



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de La
Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar EL-OUED

Faculté de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat LMD

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Procédés et Energétique

SUJET DE LA THESE :

*Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques
par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L et leur
activités biologiques*

Présenté par:

BERRA Djamila

Soutenu publiquement Le : 08 Janvier 2020

Devant le jury composé de :

Mr. KHELEF Abdelhamid	MCA	Président	Université d'El-Oued
Mr. MERZOUQUI Abdelkrim	MCA	Examineur	Université de Biskra
Mr. SAKRI Adel	MCA	Examineur	Université de Biskra
Mr. BEN MYA Omar	MCA	Examineur	Université d'El-Oued
Mr. LAOUINI Salah Eddine	MCA	Encadreur	Université d'El-Oued
Mr. OUAHRANI Mohammed Ridha	Professeur	Co-Encadreur	Université d'El-Oued
Mr. BEN HAOUA Boubaker	Professeur	Invité	Université d'El-Oued

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je remercie profondément à Monsieur LAOUINI Salah Eddine, mon directeur de thèse pour m'avoir confié ce thème de recherche, pour ses encouragements continus, sa disponibilité et surtout sa patience.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur OUJHRANI Mohammed Ridha, mon co-directeur de thèse pour son aide et ses conseils tout le long de la réalisation de ce travail.

Un grand merci à professeur BENHAOUA Boubaker, pour avoir participé de ses conseils au long de cette recherche, et ses discussions toujours enrichissantes.

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :

Monsieur KHELEF Abdelhamid, université d'El-Oued pour avoir accepté d'être président de mon jury de thèse.

Monsieur BEN MYA Omar, université d'El-Oued pour avoir accepté d'examiner ce présent travail.

Monsieur MERZOUQUI Abdelkrim, université de Biskra d'avoir accepté de faire partie de notre jury de thèse.

Monsieur SAKRI Adel, université de Biskra pour avoir accepté de consacrer une partie de leur temps à évaluer ces travaux en tant qu'examineurs.

J'exprime ma sincère reconnaissance à mes collègues au sein de laboratoire pédagogique à l'Université d'El-oued, qui m'accompagnent dans le début de cette recherche et qui sont soucieuses de ma recherche.

Je n'oublie pas mes parents, mes frères et sœurs, pour ses encouragements dans les moments les plus difficiles.

Enfin, Je remercie également tout mes amis et tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

ملخص

Abstract

Résumé

La synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques à l'aide l'extrait des plantes est une alternative prometteuse à la méthode traditionnelle de synthèse chimique.

Le présent travail a pour objectif d'élaborer et caractériser des nanoparticules d'oxyde de cuivre par le procédé de chimie verte en utilisons l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera L* et étudier leur activité antioxydants.

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre obtenus ont été caractérisées par les techniques suivantes : UV-Vis, FT-IR, XRD et MEB. D'autre part, l'activité antioxydant des ces NPs a été évalué par les tests à savoir : CAT, FRAP et DPPH.

L'analyse UV-Vis montre une absorption maximale à 275 nm liée à CuO . Les spectres FT-IR présentent un faible pic à 554 cm^{-1} attribué à la vibration du CuO . En outre, DRX a confirmé la nature cristalline des NPs de CuO et de Cu₂O avec une taille moyenne comprise entre 17,12 et 26,62 nm. L'image MEB montre que les nanoparticules obtenus en général, ont une forme sphérique irrégulière . Cependant, l'évaluation de l'activité antioxydant a révélé que toutes les échantillons ont un pouvoir réducteur important.

Mots clés : Synthèse verte , *Phoenix Dactylifera L* , Nanoparticules , Oxyde de cuivre, activité antioxydant .

Abstract

Green synthesis of metal oxide nanoparticles using plant extract is a promising alternative to traditional method of chemical synthesis.

The objective of this work is to elaborate and characterise copper oxide nanoparticles by the green chemistry process using the extract from the leaves of *Phoenix Dactylifera L* and study their antioxidant activity.

The copper oxide nanoparticles obtained were characterized by the following techniques : UV-Vis, FT-IR, XRD and SEM. On the other hand, the antioxidant activity of these nanoparticles was evaluated by the following tests, namely: CAT, FRAP and DPPH.

The UV-Vis analysis shows a maximum absorption at 275 nm related to CuO. The FT-IR spectra show a low peak at 554 cm^{-1} attributed to CuO vibration. In addition, XDR confirmed the crystalline nature of CuO and Cu₂O nanoparticles with an average size between 17.12 and 26.62 nm. The SEM image shows that the nanoparticles obtained in general have an irregular spherical shape; however, the evaluation of antioxidant activity revealed that all samples have a high reducing power.

Keywords: *Green synthesis , Phoenix Dactylifera L , Nanoparticles , Copper oxide , antioxidant activity .*

ملخص

التخليق الأخضر لجزيئات أكسيد المعادن باستخدام مستخلصات نباتية هو بديل واعد للطريقة التقليدية للتوليف الكيميائي. يهدف العمل الحالي إلى تحضير الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس من خلال عملية الكيمياء الخضراء باستخدام مستخلص أوراق النخيل ودراسة نشاطها المضاد للأكسدة. تمت دراسة خصائص الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس الناتجة بالتقنيات التالية: UV-Vis الأشعة فوق البنفسجية ، FT-IR الأشعة تحت الحمراء ، انعراج الأشعة X و مسح المجهر الإلكتروني. من ناحية أخرى ، تم تقييم نشاط مضادات الأكسدة لهذه الجسيمات من خلال الاختبارات الآتية : CAT ، FRAP و DPPH.

يُظهر تحليل الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) أقصى امتصاص عند 275 نانومتر تعود إلى CuO. أطياف FT-IR تظهر قمة صغيرة عند 554 سم⁻¹ تعزى إلى اهتزاز CuO. بالإضافة إلى ذلك ، أكدت الأشعة X الطبيعة البلورية للجسيمات لكل من CuO و Cu₂O بمتوسط حجم يتراوح بين 17.12 و 26.62 نانومتر. توضح صورة ماسح المجهر الإلكتروني أن الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها بشكل عام لها شكل كروي وغير منظم ، ومع ذلك ، فإن تقييم ،فعالية مضادات الأكسدة كشف أن جميع العينات لها قدرة ارجاعية معتبرة.

الكلمات المفتاحية: التخليق الأخضر ، أوراق النخيل ، الجسيمات النانوية ، أكسيد النحاس ، الفعالية المضادة للأكسدة.

*TABLE DES
MATIERES*

Table des Matières

Remerciements

Résumé / / Abstract

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude Ethnobotanique de Phoenix Dactylifera L

I.1. Histoire et origine	7
I.2. Description botanique	8
I.2.1. Taxonomie.....	8
I.2.2. Systématique.....	8
I.3. Répartition géographique du palmier dattier.....	9
I.3.1. Dans le monde.....	9
I.3.2. En Algérie.....	9
I.4. Morphologie du palmier dattier.....	10
I.4.1. Le système racinaire.....	10
I.4.2. L'appareil végétatif.....	11
I.4.2.1. Le tronc.....	11
I.4.2.2. Les bourgeons.....	11
I.4.2.3. Les Palmes.....	12
I.4.3. L'Appareil de reproduction.....	12
I.4.3.1. Les fleurs.....	12

I.4.3.2. Le fruit.....	13
I.5.Cycle de développement.....	13
I.6.Exigences écologiques du palmier dattier.....	13
I.6.1.Les exigences climatiques.....	13
I.6.2.Exigences hydriques.....	14
I.6.3.Exigences édaphiques.....	15
I.7.Intérêt et importance des palmiers dattiers.....	15
I.7.1.Importance économique.....	15
I.7.2.Thérapeutiques.....	16
Références bibliographiques.....	18

Chapitre II : Etat de l'art sur les nanoparticules

II.1.Aspects historiques.....	23
II.2. Définitions.....	14
II.2. 1.Le nano monde.....	24
II.2.2.Nanosciences.....	25
II.2.3.Nanotechnologie.....	25
II.2.4.Nanomatériaux.....	26
II.2.5.Nanoparticules.....	26
II.2.5.1.Classification des nanoparticules.....	27
II.2.5.1.1. Classification des nanoparticules en fonction de leurs dimensions.....	28
II.2.5.1.2. Classification des nanoparticules en fonction de leurs sources.....	28
II.2.5.1.3. Classification des nanoparticules en fonction leurs composition chimique.....	29
II.2.5.1.3.1.Nanoparticules organiques.....	29
II.2.5.1.3. 2.Nanoparticules inorganiques.....	29

II.2.5.1.3.3.Nanoparticules à base de carbone.....	30
II.2.5.2.Propriétés des nanoparticules.....	32
II.2.5.2.1. Propriétés de surface.....	32
II.2.5.2.2. Propriétés optiques.....	32
II.2.5.2.3. Propriétés électroniques.....	33
II.2.5.2.4. Propriétés mécaniques.....	33
II.2.5.3.Procédés d'élaboration des nanoparticules.....	33
II.2.5.3.1. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique.....	35
II.2.5.3.1.1. Ablation laser.....	35
II.2.5.3.1.2. Evaporation thermique.....	35
II.2.5.3.1.3. La méthode sputtering	35
II.2.5.3.2. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique.....	35
II.2.5.3.2.1. La méthode sol-gel.....	35
II.2.5.3.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur.....	36
II.2.5.3.2.3. Décomposition thermique.....	36
II.2.5.3.3. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie biologique.....	36
II.2.5.4.Application des nanoparticules.....	37
II.2.5.4.1. Catalyse.....	37
II.2.5.4.2.Environment.....	37
II.2.5.4.3.Alimentation.....	37
II.2.5.4.4. Médecine.....	38
II.2.5.5.Nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre.....	38
II.2.5.5.1.Généralités.....	38
II.2.5.5.2.Applications des nanoparticules d'oxyde de cuivre.....	39

Références bibliographiques.....	42
----------------------------------	----

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation

III.1 Synthèse verte à partir d'extraits des plantes.....	49
III.1.1.Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes.....	50
III.1.2. Métabolites secondaires dans la synthèse verte des NP à partir d'extraits végétaux	51
III.2. Matériels et méthodes.....	51
III.2.1.Matériels végétaux.....	51
III.2.2. Méthodologie.....	51
III.2.2.1. Préparation des échantillons.....	51
III.2.2.2 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre.....	52
III.2.3. Techniques de caractérisation.....	52
III.2.3.1 Propriétés structurales et morphologiques.....	53
III.2.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	53
III.2.3.1.2. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	54
III.2.3.2. Propriétés optiques.....	55
III.2.3.2.1.Spectromètre d'absorption UV-visible.....	55
III.2.3.2.2.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	56
III.3. Résultats et discussion.....	57
III.3.1. Phytoréduction des ions de cuivre et mécanisme impliqué.....	57
III.3.1.1. Le mécanisme.....	58
III.3.2. Caractérisation des NPs d'oxyde de cuivre	59
III.3.2.1. Caractérisations optiques.....	59
III.3.2.1.1. Spectromètre d'absorption UV-visible.....	59
III.3.2.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	61

III.3.2.2. Caractérisations structurales et morphologiques.....	63
III.3.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	63
III.3.2.2.1.1. Analyse des Diffractogrammes de DRX pour les échantillons à différentes rapports.....	63
III.3.2.2.1.2. Analyse des Diffractogrammes de DRX pour les échantillons à différentes concentrations.....	68
III.3.2.2.2. Microscopie électronique à balayage.....	72
III.3.2.2.2.1. Analyse de MEB pour les échantillons à différentes rapports.....	72
III.3.2.2.2.2. Analyse de MEB pour les échantillons à différentes concentrations.....	74
III.4. Conclusion.....	76
Références bibliographiques.....	78

Chapitre IV : Etude de l'activité antioxydant

IV.1. Radicaux libres et stress oxydatif.....	83
IV.1.1. Les radicaux libres.....	83
IV.1.2. Stress oxydatif.....	84
IV.1.3. Les antioxydants.....	84
IV.1.3.1. Définition.....	85
IV.2. Evaluation de l'activité antioxydant.....	85
IV.2.1. Réactifs chimiques.....	85
IV.2.2. Préparation des suspensions de nanoparticules d'oxyde de cuivre.....	86
IV.2.3. Activité antioxydant totale (CAT).....	86
IV.2.4. Réduction du Fer : FRAP (Ferric reducing antioxidant power).....	88
IV.2.5. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazil).....	89
IV.3. Résultats du test du pouvoir antioxydant.....	90
IV.3.1. Capacité antioxydant totale (CAT).....	91

