimiques et physiques classiques de synthèse. Cette technique est basée sur la réaction redox, dans laquelle les ions métalliques sont réduits en nanoparticule [28].

1.2.5 Applications des nanoparticules

Les nanoparticules peuvent être utilisées dans diverses applications grâce à leurs propriétés spécifiques :

1.2.5.1 Application dans la médecine :

La nanomédecine aide à la détection précoce et à la prévention, au diagnostic amélioré et au suivi des maladies. L'invention des nanoparticules comme les nanoparticules d'or a rendu le séquençage des gènes moins difficile. Ils sont également utilisés pour détecter les séquences génétiques lorsqu'elles adhèrent aux segments courts de l'ADN [26].

La plupart des NP semi-conducteurs et métalliques ont un immense potentiel pour le diagnostic et le traitement du cancer en raison de leur diffusion et de leur absorption de la lumière améliorées par résonance plasmonique de surface (SPR).

1.2.5.2 Application en alimentation :

Les applications importantes de la nanotechnologie dans ce domaine incluent des améliorations sensorielles telles que l'amélioration de la saveur, de la couleur et de la texture des aliments, une meilleure absorption des nutriments, la stabilisation des ingrédients actifs comme les nutraceutiques, et l'extension de la durée de conservation des aliments [26].

1.2.5.3 Application en électronique :

Les chercheurs ont utilisé des nanoparticules appelées nano-tétrapodes parsemées de nanoparticules de carbone pour développer des électrodes à bas coût pour les piles à combustible. Cette électrode peut être utilisée pour remplacer le platine coûteux nécessaire pour les catalyseurs de pile à combustible. Un catalyseur utilisant des nanoparticules de platine-cobalt a été développé pour les piles à combustible qui augmente l'activité catalytique plus de douze fois que le platine pur [30].

1.2.5.4 Application dans l'industrie mécanique :

Les nanoparticules peuvent être utilisées dans les applications de revêtement, de lubrifiants et d'adhésifs. Ils ont d'excellentes propriétés de module de jeune, de contrainte et de déformation ainsi que de bonnes propriétés de glissement et de délaminage [30].

1.2.5.5 Application en environnement :

Les nanotechnologies sont souvent perçues comme une solution miracle pour résoudre de nombreux problèmes environnementaux. En 2009, l'Union des Industries Chimiques (UIC) affirmait que les nanomatériaux pouvaient contribuer à réduire l'empreinte écologique à travers diverses

applications, telles que des pneus à faible consommation, des véhicules moins énergivores, une meilleure isolation des habitations, des appareils électroniques plus autonomes et écoénergétiques. De plus, elles sont de plus en plus utilisées dans la dépollution des sols et des eaux, le stockage du CO₂ et la production d'énergies renouvelables, tout en permettant une fabrication industrielle plus économe en énergie et en matières premières [31].

1.2.6 Les nanoparticules d'oxyde de cuivre

1.2.6.1 Généralités

Les nanoparticules de cuivre (CuO) sont par définition composées de cuivre de valence zéro mais il y a de fortes chances qu'il y ait rapidement une oxydation en Cu^+ et Cu^{2+} à la surface. A l'échelle nano, d'autres caractéristiques apparaissent. En effet, les nanoparticules de cuivre passent de la couleur orange-marron brillant à l'état massif, à une couleur rouge dans une solution colloïdale. A cette taille, il faut aussi noter l'existence d'une bande d'absorption appelée bande plasmon, qui se situe dans le visible autour de 580 nm [28]. Le cuivre sous forme nanométrique offre des avantages économiques par rapport à l'or et à l'argent, tout en conservant une efficacité similaire grâce à son intense plasmon de surface.

L'oxyde de cuivre a deux phases thermodynamiquement stables. Il s'agit de l'oxyde cuivreux (Cu₂O la cuprite à l'état naturel) et de l'oxyde cuprique (CuO la ténorite à l'état naturel). Le CuO se forme soit directement à partir de cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde, ou bien à partir de Cu₂O lors d'un changement de phase, dépendant des plusieurs paramètres tel que : la température et la durée d'oxydation [28].

Les deux matériaux sont considérés comme des semi-conducteurs de type « p » en raison de la présence de niveaux accepteurs attribuables aux lacunes de cuivre [28].

1.2.6.2 Applications des nanoparticules d'oxyde de cuivre

Ils ont le potentiel de former des cellules solaires à haute efficacité avec une tension de circuit ouvert élevée par combinaison avec un semi-conducteur de type capable de convertir l'énergie solaire en électricité ou énergie chimique. Ils sont aussi utilisés dans la technologie des capteurs de gaz pour détecter divers types de molécules. Plusieurs rapports récents ont prouvé que les nanomatériaux Cu₂O peuvent être utilisés comme matériau d'électrode négative dans les batteries lithium-ion [28].

1.2.7 Les nanoparticules d'oxyde de zinc

1.2.7.1 Généralités

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) sont des oxydes métalliques fonctionnels, stratégiques, prometteurs et polyvalents, offrant une large gamme d'applications. Les nanoparticules de ZnO sont considérées comme un semi-conducteur avec une conductivité électrique et piézoélectrique unique et par conséquent sont très efficace pour bloquer les rayons UV [32]. Ils sont également utilisés en tant que matériaux céramiques dans les différents secteurs industriels.

Le ZnO constitue probablement la famille des nanostructures la plus riche de tous les matériaux. Parmi les différentes structures de nanoparticules qui ont été réalisées à partir de la poudre de ZnO, on peut citer : les nanocoms, les nanorings, les nanosprings, les nanobows, les nanobelts,

les nanowires et les nanocages [33].

1.2.7.2 Applications des nanoparticules de ZnO

Le tableau 1.2 présente diverses applications des nanoparticules d'oxyde de zinc :

TABLE 1.2 – Application des nanoparticules de ZnO [34]

Industries	Applications	Propriétés/fonctionnalités
Construction, bâtiment et travaux publics	Revêtement pour l'acier, le béton, la pierre, etc.	Autonettoyant, résistance aux UV et IR
Cosmétique, produit et équipement de soin et d'hygiène	Crème de soin et autres produits de soin	Antioxydant Cicatrisant, absorbeur UV
Energie et environnement	Cellule photovoltaïque	Rendement
Pharmacie et santé	Dispositifs médicaux : fil de suture, seringue, cathéter, etc.	Antibactérien
Plasturgie et caoutchouc	Caoutchouc : semelle de chaussure, câble, pneumatique, etc.	Résistance à l'abrasion, dureté, résistance aux UV, dépolluant
Textile, papier et carton	Habillement	Résistance aux UV, autonettoyant

1.2.8 Les nanoparticules d'oxyde de magnésium

1.2.8.1 Généralités

L'oxyde de magnésium (MgO) possède un ensemble de propriétés qui le rendent adapté à diverses applications. À l'échelle nanométrique (composé de quelques centaines d'atomes), ces propriétés deviennent beaucoup plus attrayantes que celles observées à l'échelle macroscopique. Le composé a une structure de réseau cubique à faces centrées CFC qui a un seul paramètre de réseau $a = 4,254 \text{ \AA}$. Où la base est constituée d'un atome d'oxygène O et d'un atome de magnésium Mg séparé par un rayon cubique de sorte que chaque atome de Mg est entouré de 6 atomes d'oxygène et vice versa [35].

L'oxyde de magnésium a une réflectance élevée dans les rayons visibles et proches de l'ultraviolet et présente un pic d'absorption distinctif à 589 nm, ce qui lui confère diverses utilisations dans les applications de dispositifs optiques [35].

1.2.8.2 Applications des nanoparticules d'oxyde de magnésium

Le tableau 1.3 présente diverses applications des nanoparticules d'oxyde de magnésium :

TABLE 1.3 – Application des nanoparticules de MgO [35]

Industrie	Application	Propriétés/fonctionnalités
Agricole	La protection de végétaux	Phyto toxicité, stabilité thermique, etc.
Alimentaire	Activité antimicrobienne	Propriétés antibactériennes
Cosmétique, textile	Enlèvement de colorant	Amélioration de l'activité du ferrate VI pour l'oxydation du colorant bleu 203, utilisé dans l'eau du cuir et des cosmétiques, utilisation dans l'industrie textile, etc.
Traitement des eaux	Détection et élimination des ions de métaux lourds	Adsorbants efficaces
Protection contre les armes chimiques	Détection et élimination des toxines chimiques	Agent de désintoxication, substitution nucléophile, etc.

1.2.9 Toxicité des nanoparticules

Les nanoparticules de ZnO (NPs de ZnO), largement utilisées dans les produits de soins personnels et biomédicaux, présentent des risques de toxicité nécessitant une compréhension approfondie à plusieurs niveaux. Elles peuvent causer des dommages mécaniques et induire une néphrotoxicité via le stress oxydatif chez les rats [23] [36]. De même, les nanoparticules de CuO montrent une toxicité significative pour les cellules pulmonaires humaines, avec une IC₅₀ de 15 mg/L comparé à 58 mg/L pour le CuO en vrac [37]. Les NPs de CuO et de ZnO pénètrent par endocytose dans les cellules, induisant un stress oxydatif intracellulaire similaire. En revanche, les études sur la toxicité des nanoparticules d'oxyde de magnésium (NPs-MgO) sont moins développées, soulignant la nécessité de recherches approfondies pour évaluer et atténuer les risques potentiels, contrairement aux NPs de ZnO et de CuO, largement étudiées dans la littérature [38].

1.3 Plantes et composés phénoliques

1.3.1 Présentation des plantes

1.3.1.1 *Olea Europaea L*

C'est un arbre très haut s'élevant de 6 à 8 m, typiquement méditerranéen avec troncs de couleur grise. Ses feuilles sont petites, persistantes, coriaces, gris-vert à revers argenté. Il est résistant et s'adapte aux conditions extrêmes de l'environnement mais ne peut toutefois pas survivre à des températures inférieures à -12°C. Dans le genre *Olea*, l'olive (*Olea europaea L*) possède la plus grande distribution géographique, et plusieurs sous-espèces ont été décrites. Cette espèce a été nommée par Linné. C'est l'unique espèce du bassin méditerranéen représentative du genre *Olea* [39].

La classification botanique de l'arbre de l'olivier est résumé dans le tableau 1.4 :

TABLE 1.4 – Classification botanique d'*Olea Europaea L* [39]

Régne	Plantae
Embranchement	Magnoliophyta
Sous-embranchement	Magnoliophytina
Classe	Magnoliopsida
Sous-classe	Dialypétales
Ordre	Lamiales
Famille	Oleaceae
Genre	<i>Olea</i>
Espèce	<i>Olea europaea L</i>

1.3.1.2 *Phoenix Dactylifera L*

Le palmier-dattier (*Phoenix Dactylifera L*) est une plante monocotylédone de la famille des Arécacées (palmiers) et de la sous-famille des Coryphoideae, largement cultivé d'abord pour ses fruits : les dattes [28].

Cette plante monocotylédone n'est pas un arbre, au sens botanique, car elle ne produit pas de vrai bois. C'est donc abusivement que le terme d'arbre est utilisé pour parler d'un dattier. Les feuilles du dattier sont des feuilles composées pennées, également appelées frondes.

La culture du palmier dattier occupe toutes les régions situées sous l'Atlas saharien depuis la frontière Marocaine à l'Ouest jusqu'à la frontière Est Tuniso-Libyenne. Il s'agit d'une espèce pérenne à très longue durée de vie (de l'ordre de 100 ans) dont la phase juvénile est d'environ 8 ans [28].

Le tableau 1.5 montre la classification botanique détaillée de cette plante :

TABLE 1.5 – Classification botanique de *Phoenix Dactylifera L* [34]

Embranchement	Phanérogames
Sous-Embranchement	Angiospermes
Classe	Monocotylédones
Groupe	Phoenocoides
Ordre	Palmales
Famille	Palmacées
Sous-famille	Coryphoideae
Genre	Phoenix
Espèce	Phoenix Dactylifera L

1.3.1.3 *Mentha Spicata L*

La menthe appartient à la famille des Lamiacées comme de nombreuses autres plantes aromatiques telles que le thym, le basilic ou encore la lavande. Elle comprend environ 3000 espèces, Les menthes forment un genre (Menthe) et ce genre comprend environ 70 espèces dont certaines sont très connues telle que la menthe pouliot qui éloigne les fourmis [40].

La menthe est une plante herbacée rustique. Les principales caractéristiques des espèces de menthe impliquent une tige quadrangulaire et très ramifiées, les feuilles simples et opposées. Les fleurs rosées violacée sou blanches de petite taille sont disposées en épis ou en capitules terminaux ou en verticilles axillaires [40].

Le tableau 1.6 montre la classification botanique détaillée de cette espèce :

TABLE 1.6 – Classification botanique *Mentha spicata L* [40]

Règne	Planta
Sous-règne	Tracheobionta
Super-division	Spermatophyte
Division	Magnoliophytes
Classe	Magnoliopsida
Sous-classe	Stéride
Ordre	Lami ales
Famille	Lamiaceae
Genre	Menthe L.
Espèce	Mentha spicata L

1.3.2 Les composés phénoliques

1.3.2.1 Introduction

Les composés phénoliques présentent une grande diversité structurale, variant en fonction de la nature chimique de leurs groupes fonctionnels. Ils vont de molécules phénoliques simples de faible poids moléculaire (< 100 g/mol), comme les acides phénoliques, à des composés hautement polymérisés (> 30 000 g/mol, tels que les tanins [35]. Ils sont classés en deux catégories, les flavonoïdes et les non-flavonoïdes.

1.3.2.2 Classification des composés phénoliques

- Les composés non-flavonoïdes :

Les composés non-flavonoïdes comprennent des acides phénoliques, qui se divisent en acides hydroxybenzoïques et acides hydroxycinnamiques. Ces acides ont une chaîne latérale insaturée, ainsi que d'autres dérivés phénoliques tels que les stilbènes, dont le resveratrol est la molécule la plus connue [35].

- Les acides phénoliques : Ils comportent deux groupes : les acides hydroxybenzoïques et les acides hydroxycinnamiques [35].

- Les stilbènes : Les stilbènes sont des composés phénoliques naturels, contenant au minimum deux noyaux aromatiques reliés par une double liaison. Cette particularité leur confère une grande réactivité due à la résonance des électrons sur la totalité de la molécule [49].

- Les composés flavonoïdes

Ils représentent la majorité des composés phénoliques dans les plantes. Ils sont caractérisés par leur structure polyphénolique composée de 15 atomes de carbone disposés en trois cycles et reliés par des liaisons carbonées et hétéroatomes [35].

Les flavonoïdes comprennent divers sous-groupes chacun ayant des structures chimiques et des fonctions biologiques distinctes :

- Les anthocyanes : Les anthocyanes sont des pigments naturellement colorés et hydrophiles qui donnent ces couleurs allant du bleu, rouge, mauve, rose et orange aux végétaux. On trouve également les anthocyanes dans les racines, tiges, feuilles et graines [35].

- Les flavanols : Les flavanols existent sous forme de monomères et sous une forme plus ou moins polymérisée appelée tanins condensés, sont des dimères, oligomères et polymères de catéchines qui sont reliés entre eux par des liaisons entre C4 et C8 (ou C6). L'unité la plus simple des monomères est la catéchine qui est les flavanols principaux des fruits [35].

- Les flavonols : Ces composés possèdent un très fort pouvoir antioxydant en raison de leur structure chimique favorable pour piéger les radicaux libres.

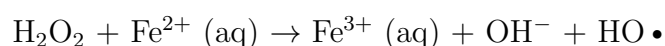
- Les flavones : Ils sont moins abondants avec une structure C6-C3-C6. Ils ont des activités physiologiques remarquables, notamment des propriétés antimicrobiennes et antivirales [35].

- Les flavonnes : Ce sont des composés qu'on trouve généralement dans les agrumes et dans certaines plantes comme la menthe. Les flavanones ont une structure similaire à celle des flavones qui possèdent une saturation au niveau de l'hétérocycle [35].
- Les isoflavones : Ce sont des composés à 15 atomes de carbones comme les flavonoïdes. Ces composés sont classés en fonction du degré d'oxydation et de l'existence ou non d'hétérocycles supplémentaires [35].

1.3.2.3 Propriétés des composés phénoliques dans le traitement d'adsorbance

Certains oligo-éléments tels que le fer, le cuivre, le chrome et le nickel, sont indispensables à la vie en faibles quantités. On peut prendre l'exemple du chrome qui a le rôle de maintenir un taux normal de glucose sanguin et contribue aussi au métabolisme normal des macronutriments.

A l'état libre, ils se révèlent dangereux puisqu'ils sont capables de donner un électron lorsqu'ils sont en présence de l'eau oxygénée (H_2O_2). La liaison qui est générée : Fe^{2+}/H_2O_2 ou Cr^{3+}/H_2O_2 génère des radicaux hydroxyles $HO \bullet$ réactifs et néfastes pour les cellules. Cette réaction est connue sous le nom de la réaction Fenton [41] :



Certains flavonoïdes sont capables de chélater les ions métalliques en formant des complexes flavonoïdes-métaux. Les flavonoïdes piègent les métaux grâce aux doublets non-liants de leurs atomes d'oxygène, au niveau de trois sites de chélation [41] :

- Entre le groupe 5- hydroxy et le groupe 4-carbonyl ;
- Entre le groupe 3- hydroxy et le groupe 4-carbonyl ;
- Entre le groupe 3'-4'-hydroxy du cycle B (groupe catéchol).

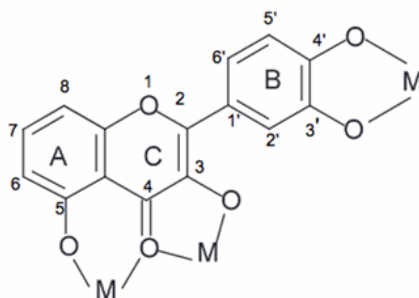


FIGURE 1.5 – Sites de chélation des ions métalliques (M) des flavonoïdes [42]

Une fois piégés, les ions métalliques sont inactivés et sont incapables de réagir avec les espèces environnantes.

L'équipe de Jun Ren [43] a étudié le mécanisme de complexation de plusieurs flavonoïdes avec le fer en utilisant des calculs quantiques basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Ils ont déterminé les sites de chélation les plus probables en observant les énergies de liaison des sites les plus élevés. Leurs résultats ont montré que les sites de chélation les plus probables (par ordre décroissant) sont :

- Le groupe 3-hydroxy-4-carbonyl ;
- Le groupe 5-hydroxy-4-carbonyl ;
- Le groupe catéchol.

Les études ont montré que les flavonoïdes n'ont pas la même capacité de chélation et que les méthodes utilisées ont une influence sur l'énergie de liaison des différents sites de chélation [44].

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

2.1 Introduction

La présente section est dédiée à la description détaillée du matériel utilisé ainsi que des méthodes expérimentales employées tout au long de cette étude.

Dans un premier temps, les plantes sélectionnées dans le cadre de ce travail vont être brièvement présentées, ainsi que le mode de préparation et d'extraction jusqu'à l'obtention des composés nécessaires à la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), d'oxyde de magnésium (MgO) et d'oxyde de cuivre (CuO).

Ensuite, nous exposons les protocoles utilisés pour la caractérisation des extraits de plantes par screening phytochimique, par chromatographie liquide haute performance (HPLC) et par dosage des flavonoïdes pour permettre l'identification et la quantification des composés phénoliques présents dans chaque extrait.

Cette partie comporte également un descriptif détaillé des différentes méthodes de caractérisation des nanoparticules utilisées, notamment la Microscopie Électronique à Balayage (MEB), la Diffraction des Rayons X (DRX) ainsi que la méthode de quantification des métaux lourds par Chromatométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS).

2.2 Matières végétales utilisées

Pour synthétiser de manière écologique des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), d'oxyde de magnésium (MgO) et d'oxyde de cuivre (CuO), trois plantes ont été employées : la menthe (*Mentha Spicata L*), l'olivier (*Olea europaea L*) et le palmier-dattier (*Phoenix dactylifera L*).

Ces plantes contiennent divers composés phénoliques, notamment des alcaloïdes et des polyphénols qui possèdent des propriétés de réduction et de chélation [41]. Ces plantes ont été choisies sur la base de leur forte teneur en composés phénoliques, alcaloïdes, et terpéniques aux grandes propriétés de réduction et de chélation des métaux [41], ainsi que pour leur abondance dans la nature, spécialement pour l'olivier et le palmier-dattier dans notre pays.