IV.3.2.Le pouvoir réducteur du fer (FRAP).....	92
IV.3.3. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényle-1- picrylhydrazyl).....	94
IV.4.Conclusion.....	102
Références bibliographiques.....	104
Conclusion générale et perspectives.....	108
Annexes	

Liste des figures

Chapitre I : Etude Ethnobotanique de *Phoenix Dactylifera* L

Figure (I.1):	Photo de <i>Phoenix Dactylifera</i> L.....	8
Figure (I.2):	Morphologie du palmier dattier.....	10
Figure (I.3):	Schéma d'une palme adulte.....	12

Chapitre II : Etat de l'art sur les nanoparticules

Figure (II.1):	Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.....	27
Figure (II.2):	Nanoparticules à base de carbone : a - fullerènes, b - graphène, c - nanotubes de carbone, d - nanofibres de carbone et e - noir de carbone.....	31
Figure (II.3):	La coupe de <i>Lycurgus</i>	33
Figure (II.4):	Deux approches de fabrication des nanomatériaux.....	34

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation

Figure (III.1):	Mécanisme de synthèse verte.....	50
Figure (III.2):	Schéma illustrant la loi de Bragg	54
Figure (III.3):	Changement de couleur lors de la phyto réduction de CuSO_4 en NPs d'oxyde de cuivre.....	57
Figure (III.4):	Mécanisme de synthèse des NPs d'oxyde de cuivre à partir de l'extrait de feuilles de <i>Phoenix Dactylifera</i> L.....	58
Figure (III.5):	Spectres UV-visible des échantillons synthétisés à différents rapports	60
Figure (III.6):	Spectres UV-visible des échantillons synthétisés à différentes concentrations.....	60
Figure (III.7):	Spectre FT-IR de l'extrait des feuilles de <i>Phoenix Dactylifera</i> L et des nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées à différents rapports avant le recuit	62
Figure (III.8):	Spectre FT-IR de nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées à différents rapports.....	62
Figure (III.9):	Spectre FT-IR de nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées à différentes concentrations.....	63
Figure (III.10):	Diffractogramme de DRX pour le rapport 1 :100.....	64

Figure (III.11):	Diffractionogramme de DRX pour le rapport 1 :90.....	65
Figure (III.12):	Diffractionogramme de DRX pour le rapport 1 :70.....	65
Figure (III.13):	Diffractionogramme de DRX pour le rapport 1 :50.....	66
Figure (III.14):	Diffractionogramme de DRX pour le rapport 1 :30.....	66
Figure (III.15):	Diffractionogramme de DRX pour la concentration 2 mM.....	69
Figure (III.16):	Diffractionogramme de DRX pour la concentration 4 mM.....	69
Figure (III.17):	Diffractionogramme de DRX pour la concentration 6 mM.....	70
Figure (III.18):	Diffractionogramme de DRX pour la concentration 8 mM.....	70
Figure (III.19):	Diffractionogramme de DRX pour la concentration 10 mM.....	71
Figure (III.20):	Images MEB des échantillons à différents rapports (a) :1 :100 ,(b) :1 :90, (c) :1 :70, (d) :1 :50 et (e) :1 :30.....	73
Figure (III.21):	Spectres EDX de NPs d'oxyde de cuivre.....	74
Figure (III.22):	Images MEB des échantillons à différents rapports (a) : 2 mM , (b) :4 mM, (c) : 6 mM, (d) : 8 mM et (e) : 10 mM.....	75

Chapitre IV : Etude de l'activité antioxydant

Figure (IV.1):	Courbe d'étalonnage d'acide ascorbique pour évaluation de la capacité antioxydant totale.....	87
Figure (IV.2):	Réaction de test FRAP.....	88
Figure (IV.3):	Courbe d'étalonnage du sulfate de fer pour évaluation de le pouvoir réducteur du Fer.....	89
Figure (IV.4):	Mécanisme de capture du radical libre DPPH en molécule DPPHH en présence d'antioxydant.....	89
Figure (IV.5):	La capacité antioxydant totale des différents échantillons à différents rapports.....	91
Figure (IV.6):	La capacité antioxydant totale des différents échantillons à différentes concentrations.....	92
Figure (IV.7):	Pouvoir réducteur des échantillons à différents rapports.....	93
Figure (IV.8):	Pouvoir réducteur des échantillons à différentes concentrations...	93

Figure (IV.9):	Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de rapport 1 :30.....	95
Figure (IV.10):	Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de rapport 1 :50.....	96
Figure (IV.11):	Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de rapport 1 :70.....	96
Figure (IV.12):	Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de rapport 1 :90.....	97
Figure (IV.13):	Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de rapport 1 :100.....	97
Figure (IV.14):	Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de concentration 2 mM.....	98
Figure (IV.15):	Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de concentration 4 mM.....	98
Figure (IV.16):	Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de concentration 6 mM.....	99
Figure (IV.17):	Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de concentration 8 mM.....	99
Figure (IV.18):	Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de concentration 10mM.....	100
Figure (IV.19):	Histogramme représentent les valeurs d'IC50 des échantillons à différentes rapports.....	101
Figure (IV.20):	Histogramme représentent les valeurs d'IC50 des échantillons à différentes concentrations.....	102

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude Ethnobotanique de Phoenix Dactylifera L

Tableau (I.1):	Evolution de production de dattes (%) en Algérie de 2001 à 2010 ...	16
-----------------------	---------------------------------------------------------------------	----

Chapitre II : Etat de l'art sur les nanoparticules

Tableau (II.1):	La relation entre la taille des particules et le nombre d'atomes en surface.....	32
Tableau (II.2):	Les principales caractéristiques des Cu ₂ O et CuO.....	39

Chapitre III : Synthèse et Caractérisation

Tableau (III.1):	Identification des pics de diffraction X d'oxyde de cuivre	67
Tableau (III.2):	La taille des grains pour les échantillons préparées à différentes rapports	67
Tableau (III.3):	La taille des grains pour les échantillons préparées à différentes concentrations	71

Chapitre IV : Etude de l'activité antioxydant

Tableau (IV.1):	Valeurs des IC ₅₀ et ARP du DPPH pour les différents rapports.....	100
Tableau (IV.2):	Valeurs des IC ₅₀ et ARP du DPPH pour les différents concentrations.....	101

Liste des Abréviations

AA	: Acide Ascorbique
APR	: Puissance anti-radicalaire
CAT	: Capacité anioxydante totale
Cu	: Cuivre
CuO	: Oxyde cuprique
Cu₂O	: Oxyde cuivreux
DPPH	: 1,1- diphenyl-2-picrylhydrazyl
DRX	: Diffraction Des Rayons X
EAA	: Équivalent acide Ascorbique
EDX	: analyse par rayons X à dispersion d'énergie
EFeSO₄	: Équivalent sulfate de fer
FAO	: Food and Agriculture Organization of the United Nations
FRAP	: Ferric reducing antioxidant power
FTIR	: Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier
IC₅₀	: Concentration inhibitrice
MEB	: Microscope Electronique A Balayage
mM	: Millimolaire
nm	: Nanomètre
NPs	: Nanoparticules
OH	: Groupe hydroxyle
TPTZ	: 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-s-triazine
UV-Vis	: Ultraviolet-Visible

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

L'une des tendances majeures des sciences et des technologies d'aujourd'hui est la course à la miniaturisation. Faire toujours plus petit est le maître mot de nombreux scientifiques et industriels. Faire toujours plus petit pour mieux connaître et utiliser les lois fondamentales du comportement de la matière. Faire toujours plus petit pour être plus rapide. Faire toujours plus petit pour être moins cher [1].

Le développement de la science et de la technologie au cours de la dernière décennie se caractérise par des études intensives sur les propriétés des objets nanométriques. L'analyse et la généralisation de ces études ainsi qu'un certain nombre d'inculcations réussies de produits nano-industriels suggèrent que de nouveaux progrès dans cette direction contribueront à résoudre de nombreux problèmes auxquels l'humanité est confrontée, à présent et à l'avenir [2,3].

Les nanotechnologies pourraient être, selon divers spécialistes, l'élément d'une nouvelle ère industrielle : celle des technologies du petit. Elles constituent un champ de recherches et de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir d'objets de taille nanométriques ou nano-objets. L'utilisation du terme "nanotechnologie" peut être trompeuse puisqu'il ne s'agit pas d'une seule technologie ou discipline scientifique. Il s'agit plutôt d'un regroupement multidisciplinaire de procédés, de matériaux, d'applications et de concepts physiques, chimiques, biologiques, techniques et électroniques dont la caractéristique principale est la taille [4].

L'intérêt porté aux systèmes nanométriques est principalement dû à leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, comparées à leurs états massifs de tailles plus élevées. Ces propriétés font des nanomatériaux un sujet en pleine expansion, d'intérêt tant fondamental que pratique [5].

Au cours des dernières années, divers nanomatériaux inorganiques tels que les nanoparticules ont été créés ou modifiés afin d'obtenir des propriétés supérieures avec une plus grande polyvalence fonctionnelle. En particulier, les nanoparticules, en raison de leur taille, de l'ordre de 1 à 100 nm, ont été examinées pour leur utilisation comme outils pour une nouvelle génération de dispositifs technologiques. En outre, en raison de leurs dimensions et de leurs formes semblables à celles de plusieurs structures biologiques (gènes de cellules membranaires, protéines et virus), ils ont été proposés pour étudier les processus biologiques ainsi que pour détecter et traiter les maladies [6].

Différents procédés physiques et chimiques sont largement utilisés pour synthétiser des nanoparticules métalliques. Cependant, ces méthodes de production sont généralement coûteuses, à forte intensité de main-d'œuvre et potentiellement dangereuses dans l'environnement et les organismes vivants [7].

Les progrès de la science et de la technologie à l'échelle nanométrique ont stimulé de grands efforts pour développer de nouvelles stratégies rentables et en même temps sûres et respectueuses de l'environnement pour la production de nanoparticules ayant les caractéristiques souhaitées.

La synthèse verte ou "biosynthèse" a ouvert la voie à la production durable et sûre de nanoparticules et s'est révélée la meilleure méthode en raison de sa cinétique plus lente, de la facilité de manipulation et du contrôle de la croissance des cristaux pour la stabilisation des nanoparticules [8]. Cette méthode utilise de nombreuses ressources écologiques telles que des extraits de plantes. L'utilisation de ce dernier a pris une importance considérable grâce à l'amélioration des propriétés chimiques, physiques et biologiques des particules synthétisées par cette méthode [9].

Parmi de nombreuses nanoparticules métalliques, les nanoparticules d'oxyde de cuivre ont atteint une importance significative en raison de leurs propriétés distinctives et de leur disponibilité par rapport à d'autres métaux nobles tels que l'argent et l'or.

Dans ce travail, l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera L* a été utilisé en tant que réducteur des ions de cuivre pour l'élaboration des nanoparticules d'oxyde de cuivre. En effet, pour améliorer la taille de ces NPs, nous nous sommes basé sur l'étude de deux paramètres : le rapport volumique (extrait/cuivre) et la concentration de cuivre.

Notre étude s'articule autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre traite d'une étude bibliographique réalisée sur l'espèce *Phoenix Dactylifera L*.
- Le deuxième chapitre a été consacré à une étude bibliographique sur les nanoparticules, leurs classifications, leurs propriétés chimiques et physiques et leurs procédés de synthèses.
- Dans le troisième chapitre, nous avons d'abord présenté le protocole expérimental utilisé ainsi que les techniques d'analyse et de caractérisation adoptées, l'ensemble des résultats a été discuté aussi dans ce chapitre.
- Dans le quatrième chapitre, nous avons évalué l'activité antioxydante des produits obtenus.

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus et les perspectives à entreprendre pour approfondir l'étude.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] **Wautelet. Michel, (2006)** « Les Nanotechnologies » 3^{ème} édition, Dunod, Paris , p 7.
- [2] **Arora .S, Radjwade JM, Paknikar. K.M, (2012)** « Nanotoxicology and in vitro studies the need of the hour » *Toxicol Appl Pharmacol* 258:151.
- [3] **Marambio-Jones .C, Hoek. E.M, (2010)** « A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment » *Journal of Nanopart Res* 12: 1531.
- [4] **Aitken .R.J, Creely .K.S, Tran .C.L, (2004)** « Nanoparticles: An Occupational Hygiene review » *Institute of Occupational Medicine, Health and Safety Executive (HSE), UK, Research Report 274* .
- [5] **Ayadi . S, (2015)** « Nouveaux nanomatériaux hybrides métal/hydroxyde de fer synthèse, caractérisation et application a la catalyse chimique et électrochimique » *Thèse de doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne*.
- [6] **Altavilla .C, Ciliberto.E, (2011)** « Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives » *Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York*.
- [7] **Makarov.V.V, Love.A.J, Sinitsyna.O.V, Makarova.S.S, Yaminsky.I.V, Taliansky.M.E, Kalinina.N.O, (2014)** « “Green” Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants » *Acta Naturae vol. 6 N° 1 (20)* .
- [8] **Singh.A , Jain. D, Upadhyay. M.K, Khandelwal . N, Verma.H.N, (2010)** « Green synthesis of silver nanoparticles using *Argemone mexicana* leaf extract and evaluation of their antimicrobial activities » *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 5, 483–489.
- [9] **Iravani, S, (2011)** « Green synthesis of metal nanoparticles using plants » *Green Chem.*, 13, 2638–2650.

CHAPITRE I

Etude Ethnobotanique de

Phoenix Dactylifera L

Le palmier dattier *Phoenix Dactylifera L* est un arbre fruitier vivace dioïque des régions arides, tropicale ou semi tropicales dont on consomme le fruit ou datte.

Des archéologues montrent à partir de fossiles pennées que le palmier-dattier ne remonte qu'au début du tertiaire. Ce palmier est la seule plante capable de fournir une production alimentaire aussi élevée dans les régions arides.

Le palmier dattier occupe une place stratégique dans le développement oasien, grâce à sa remarquable adaptation aux conditions climatiques, la haute valeur nutritive de ses fruits et aussi ses rôles écologiques et socio-économiques inestimables.

I.1.Histoire et origine

Le palmier dattier constitue une plante la plus anciennement cultivée, il a été cultivé pour la première fois dans les zones arides et semi arides chaudes de l'ancien monde entre Mésopotamie et dans la vallée du Nil en Egypte vers 4500 avant Jésus Christ [1].

Phoenix est le nom donné par les Grecs à cet arbre qu'ils considéraient comme l'arbre des phéniciens. Quant à *Dactylifera*, c'est un adjectif qui décrit les fruits du palmier dattier, en forme de doigts [2].

Le palmier dattier est cité et loué dans la bible et le coran. L'extension récente de sa culture ainsi que le développement de la consommation de son fruit sont liés à la diffusion de l'Islam [3].

Ce palmier est apparu au Secondaire, au Jurassique moyen, mais les *Phoenix* n'ont fait leur apparition qu'au Tertiaire, à l'Éocène [4]. Il fut introduit sur les côtes orientales de l'Afrique par les arabes ensuite au nouveau monde au début du XVI^{ème} siècle [5]. Dès le début du XIX^{ème} siècle, des palmiers dattiers ont été plantés au Pérou, en Argentine, en Afrique du sud, au Mexique et en Australie [6].

Aux USA, des plantations de création récente existent aussi en Californie [7], importés de l'Algérie, d'Irak et de l'Egypte, durant les années 1911, 1922 [8].

L'origine du palmier dattier reste toujours un problème. De nombreux auteurs ont signalé l'existence des dattiers spontanés, au Sinaï et en Egypte (BOISSIER), en Libye et au Fezzan (DUVEYRIER), au Soudan, mais en réalité, tous ces peuplements ne sont que d'anciens dattiers cultivés, abandonnés, ayant pris un aspect buissonnant, ou des dattiers issus de semis involontaires de noyaux [4].

Selon August CIEVALIER, le dattier aurait été une des premières plantes cultivées par l'homme. Les formes primitives du dattier durent en effet fournir des produits de cueillette aux premières populations de la plate-forme africaine et de son prolongement en Asie, c'est-à-

dire dans une zone s'étendant de l'Atlantique à l'Ouest-indien ; or, celle-ci englobe toute l'aire actuelle du palmier-dattier dans l'ancien continent [9].

Elle servit de refuge pour une grande partie de l'humanité à l'époque glaciaire, refuge où se sont développées les premières civilisations, où ont pris naissance la plupart des pratiques culturelles. C'est dans cette zone que se situe également l'origine d'une grande partie des plantes cultivées [10].

I.2.Description botanique

I.2.1.Taxonomie:

Le palmier dattier a été dénommé *Phoenix Dactylifera* par Linné en 1734 .

Le terme *Phoenix* dérivé de *Phoinix*, nom du dattier chez les Grecs de l'Antiquité qui le considéraient comme l'arbre des Phéniciens [1]; *Dactylifera* vient du latin *dactylis*, dérivant du grec *dactylus*, signifiant doigt (en raison de la forme du fruit), associé au mot latin *fero*, porté, en référence aux fruits [11].

De point de vue botanique, Le palmier dattier est une angiosperme, monocotylédone arborescente dioïque de la famille des *Arecaceae* [12]. Cette famille est représentée par 200 genres et 2700 espèces réparties en six familles [13]. La sous famille des Coryphoidées est elle-même subdivisée en trois tribus [14].

I.2.2.Systématique:

D'après DJERBI [15], la classification du palmier dattier dans le règne végétal est présentée ci-dessous :

- **Groupe** : Spadiciflores ;
- **Ordre** : Arecales ;
- **Famille** : Arecaceae ;
- **Sous Famille** : Coryphoidées ;
- **Tribu** : Phoenicées ;
- **Genre** : Phoenix ;
- **Espèce** : Phoenix dactylifera L ;



Figure (I.1): Photo de *Phoenix Dactylifera L.*

Noms vernaculaires :

Nakhla (Arabe), Palmier dattier (Français), Phoenix (Grecque), Date (Anglais), Datter (Italien), Khajur et Pinda (Hinde) [11].

I.3.Répartition géographique du palmier dattier**I.3.1.Dans le monde:**

En Afrique les principales régions productrices se situent au nord du Maroc, de l'Algérie, de la Tunisie, de la Libye, de l'Egypte, au nord et au centre de la Mauritanie et au Nord-Ouest du Rio Oro [1]. Le palmier dattier est aussi cultivé dans d'autres régions désertiques de l'Afrique notamment au Mali, au Cameroun, au Niger, au Tchad, au Soudan, en Somalie, en Ethiopie, à Djibouti, ainsi en Tanzanie, à Madagascar et au Sénégal [16].

En Europe, le dattier est cultivé dans les rivages européens de la Méditerranée et ceux du secteur méridional de la Péninsule ibérique [16]. L'Espagne est l'unique pays producteur de dattes principalement dans la célèbre palmeraie d'Elche [17].

En Asie, les plus importants peuplements de dattier se rencontrent en Irak, en Iran, en Arabie Saoudite, au Yémen et aux Emirats Arabes Unis [16]. Le palmier dattier est également cultivé à plus faible échelle au Mexique, en Argentine et en Australie [18,19].

I.3.2.En Algérie:

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. Du Nord au Sud du pays, elle s'étend depuis la limite Sud de l'Atlas saharien jusqu'à Reggane à l'Ouest, Tamanrasset au centre et Djanet à l'Est [20].

Les principales régions phoénicoles sont:

- **Dans le Nord du Sahara** qui se situe entre les deux latitudes 30,5° et 35,5° qu'elle est présentée par : Ziban (Biskra, Tolga), Oued Souf, Oued Righ (Touggourt), Ouargla, Metlili, Ghardaïa, Béchar au Sud-est et Berreane.
- **Dans le Sahara Central** qui se situe entre les deux latitudes 26 et 30,5 et qu'elle est présentée par El Goléa, Touat, Adrar, Timimoune, Gourara, Tidikelt, la Saoura, Béni Abbes au Sud-est.
- **Dans l'Est du Sahara** qui se situe entre les deux latitudes 22° et 26° et qu'elle est présentée par Ajjer (Tamanrasset), Djanet.

I.4.Morphologie du palmier dattier

Le palmier dattier est une espèce pérenne à très longue durée de vie (de l'ordre de 100 ans) dont la phase juvénile est d'environ 8 ans [21]. C'est un grand palmier de 20 à 30 m de haut, elle est composée d'un système racinaire de type fasciculé, du stipe, des palmes et des organes floraux qui naissent du développement des bourgeons axillaires situés à l'aisselle des palmes dans la région coronaire du tronc (Figure I.2) [1].

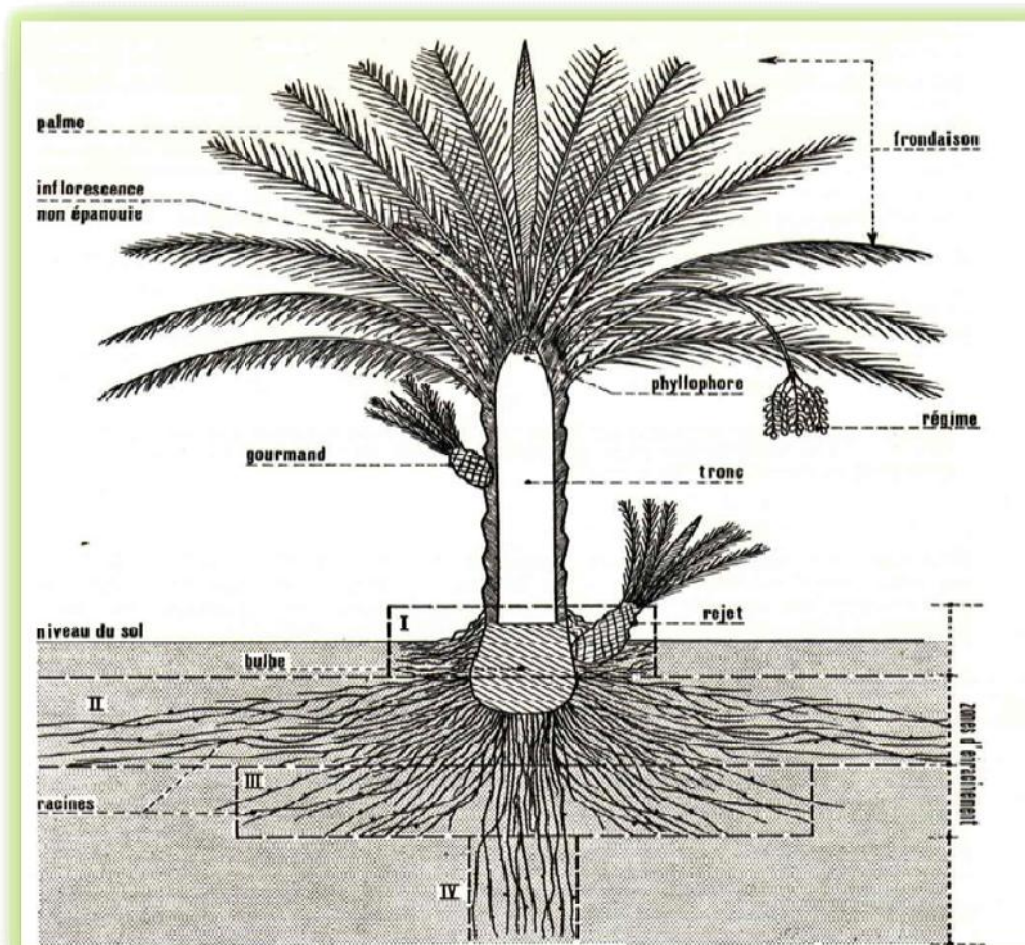


Figure (I.2): Morphologie du palmier dattier [1].

I.4.1.Le système racinaire:

Le système racinaire du palmier est dense de type fasciculé, formé de plusieurs types de racines dont le diamètre ne dépasse pas 1,5 cm et qui émergent partiellement au dessus du niveau du sol à une hauteur allant jusqu'à 50 cm de la base du tronc [1].

Il est divisé en 04 zones de racines. L'extension de ces quatre zones d'enracinement est fonction de la nature du sol, du mode de culture, de la profondeur de la nappe phréatique, de la variété cultivée et de l'origine de la plante.

➔ **Zone 1 (Racines respiratoires):** Localisée au pied du dattier, comporte de nombreuses racines adventives aériennes qui peuvent se développer à partir de la région basale du tronc. Ces racines jouent un rôle respiratoire grâce à la présence dans leur partie corticale de nombreux néants aérifères ou lenticelles qui permettent des échanges gazeux avec l'air de l'atmosphère du sol [2]. Elles sont localisées dans la couche superficielle du sol entre 20 cm et 25 cm de profondeur.

➔ **Zone 2 (Racines de nutrition):** C'est très étendue, avec la plus forte proportion de racines du système. Celles-ci sont pourvues de nombreuses radicules. Ces racines se développent entre 20 cm jusqu'à 1 m de profondeur.

➔ **Zone 3 (Racines d'absorption):** Est plus ou moins importante selon le mode de culture et la profondeur du niveau phréatique. Elles se développent entre 1 à 2 m de profondeur.

➔ **Zone 4 (Racines de profondeur):** L'importance de cette zone dépend de la profondeur de la nappe phréatique. Si celle-ci est peu profonde, cette zone se confond avec la précédente. Par contre, si la nappe phréatique est profonde, les racines de cette zone peuvent atteindre 3 à 6 m de profondeur.