2.3 Produits chimiques utilisés

Produit chimique	Formule	Marque	Concentration
Zinc en poudre	Zn	Thermo Scientific Chemicals	99.9%
Poudre de Sulfate de cuivre pentahydraté	CuSO ₄ , 5 H ₂ O	Thermo Scientific Chemicals	98%
Ethanol	C ₂ H ₆ O	Scharlau	99,9%
Oxyde de magnésium en poudre	MgO	PyroPowders.de	99.9%
Chlorure ferrique	FeCl ₃	Fluka	98%
Acide chloridrique	HCl	Scharlau	99.9%
Quercétine	C ₁₅ H ₁₀ O ₁₀	Sigma-Aldrich	≤ 95%
Méthanol	CH ₃ OH	Riedel-de Haen	≥ 99.7 %
Chlorure d'aluminium pentahydraté	AlCl ₃ , 5H ₂ O	BIOCHEM chemopharma	98%

2.4 Matériels utilisés

Appareil	Marque	Modèle
Balance analytique	Precisa	LS120A
Balance analytique	KERN	ALS 220-4N
Etuve de séchage	Blinder	ED 56
Etuve de séchage	Memmert	-
Réfrigérateur	-	-
Agitateur magnétique	Velp Scientifica	ARE
Centrifugeuse	NEUATION	iFUGE D02
Broyeur ménager	-	-
Montage à reflux	-	-
Four à moufle	Wisd	FHX-05
UHPLC	Waters Acquity Arc	-
Spectrophotomètre UV-visible	SHIMADZU	UVmini-1240
Microscopie électronique à balayage MEB	QUANTA 650	-
Diffraction des rayons X	PANalytical	-
Spectromètre d'émission atomique par plasma induit ICP-MS	Perkin Elmer	Optima 8000

2.5 Verrerie utilisée

Lors de l'extraction, de l'élaboration des nanoparticules et du traitement de l'eau, une verrerie courante de laboratoire a été utilisée (béchers, entonnoirs, erlenmeyers, éprouvettes, pipettes, micropipettes, etc.)

2.6 Préparation des extraits de plantes

2.6.1 Préparation de l'extrait de *Mentha spicata* L

L'extraction de *Mentha spicata* L a été effectuée par la technique de macération comme décrit dans le protocole [45].

- Les feuilles de menthe ont été lavées dans un premier temps avec l'eau du robinet, puis séchées dans une étuve à 60°C pendant 48 heures avant d'être finement broyées pour obtenir une poudre.
- Par la suite, 40 g de la poudre obtenue est mise à macérer dans 400 ml d'eau distillée pendant 50 minutes, suivi d'une filtration à l'aide d'un tissu en coton aux mailles très serrées.
- L'extrait obtenu a été conservé dans le réfrigérateur à l'abri de la lumière jusqu'à son utilisation (voir figures 2.1).



FIGURE 2.1 – Les étapes de préparation de l'extrait de menthe

2.6.2 Préparation de l'extrait d'*Olea europaea L*

L'extraction d'*Olea europaea L* a été effectuée par la technique d'infusion comme décrit dans le protocole [46].

- Les feuilles d'olivier sont lavées puis laissées sécher à l'étuve pendant 3 jours à une température de 80°C.
- Les feuilles séchées ont été finement broyées puis conservées dans un flacon à l'abri de la lumière et de l'humidité jusqu'à leur utilisation.
- Par la suite, 50 g du matériel végétal a été mis à infuser dans 500 ml d'eau distillée à une température de 100°C pendant 24 heures suivi d'une filtration sur un tissu en coton.
- L'extrait obtenu a été conservé dans le réfrigérateur jusqu'à son utilisation (voir figure 2.2).



FIGURE 2.2 – Les étapes de préparation de l'extrait d'*Olea europaea L*

2.6.3 Préparation de l'extrait de *Phoenix dactylifera L*

L'extraction de *Phoenix dactylifera L* a été effectuée par la technique de macération comme décrit dans le protocole [45].

- Les feuilles de palmier-dattier sont nettoyées avec l'eau du robinet puis séchées dans l'étuve à une température de 60°C pendant 48 heures.
- Elles sont broyées par la suite pour obtenir une poudre.
- Ensuite, 10 g de cette poudre est mise à macérer dans 60 ml d'éthanol 70% v / v (éthanol : eau) pendant 24 heures à température ambiante.
- L'extrait a été filtré puis centrifugé pour ne récupérer que le surnageant qui va être conservé dans le réfrigérateur jusqu'à son utilisation (voir figure 2.3).



FIGURE 2.3 – Les étapes de préparation de l'extrait de *Phoenix dactylifera L*

2.7 Protocole de préparation des nanoparticules d'oxyde de Zinc (ZnO)

La synthèse des nanoparticules de ZnO a été effectuée en suivant le protocole [47].

- Dans l'agitateur magnétique, on ajoute 0,2g de Zinc dans 100 ml d'extrait de menthe, le mélange est ensuite porté à 85°C sous une faible agitation pendant 1 heure.
- On obtient ainsi une solution aqueuse qui sera par la suite séchée dans l'étuve à une température de 100°C pendant 24 heures pour obtenir la poudre des nanoparticules de ZnO (voir la figure 2.4).



FIGURE 2.4 – Étapes de préparation des nanoparticules de ZnO

2.8 Protocole de préparation des nanoparticules d'oxyde de Magnésium (MgO)

La synthèse des nanoparticules de MgO a été effectuée en suivant le protocole [35].

- Les NPs de MgO ont été préparées en ajoutant 1 gramme d'oxyde de magnésium à 100 ml d'extrait de feuille d'olivier. Cette solution est alors maintenue sous agitation continue sous à 1500 tr/min et chauffage à 56 ° C pendant 30 minutes.
- Ensuite, le mélange a été séparé à l'aide d'une centrifugeuse à 650 tr/min pendant 30 min.
- Le précipité est ensuite lavé avec de l'éthanol et de l'eau pour éliminer toutes les impuretés du produit final.
- Il a été séché à l'étude pendant 24 heure à 80 °C.
- La poudre obtenue est sous forme de $MgCO_3$. Pour obtenir les nanoparticules de MgO, une réaction de calcination a été effectuée à une température de 700°C pendant 2 heure. Pour cela, la matière est placée dans un creuset dans un four préchauffé. La poudre des nanoparticules obtenue a une couleur blanc jaunâtre.
- Enfin, elle a été stocké pour une caractérisation ultérieure (voir figure 2.5).



FIGURE 2.5 – Étapes de préparation des nanoparticules de MgO

2.9 Protocole de préparation des nanoparticules d'oxyde de Cuivre (CuO)

La synthèse des nanoparticules de CuO a été effectuée en suivant le protocole [28].

- On mélange 1 ml d'extrait de feuilles de palmier-dattier avec 30 ml de solution de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (6mM).
- La réaction a été réalisée en utilisant un montage au reflux sous agitation continue pendant 2 heures à 70°C .
- Le produit solide obtenu par centrifugation à la température ambiante a été rincé plusieurs fois avec l'eau distillée et l'éthanol, puis séchée à 80°C toute une nuit.
- Un traitement thermique a été effectué à 400 °C pendant 2 heures dans un four (voir figure 2.6).



FIGURE 2.6 – Étapes de préparation des nanoparticules de CuO

2.10 Méthodes de caractérisation

2.10.1 Screening Phytochimique

La méthode qualitative du screening phytochimique est basée sur des réactions colorées ou des précipitations par des réactifs chimiques spécifiques dans le but de révéler les différentes familles de substances présentes dans les extraits de plantes en se basant sur les méthodes décrites par Békro et al. (2007) [48].

La présence des polyphénols a été détectée par la réaction au chlorure ferrique (FeCl_3) en suivant le protocole suivant :

Un volume de 2 ml de chaque extrait (extrait d'*Olea europaea L*, extrait de *Mentha spicata L* et extrait de *Phoenix dactylifera L*) ont été mélangés avec quelques gouttes de solution alcoolique de chlorure ferrique à 2 %. L'apparition d'une coloration bleu-noirâtre ou verte plus au moins foncée est le signe de la présence des polyphénols.

Les flavonoïdes sont mis en évidence dans les extraits végétaux par la réaction de cyanidine dont le protocole est comme suit :

Pour ce test, 2 ml de chaque extrait ont été évaporés, puis le résidu a été dissous dans 5 ml d'acide chlorhydrique (HCl) dilué deux fois. Ensuite, en ajoutant 2 ou 3 copeaux de magnésium (ou environ 20 à 30 mg de poudre de zinc), une réaction exothermique se produit avec l'apparition d'une coloration rose-orangée ou violacée (rouge ou rouge-orange pour le zinc). L'ajout de 3 gouttes d'alcool isoamylique permet d'intensifier la couleur et de confirmer la présence des flavonoïdes.

2.10.2 Chromatographie Liquide Ultra Haute Performance (UHPLC)

Le laboratoire du CRD est équipé d'un UHPLC (voir figure 2.7), Chromatographie Liquide Ultra Haute Performance qui peut supporter des pressions plus grande (jusqu'à 1000 bars) bien supérieures à celles d'un HPLC standard. Il permet ainsi d'avoir des résultat plus précis et rapides. L'équipement utilise la dernière version du logiciel Empower 3. C'est un logiciel des données chromatographiques (CDS) de la marque Waters pour l'acquisition, la gestion, le traitement, l'écriture et la transmission des données avancées tout en optimisant.



FIGURE 2.7 – Chromatographie Liquide Ultra Haute Performance de la marque Waters

Conditions opératoires :

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- **Colonne** : C18 (250 4,6 mm)
- **Détecteur** : UV/VIS
- **Boucle d'injection** : 20 μ l
- **Température** : 25°C
- **Détection** : 254 nm / 280 nm
- **Débit** : 1 ml/min
- **Volume injecté** : 20 μ l
- **La phase mobile** : Cette phase est constituée d'un mélange isocratique :
P.A : méthanol / eau (60 : 40 v/v)

2.10.3 Dosage des flavonoïdes totaux

Le dosage des flavonoïdes totaux a été effectué en se basant sur la méthode de Deutches Arzneibuch sur les extraits de plante [49].

Principe :

Le principe de cette méthode repose sur la formation d'un complexe acide stable entre le chlorure d'aluminium et les groupes cétone en position C-4, ainsi qu'avec les groupes hydroxyle en position C-3 ou C-5 des flavones et flavonoïdes (voir figure 2.8). Le chlorure d'aluminium forme également des complexes acides stables avec le groupe orthodihydroxyle dans les anneaux A ou B des composés flavonoïdes, ayant une absorption maximale à une longueur d'onde de 432 nm [50].

Mode opératoire :

- Introduire 200 μl de la solution de quercétine à différentes concentrations (5 - 100 $\mu\text{g/l}$) dans les tubes à essai de la première série et 200 μl de chaque extrait à analyser dans les tubes de la deuxième série.
- Ajouter à chaque série, 2 ml de méthanol puis 100 μl de la solution de chlorure d'aluminium AlCl_3 à 5% et compléter jusqu'à 5 ml avec du méthanol.
- Procéder à une agitation puis une incubation à l'obscurité et à température ambiante pendant 30 minutes.
- Le blanc est réalisé en remplaçant l'extrait par du méthanol et la lecture des absorbances se fait à 415 nm.
- La détermination de la concentration des flavonoïdes est faite à partir d'une courbe d'étalonnage établie avec la quercétine (5 - 100 $\mu\text{g/l}$) et exprimée en milligramme d'équivalent de quercétine par gramme d'extrait (mg EQ/g d'extrait).

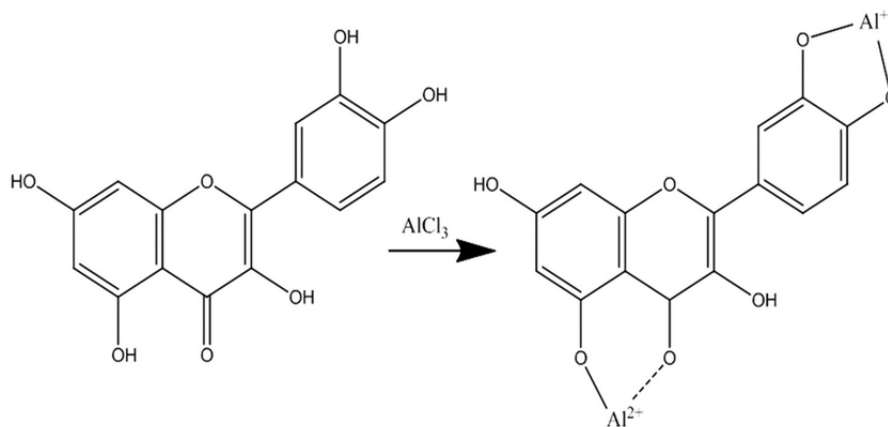


FIGURE 2.8 – Réaction de formation du complexe flavonoïde-chlorure d'aluminium (AlCl_3) [51]

2.10.4 Spectroscopie UV-visible

L'appareil utilisé est un spectromètre UV-visible de la marque SHIMADZU (voir figure 2.9). Cette méthode d'analyse quantitative a été utilisée pour la détermination de la concentration en flavonoïdes totaux dans les trois extraits de plante et cela en se basant sur la courbe d'étalonnage de la quercétine.

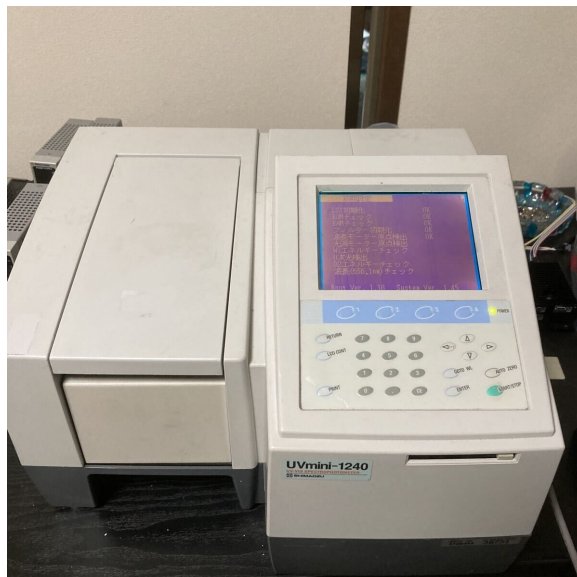


FIGURE 2.9 – Spectromètre UV-visible

2.10.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) (voir figure 2.10) permet de balayer la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de quelques nanomètres de diamètre. Cette technique permet également un grossissement extrême et une profondeur de champ accrue pour représenter les caractéristiques morphologiques des nanoparticules synthétisées.



FIGURE 2.10 – Microscopie électronique à balayage (MEB) [52]

2.10.6 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode largement utilisée pour identifier la structure des matériaux cristallins. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées et de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau [28].

En effet, il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin. Cette relation est régie par la Loi de Bragg [53] :

$$\boxed{n\lambda = 2d \cdot \sin \theta} \quad (1)$$

(où λ =longueur d'onde en angströms, d = distance réticulaire en angströms et θ = angle de diffraction ou de réflexion en degrés).

Il est possible aussi de déterminer la taille des cristallites en s'appuyant sur la formule de Scherrer [54] :

$$\boxed{D_p = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}} \quad (2)$$

Avec :

D_p : la taille de la particule en (nm)

λ : la longueur d'onde des rayons X

K : coefficient de correction égale à 0,9

θ : position du pic à moitié (2θ)

B : FWHM (pleine largeur à mi-hauteur) du pic le plus grand comme démontré dans le figure 2.11.

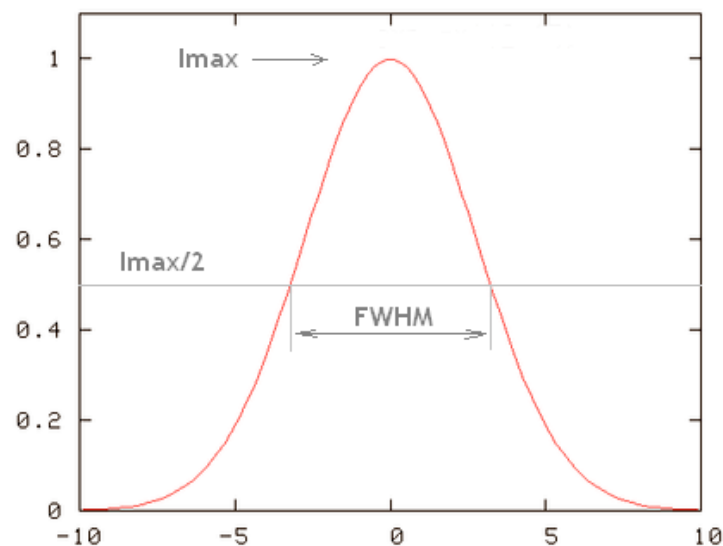


FIGURE 2.11 – Largeur à mi-hauteur du pic [55]

Conditions opératoires :

Diffractomètre PANalytical : EMPYREAN, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX : 40 mA, 45 kV

Longueur d'onde CuK α [Å] : 1,5418

Angle de départ [°2 θ .] : 3,0066

Angle final [°2 θ .] : 69,9826

Taille du pas [°2 θ .] : 0,0130

Temps du pas [s] : 198,6450

2.10.7 Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Inductif (ICP-MS)

Le centre de recherche et développement CRD est équipé d'une Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Inductif avec un système à double monochromateur Perkin Elmer Optima 8000 (voir figure 2.12).



FIGURE 2.12 – Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Inductif (ICP-MS (Système à double monochromateur Perkin Elmer Optima 8000)

Chapitre 3

Résultats et Discussion

3.1 Introduction

Ce chapitre de l'étude est consacré à l'exploitation des résultats de la caractérisation des extraits de plantes et des nanoparticules synthétisées. La caractérisation des extraits englobe à la fois une étude qualitative par screening phytochimique et une étude quantitative par UHPLC. En parallèle, les nanoparticules synthétisées ont été caractérisées par microscopie à balayage (MEB) et par la diffraction des rayons X (DRX). Le MEB a permis d'observer la morphologie et la taille des nanoparticules, tandis que la DRX a fourni des informations sur leur structure cristalline. Ces caractérisations sont cruciales pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules avant leur utilisation dans des applications pratiques.

Les nanoparticules synthétisées ont ensuite été utilisées pour traiter deux échantillons d'eau contaminée par des métaux lourds. L'efficacité de ce traitement a été évaluée par analyse par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) des échantillons d'eau avant et après traitement.

Ce chapitre est subdivisé en deux parties :

La première partie : Présentation des résultats de la caractérisation des extraits de plantes et des nanoparticules synthétisées.

La deuxième partie : Discussion sur l'efficacité des nanoparticules dans le traitement des échantillons d'eau contaminée et comparaison avec des études antérieures.

3.2 Caractérisation des extraits de plantes

3.2.1 Étude qualitative par screening phytochimique

Pour mettre en évidence la présence ou l'absence des polyphénols et des flavonoïdes dans les extraits de *Mentha spicata L.*, de *Phoenix dactylifera L.* et d'*Olea europaea L.*, deux tests ont été réalisés. Le premier a été effectué sur les polyphénols par réaction avec le chlorure ferrique, tandis que le second test a été réalisé pour les flavonoïdes en utilisant la réaction de la cyanidine.

Pour le test des polyphénols avec le chlorure ferrique : une coloration bleu noirâtre ou verte indique la présence des polyphénols dans les extraits (voir figure 3.1).

Pour le test des flavonoïdes avec la réaction de la cyanidine : une coloration rose, rose-violet, rouge ou rouge-orangée est généralement observée en présence de flavonoïdes (voir figure 3.2).