I.4.2.L'appareil végétatif:

L'appareil végétatif est composé des parties décrites ci-dessous :

I.4.2.1.Le tronc :

Les termes "stipe" ou de "tronc" désigne l'axe principal qui soutient un arbre. Le stipe est généralement cylindrique, non ramifié, lignifié et de couleur marron brun.

Le diamètre peut atteindre 100 cm et la hauteur 35 m, un dattier adulte moyen à un tronc de 60 cm de diamètre et de 8 m de hauteur [22]. Ces variations du diamètre sont des témoins de la vie biologique du palmier [2].

I.4.2.2.Les bourgeons:

A l'aisselle de chaque palme, se trouve un bourgeon axillaire qui peut se développer pour donner naissance à un rejet, à la base du stipe ou aérien attaché au tronc, dénommé vulgairement "rkeb" dans la partie basale de l'arbre ou une inflorescence dans la partie supérieure. La plupart des bourgeons axillaires végétatifs finissent par avorter durant la phase

juvénile du palmier. Le bourgeon apical ou terminal est responsable de la croissance en hauteur du palmier et du développement des feuilles et de bourgeons axillaires [23].

I.4.2.3. Les Palmes:

Les palme ou Djérid sont des feuilles composées, pennées, elles sont issues de bourgeon terminal, chaque année il en apparait 10 à 20, jusqu'à 30 [1]. Elles peuvent atteindre 2 à 6 m de longueur et ont une durée de vie entre 3 à 7 ans. On en compte 50 à 200 palmes par arbre adulte environ.

On distingue quatre parties dans une palme adulte (Figure I.4):

- **La partie pétiole :** très large, terminée par une gaine qui ceinture le tronc.
- **Le rachis :** le long duquel se positionnent les folioles ou pennes et les épines.
- **La partie épineuse :** qui occupe la base de la palme. Les épines rigides et effilées sont isolées ou groupées par deux ou trois.
- **La partie pennée :** composant la majeure partie de folioles disposées régulièrement en position oblique le long de rachis.

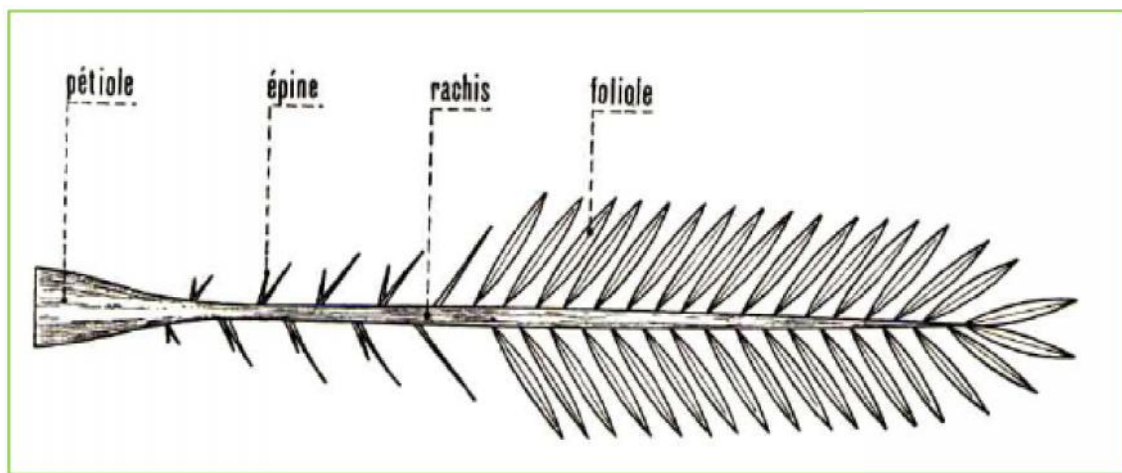


Figure (I.3) : Schéma d'une palme adulte [1].

I.4.3.L'Appareil de reproduction:

I.4.3.1. Les fleurs:

Les fleurs du palmier sont groupées en inflorescence. Elles sont unisexuées à pédoncule très court, de couleur ivoire, jaune-verdâtre selon le sexe et le cultivar ou la variété [24].

Les fleurs femelles sont globulaire d'un diamètre de 3 à 4 mm, constituées d'un calice court, de trois sépales soudés et d'une corolle, formée de trois pétales ovales et de six étamines avortées ou staminoïdes [25].

La fleur mal est d'une forme légèrement allongée, elle est constituée d'un calice formé de trois sépales soudés, d'une corolle formé de trois pétales légèrement allongés et se terminant en pointe, de six étamines et elle a une odeur caractéristique [1].

I.4.3.2. Le fruit :

Le fruit du palmier dattier, la datte est une baie contenant une seule graine vulgairement appelée noyau. Après fécondation, l'ovule évolue pour donner un fruit de couleur verte (taille d'un pois puis d'un fruit de raisin jusqu'à la taille normale de la datte)[24].

La datte est constituée d'une mésocarpe charnu, protégé par un fin péricarpe, le noyau est entouré d'un endocarpe par chemine. Cette dernière est de forme allongée, plus ou moins volumineux avec un sillon ventral, l'embryon est dorsal sa consistance est dure et corée.

I.5. Cycle de développement

Le palmier dattier en Algérie comporte généralement quatre phases:

- ❖ **Phase 1 (Phase jeune):** Croissance et de développement, cette phase dure entre 5 à 7 années de la plantation jusqu'aux premières productions.
- ❖ **Phase 2 (Phase juvénile):** Période d'entrée en production, l'âge du dattier est situé autour de 30 ans.
- ❖ **Phase 3 (Phase adulte):** Début de décroissance de production, autour de 60 ans d'âge.
- ❖ **Phase 4 (Phase de sénescence):** Chut de la production, à partir de 80 ans et plus.

I.6. Exigences écologiques du palmier dattier

I.6.1. Les exigences climatiques :

Le palmier dattier nécessite un environnement particulier pour se développer et surtout pour mûrir ses fruits. Grâce à sa grande variabilité, cet arbre offre de larges possibilités d'adaptation.

Différents facteurs climatiques (température, humidité, lumière, pluies et vent..) sont très importants pour pouvoir déterminer la convenance d'un emplacement spécifique pour la culture d'un palmier dattier. Ces exigences expliquent la répartition géographique de cette espèce fruitière [6,26].

❖ La température:

Le dattier est une espèce thermophile son activité végétative se manifeste à partir d'une température de +7°C à +10°C, selon les individus, les cultivars et les conditions climatiques [27]. Elle atteint son maximum de développement vers 32°C, elle se stabilise ensuite pour décroître vers 38°C à 40°C. La floraison se produit après une période fraîche ou froide [15].

Le froid au moment de la fécondation provoque des accidents divers tels que la mort des organes floraux, la maturation insuffisante des pollens, l'avortement des fleurs [28].

❖ La lumière :

Le dattier est une espèce héliophile, car il a besoin d'une forte luminosité. Celle-ci active aussi bien la photosynthèse que la maturation des dattes [28].

La faible luminosité favorise le développement des organes végétatifs au dépend de la production des dattes, ainsi les fortes densités de plantation sont à déconseiller [15].

❖ L'humidité de l'air:

Les faibles humidités de l'air stoppent l'opération de fécondation et provoquent le dessèchement des dattes au stade de maturité, au contraire les fortes humidités provoquent des pourritures des inflorescences et des dattes, respectivement au printemps et à l'automne. Donc le dattier est sensible à l'humidité de l'air [1]. Les meilleures dattes sont récoltées dans les régions où l'humidité de l'air est moyennement faible (40%) [20].

❖ Le vent:

Les vents ont une influence néfaste sur la végétation. Ils provoquent un dessèchement et une évaporation interne, occasionnent des pertes d'eau abondantes, brûlent les feuilles surtout des jeunes palmiers et provoquent des tâches et brûlures sur les jeunes fruits [6]. Pendant la pollinisation, le vent violent entraîne le pollen, mais le vent léger est favorable puisqu'il brasse le pollen autour des régimes femelles [2]. Dans certaines régions, les vents provoquent des accumulations de sables qui envahissent peu à peu les palmeraies [29].

I.6.2.Exigences hydriques:

Le palmier dattier, comme tous les phœnix, est originaire de régions tropicales chaudes et humides, mais qui en raison de son adaptabilité, peut végéter en atmosphère sèche, pourvu qu'il puisse satisfaire ses besoins en eau au niveau de ses racines. Les services agricoles et de l'hydraulique du sud algérien avaient estimé les besoins en eau d'irrigation à 0,33 l/minute par palmier ou 40 l/minute par hectare [1].

I.6.3.Exigences édaphiques:

Le palmier dattier peut se développer dans des terrains assez divers, mais il affectionne particulièrement les sols neutres, profonds, assez légers et normalement humides; il peut s'accommoder des terres d'alluvions assez chargées en argiles lorsqu'elles sont meubles et aérées. Il supporte les sols salés quand ils reçoivent de fortes irrigations et que le drainage est efficace [28].

I.7.Intérêt et importance des palmiers dattiers

Le palmier dattier dans les régions arides du monde est la plante la plus importante tant sur le plan économique et social.

I.7.1.Importance économique:

Les palmiers dattiers sont des plantes parmi les plus utiles dans l'économie agricole des pays des zones tropicales. Toutes les parties de ces plantes sont employées de manière très variée.

- Les dattes peuvent être utilisées pour l'élaboration de nombreux produits alimentaires parmi lesquels la pâte de dattes, la confiture, le sirop, le sucre, le miel, l'alcool, le vinaigre, la farine (produits diététiques, aliments du bétail) [30].

- Le noyau de datte qui contient 23,2 % de matières grasses et 5,8 % de protéines, est concassé pour être donné aux animaux [28].

- Le tronc fournit le bois de chauffage et du matériel pour la construction. La sève qui s'écoule du stipe incisé est utilisée pour la préparation de boisson appelée le vin de palme ou lagmi qui peut être bu frais ou fermenté [31].

- Palmes sèches utilisées comme clôtures, brises vent, dans la confection de couffins, de chapeau, etc., ils peuvent même servir en industrie de papier [32].

La production mondiale des dattes est d'environ 7 millions de tonnes par année. Cela place la datte au quatrième rang des productions fruitières tropicales et subtropicales, après les agrumes, les bananes et l'ananas.

Le nombre des palmiers dattiers dans le monde est estimé à plus de 130 millions d'arbres répartis essentiellement au proche Orient et en Afrique du Nord [6].

Les principaux pays producteurs des dattes les plus importants sont : l'Egypte, l'Iran, l'Arabie Saoudite, les Emirats arabes, l'Irak, le Pakistan, l'Algérie et le Soudan.

L'Algérie est l'un des plus importants pays producteurs de dattes et classée au sixième rang mondial avec une production annuelle entre 6302810 et 710000 tonnes dont plus de 48 % sont représentés par la variété Déglet Nour [33].

La Deglet-Nour est une Variété commercial de bonne qualité est souvent exportée, alors que les variétés communes sont de moindre importance économique et dont les plus répandues sont : Ghars, Degla-Beïda et Mech-Degla.

En Algérie, la superficie occupée par la culture du palmier dattier couvre 160 000 ha qui représentent actuellement plus de 18 millions de palmier.

Les régions phoenicoles se situent généralement au sud de l'Atlas saharien. La wilaya de Biskra est la première région phoenicole et est suivie par la wilaya d'El Oued avec respectivement 27,4 % et 25% de la superficie totale [34].

Tableau (I.1): Evolution de production de dattes (%) en Algérie de 2001 à 2010 (FAO.2012).

27%	Biskra
23%	El-Oued
19%	Adrar
15%	Ouargla
16%	Autres

I.7.2. Thérapeutiques:

Outre sa production des dattes pour l'alimentation humaine, le palmier dattier offre une large gamme de traitements exploités par la population saharienne, à savoir :

- Riches en fibres, les dattes facilitent le transit intestinal et exercent un rôle préventif des cancers colorectaux, des appendicites, de la diverticulose, des varices et des hémorroïdes [30].
- De haute valeur énergétique, le fruit permet de lutter contre l'anémie et les déminéralisations.
- Le pollen est utilisé pour le traitement des problèmes de stérilité chez l'homme et la femme.
- Le sirop (robb) est utilisée pour les maladies nerveuses et dans les affections broncho-pulmonaires [30].

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] **Munier. P, (1973)** « Le palmier dattier » *Ed Maisonneuve et Larose, Paris.*
- [2] **Peyron .G, (2000)** « Cultiver le palmier dattier » *Ed. C.I.R.A.D, Montpellier, p 110 .*
- [3] **Ferry.M, Bougudoura.N, EL-Harami.I, (1998)** « patrimoine génétique et technique de propagation in vitro pour le développement de la culture du palmier » *Revue Sécheresse n° 2 , vol 9 ,p 139-146 .*
- [4] **Munier.P, (1974)** « Le problème de l'origine du palmier dattier et l' Atlantide de fruit » *Vol 29 n°3 , p 235 .*
- [5] **Ideer.M.A, (1992)** « Aperçu biocologique sur Parlatoria blanchardi Targ 1905 (Homoptera- Diaspidinae) en palmier à Ouargla et utilisation de son ennemi Pharoencymus semiglobosus Karsh (Coleoptera-Coccinellidae) dans le cadre d'un essai de lutte biologique » *Thèse de magister, Institut National Agronomique El-Harrach, Alger, p 102 .*
- [6] **Allam. A, (2008)** « Etude de l'évolution des infestation du palmier dattier par Parlatoria blanchardi Targ dans quelques biotopes de la région de Touggourt » *Thèse de magister, Institut National Agronomique El-Harrach, Alger ,p 14.*
- [7] **Naushad. M, Lichtfouse .E ,(2019)** « Sustainable Agriculture Reviews 34» *Spriger Narure Switzeland AG.*
- [8] **Sivarajasekar.N, Prakashmaran.J, Naushad.M, Bader. Z, (2019)** « Recent Updates on Heavy Metal Remediation Using Date Stones (Phoenix dactylifera L.) - Date Fruit Processing Industry Waste » *Springer Nature Switzerland.*
- [9] **Chevalierl.Aug, (1937)** « Le Sahara centre d'origine des plantes cultivées » *Soc. Bio., vol. 6 , hors serie, Paris.*

- [10] Munier. P, (1953) « Sur l'origine du palmier-dattier » *Fruits* -Vol. 8, n° 2,p 47 .
- [11] Gourchala. F, (2015) « Caractérisation physicochimique, phytochimique et biochimique de cinq variétés de dattes d'Algérie, *Phoenix dactylifera* L(*Deglet noor, Ghars, h'mira, Tamesrit et Tinissine*).Effets de leur ingestion sur certains paramètres biologiques (*Glycémie, profil lipidique, index glycémique et pression artérielle*)» *Thèse Doctorat en biochimie, Université Badji Mokhtar –Annaba , p 6.*
- [12] Mazoyer. M, (2002) « Larousse agricole. Le monde agricole au XXI^{ème} siècle »*Ed Mathilde. Majorel.*
- [13] Uhl .N.W, Dransfield .J, (1987) « Genera Palmarum: A Classification of Palms Based on the Work of Harold E » *Moore, Jr. (Hardcover). Allen Press ,p 610 .*
- [14] Barrow. S. C, (1998) « A monograph of *Phoenix* L(*Palmae: Coryphoideae*) » *Kew Bull*, 53,533.
- [15] Djerbi.M, (1994) « Précis de phoénici-culture » *Ed FAO, p 191.*
- [16] Sane. D, (2013) « La culture du palmier dattier (*phoenix dactylifera* L) au sahel » *Ed copyright, Allemagne , p 17.*
- [17] Toutain .G, (1996) « Rapport de synthèse de l'atelier "Techniques culturelles du palmier dattier" In :Options méditerranéennes, série, n° 28. Le palmier dattier dans l'agriculture d'oasis des pays méditerranéens » *Ed. IAM, Zaragoza, Spain, p 201-205.*
- [18] Matallah.M , (2004) « Contribution à l'étude de la conversion des dates variétés Deglet-Nour : Isotherme d'adsorption et de désorption » *Mémoire d'Ingéniera, INA. El-Harrach. Alger , p 79.*
- [19] Jahiel.M, (1996) « Phénologie d'un arbre méditerranéen acclimaté en région tropicale. Le dattier au sud du Niger et son appropriation par la société Manga » *Thèse Doctorat , Université Montpellier II. Sc. Tech. Languedoc , p 239.*

- [20] **Laouini.S, (2014)** « Etude phytochimique et activité biologique d'extrait de des feuilles de *Phoenix dactylifera* L dans la région du Sud d'Algérie (la région d'Oued Souf) » *Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra* , p 23.
- [21] **Saaidi .M, Toutain .G, Bannerot. H, Louvet. J, (1981)** « La sélection du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) pour la résistance au Bayoud » *Fruits, vol.36, n° 4* , p 241 - 249.
- [22] **CIRAD et GRET, (2002)** Ministère des affaires étrangères. Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement (CIRAD). Groupe de recherche et d'étranges technologiques (GRET).Ed. Jouve, bd de Sébastopol. France , pp986-990.
- [23] **AL-bakr . A, (1972)** « The date palm, a review of its past and present status and its culture, industry and trade » *Edit. Alaiin Press, Iraq (en arabe). 1405.*
- [24] **Guignard. J, (2001)** « Botanique systématique moléculaire» 2ème édition, *Paris.*
- [25] **Absi.R, (2013)** « Analyse de la diversité variété du palmier dattier (*Phoenix Dactylifera* L) :cas des Ziban (Région de Sidi Okba)» *Thèse de Magister , Université Mohamed Khider Biskra .*
- [26] **Ghomari. F.N, (2009)** « Moyens de Luttés Chimique et Biologique Contre le *Fusarium oxysporum* f.sp. *albedinis* Agent Causal du Bayoud Chez le Palmier Dattier *Phoenix dactylifera* L » *Thèse de Magister, Université d'Oran Es-Senia* , p 131 .
- [27] **Guettouchi .A, (2017)** « Caractérisation Botanique et moléculaire du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L) de la région de Bou-Sâada» *Thèse de Doctorat en Sciences, Université Frères Mentouri Constantine, p 14.*
- [28] **Toutain. G, (1967)** « Le palmier dattier. Culture et production » *Al - Awamia, 25, 83-151.*
- [29] **Girard, (1962)** « Note sur le palmier dattier » *C.F.P.A de Touggourt* , p 133.

- [30] **Ben Abbes .F, (2011)** « Etude de quelques propriétés chimiques et biologiques d'extraits de dattes « *Phoenix dactylifera L* » *Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, pp 15-16.*
- [31] **Bengag, A, (2009)** « Caractérisation phytochimique et activité antioxydante de quelques cultivars de *Phoenix dactylifera L* » *Thèse de Magister, Université d'Oran Es-Sénia , p 7.*
- [32] **Chehma. A , Longo. HF, (2001)** « Valorisation des Sous-Produits du Palmier Dattier en Vue de leur Utilisation en Alimentation du Bétail » *Rev. Energ. Ren. : Production et Valorisation -Biomasse, 59-64.*
- [33] **Daas A . S, (2009)** « Etude quantitative des composés phénoliques des extraits de trois variétés de dattes (*Phoenix dactylifera L.*) et évaluation in vitro de leur activité biologique » *Thèse de Magister, Université El-Hadj Lakhdar – Batna .*
- [34] **Bensaada.K, (2015)** « Etude du développement et architecture racinaire de plantules de palmier dattier sous stress salin » *Thèse de Magister, Université d'Oran Ahmed Ben Bella.*

CHAPITRE II

Etat de l'art sur les nanoparticules

Les nanosciences et les nanotechnologies représentent aujourd'hui un champ de recherches les plus prometteurs en sciences de la matière. Ils constituent un domaine de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir de objets de taille nanométrique. Ces développements scientifiques qui ont donné naissance aux nanosciences.

Au cours des dernières années, les matériaux de taille nanométrique ont été attirés les attentions grâce à leurs propriétés physiques et chimiques spécifiques différentes de celles du matériau à l'état massif correspondant. Ces nouvelles propriétés qui rend le monde des nanoparticules un domaine de recherche en évolution continue en développant de nouvelles stratégies de synthèse de ces nanomatériaux de taille et de forme contrôlées.

II.1.Aspects historiques

La nanotechnologie, bien que considérée comme un phénomène récent, est également évidente dans les civilisations anciennes [1].

L'histoire des nanoparticules remonte à l'époque romaine, où elles étaient principalement utilisées pour la coloration décorative du verre. Cependant, le concept de nanoparticules était inconnu à l'époque [2].

En fait, très peu de gens savent que même au VI siècle av J-C, la nanotechnologie était couramment utilisée dans la région de Attique [3]. Durant les périodes archaïque et classique, environ 620-300 av J-C, dans la région de l'Attique, la production de vases décorés a atteint un niveau artistique extraordinaire grâce au développement d'une technique de fabrication très originale qui a obtenu un magnifique dichromatisme noir/rouge, le secret des vases grecs. Au cours de cette technique, des nanoparticules spinelles se sont formées à l'intérieur d'une couche vitreuse de quelques microns d'épaisseur [4].

Les émaux rouge celtique datant de (400 à 100 av J-C) contiennent des nanoparticules de cuivre et d'oxyde cuivreux tandis que la plupart des tesselles rouges utilisées dans les mosaïques romaines étaient faites de verre contenant des nanocristaux de cuivre [5,6].

Les artisans romains a obtenu des changements de couleur inhabituels par l'ajout de métal noble sur le verre avant d'être en fusion. Pendant la période (1066 -1485 ap J-C) a vu l'émergence de céramiques émaillées aux effets optiques saisissants obtenues à partir de nanoparticules métalliques [7]. Les anciennes médecines indiennes et chinoises utilisaient l'or

soluble, à des fins thérapeutiques, il a été démontré que ces substances contiennent des nanoparticules d'or mélangées à de plus grandes particules [8]. Les civilisations antiques, cependant, n'ont pas compris les propriétés uniques et le potentiel de leurs préparations comme nous les comprenons maintenant [1].

Une révolution dans la nanotechnologie n'a eu lieu qu'après les travaux de Faraday sur l'or colloïdal en 1857, qui a enflammé l'idée des nanoparticules métalliques [9]. Lors d'une conférence en 1959, le physicien Richard Feynman déclare : "Les principes de la physique, pour autant que nous puissions en juger, ne s'opposent pas à la possibilité de manipuler des choses atome par atome". Par cette déclaration, le physicien américain suggérait à la communauté scientifique d'explorer l'univers de l'infiniment petit [10].

Le terme « nanotechnologie » a été inventé pour la première fois en 1974 par Norio Tanigushi, mais il a été utilisé sans le savoir par Eric Drexler dans son livre en 1986 *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology* [11].

Voici l'histoire des nanotechnologies qui permet d'observer l'évolution :

- 1981 : Microscope électronique à effet tunnel à balayage qui pourrait traiter des atomes individuels.
- 1985: Découverte du fullerène, 60 atomes de carbone dans un cercle (C₆₀).
- 1992: Découverte de nanotubes de carbone plus résistants que l'acier ; ils peuvent être utilisés pour l'administration de médicaments, le stockage d'énergie et la transmission d'énergie.
- 1993: Découverte des points quantiques.
- 2000: Construction de nanoparticules passives pour des applications comme nanopiles à combustible et dans des produits d'usage quotidien, y compris les cosmétiques.
- 2005: Construction de nanoparticules actives pour des médicaments ciblés et d'autres structures adaptatives.

II.2.Définitions

II.2. 1.Le nano monde:

Au cours des dernières décennies, les intérêts des scientifiques ne cessent de croître jour après jour dans le domaine de la science et de la technologie à l'échelle du nanomètre [12].

Le monde des nanosciences et des nanotechnologies ou le « nano monde » provoque un véritable engouement chez les institutions gouvernementales, centres de recherche, différents types d'universités publiques et privées et certaines entreprises, ils ont étudié ces ressources importantes dans le monde entier [13]. Cette technologie des nanosciences n'en est encore qu'à ses débuts. Les résultats scientifiques et technologiques futurs ne sont pas faciles à estimer et à suivre [12].

II.2.2.Nanosciences:

Nanoscience, ce terme est-il nécessaire? Parfois, il est défini comme "La science qui dérivait la nanotechnologie". Mais c'est vraiment de la biologie, de la chimie, de la physique - ou de la "science moléculaire" c'est la technologie de conception et de fabrication d'objets fonctionnels à l'échelle nanométrique qui est nouvelle [10]. La nanoscience est un domaine multidisciplinaire qui implique la conception et l'ingénierie des systèmes fonctionnels à l'échelle moléculaire [14]. C'est la branche majeure de la science qui offre la possibilité de reconnaître et de s'orienter au niveau atomique. La nanoscience est censée englober tous les domaines de la science et de la technologie, car toute particule matérielle est constituée d'atomes et de molécules.

Une définition supplémentaire de la nanoscience peut être obtenue comme l'art et la science de manipuler la matière à l'échelle nanométrique pour créer des matériaux nouveaux et uniques [15]. D'une manière générale la « nanoscience » est l'étude des phénomènes et la manipulation des matériaux aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés (physico-chimiques) diffèrent sensiblement de celles qui prévalent à une plus grande échelle.