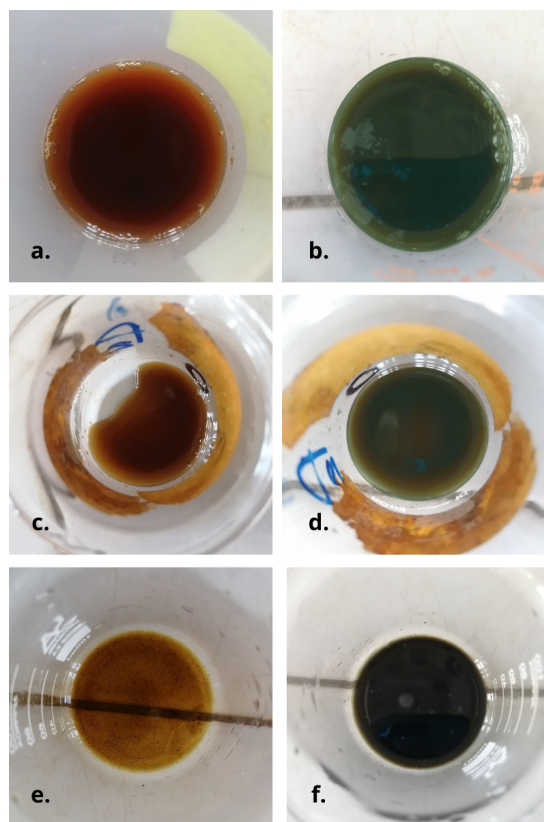


FIGURE 3.1 – Les résultats de changement de couleur du test de screening phytochimique pour la détection des polyphénols : *Olea europaea L* (a. avant et b. après) ; *Mentha spicata L* (c. avant et d. après) ; *Phoenix dactylifera L* (e. avant et f. après)

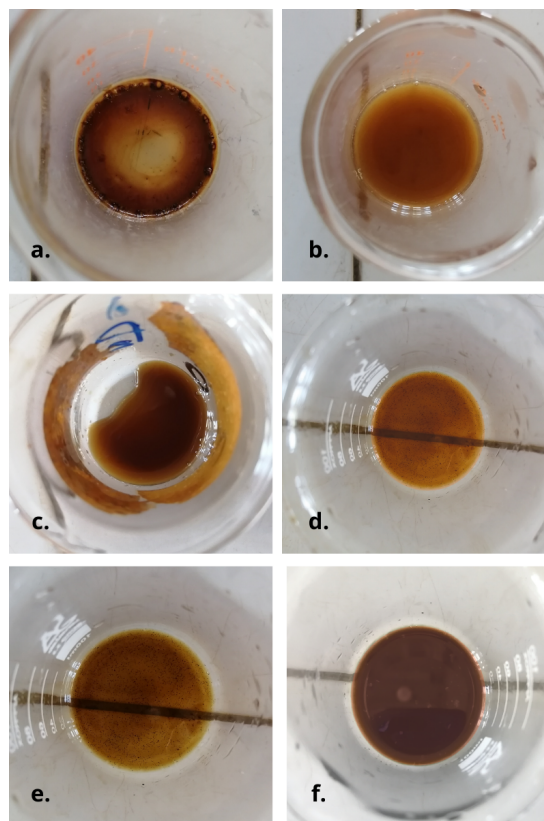


FIGURE 3.2 – Les résultats de changement de couleur du test de screening phytochimique pour la détection des flavonoïdes : *Olea europaea L* (a. avant et b. après) ; *Mentha spicata L* (c. avant et d. après) ; *Phoenix dactylifera L* (e. avant et f. après)

D'après la figure 3.1, on peut remarquer que le test avec le chlorure ferrique est positif avec apparition d'une couleur verte foncée pour les extraits d'*Olea europaea L* et de *Mentha spicata L* et d'une couleur allant au vert noirâtre pour l'extrait de *Phoenix dactylifera L*.

Pour la figure 3.2, une coloration rouge-orangée est observée pour les extraits d'*Olea europaea L* et de *Mentha spicata L* affirmant la présence de flavonoïdes. La coloration pour l'extrait de *Phoenix dactylifera L* a une nuance de rouge-orangée plus foncée que les deux autres mais cela indique également la présence de flavonoïdes. Les résultats de cette caractérisation sont résumés dans le tableau 3.1 :

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des résultats du screening phytochimique

Extrait végétal	Polyphénols	Flavonoïdes
Extrait d' <i>Olea europaea L</i>	++	++
Extrait de <i>Mentha spicata L</i>	+	+
Extrait de <i>Phoenix dactylifera L</i>	+++	+++

3.2.2 Étude quantitative par UHPLC

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé l'UHPLC pour quantifier les flavonoïdes présents dans les extraits de plantes. Cependant, les temps de rétention obtenus avec l'UHPLC diffèrent significativement de ceux attendus avec une HPLC conventionnelle, rendant difficile l'identification précise des pics des composés d'intérêt (Quercétine, Rutine, Catéchine, Acide caféique, Acide tannique et Acide gallique).

Les chromatogrammes obtenus pour les échantillons de *Mentha spicata L*, d'*Olea europaea L*, et de *Phoenix dactylifera L* (figures : 3.3, 3.4, 3.5) présentent des pics d'élution bien définis montrant qu'il y a bien présence de principes actifs.

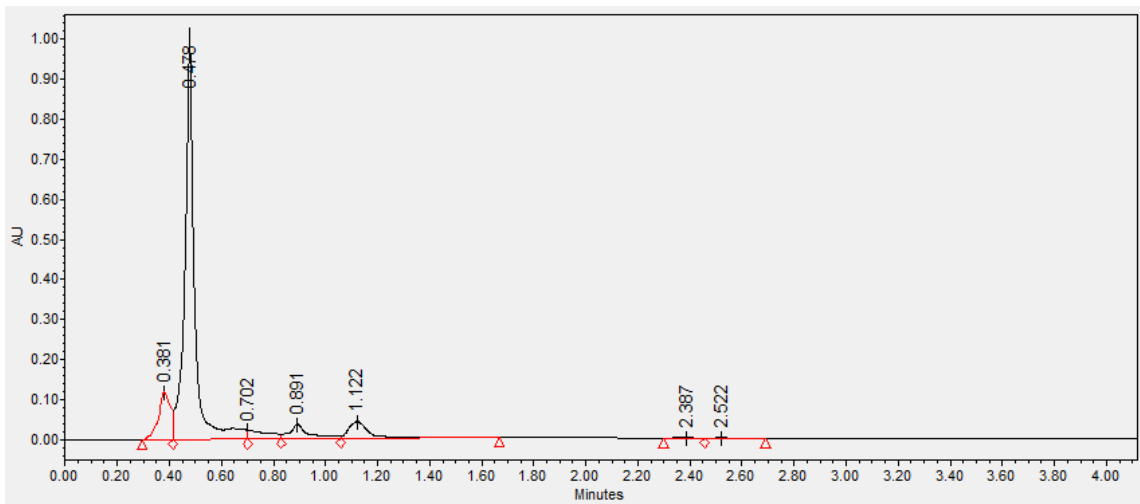


FIGURE 3.3 – Profil chromatographique de l'extrait de *Mentha spicata L* par UHPLC Waters

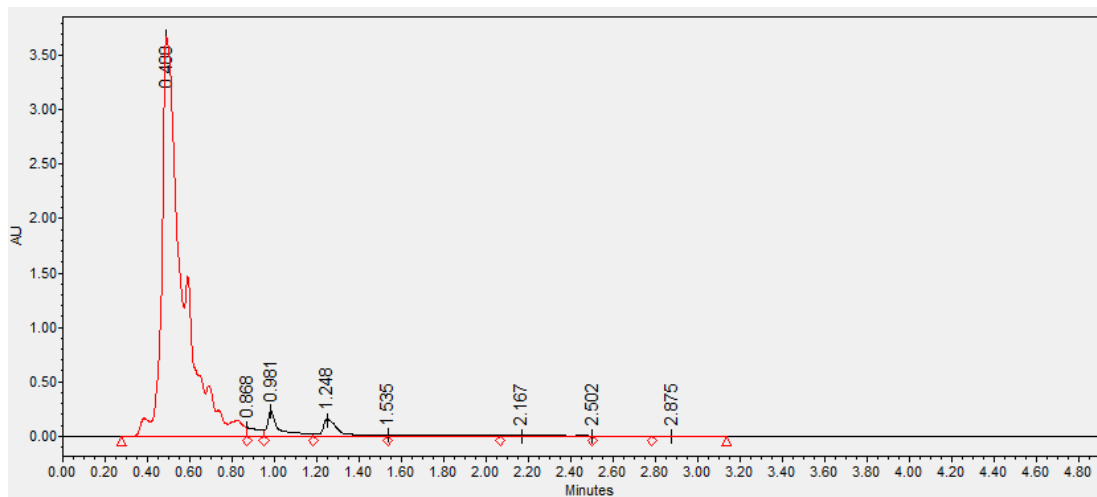


FIGURE 3.4 – Profil chromatographique de l'extrait d'*Olea europaea L* par UHPLC Waters

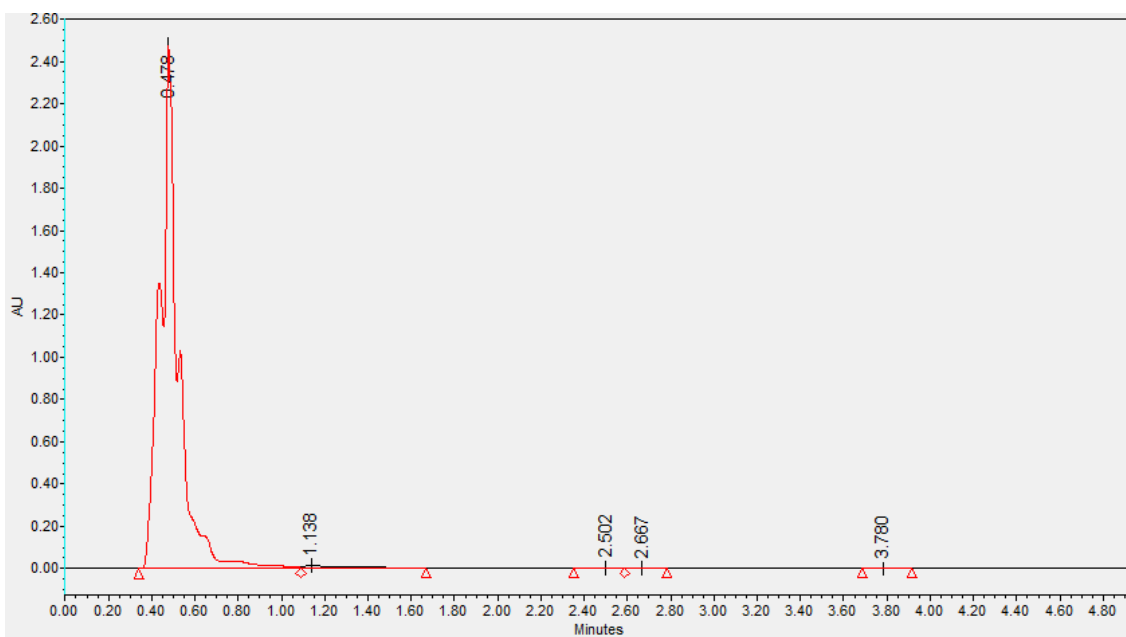


FIGURE 3.5 – Profil chromatographique de l'extrait de *Phoenix dactylifera L* par UHPLC Waters

3.2.3 Étude quantitative par dosage des flavonoïdes totaux

La quercétine a été utilisée comme étalon à différentes concentrations et les résultats du dosage des flavonoïdes sont exprimés en mg EQ/g d'extrait. Les concentrations des flavonoïdes des trois extraits ont été obtenues à partir d'une courbe d'étalonnage d'équation : $y = 0,0269x + 0,2818$ avec $R^2 = 0,9893$ (voir figure 3.20 dans l'annexe).

Nos résultats montrent que les concentrations des flavonoïdes sont relativement importantes dans les trois extraits. En effet, les teneurs sont de 9,6 mg EQ/g de matière fraîche dans l'extrait de *Mentha spicata L*, suivi de 24,95 mg EQ/g de matière fraîche dans l'extrait d'*Olea europaea L* et enfin de 96,4 mg EQ/g de matière fraîche dans l'extrait de *Phoenix dactylifera L* (voir figure 3.6). Ces résultats sont cohérents et prévisible. Les extraits de menthe et d'olivier sont des extraits aqueux, ce qui peut expliquer leurs concentrations plus faibles en flavonoïdes par rapport à l'extrait de feuilles de palmier-dattier, qui est un extrait éthanolique. L'éthanol comme solvant peut extraire des quantités plus élevées en flavonoïdes comparé aux autres solvants (dans notre cas l'eau).

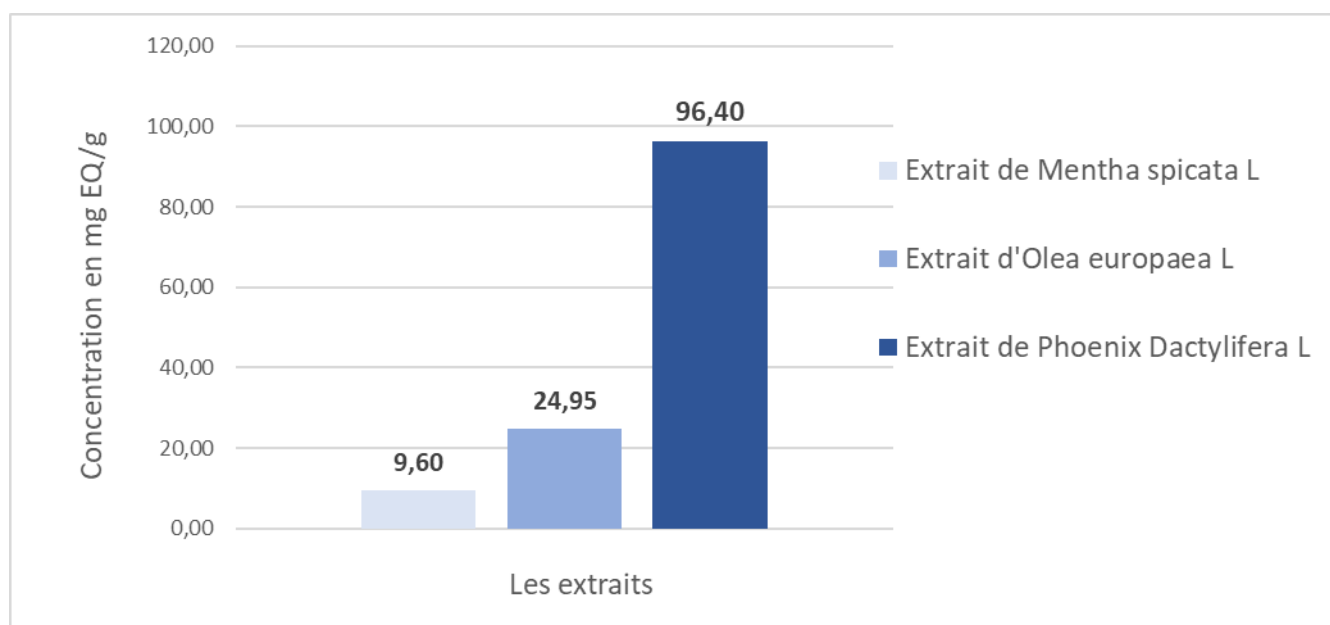


FIGURE 3.6 – Teneurs en flavonoïdes totaux des trois extraits de plantes : *Mentha spicata L*, *Phoenix dactylifera L* et *Olea europaea L*

3.3 Discussion des résultats de la caractérisation des extraits de plantes

Dans cette étude, il a fallu en premier lieu faire l'extraction des composés phénoliques dont les propriétés nous sont nécessaires. L'extraction a été effectuée en utilisant la technique de macération pour *Mentha spicata L* et *Phoenix dactylifera L* et l'infusion pour *Olea europaea L* [45] [46] au lieu de l'extraction par Soxhlet pour éviter la perte de quelques propriétés importantes.

L'extraction est suivie par un screening phytochimique des extraits révélant la présence des flavonoïdes et des polyphénols dans les trois extraits de plantes (*Mentha spicata L*, *Olea europaea L* et *Phoenix dactylifera L*). En effet, les flavonoïdes peuvent être présents sous forme glycosylée dans toutes les parties des plantes car la glycosylation a pour effet de les rendre

moins réactifs et plus hydrosolubles permettant alors leur stockage dans les vacuoles des cellules épidermiques des fleurs, de l'épiderme et du mésophylle des feuilles, des parenchymes des tiges et racines [56].

Pour pouvoir quantifier les flavonoïdes, l'analyse par UHPLC a été effectuée mais cette dernière n'a pas pu donner des résultats exploitables par manque d'étalons. Pour cette raison, le dosage des flavonoïdes totaux a été utilisé en se basant sur la méthode de Deutches Arzneibuch sur les extraits de plante [49].

D'après les résultats de ce test, l'extrait de *Phoenix dactylifera L* qui est l'extrait éthanolique contient le plus de flavonoïdes avec 96,4 mg EQ/g. Cette valeur est en accord avec des résultats rapportés par de récentes études, tel que ceux obtenus par Benouamane et al. [57] qui ont observé que les concentrations des flavonoïdes des extraits de feuilles de *Phoenix Dactylifera L* variaient entre 24 et 96 mg EQ/g.

L'extrait de feuille d'*Olea europaea L* a révélé une quantité de 24,95 mg EQ/g ce qui est normal vu qu'il s'agit d'un extrait aqueux et non pas éthanolique. Par exemple, Ben Salah et al. [58] ont déterminé la teneur des composés phénoliques des feuilles d'un extrait éthanolique (7/3 (v/v)). Ils ont trouvé que les teneurs des flavonoïdes varient 56 et 125 mg EQ/g. Ces teneurs sont relativement élevées comparés à celles trouvées dans notre étude. La recherche menée par Abaza et al. [59] a exploré la teneur en composés phénoliques et flavonoïdes dans divers extraits de feuilles d'*Olea europaea*, constatant que les extraits éthanoliques contiennent généralement des niveaux de flavonoïdes plus élevés par rapport aux extraits aqueux. Leurs résultats ont montré une gamme de flavonoïdes similaire aux résultats obtenus dans la présente étude, avec des extraits méthanoliques présentant environ 21,45 mg EQ/g, ce qui est du même ordre de grandeur que nos résultats.

Les feuilles de *Mentha spicata L* ont enregistré la plus faible quantité en flavonoïdes avec 9,6 mg EQ/g. En effet, Kaddour et al. [60] ont étudié les teneurs totales en composés phénoliques et flavonoïdes dans les extraits aqueux de *Mentha spicata L* provenant de différentes régions d'Algérie. Ils ont trouvé que la teneur en flavonoïdes variait, avec un extrait présentant 0,039 mg QE/g de flavonoïdes, ce qui correspond à une concentration plus faibles comparé à celle trouvé dans notre étude (qui est de 9,6 mg EQ/g).

3.4 Caractérisation des nanoparticules

3.4.1 Analyse par MEB

L'analyse par MEB a été réalisée sur les trois différents types de nanoparticules. Dans cette partie de l'étude, il a été possible de décrire les observations microscopiques et les caractéristiques morphologiques de chaque échantillon en comparant avec ce qui a été trouvé en littérature.

- Nanoparticules de CuO :

La figure 3.7 montre les images MEB de l'échantillon des NPs de CuO. On remarque que les nanoparticules de CuO bio synthétisées ont des formes sphériques et une structure ressemblant à des hérissons avec une bonne uniformité de taille (le diamètre moyen mesuré est de $0,8\mu\text{m}$).