II.2.3.Nanotechnologie:

Les nanotechnologies sont l'innovation technologique du 21^{ème} siècle [16]. Elles pourraient être selon divers spécialistes, l'élément d'une nouvelle ère industrielle : celle des technologies du petit [17].

La branche de la nanotechnologie est la science qui s'intéresse particulièrement aux processus qui se produisent au niveau moléculaire et à l'échelle nanométrique. Cette technique se concentre principalement sur la synthèse des nouvelles nanoparticules des tailles et de morphologies différentes [18]. Pour autant, les nanotechnologies ne sont pas une simple étape vers la miniaturisation: elles se caractérisent souvent par la mise en œuvre au sein des

dispositifs de nouvelles lois de comportement qui émergent et dominent le fonctionnement de l'objet produit. La nanotechnologie a été exploitée comme un domaine de recherche important dans le scénario de la recherche avancée avec des applications potentielles dans divers domaines. La croissance considérable dans ce domaine ouvre des frontières dans les aspects appliqués et fondamentaux, la synthèse des matériaux à l'échelle nanométrique et la compréhension de leurs propriétés optiques et physico-chimiques intéressantes [19,20].

II.2.4.Nanomatériaux:

Le préfixe " nano " d'origine Grecque, qui signifie "nain". Le domaine étudié est celui de l'infiniment petit. L'échelle caractéristique varie approximativement de 1 à 100 nanomètres (nm), c'est-à-dire du milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

En effet, on parle donc ici de matériaux extrêmement petits de l'ordre du nanomètre. Cela est équivalent à 1/100 de la largeur d'une molécule d'ADN ou bien encore 1/50000 de l'épaisseur d'un cheveu humain [21].

Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués complètement ou en partie de nano-objets et qui, de par leur taille, présentent des propriétés spécifiques. Ces nanomatériaux peuvent être décrits selon trois catégories [22].

- **Les matériaux nanochargés ou nanorenforcés:** Ces matériaux sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques.
- **Les matériaux nanostructurés en surface:** l'objectif est de doter une surface de propriétés (résistance à l'abrasion, hydrophilie) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté).
- **Les matériaux nanostructurés en volume:** Ils possèdent une structure intrinsèque nanométrique qui leur confère des propriétés physiques particulières.

II.2.5.Nanoparticules:

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm.

Ce nano-objet se situe donc au confluent des échelles macroscopique (matériaux massifs) et moléculaire (ou atomique) [23]. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite

dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. Ces particules, bien que de taille nanométrique, sont désignées comme submicrométriques. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Figure II.1) [24].

La plupart des matériaux à l'échelle du micromètre présentent les mêmes propriétés physiques que le matériau massif, par contre à l'échelle du nanomètre ils peuvent posséder des propriétés physiques distinctement différentes du matériau massif. Les nanoparticules présentent un grand intérêt en raison de leur taille extrêmement petite et de leur rapport surface/volume élevé, ce qui entraîne des différences chimiques et physiques dans leurs propriétés par rapport à l'ensemble de la même composition chimique. Ces différences donnent des caractéristiques spéciales aux nanoparticules [25]. Elles sont donc considérées comme les éléments constitutifs de la prochaine génération dans de nombreux domaines, tels que la chimie, la physique, l'électronique, la mécanique et la biotechnologie [26].

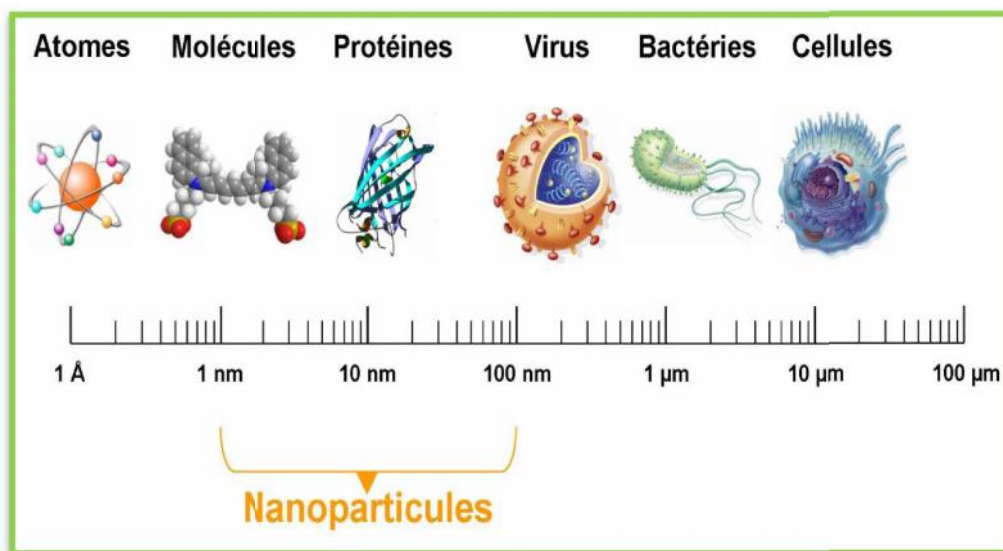


Figure (II.1): Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [24].

II.2.5.1. Classification des nanoparticules:

Les nanoparticules peuvent être classées en fonction de différents paramètres:

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

II.2.5.1.1. Classification des nanoparticules en fonction de leurs dimensions [27]:

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

II.2.5.1.2. Classification des nanoparticules en fonction de leurs sources:**✚ Les nanoparticules d'origine naturelle et/ou anthropique:**

Une quantité non négligeable de nanoparticule présentes dans l'environnement ont une origine naturelle bien que leur proportion soit plus faible par rapport à l'émission potentielle de nanoparticule manufacturées. Celles-ci appelées en général particules ultrafines, proviennent des feux de forêt, des éruptions volcaniques, de la foudre, etc. Ils font partie intégrante de l'environnement depuis l'origine de la planète. Les nanoparticules atmosphériques correspondent en général à un aérosol avec un spectre granulométrique étendu, qui déborde celui des nanoparticules, qui constituent la partie inférieure du spectre[28,29].

Les nanoparticules anthropiques se divisent en deux grandes catégories : les nanoparticules accidentelles et les nanoparticules d'ingénierie. Les nanoparticules accidentelles sont de taille et de forme hétérogènes ; elles sont générées par la combustion de combustibles fossiles (essence, diesel, charbon et propane), l'exploitation minière à grande échelle, l'incinération des forêts pour l'agriculture. Les nanoparticules d'ingénierie sont des particules spécialement conçues ayant des tailles, des formes et des compositions précisément contrôlées. Ils peuvent même contenir plusieurs couches (par exemple, une nanoparticule d'or recouverte de nanoparticules de silice poreuse chargée de médicaments et recouverte)[30].

✚ Les nanoparticules manufacturées:

Les nanomatériaux sont dits manufacturés quand ils sont produits intentionnellement et introduits dans l'environnement par l'homme. Celles-ci correspondent en général, au

départ, à des particules dont le spectre est monodispersé, c'est-à-dire centré sur une dimension avec une dispersion faible [31].

Il faut également tenir compte du fait que les nanoparticules manufacturées peuvent représenter un cas particulier, puisqu'elles peuvent être conçues pour avoir des propriétés de surface particulières et des chimies (de surface) qui sont moins susceptibles d'être présentes dans les particules naturelles. Ils peuvent donc présenter des propriétés physico-chimiques ou toxicologiques nouvelles ou améliorées par rapport aux nanoparticules naturelles [32].

II.2.5.1.3. Classification des nanoparticules en fonction leurs composition chimique:

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

II.2.5.1.3.1. Nanoparticules organiques:

a) Les polymères organiques:

Plusieurs de polymères organiques courants peuvent être préparés sous forme de nanofil. De nouvelles structures ont également été synthétisées comme les dendrimères qui représentent une nouvelle classe de polymères à structure contrôlée et de dimensions nanométriques. Ces particules sont biodégradables, non toxiques, et sont sensibles aux rayonnements thermiques et électromagnétiques comme la chaleur et la lumière [33,34].

b) Les nanoparticules d'inspiration biologique:

Les nanoparticules d'inspiration biologique sont très diversifiées mais regroupent normalement des structures dans lesquelles une substance biologique est encapsulée, emprisonnée ou absorbée à la surface. En particulier, les lipides, les peptides et les polysaccharides sont utilisés comme vecteurs pour le transport ciblé de médicaments, récepteurs, agents chimiques en imagerie médicale ou encore acides nucléiques [33].

II.2.5.1.3. 2. Nanoparticules inorganiques:

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

a) Les métaux:

Les nanoparticules qui sont synthétisées à partir de métaux à des tailles nanométriques par des méthodes destructives ou constructives sont des nanoparticules à base de métaux. Les nanoparticules métalliques (or, cuivre, silicium, fer, Ag, etc) sont largement utilisées en

catalyse, électronique, capteurs, photonique, remèdes environnementaux et médecine [1]. Ces derniers ont des propriétés distinctives telles que des tailles aussi faibles que 10 à 100 nm, des caractéristiques de surface telles qu'un rapport surface/volume élevé, la taille des pores, des structures cristallines et amorphes, des formes comme sphériques et cylindriques et des couleurs, réactivité et sensibilité aux facteurs environnementaux tels que l'air, l'humidité, la chaleur et la lumière du soleil [35].

b) Les oxydes métalliques:

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

En outre, certaines structures démontrent des propriétés intéressantes pour des applications virtuelles dans des domaines comme les senseurs, l'optoélectronique, les transducteurs, la médecine [33].

c) Les points quantiques:

Les points quantiques sont un domaine de recherche important depuis quinze d'années, ils ont été élaborés sous forme de semi-conducteurs, d'isolants, de métaux, de matériaux magnétiques ou d'oxydes métalliques. Le nombre d'atomes dans un point quantique, compris entre 1 000 et 100 000, n'en fait pas une structure solide étendue ni une entité moléculaire unique [36]. La flexibilité des points quantiques et de leurs propriétés optiques associées permettent d'envisager des applications dans des domaines tels que le codage optique multi-couleurs dans l'étude d'expression génétique, dans des écrans à haute résolution et à haute vitesse et en imagerie médicale [37].

II.2.5.1.3.3. Nanoparticules à base de carbone:

Les nanoparticules entièrement composées de carbone sont connues comme étant à base de carbone (figure (II.2)).

a) Les fullerènes (C₆₀):

La forme la plus étudiée, synthétisée pour la première fois en 1985 par Kroto et coll, est une molécule contient de 60 atomes de carbone, de forme sphérique semblable à un ballon de football avec 12 formes de pentagone et 20 formes hexagonales. Bien qu'on ait rapporté des structures contenant de 28 à 1500 atomes de carbone et pouvant atteindre 8,2 nm de diamètre [38].

b) Les nanofeuillets de graphène:

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

c) Les nanotubes de carbone:

Les nanotubes de carbone (NTC) constituent une nouvelle forme cristalline du carbone. Enroulés dans un réseau hexagonal des atomes de carbone constituant une nanofeuille de graphène, ces cylindres creux peuvent avoir des diamètres aussi petits que 0,7 nm et atteindre plusieurs millimètres de longueur. Chaque bout peut être ouvert ou fermé par une demi- molécule de fullerène [36].

d) Les nanofibres de carbone:

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

e) Le noir de carbone:

Le noir de carbone est constitué de matériel graphitique partiellement amorphe dont une fraction substantielle des particules élémentaires est de dimension nanométrique, généralement de 20 à 70 nm. L'interaction entre les particules est si forte qu'elles se lient en agrégats et forment des agglomérats d'environ 500 nm [34].

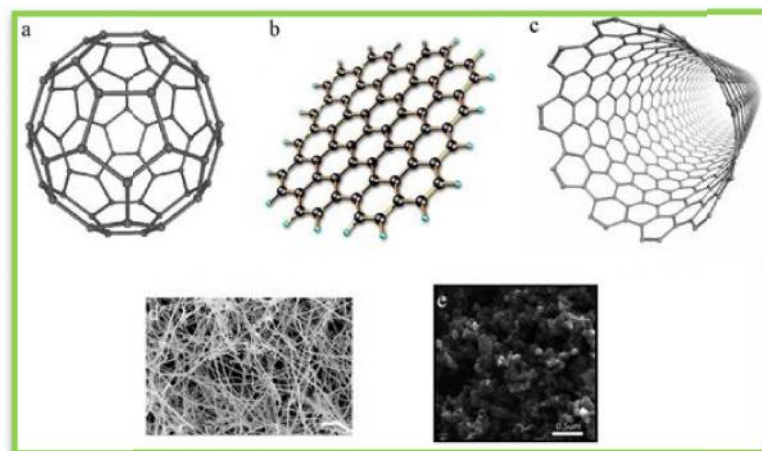


Figure (II.2): Nanoparticules à base de carbone : a - fullerènes, b - graphène, c - nanotubes de carbone, d - nanofibres de carbone et e - noir de carbone [34].

II.2.5.2. Propriétés des nanoparticules:

II.2.5.2.1. Propriétés de surface:

Les nanoparticules ont des propriétés particulières qui sont attribuées notamment à la grande proportion des atomes présents à la surface par rapport au nombre d'atomes de cœur constituant la particule. En supposant que les nanoparticules aient une forme sphérique, le rapport de leur surface /volume augmente et aussi la proportion des atomes de surface sur l'ensemble des atomes qui constituent une nanoparticule lorsque la taille des particules diminue (tableau II.1). Puisque la portion réactive d'une particule est située à sa surface, les effets de surface ne sont donc plus négligeable vis-à-vis de ceux du volume. En dimension macroscopique, les atomes de surface des particules sont négligeables par rapport à l'ensemble des atomes qui constituent les particules. Dans ce cas, les atomes de surface n'influencent pas les propriétés des particules. Tandis que quand la taille des particules diminue jusqu'à une dimension nanométrique, la proportion des atomes en surface prend une place de plus en plus importante et qui ainsi jouent un rôle plus en plus important jusqu'à changer les propriétés des nanoparticule [31].

Tableau (II.1): La relation entre la taille des particules et le nombre d'atomes en surface [39].

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

II.2.5.2.2. Propriétés optiques:

Les nanoparticules possèdent des propriétés optiques qui sont très spectaculaires. Elles ont été les premières à être mises en évidence et l'exemple le plus connu qui illustre cette particularité est la coupe verte de Lycurgus qui date du IV^{ème} siècle, cet objet, lorsqu'il est exposé à la lumière du jour, donne des reflets rouges grâce aux nanoparticules d'or (Figure II.3) [40]. L'or massif est jaune car il absorbe dans le bleu, par contre, à l'état nanométrique il

peut avoir de couleur rouge. De plus, comme les nanoparticules sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière visible, la diffusion de la lumière par les particules devient négligeable. En présence du champ électromagnétique de la lumière, les électrons libres des nanoparticules métalliques sont excités. Ce phénomène de résonance se fait à une longueur d'onde particulière selon la matrice : la couleur de la suspension dépend de la taille et la forme (sphérique, nanotubes) des nanoparticules [41].



Figure (II.3): La coupe de Lycurgus [40].

II.2.5.2.3. Propriétés électroniques:

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

II.2.5.2.4. Propriétés mécaniques:

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

II.2.5.3. Procédés d'élaboration des nanoparticules:

Les nouvelles propriétés qui différencient les nanoparticules du matériau massif se développent généralement à une échelle de longueur critique de moins de 100 nm. Quelle que soit sa composition, chaque substance, lorsqu'elle est réduite à une taille inférieure à 100 nm, présente de nouvelles propriétés. Ces propriétés peuvent être systématiquement manipulées en ajustant la taille, la composition et la forme des matériaux nanométriques. Par conséquent, la taille des particules est la qualité la plus importante des nanoparticules.

Depuis ces dix dernières années, de nombreuses techniques ont été développées pour fabriquer des nanomatériaux. Le choix des techniques à utiliser repose sur plusieurs critères, tel que 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.[39,41]. D'une façon générale, il y a deux grandes approches « bottom-up » et « top-down ». Bien que les deux approches jouent un rôle très important dans la fabrication des nanoparticules, mais chacune possède des avantages et des inconvénients. Par conséquent, il faut les choisir en fonction de l'exigence très soigneusement.

✚ 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. La motivation pour les approches ascendantes vient des systèmes biologiques, où la nature a exploité les forces chimiques pour créer toutes les structures nécessaires à la vie.

✚ 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.

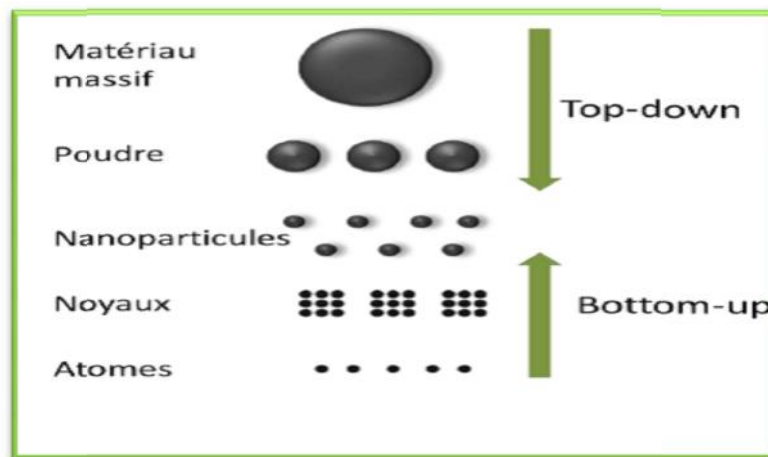


Figure (II.4): Deux approches de fabrication des nanomatériaux [39].

II.2.5.3.1. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique:

Cette méthode comprend des plusieurs techniques, parmi lesquelles: ablation laser, sputtering, et évaporation thermique.

II.2.5.3.1.1. 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. La taille de ces nanoparticules dépend de la nature du gaz porteur, de sa pression et de l'intensité des impulsions laser [42].

II.2.5.3.1.2. Evaporation thermique:

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule, un matériau qui vaporisé, va se déposer sur les substrats c.à.d à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées. Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer, fonction de la force de la liaison chimique mais également de l'état de surface (oxydation).[43]

II.2.5.3.1.3. La méthode sputtering:

La pulvérisation ou "sputtering" est le dépôt des nanoparticules sur une surface en éjectant des particules de celle-ci par collision avec des ions. La pulvérisation est habituellement le dépôt d'une mince couche de nanoparticules suivie d'un recuit. L'épaisseur de la couche, la température et la durée du recuit, le type de substrat, déterminent la forme et la taille des nanoparticules [44].

II.2.5.3.2. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique:

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont : la méthode sol-gel, décomposition thermique et les réactions en phase vapeur CVD.

II.2.5.3.2.1. La méthode sol-gel:

Ce procédé est utilisé typiquement pour préparer des oxydes métalliques via l'hydrolyse des précurseurs métalliques utilisés comme réactifs et aboutissant à l'hydroxyde correspondant. La condensation de ces hydroxydes par élimination de l'eau produit un réseau d'hydroxyde métallique. Lorsque l'ensemble des fonctions hydroxydes est lié, la gélification est achevée et un gel poreux est obtenu. L'élimination des molécules de solvants et un séchage

approprié du gel permet l'obtention d'une poudre ultrafine de l'hydroxyde métallique. Des traitements thermiques ultérieurs de cet hydroxyde métallique donne une poudre ultrafine correspondant à l'oxyde métallique souhaité [45].

II.2.5.3.2.2. 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 [34].

II.2.5.3.2.3. Décomposition thermique:

La décomposition thermique est une décomposition chimique endothermique produite par la chaleur qui rompt les liaisons chimiques du composé.

La température spécifique à laquelle un élément se décompose chimiquement est la température de décomposition. Les nanoparticules sont produites par décomposition du métal à des températures spécifiques lors d'une réaction chimique produisant des produits secondaires [35].

De façon générale, les méthodes physiques et chimiques souffrent de nombreuses limitations, telles que l'asymétrie de la taille des particules et les coûts de leur production élevés, ainsi que de l'utilisation de produits chimiques. Ainsi, nous avons besoin d'une méthode de synthèse de nanoparticules respectueuse de l'environnement et rentable.

II.2.5.3.3. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie biologique:

La biosynthèse des nanométaux est une approche de "chimie verte". La nature a conféré aux systèmes vivants des processus performants, leur conférant des compétences qui ne peuvent être enregistrées à l'échelle du laboratoire. 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 [46].

II.2.5.4.Application des nanoparticules:

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

II.2.5.4.1.Catalyse:

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

L'une des applications importantes est l'utilisation de nanoparticules de platine dans les pots catalytiques automobiles, car elles réduisent la quantité de platine nécessaire en raison de la très grande surface spécifique des nanoparticules, réduisant ainsi considérablement le coût et améliorant les performances [47].

II.2.5.4.2.Environnement:

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

La nanoremédiation est l'une des solutions efficaces puisqu'elle offre un traitement in situ éliminant la nécessité de pomper l'eau souterraine pour le traitement et le besoin d'excavation pour atteindre la destination cible. Les nanoparticules sont injectées à l'endroit désiré et sont transportées le long de l'écoulement des eaux souterraines et décontaminent l'eau en immobilisant les contaminants [34].

II.2.5.4.3.Alimentation:

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

durée de vie des coquilles, des capteurs pour la sécurité alimentaire et des antimicrobiens pour éliminer des microbes pathogènes dans les aliments [48].

II.2.5.4.4.Médecine:

La nanomédecine aide à la détection précoce et à la prévention, au diagnostic amélioré et au suivi des maladies. L'invention des nanoparticules comme les nanoparticules d'or a rendu le séquençage des gènes moins difficile. Ils sont également utilisés pour détecter les séquences génétiques lorsqu'elles adhèrent aux segments courts de l'ADN. Les tissus endommagés peuvent être réparés ou reproduits grâce à la nanotechnologie. Les nanoparticules magnétiques se sont avérées efficaces pour isoler et grouper les cellules souches. Les points quantiques, d'autre part, ont été utilisés pour l'imagerie moléculaire et le traçage des cellules souches [49].

II.2.5.5.Nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre:

II.2.5.5.1.Généralités:

Le cuivre est un oligo-élément, présent dans l'organisme à faible concentration (1.5 à 3 mg/kg/jour apport quotidien). Il est essentiel au bon fonctionnement de certains enzymes et est nécessaire pour la stimulation du système immunitaire contre les infections et un élément essentiel pour maintenir l'homéostasie [50].

Les nanomatériaux les plus étudiés sont ceux de la famille du cuivre (groupe IB), mais plus particulièrement ceux à base d'or et d'argent. L'avantage principal dans l'utilisation de l'or est qu'il montre une résistance particulièrement élevée à l'oxydation. En effet, la valeur monétaire élevée de ce métal limite considérablement son utilisation.

Pour sa part, le cuivre à l'état nanométrique présente plusieurs avantages. Par exemple, le prix du métal est beaucoup moins élevé que ceux de l'or et même de l'argent. Les nanoparticules de cuivre montrent un plasmon localisé de surface presque aussi intense que celui de l'or.

L'oxyde de cuivre a deux phases thermodynamiquement stables. Il s'agit de l'oxyde cuivreux (Cu_2O 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 Cu_2O lors d'un changement de phase, dépendant des plusieurs paramètres tel que : la température et la durée d'oxydation.

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. Le tableau suivant représente les principales caractéristiques des deux oxydes

Tableau (II.2): Les principales caractéristiques des Cu_2O et CuO [51].

Caractérisation	CuO	Cu_2O
Structure	monoclinique	cubique
Paramètres de maille (°Å)	$a = 4,69$, $b = 3,42$, $c = 5,13$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 99,57^\circ$	$a = b = c = 4,26^\circ\text{Å}$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Densité (g/cm^3)	6.51	6.09
la masse moléculaire (g/mol)	79.55	143.092
point de fusion ($^\circ\text{C}$)	1134	1235
longueur de la liaison Cu –O ($^\circ\text{Å}$)	1.96	1.849
longueur de la liaison O-O ($^\circ\text{Å}$)	2.62	3.68
longueur de la liaison Cu – Cu ($^\circ\text{Å}$)	2.90	3.012
largueur de la bande interdite (eV)	1.2	2.09

II.2.5.5.2.Applications des nanoparticules d'oxyde de cuivre:

L'oxyde de cuivre a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses nombreuses applications dans les domaines de la conversion et du stockage de l'énergie, des sciences de l'environnement, de l'électronique et des capteur grâce à son inertie chimique, sa non-toxicité, son faible coût de production. Cet oxyde est considéré comme un catalyseur efficace pour la conversion hétérogène des hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau, les nanoparticules de CuO ont été utilisées comme additifs dans l'huile lubrifiante grâce à leurs bonnes propriétés tribologiques. Ils ont été utilisés comme agent antibactérien, agent antioxydant, agent d'administration de médicaments et agent d'imagerie dans le domaine de la biomédecine [51].