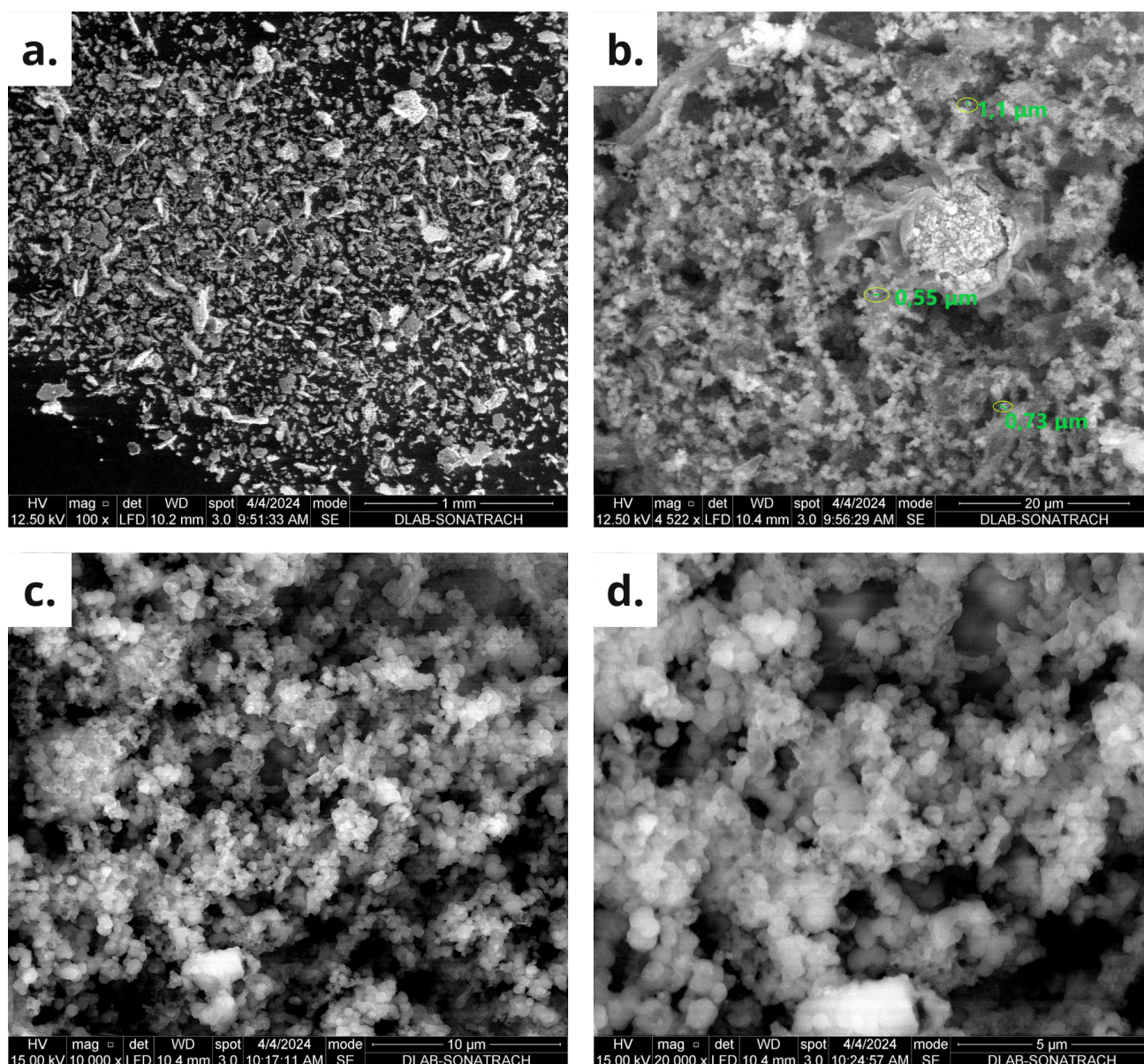


FIGURE 3.7 – Images MEB des NPs de CuO à différents grossissements : a. X100 ; b. X4522 ; c. X10 000 ; d. X20 000. Images personnelles

- Nanoparticules de MgO :

La figure 3.8 montre les images MEB de l'échantillon des NPs de MgO. On remarque que la plupart des nanoparticules ont une forme sphérique avec une uniformité de taille (diamètre moyen mesuré : $2\mu\text{m}$) avec certains cristaux individuels ayant des structures plus grandes. Avec l'application d'un grossissement supérieur, les nanoparticules apparaissent constituées de filaments très fins de diamètre moyen de $0,09\mu\text{m}$.

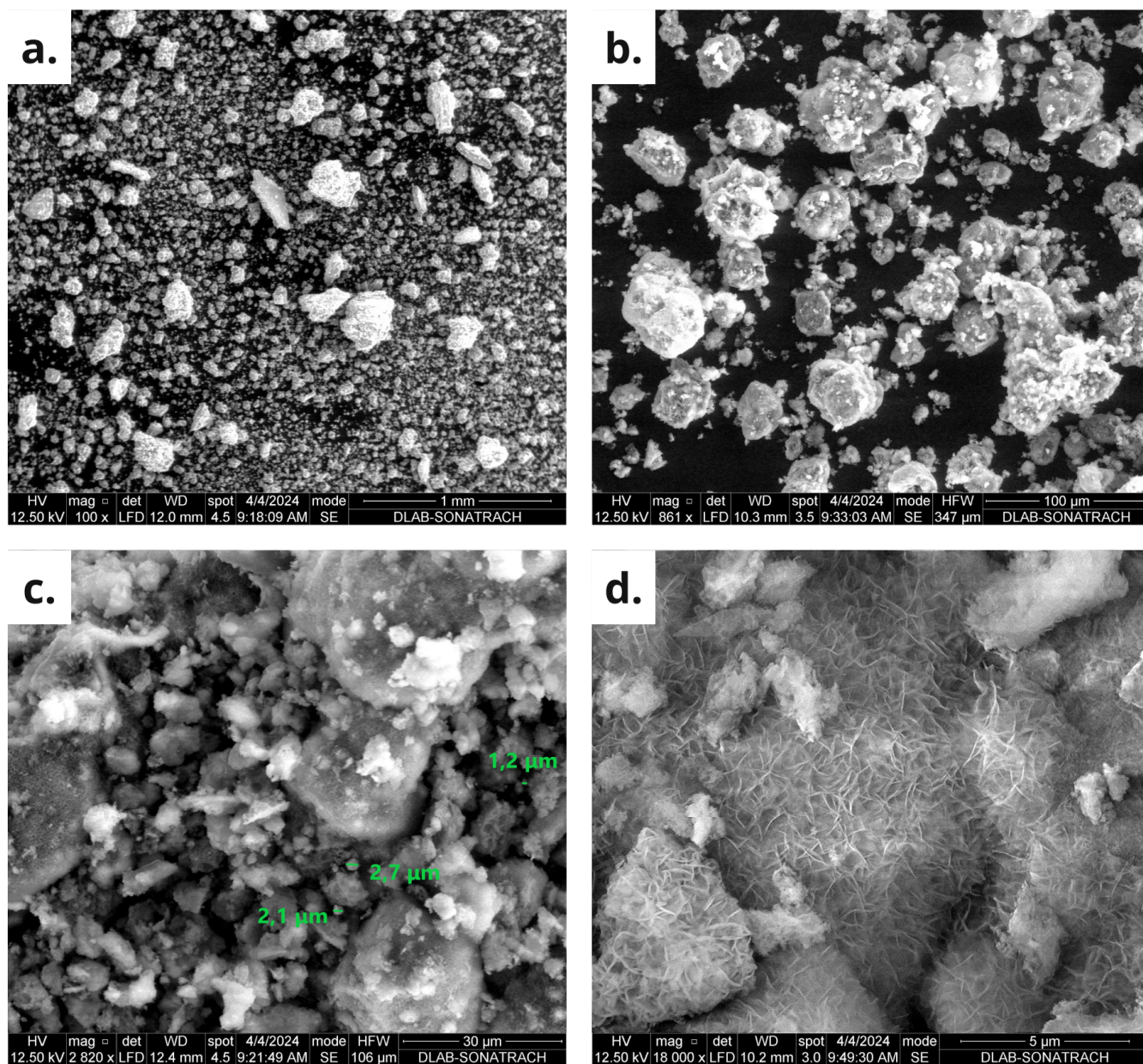


FIGURE 3.8 – Images MEB des NPs de MgO à différents grossissements : a. X100 ; b. X861 ; c. X2820 ; d. X18 000. Images personnelles.

- Nanoparticules de ZnO :

La figure 3.9 montre les images MEB de l'échantillon des NPs de ZnO. On remarque une morphologie de surface irrégulière avec hétérogénéité de taille. Certaines particules sont individuelles et bien définies, tandis que d'autres semblent agrégées en agglomérats. Pour la confirmation de la morphologie, un grossissement supérieur a été appliqué. Les résultats montrés dans la figure, révèlent que les nanoparticules de ZnO ont une structure de rose des sables. Cette structure est similaire à celle retrouvée en littérature de Wang et al., (2014) [61], le diamètre moyen également.

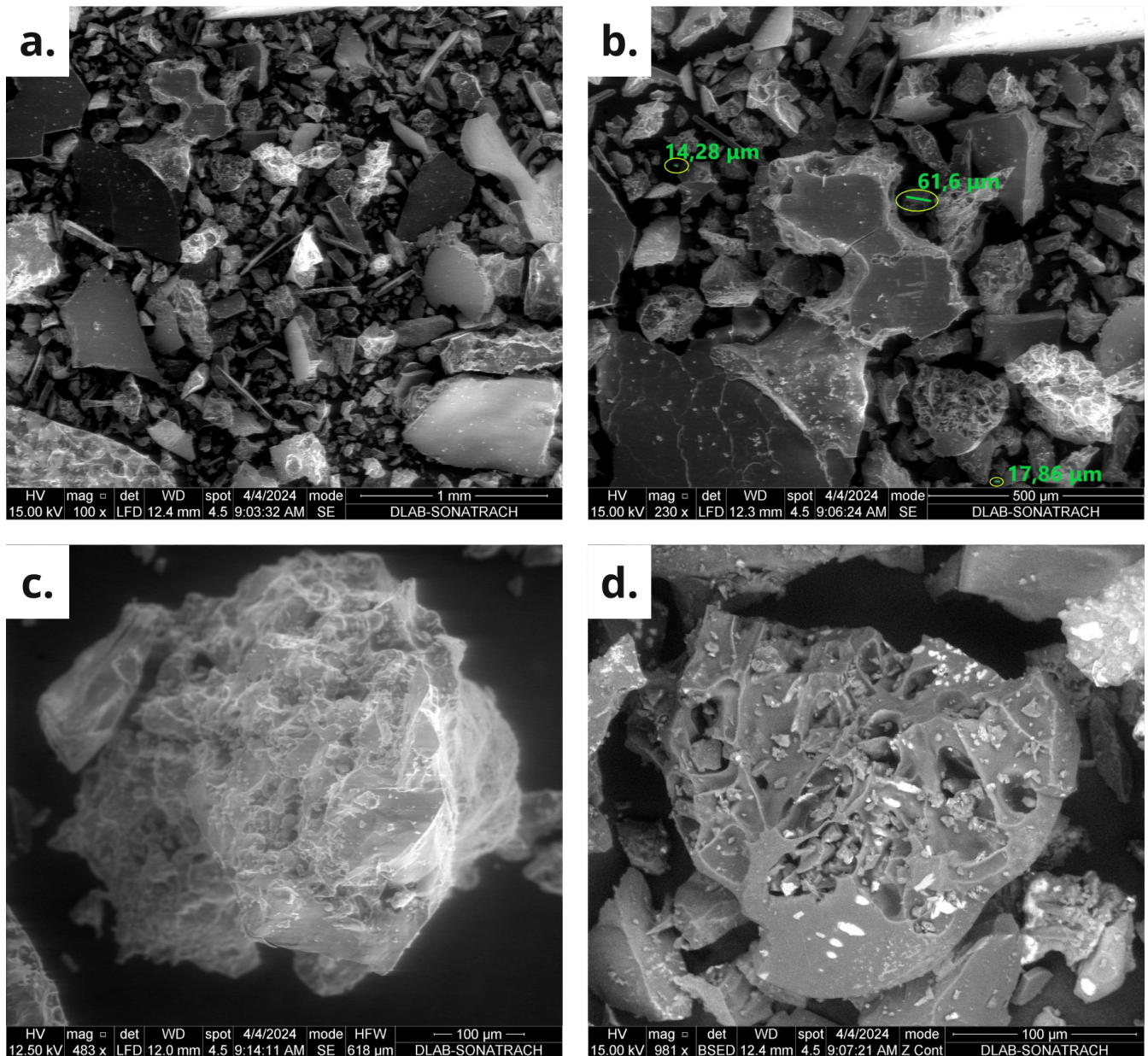


FIGURE 3.9 – Images MEB des NPs de MgO à différents grossissements : a. X100 ; b. X230 ; c. X483 ; d. X981. Images personnelles.

3.4.2 Analyse par DRX

Dans le but de connaître la structure cristalline des nanoparticules de CuO, MgO et ZnO préparées par synthèse verte, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées dans la gamme angulaire de 2θ (entre 20-80°) avec une longueur d'onde $\lambda = 1,5418$ nm.

L'analyse minéralogique des trois échantillons par diffractométrie des rayons-X a révélé les résultats suivants :

- Échantillon des NPs de CuO :

Les pics observés dans le diffractogramme de la figure 3.10 semblent correspondre à la covélite (CuS) plutôt qu'à la torénite (CuO), qui était l'objet principal de cette recherche.

Il est probable que cette différence résulte de la petite quantité d'échantillon utilisée dans l'analyse, ce qui peut avoir conduit à la présence de traces de CuO qui ne sont pas détectées de manière significative. D'après la base de donnée, l'échantillon cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres de mailles : $a = b = 3,8020$ (Å), $c = 16,43$ (Å).

La taille des cristallites a été évaluée en s'appuyant sur la formule (2). Le calcul va se faire pour le pic indiqué en rouge dans la figure 3.11 comme suit :

$$2\theta = X_c = 26 \Rightarrow \theta = 13^\circ$$

$$1^\circ = 0,0174533 \text{ rad}$$

$$B = \gamma = 0,1^\circ = 0,00174533 \text{ (rad)}$$

$$\lambda = 1,5418 \text{ \AA} = 0,15418 \text{ nm}$$

$$K = 0.9$$

$$\theta = 0,2280629 \text{ (rad)}$$

Donc :

$$D_p = 81,6 \text{ nm}$$

Il s'agit du pic le plus grand et le plus fins par rapport aux autres. On a par la suite utilisé la même formule pour calculer la taille pour les autres pics de la figure 3.10 et on a trouve que les cristallites ont des tailles allant de 4,39 nm à 81,6 nm.

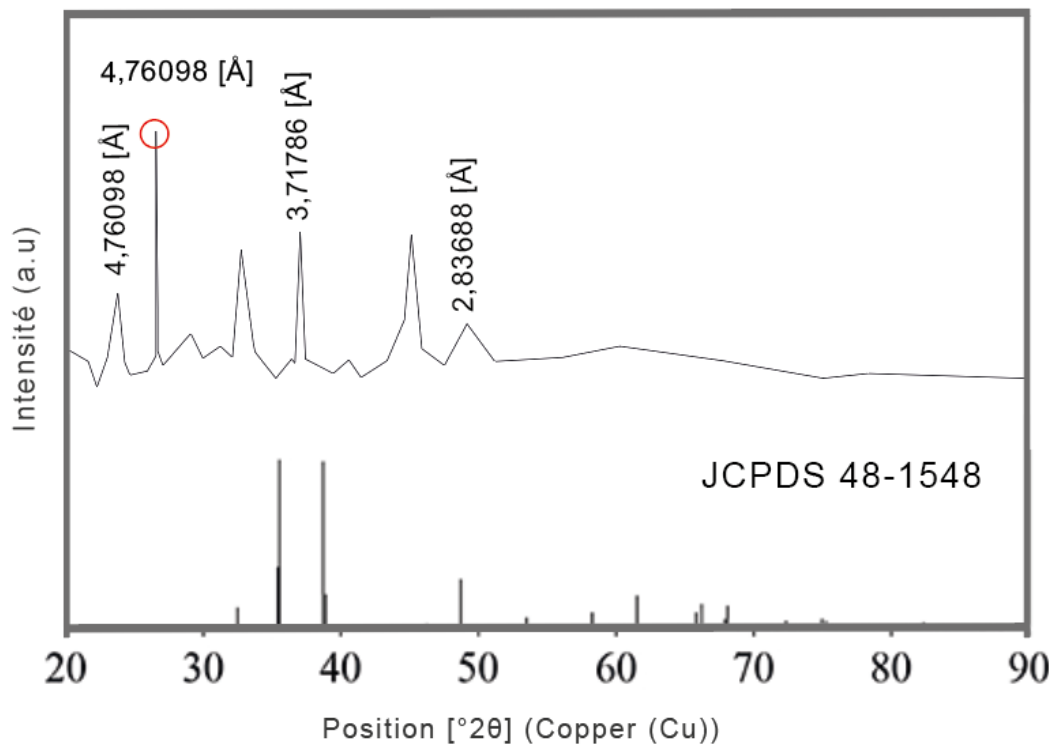


FIGURE 3.10 – Diffractogramme DRX des NPs de CuO

- Échantillon des NPs de MgO :

Les pics dans le diffractogramme de la figure 3.11 semblent correspondre à la magnésie MgO. D'après la base de données, l'échantillon cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres de mailles : $a = b = 4,31$ (Å), $c = 12,745$ (Å).

On remarque une correspondance entre les pics du diffractomètre des NPs de MgO avec ceux de la carte JCPDS 78-0430 pour les plans (111), (200), (220), (311) et (222) [62].

La taille des cristallites a été évaluée en s'appuyant sur la formule (2). Le calcul pour le pic indiqué en rouge dans la figure 3.11 se fait comme suit :

$$2\theta = X_c = 43 \Rightarrow \theta = 21,5^\circ$$

$$1^\circ = 0,0174533 \text{ rad}$$

$$B = \gamma = 1^\circ = 0,0174533 \text{ (rad)}$$

$$\lambda = 1,5418 \text{ \AA} = 0,15418 \text{ nm}$$

$$K = 0,9$$

$$\theta = 0,37524595 \text{ (rad)}$$

Donc :

$$D_p = 8,55 \text{ nm}$$

On utilise la même formule pour calculer la taille pour les autres pics de la figure 3.11 et on trouve que les cristallites ont des tailles allant de 3,71 à 8,55 nm.

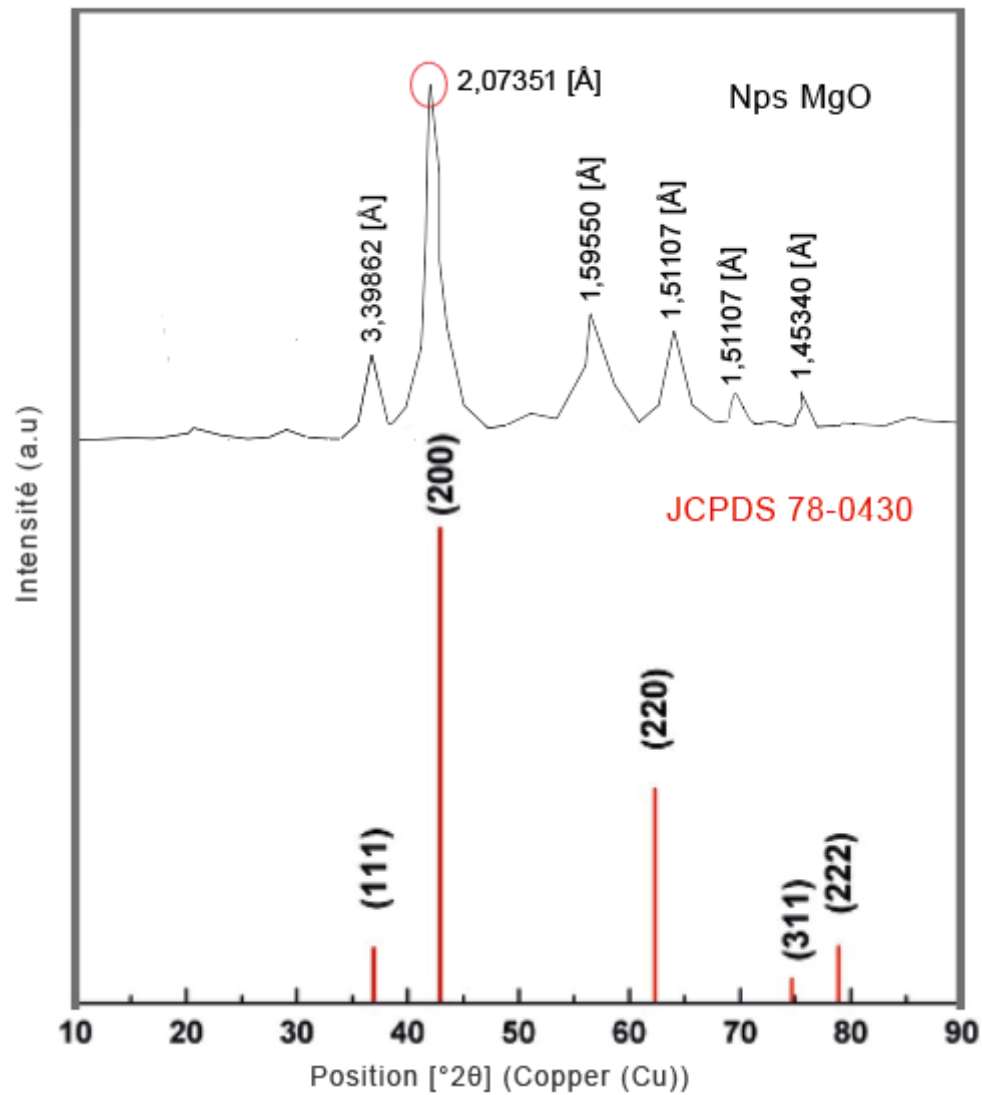


FIGURE 3.11 – Diffractogramme DRX des Nps de MgO

- Échantillon des NPs de ZnO :

Les pics dans le diffractogramme de la figure 3.12 semblent correspondre à la zincite ZnO avec des pics bien définies ce qui montre la bonne qualité cristalline du produit. D'après la base de données, l'échantillon cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres de mailles : $a = b = 3,249$ (Å), $c = 5,205$ (Å).

La tailles des cristallites a été évalué en s'appuyant sur la formule (2). On va prendre l'exemple du plus grand pic qui est indiqué en rouge dans la figure 3.12 et le calcul se fait comme suit :

$$2\theta = X_c = 36 \Rightarrow \theta = 18^\circ$$

$$1^\circ = 0,0174533 \text{ rad}$$

$$\gamma = 0,67^\circ = 0,011693711 \text{ (rad)}$$

$$\lambda = 1,5418 \text{ \AA} = 0,15418 \text{ nm}$$

$$K = 0,9$$

$$\theta = 0,3141594 \text{ (rad)}$$

Donc :

$$D_p = 12,47 \text{ nm}$$

On utilise la même formule pour calculer la taille pour les autres pics de la figure 3.11 et on trouvé que les cristallites ont des tailles allant de 5,81 à 12,47 nm.

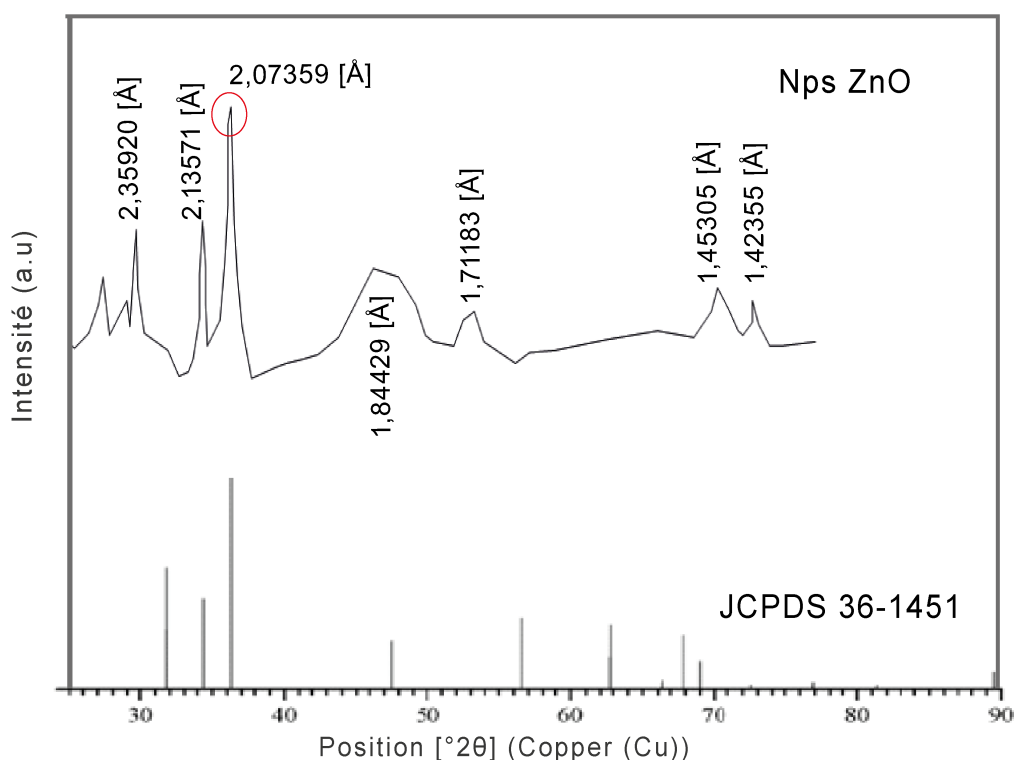


FIGURE 3.12 – Diffractogramme DRX des Nps de ZnO

Après les différents résultats de l'analyse DRX des trois échantillons, on a pu déterminer le diamètre moyen de chaque type et qui sont résumé dans le tableau 3.2 :

TABLE 3.2 – Caractéristiques des cristallites des nanoparticules de CuO, MgO et ZnO

Echantillon	Diamètre des cristallites (nm)	Structure cristalline	Paramètres cristallins (Å)
CuO	27,7	hexagonale	a = b = 3,8020 c = 16,43
MgO	5,48	hexagonale	a = b = 4,31 c = 12,745
ZnO	10,52	hexagonale	a = b = 3,691 c = 5,205

L'analyse minéralogique par diffractométrie des rayons X ne porte que sur la partie cristallisée de l'échantillon et dans les limites de détection de cette technique d'investigation, la phase amorphe échappe donc à cette technique.

3.5 Discussion des résultats de la caractérisation des nanoparticules

Après avoir vérifié le contenu des extraits, on a procédé à la synthèse des trois types de nanoparticules : oxyde de cuivre CuO, oxyde de magnésium MgO et oxyde de zinc ZnO. Avant de tester leur pouvoir chélateur, elles ont été caractérisées par MEB et DRX.

Les résultats du MEB pour les NPs de CuO ont révélé que ses dernières ont des formes sphériques ressemblant à des hérissons pour une taille moyenne de 0,8 μm , cela a déjà été rapporté par Aguilar et al. [63] qui ont trouvé la même morphologie pour les Nps de CuO avec une taille moyenne de 1 à 3 μm .

Pour ce qui est des NPs de MgO, il a été constaté par MEB que ses dernières apparaissent constituées de filaments très fins avec une taille moyenne de 0,09 μm . Abdallah et son équipe [64] ont trouvé des observations similaires à notre étude avec une taille moyenne de 0,088 μm .

Enfin, les résultats de l'analyse MEB pour les NPs de ZnO ont démontré que les nanoparticules avaient une structure de rose de sable, ce qui est confirmé dans la littérature de Wang et al., (2014) [61].

Pour ce qui est des analyses du DRX, il est important de noter que le MEB donne seulement la tailles des particules à la surface et non pas la taille des cristallites, celles-ci sont déterminé par DRX. Les plus grands pics pour chaque type des nanoparticules ont été sélectionnés en rouge pour appliquer par la suite la formule de Scherrer qui a pu donner approximativement la taille des cristallites. La taille des cristallites était de 27,7 nm pour les Nps de CuO, 5,48 nm pour les Nps de MgO et 10,52 nm pour les Nps de ZnO (ordre décroissant de taille). Les nanoparticules de CuO présentent généralement des tailles de cristallites plus grandes par rapport aux nanoparticules de ZnO, ce fait a été rapporté par plusieurs chercheurs notamment Adeyemi et al.,

(2023) [65].

On a trouvé une taille moyenne des NPs de ZnO dans les environs de 10,52 nm, ce résultat est un peu différent de celui trouvé par Mohammadi-Aloucheh et al., (2018) [47] lorsqu'ils ont synthétisé des NPs de ZnO en utilisant l'extrait des feuilles de *Mentha longifolia* et ont trouvé une taille moyenne des cristallites d'environ 24 nm. Cette différence est due à la différence des protocoles de synthèse entre les deux études. Le protocole utilisant des micro-ondes, avec un ajustement rapide du pH, produit des cristallites plus grandes (24-29 nm) en raison de la croissance rapide sous irradiation. En revanche, notre protocole a produit des cristallites plus petites en raison d'une croissance plus contrôlée. Ces variations montrent l'impact des conditions de synthèse sur la taille des cristallites.

Enfin, pour ce qui est de la taille moyenne des cristallites des NPs de ZnO, celle-ci est de 10,52 nm (la taille variait dans une marge de 5,81 à 12,47 nm). Ce résultat est en concordance avec ce qui a été rapporté par Hirphaye et al., (2023) [66].

Il est important aussi de discuter des structures cristallines trouvées. En effet, la structure conventionnelle des NPs de MgO est cubique à faces centrées contrairement à celle trouvée dans notre étude. Ce résultat diffère selon la méthode de synthèse. Dans notre cas, les composés bioactifs présents dans l'extrait d'*Olea europaea L*, tels que les polyphénols, les flavonoïdes, et les acides organiques, peuvent interagir avec les ions Mg^{2+} et O^{2-} pendant la formation des nanoparticules, stabilisant des phases cristallines non conventionnelles. De plus, la synthèse verte est souvent réalisée à des températures et des pressions plus basses que les méthodes traditionnelles (méthode sol-gel, etc). Ces conditions peuvent favoriser la formation de structures moins stables thermodynamiquement mais cinétiquement favorisées, comme les structures hexagonales. Des découvertes similaires ont été rapportées par l'équipe de Joghee Suresh (2018) [62] qui ont travaillé sur la synthèse verte et la caractérisation de nanoparticules de MgO de forme hexagonale utilisant un extrait de feuilles de plante d'insuline. En comparaison à cette différence, les structures cristallines des deux autres types de nanoparticules étaient conformes à la littérature avec des similarités avec les études de Mohammadi-Aloucheh et al., (2018) [47] et de Adeyemi et al., (2022) [65].

3.6 Efficacité des nanoparticules pour la chélation des métaux lourds

Dans cette partie du projet, l'objectif visé est l'élimination de 4 types de métaux lourds qui sont d'ailleurs les plus dangereux pour la santé humaine et l'environnement : le plomb (Pb), le chrome (Cr), le cadmium (Cd) et le nickel (Ni). Pour cela, deux types d'échantillons d'eau ont été étudiés : une eau synthétique préparée au laboratoire à base d'eau ultra pure dopée avec les quatre métaux lourds avec des concentrations 5 ppm chacun, et un échantillon réel d'eau qui provient d'un bassin (MLE+CAFC). Le bassin MLE+CAFC est un système de traitement des eaux usées qui combine le processus MLE (Modified Ludzack-Ettinger) pour le traitement biologique des nutriments comme l'azote et le phosphore, et le processus CAFC (Carrousel Aeration Flocculation Clarification) pour la clarification des eaux usées en éliminant les matières en suspension.

L'eau synthétique va permettre d'étudier la capacité d'élimination des nanoparticules synthétisées pour des concentrations élevées alors que l'eau du bassin va être utilisée pour tester la sensibilité des NPs et déterminer le seuil de détection minimal (faire une étude sur la sensibilité des nanoparticules à adsorber à l'état de trace).

Le tableau 3.3 résume les concentrations des métaux lourds avant traitement :

TABLE 3.3 – Concentrations en métaux lourds dans l'eau du bassin et l'eau synthétique avant traitement

	Pb	Cr	Cd	Ni
Eau du bassin	0,201 ppm	0,021 ppm	0,008 ppm	0,120 ppm
Eau synthétique	5 ppm	5 ppm	5 ppm	5 ppm

Pour le traitement, une concentration de 4,34 % de chaque nanoparticule a été utilisée pour traiter les deux échantillons d'eau.

Après traitement, les échantillons sont filtrés puis envoyés vers l'analyse ICP-MS pour avoir le rendement d'adsorption des métaux lourds par les nanoparticules utilisées.

Les résultats de L'ICP-MS des deux échantillons sont résumés dans les tableaux 3.4 et 3.5 :

TABLE 3.4 – Tableau de l'efficacité d'élimination des métaux dans l'eau synthétique

	Cr	Ni	Cd	Pb
Unité	ppb	ppb	ppb	ppb
Eau synthétique avant traitement	5000	5000	5000	5000
Eau synthétique après traitement	164,24	3072,63	326,53	38,45
% d'élimination	96,72	38,55	93,47	99,23

TABLE 3.5 – Tableau de l'efficacité d'élimination des métaux dans l'eau du bassin

	Cr	Ni	Cd	Pb
Unité	ppb	ppb	ppb	ppb
Eau du bassin avant traitement	21,16	120,6	8,26	201,53
Eau du bassin après traitement	1,09	15,63	3,33	1,58
% d'élimination	94,83	87,04	59,63	99,22

D'après les résultats de traitement des deux échantillons d'eau, on remarque un taux très élevé d'élimination du plomb qui est de 99,23 % pour l'eau synthétique et de 99,22 % pour l'eau du bassin. Après le plomb, c'est le chrome qui montre des taux d'élimination significatifs avec 96,72 % pour l'eau synthétique et 94,83 % pour l'eau du bassin. Ensuite, le cadmium suit avec des taux d'élimination de 93,47 % pour l'eau synthétique et 59,63 % pour l'eau du bassin. Enfin, le métal qui a été le moins éliminée est le nickel avec des taux de 38,55 % pour l'eau synthétique et 87,04 % pour l'eau du bassin.

Ce classement peut être mieux perçu à travers les deux histogrammes (voir figure 3.13 et 3.14) .

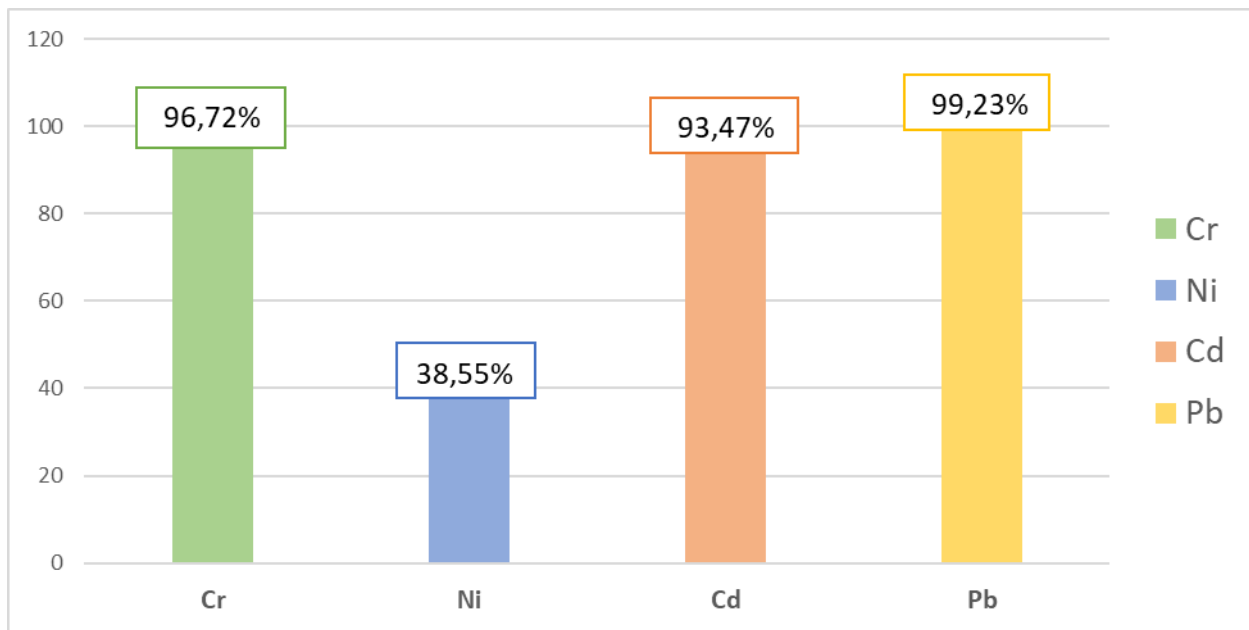


FIGURE 3.13 – Les taux d'élimination des quatre métaux lourds dans l'échantillon d'eau synthétique

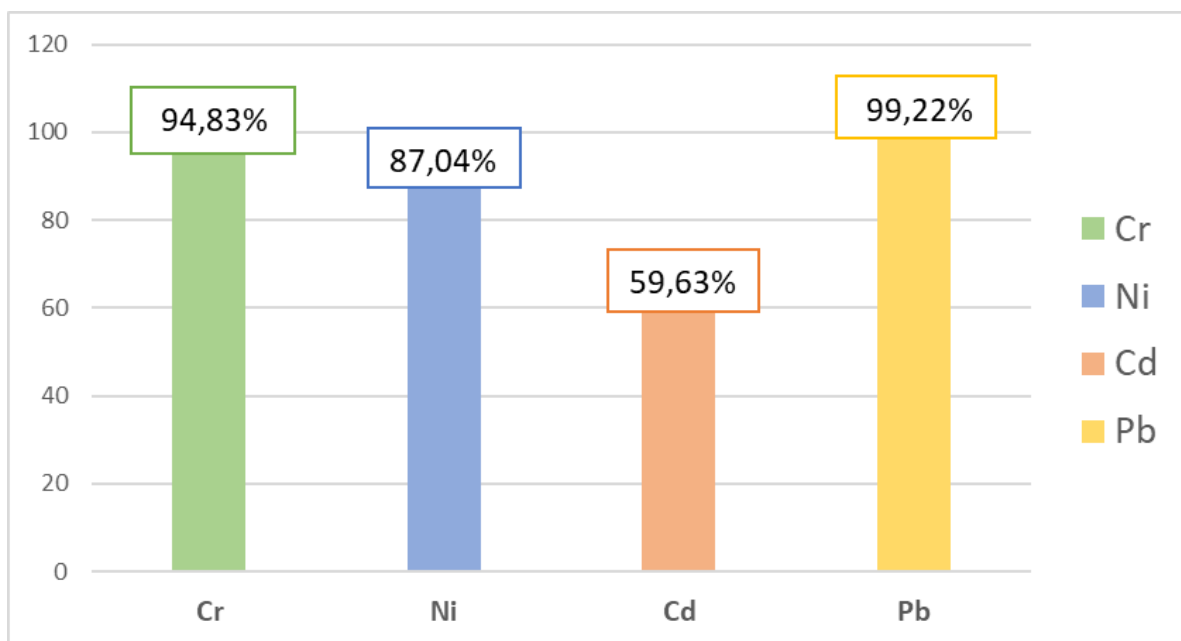


FIGURE 3.14 – Les taux d'élimination des quatre métaux lourds dans l'échantillon d'eau du bassin

Pour illustrer plus en détail la répartition de l'élimination des quatre métaux lourds, nous allons utiliser des diagrammes en anneau pour chaque métal, indiquant la répartition des concentrations dans les échantillons d'eau avant et après traitement.

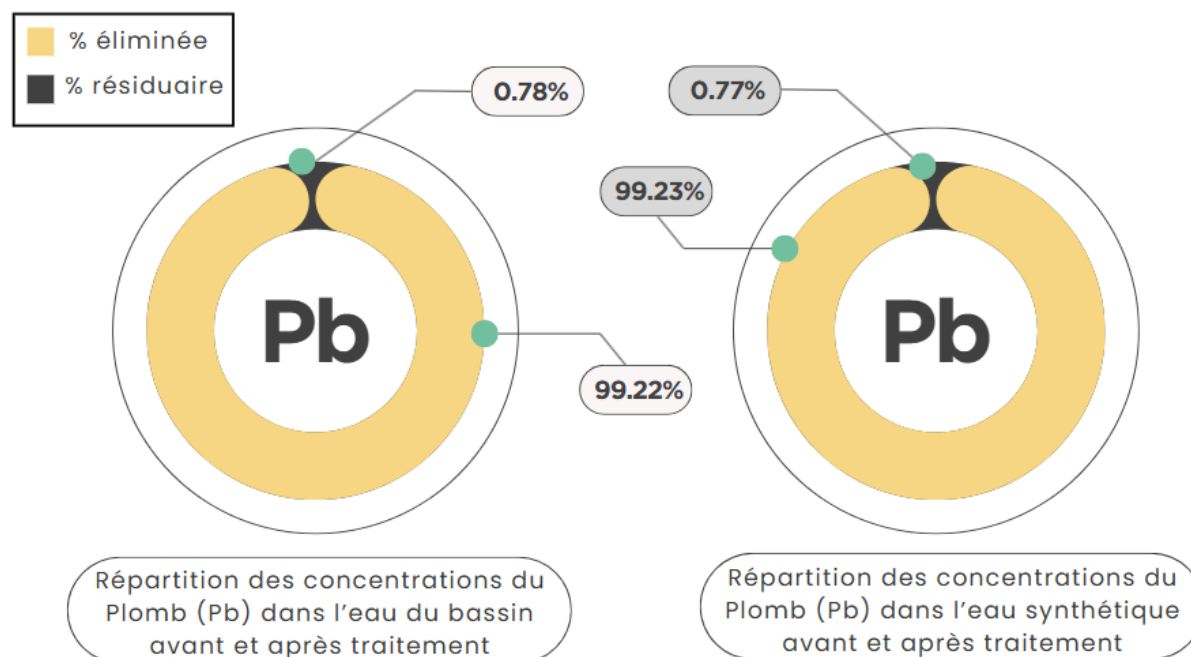


FIGURE 3.15 – Concentrations du Plomb (Pb) résiduaire dans les deux échantillons d'eau (avant et après traitement)

Par comparaison entre les deux représentations (voir figure 3.15), on remarque que les quantités résiduares du plomb dans les deux échantillons sont presque négligeables. Pour l'échantillon d'eau synthétique qui était supérieur aux normes de rejets, la concentration finale atteinte de 38,45 ppb est très inférieure par rapport aux normes de rejet pour les effluents industriels en Algérie (0,5 mg/l = 500 ppb) et peut être considéré à l'état de trace. Sachant que les taux d'élimination sont assez impressionnants par rapport à la complexité du mélange avec les autres métaux lourds.

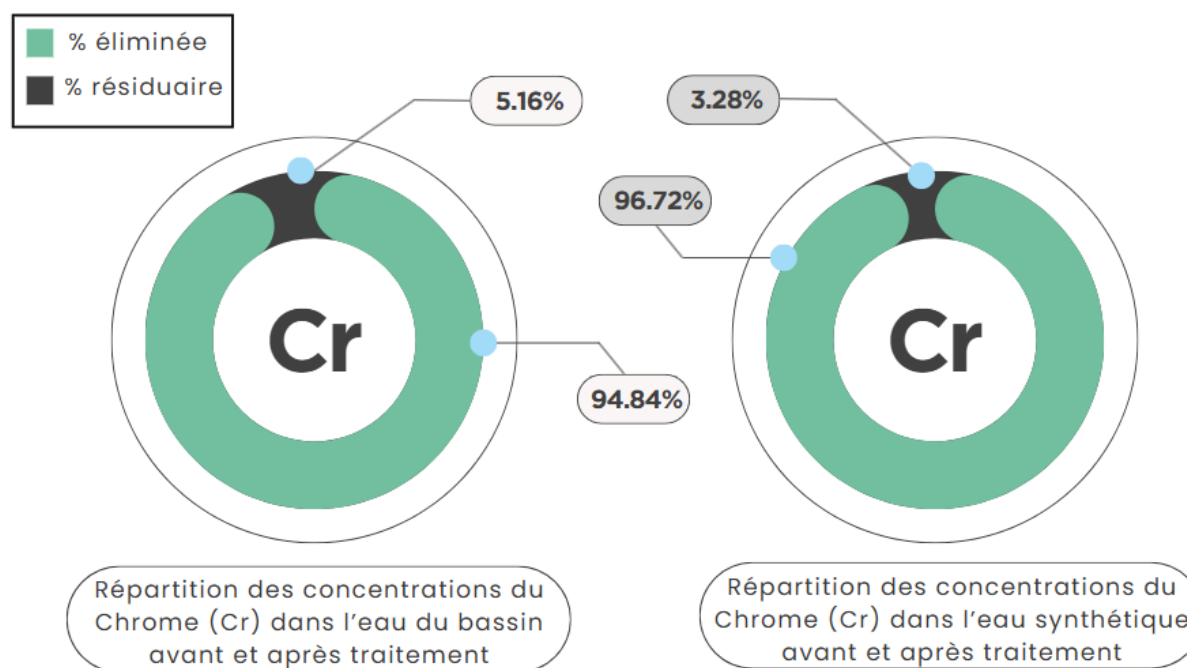


FIGURE 3.16 – Concentrations du Chrome (Cr) résiduaire dans les deux échantillons d'eau (avant et après traitement)

En faisant une comparaison entre les deux représentations de la figure 3.16, on remarque que l'élimination du chrome était supérieure dans l'échantillon d'eau synthétique avec seulement 2% de différence. Le chrome a pu être éliminé presque complètement à l'état de trace avec seulement 1,09 ppb de résidu.

Les deux échantillons utilisés pour les tests étaient des mélanges de métaux lourds, comprenant du plomb, du cadmium, du chrome et du nickel. Malgré cette complexité, le chrome a pu être éliminé presque complètement à l'état de trace, avec seulement 1,09 ppb de résidu pour l'eau du bassin et 164,24 ppb pour l'eau synthétique. De plus, les concentrations finales atteintes sont de très loin inférieures aux normes de rejets d'effluents industrielles en Algérie (0,5 mg/l = 500 ppb). Ce résultat est considéré remarquable, car il démontre une efficacité élevée d'élimination des métaux lourds de notre procédé, même dans un environnement complexe.

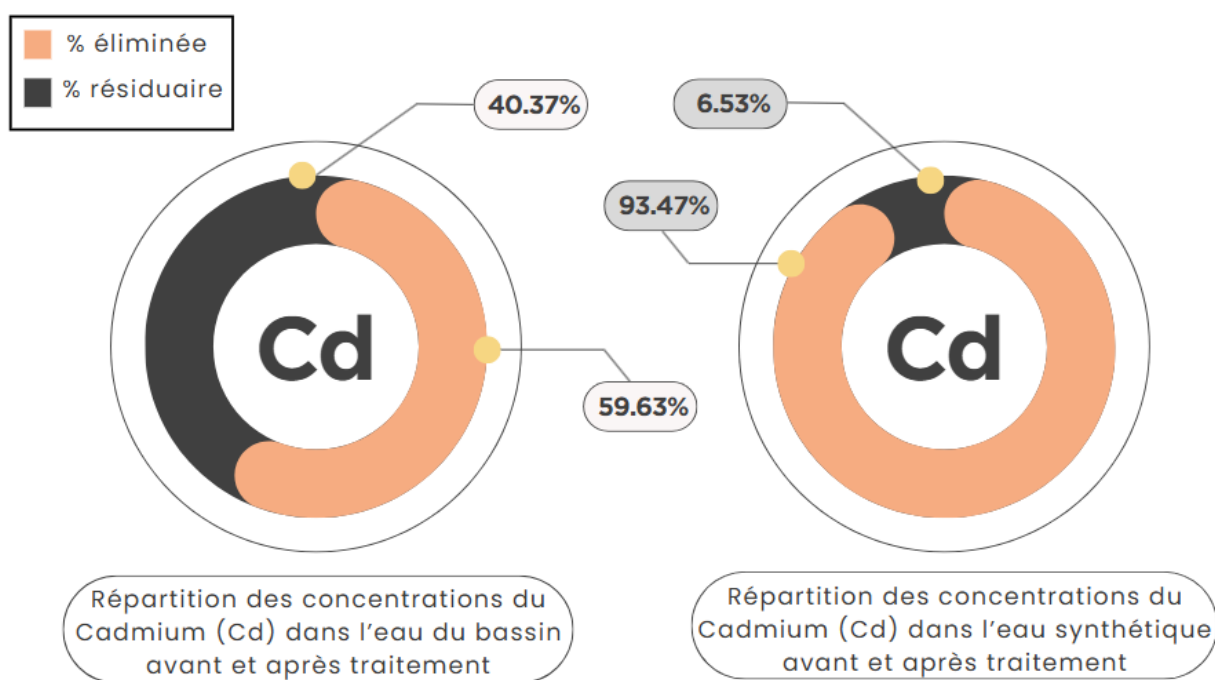


FIGURE 3.17 – Concentrations du Cadmium (Cd) résiduaire dans les deux échantillons d'eau (avant et après traitement)

Dans le cas du cadmium, il y a une certaine différence entre les taux d'élimination des deux échantillons (voir figure 3.17). L'efficacité était supérieure pour une concentration élevée dans l'eau synthétique par rapport à l'échantillon d'eau du bassin. Ce résultat est dû à la concentration très infime du cadmium dans l'eau du bassin par rapport aux autres métaux et qui était de 8,26 ppb. Le cadmium s'est trouvé en compétition avec les autres métaux lourds, plus présents dans la solution. Malgré cela, le pourcentage d'élimination obtenu a dépassé les 50 %.

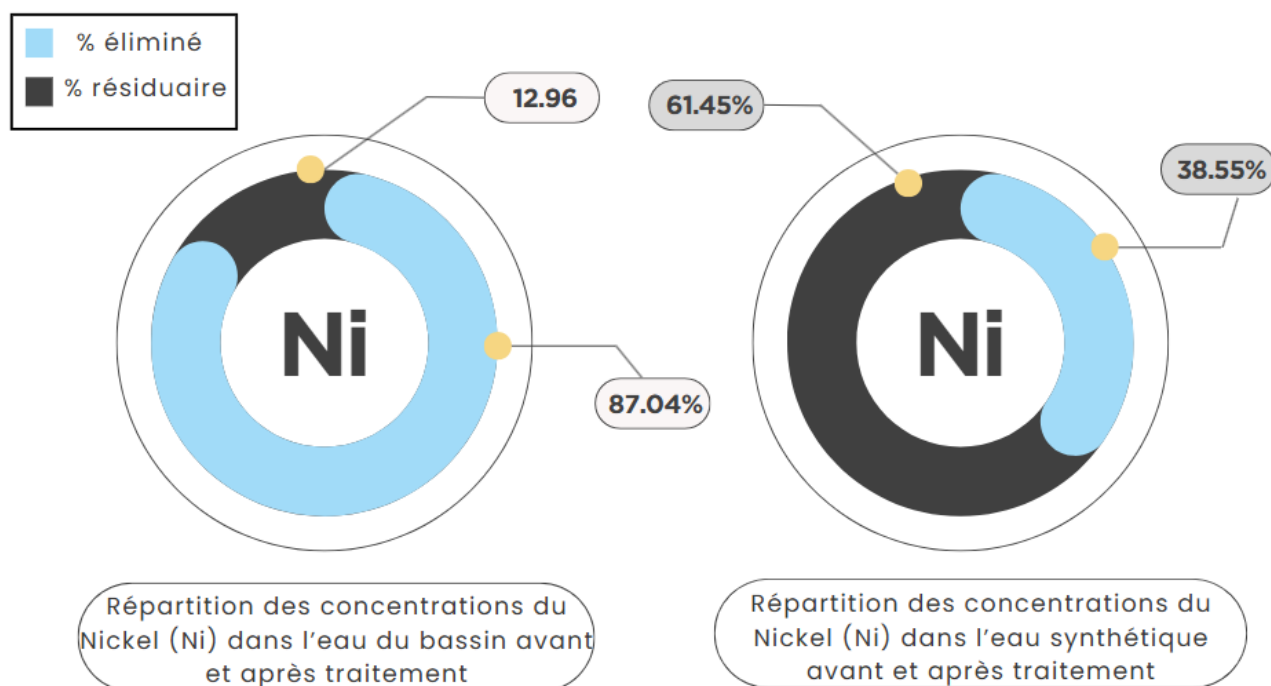


FIGURE 3.18 – Concentrations du Nickel (Ni) résiduaire dans les deux échantillons d'eau (avant et après traitement)

Enfin, le nickel était le moins éliminé des quatre métaux. Cependant, son taux d'élimination dans l'échantillon d'eau du bassin était plus élevé avec 87,04 % par rapport à l'échantillon d'eau synthétique qui a pu atteindre 38,55 % seulement (voir figure 3.18). Ce résultat montre que les NPs ont eu des difficultés d'élimination lorsque la concentration initiale du nickel était élevée. Cela peut être dû à la saturation des sites de fixations des nanoparticules ou bien par rapport à son affinité comparée aux autres métaux lourds.

Pour des considérations économiques et techniques, il n'a pas été possible d'effectuer plus d'essais de décontamination dans la mesure où l'analyse des éléments traces après traitement était difficile. Cependant, un plan d'expérience peut être établi et permettra d'optimiser le nombre d'expériences à réaliser ainsi que les quantités de réactifs à utiliser pour un résultat optimal.

3.7 Discussion des résultats de l'efficacité des nanoparticules pour la chélation des métaux lourds

Notre étude a révélé une efficacité exceptionnelle dans l'élimination du Pb(II), atteignant approximativement plus que 99 %. En contraste, Vo et ses collègues (2024) [67] ont documenté un taux d'élimination de 76,50 % en utilisant un nanocomposite de graphène contenant de la chitosane et des nanoparticules magnétiques de Fe_3O_4 ce qui est inférieur à nos résultats. Le graphène, malgré ses capacités d'adsorption remarquables, présente des préoccupations significatives en termes de toxicité. Il est connu pour induire des effets cytotoxiques, inflammatoires, et causer des dommages oxydatifs dans les cellules.

De plus, leur étude portait uniquement sur l'élimination du plomb en tant que seul métal présent en solution. Nos résultats sont donc d'autant plus remarquables que le plomb était en solution complexe en présence d'autres métaux lourds.

Le plomb étant le métal le plus éliminé, l'explication d'un tel résultat se justifie par sa très

forte affinité pour tous les types de nanoparticules en particulier les NPs de ZnO, il est suivi par le chrome et le cadmium. Une étude menée par l'équipe de Kashyap et al. (2023) [1] sur la synthèse des NPs de ZnO à partir des fleurs de *Nyctanthus arbor-tristis* confirme cela avec des taux d'élimination de 91 %, 89,86 % et 87,7 % pour le plomb, le chrome et le cadmium respectivement.

D'autres chercheurs se sont intéressés à l'élimination du nickel, tel que les travaux de l'équipe de Singh et al. (2013) [7] sur la synthèse des nanoparticules de ZnO avec inclusion de Fe_3O_4 par chimie douce pour l'élimination du nickel à une concentration initiale de 15,81 mg/l et un temps de traitement de 24 heures. Notre étude démontre une efficacité supérieure d'élimination du nickel par rapport à l'étude précédente, malgré une concentration initiale plus faible (5 mg/l contre 15,81 mg/l) et un temps significativement réduit (30 minutes contre 24 heures). De plus, on remarque que le nickel a été mieux adsorbé que le cadmium dans l'échantillon de l'eau du bassin que dans l'eau synthétique. Cela est expliqué principalement par la différence de concentrations entre les deux métaux dans l'échantillon de l'eau du bassin avec une concentration du nickel 14 fois plus grande que celle du cadmium. En contrepartie, lorsque les deux métaux étaient présents avec des concentrations égales, le cadmium s'est montré plus efficace grâce à sa masse atomique (112,414 u) plus élevée que celle du nickel (58,7 u), lui conférant ainsi la capacité de former des complexes plus stables avec les adsorbants.

D'autres études ont trouvé des résultats similaires aux nôtres tel que l'élimination du Cr par des nanoparticules de fer magnétite et qui ont pu atteindre un taux de 95 %. Par ailleurs, Hatamie et ses collaborateurs (2016) [68] ont étudié l'efficacité d'un nano-ferrofluide magnétique, agissant comme un coagulant dans l'eau, comme absorbant potentiel des métaux lourds. Le taux d'élimination pour le Pb a pu presque atteindre les 100 %. Par contre, même en augmentant le pH, les taux d'élimination du Ni et du Cd n'ont pas dépassé les 90 %.

Pour approfondir la comparaison des performances d'élimination des métaux lourds discutées précédemment et pour une meilleure vue d'ensemble, le tableau 3.6 est un résumé des récentes méthodes ayant le même objectif que notre étude :

TABLE 3.6 – Résumé des récentes méthodes d'élimination des métaux lourds

Méthode	Contaminants ciblés	Conditions opératoires	% d'élimination	Référence
Oxyde de graphène incorporé dans l'alginate de calcium	Pb(II)	Plomb : 100 mg/l Temps de traitement : 12 heures	99,9% cycle 1 92,3% cycle 2 90,8% cycle 3 86% cycle 4 80,3% cycle 5	Arshad et al., (2019) [2]
Biosorption par les archées haloalkaliphiles sèches <i>natronolimnobius innermongolicus</i>	Cd(II)	Cadmium : 20 mg/l Temps de traitement : 30 min Adsorbant : 0,2%	83,36%	Hegazy et al., (2023) [69]
Granules de carbonate de calcium vaterite à base des coquilles d'huîtres	Pb(II) Cr(III)	Plomb : 5,237 $\mu\text{g}/\text{l}$ Chrome : 0,811 $\mu\text{g}/\text{l}$ (eau de rivière) Temps de contact : 1 heure	98,93% 0%	Lin et al., (2020) [70]
Oxyde de graphène composite/ Hydrogel à base de gomme tragacanth modifiée	Pb(II) Cd(II)	Plomb : 20 mg/l Cadmium : 20 mg/l Temps de traitement : 3 heures Adsorbant : 0,04%	96,4% 89%	Sahraei et Ghaemy., (2017) [71]
Nanotubes de carbone	Pb(II)	Cadmium : 0,789 mg/l Temps de traitement : 2 heures Adsorbant : 0,17% (3 cycles)	19,4%	Kabbashi et al., (2008) [6]
Zéolite immobilisée sur des nanoparticules d'alumine (ANIZ), en mode batch	Cr(III)	Chrome : 20 mg/l Temps de traitement : 4 heures Adsorbant : 0,32%	31,76%	Deravanesiyan et al., (2015) [5]
Bentonite activée au sodium (Na-AB) pour l'eau de mer contaminée	Pb(II) Ni(II) Cd(II)	Plomb : 16,86 ppb Nickel : 15,28 ppb Cadmium : 0,29 ppb Temps de traitement : 1 heure Adsorbant : 0,04%	97,63% 92,6% 100% (Eau de mer du Port de l'Est en Egypte)	Taha et al., (2016) [72]
Membranes PVDF enrobées de nanoparticule de mélanine biosynthétisée	Cr(VI) Pb(II)	Chrome : 1 mg/l Plomb : 1 mg/l Temps de traitement : 3,3 heures	88,45% 91,8%	Manirethan et al., (2020) [73]

Méthode	Contaminants ciblés	Conditions opératoires	% d'élimination	Référence
Nano-composites magnétiques basé sur la biomasse (déchet de dattes)	Pb(II)	Plomb : 1 mg/l Temps de traitement : 40 min Adsorbant : 0,9%	90,3%	Belhani et Beiala.,(2021) [74]
Nanocomposite TiO ₂ /ZnO appliqué sur la surface du carbone dérivé des boues d'épuration (SSC)	Ni(II)	Nickel : 20 mg/l Temps de traitement : 2 heures Adsorbant : 0,1 %	61,2%	Khosravi et al., (2019) [75]
Assemblage nanométrique tridimensionnel mésoporeux sphérique de ZnO par voie chimique douce	Ni(II) Cd(II) Pb(II)	Nickel : 25,13 mg/l Cadmium : 47,8 mg/l Plomb : 42 mg/l Temps de traitement : 24 heures Adsorbant : 0,5 %	15,5% 7% 100%	Singh et al., (2011) [76]
Biochar dérivé de la cosse de racine de manioc combiné aux nanoparticules de ZnO	Cd(II) Pb(II) Cr(III)	Cadmium : 80 mg/l Plomb : 80 mg/l Chrome : 80 mg/l Temps de traitement : 1 heure Adsorbant : 3 %	96,05% 95,8% 97,16%	Tho et al., (2021) [4]
Nanoparticules d'oxydes métalliques : ZnO, MgO et CuO par synthèse verte à partir d'extratis végétaux	Cr(III) Ni(II) Cd(II) Pb(II)	Chrome : 5 mg/l Nickel : 5 mg/l Cadmium : 5 mg/l Plomb : 5 mg/l (eau synthétique) Temps de traitement : 30 min Adsorbant : 4,34 %	96,72% 35,55% 93,47% 99,23%	Étude actuelle
Nanoparticules d'oxydes métalliques : ZnO, MgO et CuO par synthèse verte à partir d'extratis végétaux	Cr(III) Ni(II) Cd(II) Pb(II)	Chrome : 21,16 ppb Nickel : 120,6 ppb Cadmium : 8.26 ppb Plomb : 201.53 ppb (à l'état de trace) Temps de traitement : 30 min Adsorbant : 4,34 %	94,83% 87,04% 59,23% 99,22%	Étude actuelle

Conclusion générale et perspectives

Les métaux lourds représentent une menace environnementale majeure en raison de leur toxicité, de leur capacité à s'accumuler dans les organismes et de leur persistance. Le rejet d'eaux usées contenant des métaux lourds par diverses industries telles que l'extraction minière, les industries pétrochimiques, l'agriculture, la sidérurgie, la plasturgie, les tanneries et les batteries a suscité de vives préoccupations concernant la contamination des milieux aquatiques au cours des dernières décennies. Et donc plusieurs méthodes d'élimination ont été développées dans le but de répondre à ce défi. L'adsorption est reconnue pour être l'une des approches les plus prometteuses soit en utilisant de la zéolite, de la chitosane et du biochar, qui capturent les métaux lourds grâce à leur grande surface spécifique.

La nanotechnologie verte est un domaine émergent de la science qui se concentre sur la production de nanoparticules par des cellules vivantes à travers des voies biologiques. Les plantes sont des sources de plusieurs composants et produits biochimiques qui peuvent jouer le rôle d'agents stabilisants et réducteurs pour la synthèse verte des nanoparticules métalliques.

Notre étude s'inscrit dans cette perspective en explorant la synthèse verte de trois types de nanoparticules : les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), d'oxyde de cuivre (CuO) et d'oxyde de magnésium (MgO), utilisant respectivement la *Mentha Spicata L*, le *Phoenix Dactylifera L* et l'*Olea Europaea L* comme sources végétales. Nous avons caractérisé les extraits de ces plantes par screening phytochimique et dosage des flavonoïdes, permettant ainsi l'identification et la quantification des composés phénoliques présents. L'analyse des nanoparticules synthétisées a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X (DRX), tandis que la quantification des métaux lourds a été effectuée par Chromatométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS).

D'après les résultats de la caractérisation des extraits de plantes et les différentes comparaisons faites avec les études antérieures, plusieurs conclusions peuvent être déduites :

- La présence des flavonoïdes et polyphénols a été confirmée par screening phytochimique dans tous les extraits de plantes étudiées.
- La quantification des flavonoïdes n'a pas été possible par HPLC mais la méthode de dosage des flavonoïdes totaux basée sur le Deutsches Arzneibuch a été efficace.
- L'extrait de *Phoenix Dactylifera L* a montré la plus haute concentration de flavonoïdes à 96,4 mg EQ/g, suivi par l'extrait d'*Olea europaea L* à 24,95 mg EQ/g et l'extrait de *Mentha spicata L* à 9,6 mg EQ/g.
- Les résultats obtenus sont cohérents avec les recherches antérieures, indiquant que les extraits éthanoliques comme celui de *Phoenix Dactylifera L* tendent à présenter des concentrations plus élevées en flavonoïdes par rapport aux extraits aqueux.

En ce qui concerne les résultats de la caractérisation des nanoparticules par MEB et DRX, les résultats ont révélés :

- D'après les observations du MEB, les nanoparticules ont des morphologies distinctes avec des nanoparticules de CuO présentant des formes sphériques ressemblant à des hérissons avec une taille moyenne de 0,8 μm , des particules de MgO sous forme de filaments fins avec une taille moyenne de 0,09 μm , et des nanoparticules de ZnO ayant une structure de rose de sable, confirmant des résultats précédemment rapportés dans la littérature.
- Les résultats par DRX ont non seulement confirmé les structures cristallines des nanoparticules synthétisées, mais ils ont également permis de déterminer la taille moyenne des cristallites. Cette analyse a révélé des tailles spécifiques pour chaque type de nanoparticule : 27,7 nm pour le CuO, 10,52 nm pour le ZnO et 5,48 nm pour le MgO.
- La variation des tailles des cristallites est liée principalement aux conditions de synthèse ainsi qu'aux interactions complexes avec les composés bioactifs présents dans les extraits végétaux.

En examinant par la suite les performances de nos nanoparticules de ZnO, CuO et MgO synthétisées à partir des extraits végétaux, nous avons comparé leur efficacité avec des études récentes dans le même objectif pour pouvoir situer notre contribution dans le contexte de recherche actuel sur l'élimination des métaux lourds. Nous avons constaté ce qui suit :

- Nos nanoparticules ont démontré une efficacité exceptionnelle dans l'élimination du Pb(II), atteignant environ 99 %, surpassant ainsi les résultats obtenus par Vo et ses collègues (76,50 %) utilisant un nanocomposite de graphène et de chitosane avec des nanoparticules magnétiques de Fe_3O_4 .
- La forte affinité du plomb pour nos nanoparticules, notamment les NPs de ZnO, explique en partie notre succès dans l'élimination de ce métal lourd, même en présence d'autres métaux.
- Pour le nickel, il a montré un caractère persistant lorsque la concentration initiale dans le milieu est élevée. Malgré cela, nos résultats étaient bien et même supérieurs à d'autres méthodes similaires.
- Le nickel a pu être efficacement éliminé, même à l'état de traces, probablement grâce à la présence d'autres composants dans l'eau réelle par rapport à celle dopée uniquement avec des métaux lourds.
- Enfin, nos résultats rejoignent ceux d'autres recherches sur l'élimination du chrome et du cadmium, montrant une efficacité comparable à d'autres méthodes utilisant des nanoparticules de fer magnétite.

En conclusion, notre étude démontre que la synthèse de nanoparticules à partir d'extraits végétaux offre une méthode prometteuse et écologiquement durable pour l'élimination efficace des métaux lourds.

Bien que cette étude ait démontré l'efficacité remarquable des nanoparticules de ZnO, CuO et MgO dans l'élimination des métaux lourds, plusieurs aspects nécessitent une exploration approfondie pour une application optimale. Un suivi détaillé de l'adsorption à différentes conditions environnementales n'a pas été réalisé, tout comme l'optimisation de la quantité de nanoparticules utilisées et du temps de traitement. Il serait particulièrement intéressant de concevoir un plan d'expérience systématique pour explorer toutes les combinaisons possibles de ces paramètres. Cela permettrait non seulement de maximiser l'efficacité de l'élimination des métaux lourds, mais aussi de mieux comprendre les interactions complexes entre les nanoparticules et les contaminants environnementaux dans divers milieux.

En outre, il est crucial que l'étude d'optimisation inclue des variations de pH pour déterminer l'optimum, ainsi que des variations de la concentration des nanoparticules et des métaux lourds. Tester l'effet de ces variations, ainsi que l'effet du temps de contact, permettra de trouver les conditions idéales pour chaque métal lourd spécifique. Une telle approche exhaustive est nécessaire pour développer des méthodes d'élimination des métaux lourds plus efficaces et applicables à grande échelle, tenant compte des fluctuations et des particularités des milieux environnementaux.

Annexe

1. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

La chromatographie HPLC est une technique d'analyse qualitative et quantitative qui permet l'identification, la séparation et le dosage de composés chimiques dans un mélange liquide, même à l'état de traces. L'échantillon à analyser contenant une ou plusieurs espèces est entraîné par un courant de phase mobile au contact d'une phase stationnaire. Chaque espèce présente migre à une vitesse qui dépend de ses caractéristiques et de celles des deux phases en présence.

Cette méthode sera utilisée pour caractériser les extraits de plantes et identifier les flavonoïdes contenus dans ces derniers.

Principe :

Des volumes de 20 µl de chaque extrait ont été injectés sur une colonne de type phase inverse C18 (250 mm * 4.6 mm I.D). La phase mobile est constituée d'un mélange isocratique : méthanol / eau (60 : 40 v/v).

Le débit de la phase mobile était de 1 ml/min. La détection a été réalisé par un détecteur UV.

2. Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible évalue l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde spécifique. Un dispositif monochromateur permet de produire, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière I_0 qui traverse la cuve contenant la solution à analyser. L'appareil mesure ensuite l'intensité I de la lumière qui est transmise, afin de déterminer les concentrations des substances absorbantes présentes. L'absorbance à la longueur d'onde choisie est alors affichée par le spectrophotomètre.

3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) (voir figure 2.10) est une technique de microscopie permettant de produire des photographies de la surface des particules avec une résolution nanométrique supérieure à celle de la microscopie optique.

Principe :

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode d'énergie E_0 et la détection des signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon.

4. Diffraction des rayons X (DRX)

Principe :

L'échantillon solide finement broyé (<60µm) est monté sur un porte échantillon adéquat, puis soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes.

Il est donc possible de connaître la composition chimique de la poudre en comparant les pics observés aux fichiers de références PDF-2 et ICSD (Powder Diffraction File - Inorganic crystal structure database) pour l'identification des phases minéralogiques présentes.

5. Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Inductif (ICP-MS)

La spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif est une méthode d'analyse quantitative capable de détecter les métaux et plusieurs non-métaux à des concentrations très faibles jusqu'à l'ordre du ppb dans un échantillon liquide. L'analyse est basée sur l'ionisation de l'échantillon au moyen d'une torche à plasma, puis en analysant le plasma résultant par spectrométrie de masse pour la séparation et quantification des ions.

Lors du dosage des éléments à l'état de traces, une correction appropriée du bruit de fond est utilisée pour compenser les variations des contributions du bruit de fond (ISO 11885) [77].

Principe :

Le principe de cette technique consiste à injecter un échantillon liquide via une chambre cyclonique et un nébuliseur dans une torche en quartz maintenant un plasma d'argon (ICP). La torche à plasma (8000°K, P atm.) induit l'ionisation des éléments contenus dans la solution nébulisée. Les ions portés par le flux d'argon traversent ensuite une interface constituée de deux cônes (sampler et skimmer cone) en nickel, dont le rôle est d'extraire les ions formés dans le plasma. L'interface permet d'assurer le passage d'un milieu à haute température et pression atmosphérique à un milieu à température ambiante et sous vide compatible avec le fonctionnement du spectromètre de masse (Delcroix, 2002) [78].

À la sortie du second cône, les ions sont focalisés, par la lentille ionique dans l'axe du détecteur. Puis le spectromètre de masse quadripôle dévie chaque isotope par un champ électromagnétique à haute fréquence en fonction de leur rapport masse/charge. À la suite du spectromètre de masse, le détecteur enregistre le nombre d'ions d'un isotope qui rentre en contact avec lui (coups) [78].

La figure 3.19 présente schématiquement les différentes parties de l'ICP-MS ainsi que les quatre étapes d'analyse : introduction et nébulisation de l'échantillon, ionisation des éléments, séparation par la masse et la charge et enfin la détection.

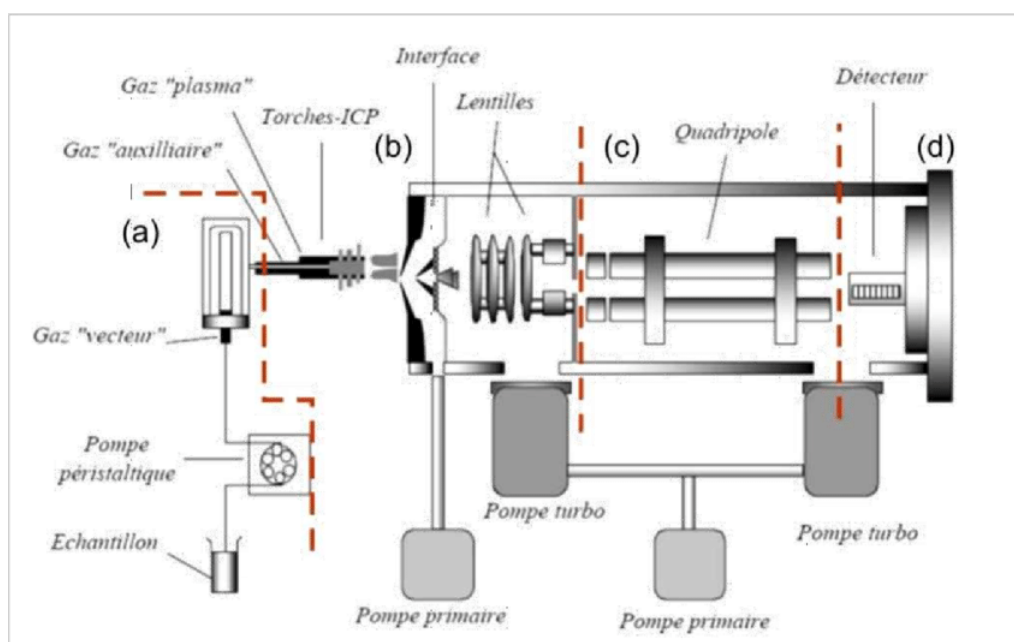


FIGURE 3.19 – Schéma du principe de l'ICP-MS [78]

6. Courbe d'étalonnage de la quercétine

Les concentrations des flavonoïdes dans les trois extraits ont été déterminées à l'aide d'une courbe d'étalonnage basée sur la quercétine (voir figure 3.20).

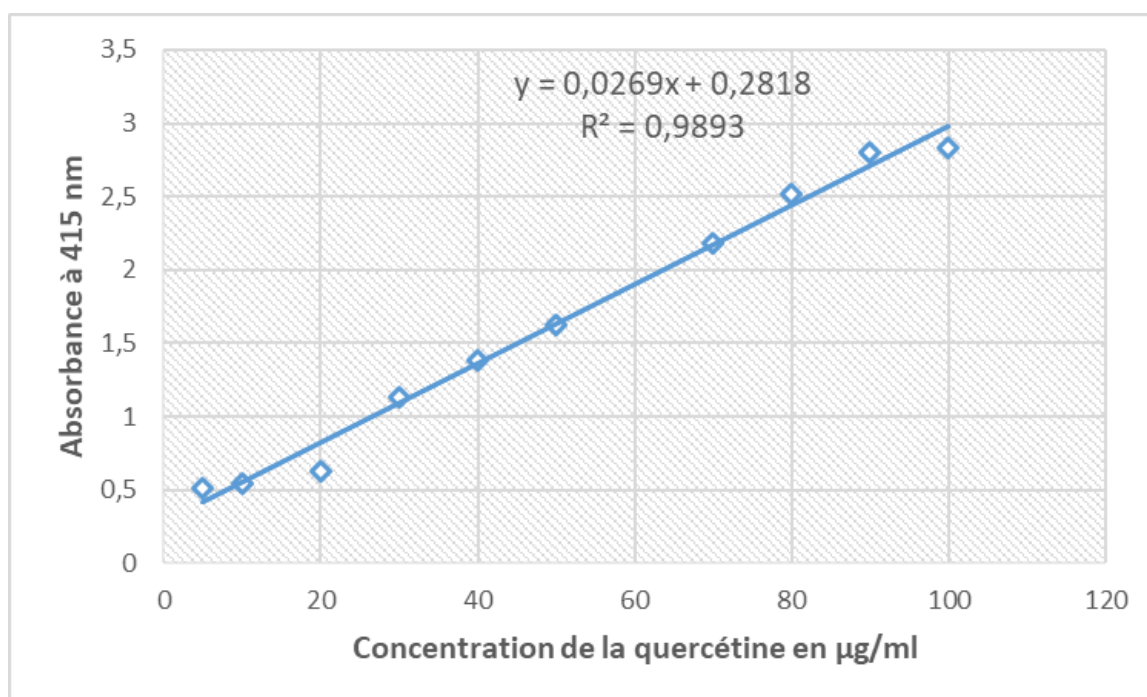


FIGURE 3.20 – Courbe d'étalonnage de la quercétine pour le dosage des flavonoïdes totaux

7. Efficacité des nanoparticules pour la chélation des métaux lourds

Le classement d'élimination des métaux lourds peut être mieux perçu à travers les deux diagrammes en secteur (voir figure 3.21 et 3.22)

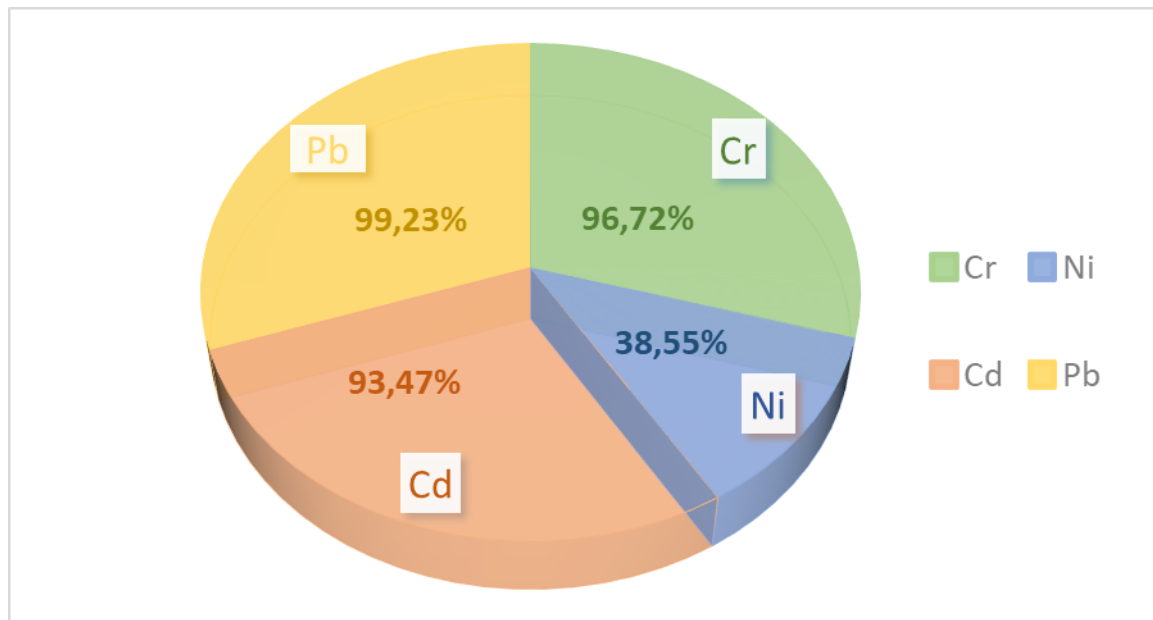


FIGURE 3.21 – Répartition des taux d'élimination des 4 métaux lourds dans l'échantillon d'eau synthétique

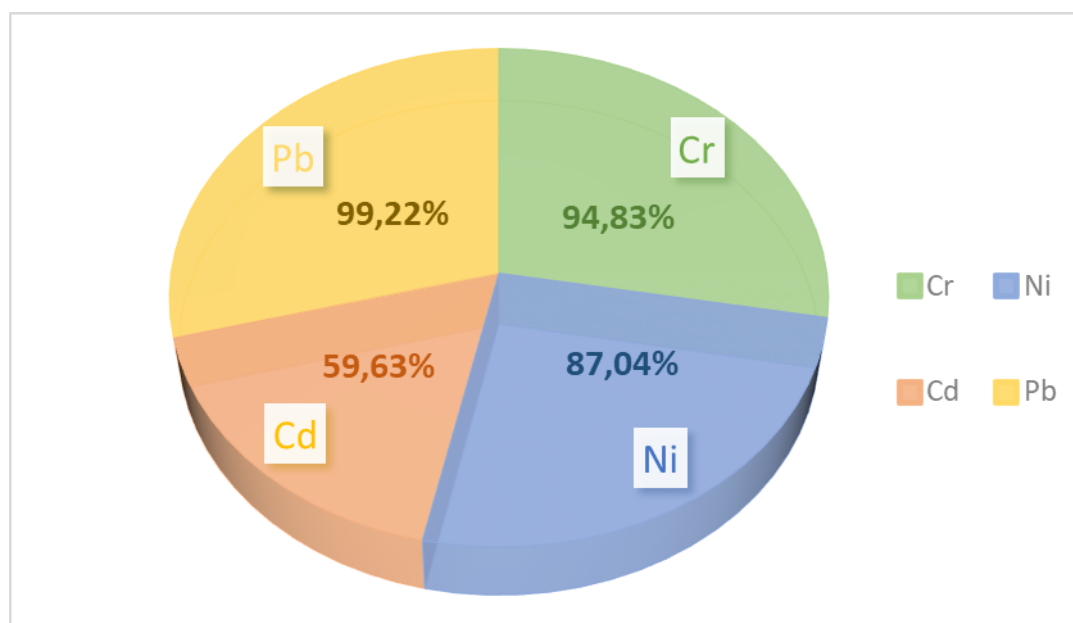


FIGURE 3.22 – Répartition des taux d'élimination des 4 métaux lourds dans l'échantillon d'eau du bassin

Références Bibliographiques

- [1] Kashyap, K., Moharana, M., Agrawal, S., Pattanayak, S. K., & Khan, F. (2023). Effective removal of selective heavy metal ions from aqueous solution through green synthesized zinc oxide nanoparticles. *Asian Journal of Chemistry*, 35(1), 1-10. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2023.29058>
- [2] Arshad, F., Selvaraj, M., Zain, J., Banat, F., & Abu Haija, M. (2019). Polyethylenimine modified graphene oxide hydrogel composite as an efficient adsorbent for heavy metal ions. *Separation and Purification Technology*, 209, 870-880. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.035>
- [3] Singh, V., Pant, N., Sharma, R. K., Padalia, D., Rawat, P. S., Goswami, R., Singh, P., Kumar, A., Bhandari, P., Tabish, A., & et al. (2023). Adsorption studies of Pb(II) and Cd(II) heavy metal ions from aqueous solutions using a magnetic biochar composite material. *Separations*, 10(7), 389. <https://doi.org/10.3390/separations10070389>
- [4] Tho, P. T., Van, H. T., Nguyen, L. H., Hoang, T. K., Tran, T. N. H., Nguyen, T. T., Nguyen, T. B. H., Nguyen, V. Q., Sy, H. L., Thai, V. N., Tran, Q. B., Sadeghzadeh, S. M., Asadpour, R., & Thang, P. Q. (2021). Enhanced simultaneous adsorption of As(III), Cd(II), Pb(II), and Cr(VI) ions from aqueous solution using cassava root husk-derived biochar loaded with ZnO nanoparticles. *RSC Advances*, 11(18881), 1-10. <https://doi.org/10.1039/d1ra01599k>
- [5] Deravanesiyan, M., Beheshti, M., & Malekpour, A. (2015). The removal of Cr (III) and Co (II) ions from aqueous solution by two mechanisms using a new sorbent (alumina nanoparticles immobilized zeolite) — Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 209, 246-257. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.038>
- [6] Kabbashi, N. A., Isam, Y. Q., Mirghami, M. E. S., Daoud, J. I., & Rosli, N. F. (2008). Carbon nanotubes application for removal of cadmium from aqueous solution at high pH. In *Proceedings of the International Conference on MEMS and Nanotechnology, ICMN'08* (pp. 260-265). Kuala Lumpur, Malaysia.
- [7] Singh, S., Barick, K. C., & Bahadur, D. (2013). Fe₃O₄ embedded ZnO nanocomposites for the removal of toxic metal ions, organic dyes and bacterial pathogens. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(10), 3325–3333. <https://doi.org/10.1039/c2ta01045c>
- [8] Badis, R. & Bouseboua, I. (2023). Caractérisation moléculaire des protéines du *Moringa oleifera*. Mémoire de Master, Université Frères Mentouri Constantine 1, p 15.

- [9] Centre d'information sur l'eau. (s. d). La pollution de la ressource en eau : d'où vient-elle et comment la réduire? Centre d'information sur l'eau. Consulté le 16 mai 2024 sur : <https://www.cieau.com/connaitre-leau/la-pollution-de-leau/pollution-ressource-eau-comment-reduire/>
- [10] Daoudi, A, Dridi, A, Nadjia, A. (2021). Evaluation des paramètres de fonctionnement au niveau de l'unité de traitement des eaux huileuses. Mémoire de Master, Université Echahid Hamma Lakhda, El-Oued, p 4-6.
- [11] Braeich, I. C. E. & Bousnina, M.B. (2019). Elimination des métaux lourds, des effluents industriels, par des zéolites de types FAU. Mémoire d'un Master académique, Université KASDI-MERBAH, Ouargla, p 21-22.
- [12] Tame-Water. (s. d). Métaux lourds. Dans Tame-Water, espace expert. Consulté le 21 mai 2024 sur : <https://www.tame-water.com/fr/espace-expert/metaux-lourds>
- [13] O'Malley, G. F. & O'Malley, R. (2022). Intoxication par le plomb. Dans Manuel MSD, version pour le grand public. Grand Strand Regional Medical Center. Consulté le 21 mai 2024 sur : <https://www.msmanuals.com/fr/accueil/lesions-et-intoxications/intoxication/intoxication-par-le-plomb>
- [14] Benalia, A. (2015). Étude expérimentale et modélisation du processus de la coagulation floculation : application aux eaux destinées à la consommation. Memoire de Magistere, Université de Constantine 3, p 12-14.
- [15] OSPAR Commission. (2008). Etat et tendances des métaux lourds (mercure, cadmium et plomb) dans les sédiments. OSPAR Commission. Retrieved from : <http://dome.ices.dk/osparmime2016/main.html>
- [16] Loi n° 83-17 du 16 juillet 1983 portant code des eaux. Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.
- [17] Ordonnance n° 96-13 du 15 juin 1996 modifiant et complétant la loi n° 83-17 portant code des eaux. Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.
- [18] Décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents liquides des industriels. Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.
- [19] Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.
- [20] Aquaportail. (s. d). Nanoparticule. Consulté le 04 juin 2024 sur : <https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/14829/nanoparticule>

- [21] Zouaoua, M. (2017). Utilisation des nanoparticules dans les procédés d'oxydation avancé. Mémoire de Master académique, Ecole Nationale Polytechnique (ENP), Alger, p 14-15.
- [22] Tikhomirov, A. A., Nedzvetskii, V. S., Lipka, M. V., Andrievskii, G. V., & Klochkov, V. K. (2007). Chronic alcoholization-induced damage to astroglia and intensification of lipid peroxidation in the rat brain : Protector effect of hydrated form of fullerene C60. *Neurophysiology*, 39(2), 119-125. (photo fullerène)
- [23] Zhao, Y.-L., & Stoddart, J. F. (2009). Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 42(8), 1161–1171. <https://doi.org/10.1021/ar900056z> (photo des nanotubes)
- [24] Slablab, A., Rizza, G., & Coulon, P.-E. (2024). Réponse collective des plasmons dans un réseau 2D de nanoparticules métalliques. Laboratoire des Solides Irradiés. Retrieved from <https://portail.polytechnique.edu>
- [25] Obeizi, Z. (2022). Évaluation microbiologique et toxicologique des nanoparticules d'oxyde de zinc élaborées par synthèse verte. Thèse de Doctorat, Université Badj Mokhtar-Blida, p 6-7.
- [26] Billaudeau, C. (2007). Guidage optique dans les cristaux plasmonique 1D et 2D. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud 11, p 7-8.
- [27] Davletshin, Y. (2010). « Modeling the optical properties of a single gold nanorod for use in biomedical applications ». Mémoire de Master, Université de Ryerson, Toronto.
- [28] Berra, D. (2020). Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules métalliques par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L et leur activités biologiques. Thèse de doctorat, Université Echahid Hamma Lakhda, El-Oued.
- [29] Bajjou, O. (2016). Méthodes de synthèse des nanomatériaux. Mémoire de Master académique, Faculté de science de Fés, p 8.
- [30] Guerrich, M. & Selmane, S. (2018). La synthèse verte des nanoparticules de cuivre CuO par l'extrait Moringa. Mémoire de Master académique, Université Echahid Hamma Lakhda, El-Oued, p 20.
- [31] VeilleNanos. (2022). Applications des nanos en matière d'environnement. Consulté le 15 juin 2024 sur : <https://veillenanos.fr/dossier/applications/nanos-et-environnement/>
- [32] GreenFacts. (2017). Résumé fidèle du rapport produit en 2016 par l'Administration australienne des produits thérapeutiques (TGA) : "Literature Review on the safety of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens". Consulté le 03 juin sur : <https://www.greenfacts.org/fr/nanoparticules-zinc-titane-creme-solaire/index.htm#1>

- [33] Siari, M & Taieb, E. M. (2021). Synthèse et valorisation des nanoparticules d'oxyde de zinc. Mémoire de Master Professionnel, Université Blida 1, p 15-16.
- [34] Tedjani, M., Tedjani, M. L., & Touati, B. (2018). Synthèse de nanoparticules de ZnO par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera.L. Mémoire de Master, Université Echahid Hamma Lakhda, El-Oued, p 15-35.
- [35] Mim, I. & Rehouma E,B. & Mebarki, L. (2022). Synthèse verte des nanoparticules de MgO (Étude Bibliographique). Mémoire de Master académique, Université Echahid Hamma Lakhda, El-Oued.
- [36] Xiao, L., Liu, C., Chen, X., Yang, Z. (2016). Zinc oxide nanoparticles induce renal toxicity through reactive oxygen species. *Food and Chemical Toxicology*, 90, 76-83.
- [37] Wang, Z., Li, N., Zhao, J., White, J. C., Qu, P., & Xing, B. (2012). CuO nanoparticle interaction with human epithelial cells : Cellular uptake, location, export, and genotoxicity. *Chemical Research in Toxicology*, 25(8), 1512-1521.
- [38] Zhang, W., Liu, X., Bao, S., Xiao, B., & Fang, T. (2016). Evaluation of nano-specific toxicity of zinc oxide, copper oxide, and silver nanoparticles through toxic ratio. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(12), 372.
- [39] Houdjedje, D., & Mehimmedetsi, C. (2018). Évaluation de l'activité anti-oxydante in vitro des extraits d'olives. Mémoire de Master académique, Université des Frères Mentouri Constantine, p 26-27.
- [40] Hakmi, Z., & Salaa, M. (2019). Étude de l'influence des engrais sur le comportement et le rendement de la culture de la menthe en zone El Ghassoul –Wilaya d'El Bayadh. Université Ibn Khaldoun, Tiaret, p 1-2.
- [41] Emeraux, E. (2019). Propriétés biologiques des flavonoïdes : étude bibliographique et évaluation de l'activité antioxydante. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France, p 25. HAL. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03297878>
- [42] Uivarosi, V., & Munteanu, A. (2017). Flavonoid Complexes as Promising Anticancer Metalloids. InTech. <https://doi.org/10.5772/67879>
- [43] Ren, J., Meng, S., Lekka, C. E., & Kaxiras, E. (2008). Complexation of Flavonoids with Iron : Structure and Optical Signatures. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(7), 1845-1850. <https://doi.org/10.1021/jp0755991>
- [44] Fernandez, M. T., Mira, M. L., Florêncio, M. H., & Jennings, K. R. (2002). Iron and copper chelation by flavonoids : An electrospray mass spectrometry study. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 92(2), 105-111. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(02\)00511-1](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(02)00511-1)

- [45] Berra, D., Laouini, S. E., Benhaoua, B., Ouahrani, M. R., Berrani, D., & Rahal, A. (2018). Green synthesis of copper oxide nanoparticles by *Phoenix dactylifera* leaves extract. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 13(4), 1231-1238.
- [46] Thakkar, K. N., Mhatre, S. S., & Parikh, R. Y. (2010). Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine : nanotechnology, biology, and medicine*, 6(2), 257–262. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.07.002>
- [47] Mohammadi-Aloucheh, R., Habibi-Yangjeh, A., Bayrami, A., Latifi-Navid, S., & Asadi, A. (2018). Green synthesis of ZnO and ZnO/CuO nanocomposites in *Mentha longifolia* leaf extract : Characterization and their application as antibacterial agents. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 29(13), 13596–13605. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9487-0>
- [48] Békro, Y. A., Békro, J. A. M., Boua, B. B., Tra, B. F. H., & Ehilé, E. E. (2007). Étude ethnobotanique et screening phytochimique de *Caesalpinia benthamiana* (Baill.) Herend. et Zarucchi (Caesalpinaceae). *Rev. Sci. Nat.*, 4(2), 217-225.
- [49] Woisky, R. G., & Salatino, A. (1998). Analysis of propolis : Some parameters and procedures for chemical quality control. *Journal of Apicultural Research*, 37(2), 99-105. <https://doi.org/10.1080/00218839.1998.11100961>
- [50] Anriani, D., & Ningsih, P. (2020). Analysis of total flavonoid levels in young leaves and old soursop leaves (*Annona muricata* L.) using UV-Vis spectrophotometry methods. *Journal of Applied Science, Engineering, Technology, and Education*, 2(1). [://dx.doi.org/10.35877/454RI.asci2133](https://dx.doi.org/10.35877/454RI.asci2133)
- [51] Ilmi, H. M., Elya, B., & Handayani, R. (2020). Association between total phenol and flavonoid contents in *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) bark and leaf extracts and lipoxygenase inhibition. *International Journal of Applied Pharmaceutics*, 12(1), FF055. <https://doi.org/10.22159/ijap.2020.v12s1.FF055>
- [52] Merabti, D., & Malek, S. (2021). Migration et biodégradation des additifs du polychlorure de vinyle (PVC). Mémoire de fin d'étude, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.
- [53] Bragg, W. L. (1913). The diffraction of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 88(605), 428-438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>
- [54] Scherrer, P. (1918). Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays. *Proceedings of the Society of Sciences in Göttingen, Mathematical-Physical Class, Section 2*, 98-100.

- [55] Zhand, D. (2019). Windowed Fourier Transform. In : Fundamentals of Image Data Mining. Texts in Computer Science. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-17989-2_2
- [56] Ziane, L. (2016). Étude phytochimique et évaluation biologique des extraits organiques des différentes parties de *Limonastrium Feei* – Blombaginaceae – (Mlefet Khadem). Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [57] Benouamane, O., Vergara-Barberán, M., Benaziza, A., García-Alvarez-Coque, M.C., Simó-Alfonso, E., China, B., & Lerma-García, M.J. (2022). Characterization of different cultivars of Algerian date palm (*Phoenix dactylifera* L.) leaves and pollen by comprehensive two-dimensional liquid chromatography of phenolic compounds extracted with different solvents. *Journal of Chromatography A*. Advance online publication. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.168963>
- [58] Ben Salah M, Abdelmelek H, Abderraba M (2012) Study of phenolic composition and biological activities assessment of olive leaves from different varieties grown in Tunisia. *Med Chem* 2 :107-11.
- [59] Abaza, L., Ben Youssef, N., Manai, H., Haddada, F. M., Methenni, K., & Zarrouk, M. (2015). Olive tree (*Olea europaea* L.) leaves : Importance and advances in the analysis of phenolic compounds. *Antioxidants*, 4(4), 682-698. <https://doi.org/10.3390/antiox4040682>
- [60] Kaddour, A., Ghemam Amara, D., Moussaoui, Y., Elkhalfa Chemsas, A., Alia, Z., & Kamarchou, A. (2022). Total phenolic and flavonoid contents of *Mentha spicata* leaves aqueous extracts in different regions of Algeria and their antioxidant, and antidiabetic activities. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 21(9), 1839-1847. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v21i9.14>
- [61] Wang, M., Bao, W. J., Wang, J., Wang, K., Xu, J. J., Chen, H. Y., & Xia, X. H. (2014). A green approach to the synthesis of novel “Desert rose stone”-like nanobiocatalytic system with excellent enzyme activity and stability. *Scientific Reports*, 4(1), 6606. <https://doi.org/10.1038/srep06606>
- [62] Suresh, J., Pradheesh, G., Alexramani, V., Sundrarajan, M., & Hong, S. I. (2018). Green synthesis and characterization of hexagonal shaped MgO nanoparticles using insulin plant (*Cosmos pictus* D. Don) leaf extract and its antimicrobial as well as anticancer activity. *Advanced Powder Technology*, 29(7), 1685-1694. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.04.003>
- [63] Aguilar, M. S., Esparza, R., & Rosas, G. (2019). Time-dependent facile synthesis of CuO hedgehog-like nanostructures and their catalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*, 277, 46-53.
- [64] Abdallah, Y., Ogunyemi, S. O., Abdelazez, A., Zhang, M., Hong, X., Ibrahim, E., Hosain, A., Fouad, H., Li, B., & Chen, J. (2019). The Green Synthesis of MgO Nano-Flowers Using *Rosmarinus officinalis* L. (Rosemary) and the Antibacterial Activities against *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*. *BioMed research international*, 2019, 5620989. <https://doi.org/10.1155/2019/5620989>

[65] Adeyemi, J. O., Onwudiwe, D. C., & Oyedeji, A. O. (2022). Biogenic synthesis of CuO, ZnO, and CuO–ZnO nanoparticles using leaf extracts of *Dovyalis caffra* and their biological properties. *Molecules*, 27(10), 3206. <https://doi.org/10.3390/molecules27103206>

[66] Hirphaye, B. Y., Bonka, N. B., Tura, A. M., & Fanta, G. M. (2023). Biosynthesis of magnesium oxide nanoparticles using *Hagenia abyssinica* female flower aqueous extract for characterization and antibacterial activity. *Applied Water Science*, 13(175). <https://doi.org/10.1007/s13201-023-01987-2>

[67] Vo, L. Q., Vu, A. T., Le, T. D., Huynh, C. D., & Tran, H. V. (2024). Fe₃O₄/Graphene Oxide/Chitosan Nanocomposite : A Smart Nanosorbent for Lead(II) Ion Removal from Contaminated Water. *ACS omega*, 9(15), 17506–17517. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00486>

[68] Hatamie, A., Parham, H., Zargar, B., & Heidari, Z. (2016). Evaluating magnetic nanofluid as a novel coagulant for surface water treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 694–702.

[69] Hegazy, G. E., Soliman, N. A., Ossman, M. E., Abdel-Fattah, Y. R., & Moawad, M. N. (2023). Isotherm and kinetic studies of cadmium biosorption and its adsorption behaviour in multi-metals solution using dead and immobilized archaeal cells. *Scientific reports*, 13(1), 2550. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-29456-5>

[70] Lin, P. Y., Wu, H. M., Hsieh, S. L., Li, J. S., Dong, C., Chen, C. W., & Hsieh, S. (2020). Preparation of vaterite calcium carbonate granules from discarded oyster shells as an adsorbent for heavy metal ions removal. *Chemosphere*, 254, 126903. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126903>

[71] Sahraei, R., & Ghaemy, M. (2017). Synthesis of modified gum tragacanth/graphene oxide composite hydrogel for heavy metal ions removal and preparation of silver nanocomposite for antibacterial activity. *Carbohydrate polymers*, 157, 823–833. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.059>

[72] Taha, A.A., Shreadah, M.A., Ahmed, A.M., & Heiba, H.F. (2016). Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) onto Egyptian Na-activated bentonite; equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(8), 1166–1180. https://www.academia.edu/31102386/Multi_component_adsorption_of_Pb_II_Cd_II_and_Ni_II_onto_Egyptian_Na_activated_bentonite_equilibrium_kinetics_thermodynamics_and_application_for_seawater_desalination

[73] Manirethan, V., Gupta, N., Balakrishnan, R. M., & Raval, K. (2020). Batch and continuous studies on the removal of heavy metals from aqueous solution using biosynthesised melanin-coated PVDF membranes. *Environmental science and pollution research international*, 27(20), 24723–24737. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06310-8>

- [74] Belhani, S., & Beriala, B. (2021). Élimination des métaux lourds par l'utilisation d'un nano-adsorbant à base de la biomasse. Mémoire de Master académique, Université Kasdi Merbah Ouargla,
- [75] Khosravi, M., Mehrdadi, N., Nabi Bidhendi, G., & Baghdadi, M. (2020). Synthesis of sewage sludge-based carbon/TiO₂/ZnO nanocomposite adsorbent for the removal of Ni(II), Cu(II), and chemical oxygen demands from aqueous solutions and industrial wastewater. *Water and Environment Journal*, 92(4), 588-603. <https://doi.org/10.1002/wer.1253>
- [76] Singh, S., Barick, K. C., & Bahadur, D. (2011). Novel and efficient three dimensional mesoporous ZnO nanoassemblies for environmental remediation. *International Journal of Nanoscience*, 10(04n05), 1001-1005. <https://doi.org/10.1142/S0219581X11008654>
- [77] International Organization for Standardization. (2007). Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885 :2007). International Organization for Standardization.
- [78] Campredon, B. (2013). Mécanismes et transferts de l'arsenic dans une confluence du Var et étude d'une méthode de remédiation dans les eaux potables. Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis, École Doctorale en Sciences Fondamentales et Appliquées.