Dans le domaine industriel, ils ont été largement utilisés comme matériaux semi-conducteurs, transistors, dans la construction de batteries et capteurs de gaz. Les nanoparticules de CuO dispersées dans l'oxyde d'étain (SnO_2) améliorent la sensibilité des capteurs à base de SnO_2 pour la détection de H_2S [12].

Dans le domaine des économies d'énergie, l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de cuivre dans les fluides de transfert d'énergie permet d'améliorer la viscosité des fluides et donc d'augmenter leur conductivité thermique.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] **Singh. Ashok K, (2016)** «Engineered Nanoparticles: structure, properties and mechanisms of toxicity » *Elsevier Inc, pp 3-7.*
- [2] **Giljohann.D.A, Seferos. D.S, Daniel. W.L, Massich. M.D, Patel. P.C, Mirkin.C.A (2010)** « Gold nanoparticles for biology and medicine » *Angewandte Chemie International Edition (English) 49 (19), 3280–3294.*
- [3] **Altavilla .C, Ciliberto.E, (2011)** « Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives »*Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York , p 1.*
- [4] **Boardman.J, (1991)** « The sixth-century potters and painters of Athens and their public. In: Looking at Greek Vases » *T. Rasmussen et N. Spivey, Cambridge, U.K pp. 79–102.*
- [5] **Brun.N, Mazerolles.L, Pernot.M, (1991)** « Microstructure of opaque red glass containing copper » *Journal of Materials Science Letters 10, pp 1418–1420.*
- [6] **Colomban.P, March. G, Mazerolles. L, Karmous, T, Ayed. N, Ennabli. A, Slim. H, (2003)** « Raman identification of materials used for jewellery and mosaics in Ifriqiya » *Journal of Raman Spectroscopy 34, 205-213.*
- [7] **Hashim.Abbas A, (2012)** « The Delivery of Nanoparticles » *Technical Janeza Trdine 9,51000 Rijeka,Croatia , p 526.*
- [8] **Yadav.V, Makwana.M, Kamble.S, Qureshi. F, Sarmalkar. B, Salve.D, (2012)** « Different Au-content in Swarna bhasma preparations: evidence of lot-to-lot variations from different manufacturers » *Advances in Applied Science Research 3, 3581-3586.*
- [9] **Faraday.M, (1857)** « The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light » *Philosophical Transactions of the Royal Society of London 147, 145–181.*
- [10] **Ramsden. J, (2009)** « Essentials of Nanotechnology » *Ventus, p 11.*

- [11] **Taniguchi. N, (1974)** « On the Basic Concept of Nanotechnology » *Proceedings of the International Conference on Production Engineering, Tokyo, 18-23.*
- [12] **Shakeel . A.K, Shahid. S, Ijaz F, (2017)** « Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles and Applications » *LAP LAMBERT Academic , p 09.*
- [13] **Kendouli.S, (2012)** « Préparation et fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme de nanofibres » *Thèse Magister , Université Mentouri de Constantine, p 18.*
- [14] **Vijayaraghavan. K, Ashokkumar.T, (2017)** « Plant-mediated biosynthesis of metallic nanoparticles: A review of literature, factors affecting synthesis, characterization techniques and applications » *Journal of Environmental Chemical Engineering 5, 4866–4883.*
- [15] **Sepeur. S, (2008)** « Nanotechnology: Technical Basics and Applications » *Vincentz, Hannover, Germany .*
- [16] **Lakshmi1.S.J, Roopa Bai. R, ,Sharanagouda. H, Ramachandra. C. T, Uday kumar. Nidoni, (2017)** « A review study of zinc oxide nanoparticles synthesis from plant extracts » *Green Chemistry & Technology Letters 3(2), pp 26-37.*
- [17] **Wautelet. Michel, (2006)** « Les Nanotechnologies » *Dunod, Paris , p 07..*
- [18] **Bhatia.S, (2016)** « Natural Polymer Drug Delivery Systems: Nanoparticles, Plants, and Algae » *Springer International, Suisse, p 34.*
- [19] **Saratale.R.G, Karuppusamy. I, Saratale.G.D, (2018)** « A comprehensive review on green nanomaterials using biological systems: Recent perception and their future applications» *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 170 , 20-35.*
- [20] **Suman.T.Y, Rajasree.S.R., Kanchana. A, Elizabeth.S.B, (2013)** « Biosynthesis, characterization and cytotoxic effect of plant mediated silver nanoparticles using *Morinda citrifolia* root extract » *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 106, 74.*

- [21] **Davoust.P, (2010)** « Les nanomatériaux » *Institut Universitaire de Technologie, Romania* , p 7.
- [22] **Jal.N, (2010)** « Rapport sur les nanomatériaux : enjeux, risques et éléments de réflexion sur la réponse opérationnelle des sapeurs-pompiers » *Ecole nationale supérieure des officiers de sapeurs-pompiers*, p 11 .
- [23] **Piard.J, Sébastien Zimmer.S,Chupin.G, Corentin. B, Cheref.Y, (2016)** « Synthèse et détermination de la taille de nanoprismes d'argent » *Union des professeurs de physique et de chimie Vol 110, 1339-1368*.
- [24] **Goutayer.M, (2008)** « Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo » *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie* , p 18 .
- [25] **Iravani.S, (2011)** « Green synthesis of metal nanoparticles using plants » *Green Chem, 13, 2638-2650*.
- [26] **Chuang. H.Y, Chen, D.H, (2011)** « Fabrication and photoelectrochemical study of Ag and TiO₂ nanoparticle thin film electrode » *International Journal of Hydrogen Energy 36, 9487-9495*.
- [27] **Gaffet.E, (2006)** « Les Nanomatériaux: effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement » *AFSSET, France* , p 18.
- [28] **Huertas .M.L, Marty A.M, Fontan. J, Blanc. D, (1969)** « Measurement of the mobility and the diffusion coefficient of ultrafine radioactive particles in the air » *Journal of the Atmospheric Science, vol 26, n°2, p 274-280*.
- [29] **Angelucci. G, Bedin. K, Tirler.W, Donega. M, (2010)** « Ultra-fine particles in emissions of a municipal solid waste incinerator and wood » *Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice, Italy*.

- [30] Kittelson.D.B, (1998) « Engines and nanoparticles: a review » *Journal of Aerosol Sci.* 29, 575-588.
- [31] Buffet.P.E, (2012) « Evaluation du risque environnemental des NP métalliques: biodisponibilité et risque potentiel pour deux espèces clés des écosystèmes estuariens » *Thèse de doctorat, Université de Nantes* , p 25.
- [32] Richard D. H et al, (2008) «The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles » *Ecotoxicology* 17:287–314.
- [33] Ostiguy.C, Roberge.B, (2010) « Les nanoparticules de synthèse Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST » *Rapport R-646, IRSST, Université de Montréal* , p 10.
- [34] Ealias.A.M, Saravanakumar.M. P, (2017) « A review on the classification, characterization,synthese of nanoparticles and their application » *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 263, 032019.
- [35] Salavati-niasari. M, Davar. F, Mir. N, (2008) « Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition » *Polyhedron* 27 , 3514-3518.
- [36] Aitken .R.J, Creely .K.S, Tran .C.L, (2004) « Nanoparticles: An Occupational Hygiene review » *Institute of Occupational Medicine, Health and Safety Executive (HSE), UK, Research Report* 274 .
- [37] Michalet .X, Pinaud. F.F, Bentolila .L.A, Tsay .J.M, Weiss. S, (2005) « Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics » *Science*, 307 (5709) : 538-544.
- [38] Sano.N, Wang H, Chhowalla.M, Iimura.K, (2002) « Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water » *Journal of Applied Physics*, 92 (5) : 2783-2788.
- [39] Wei. L, (2011) « Elaboration par un procédé de précipitation de nanoparticules aux propriétés contrôlées. Application à la magnétite » *Thèse de doctorat, Université de Lorraine* ,p 44 .

- [40] Freestone.I, Meeks.N, Sax .M, Higgitt .C, (2007) « The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology » *Gold Bulletin*, 40(4): p. 270-277.
- [41] Ayadi. S, (2015) « Nouveaux nanomatériaux hybrides métal/hydroxyde de fer synthèse, caractérisation et application a la catalyse chimique et électrochimique » *Thèse de doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne*, p 23.
- [42] Orleans.C, (2003) « Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie » *Thèse de doctorat, Université de Louis Pasteur , Strasbourg I*, p 36.
- [43] Guitou.M.A, (2014) « Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO₂ » *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux* , p 63 .
- [44] Lugscheider .E, Bärwulf. S, Barimani .C, Riester .M , Hilgers. H, (2018) « A Review On Coating Of Nano Titanium Dioxide With Dipcoating Method » *International Journal of Technical Innovation in Modern Engineering & Science (IJTIMES)* 4(10),214-218.
- [45] Dazzazi. A, (2013) « Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'oxydes métalliques par voie organométallique : vers des applications biomédicales » *Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Maroc* , p 11.
- [46] Vaijanti Pandey.S.S, (2012) « Biosynthesis of nano-metal and/or its complex by plants and fungi » *Thèse de doctorat, Université de Mumbai* , p 25.
- [47] Crooks. R .M, Zhao .M, Sun. L .I, Chechik .V and Yeung. L .K, (2001) « Dendrimer Encapsulated Metal Nanoparticles : Synthesis , Characterization , and Applications to Catalysis » *Accounts of Chemical Research* 34,181-190.
- [48] Nivesh Krishna.R , Gayathri.R, Vishnu .P, (2017) « Nanoparticles and Their Applications – A Review » *J. Pharm. Sci. & Res. Vol. 9(1)*, 24-27 .
- [49] Wang .Z, Ruan. J, Cui. D, (2009) « Advances and prospect of nanotechnology in stem cells » *Nanoscale Res Lett* 4: 593-605.

[50] Talantikit.M, (2014) « Effets Antibactériens des Nanoparticules de Cuivre, Oxyde de Cuivre et Oxyde de Fer » *Thèse de l'obtention du diplôme de Maîtrise Sciences Appliquées, Université de Montréal , p 10.*

[51] Bejaoui.A, (2013) « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz » *Thèse de doctorat, Université de Carthage , p 26.*

CHAPITRE III

Synthèse et

Caractérisation

Ces dernières années, la synthèse verte des nanoparticules métalliques a attiré une attention considérable. D'ailleurs ses protocoles sont peu coûteux, préserve de l'environnement que les méthodes standards de la synthèse. Un de ces protocoles est la synthèse de nanoparticules métalliques par l'organisme vivant. Parmi ces organismes les plantes semblent être les meilleurs candidats et conviennent à la biosynthèse des nanoparticules à grande échelle.

Ce chapitre a pour but de présenter une méthode simple pour la synthèse de nanoparticules de cuivre en utilisant l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera L*, ainsi que les conditions expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Les techniques des caractérisations sont présentées de manière à confirmer la nature des échantillons obtenus par la synthèse verte.

III.1. Synthèse verte à partir d'extraits des plantes

La chimie verte a été l'une des sciences les plus intéressantes de ces dernières années comme alternative à la chimie traditionnelle. Par conséquent, l'attention sérieuse accordée au développement de cette dernière a donné lieu à des efforts importants dans les domaines scientifiques multidisciplinaires. Ce nouveau domaine se concentre sur la création et l'utilisation des matériaux à l'échelle nanométrique pour la biotechnologie avancée. Ainsi, les nanosciences en chimie verte ont ouvert la porte à de multiples possibilités en permettant un nombre variable de transformations chimiques, physiques, biochimiques et biophysiques d'une manière fiable.

Souvent, les pratiques actuelles de la nanotechnologie verte impliquent l'utilisation de sources naturelles, des matériaux biodégradables et biocompatibles, des procédés éconergétiques et des solvants non dangereux pour la préparation des nanoparticules [1,2].

La biosynthèse des nanoparticules par les plantes est considérée comme une technologie largement acceptable pour la production rapide de nanoparticules métalliques. Les plantes ont plusieurs structures cellulaires et processus physiologiques pour combattre la toxicité des métaux et maintenir l'homéostasie. Elles possèdent également des solutions dynamiques pour détoxifier les métaux [3].

Il est maintenant bien établi que divers composants organiques présents dans les plantes comme les protéines, les sucres, les polyphénols, les terpénoïdes, les acides phénoliques et les alcaloïdes sont capables d'agir comme des usines biologiques efficaces pour réduire de façon

significative les infections écologiques et peuvent récupérer les métaux des déchets industrialisés.

En conséquent, les avantages de la préparation de nanoparticules métalliques par les plantes amènent les chercheurs à explorer plus avant le mécanisme de bioréduction des ions métalliques par les plantes et le mécanisme possible de leur formation [4].

III.1.1. Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes:

En général, le mécanisme de bioréduction du métal dans les extraits de plantes comprend trois phases principales : phase d'activation, phase de croissance et phase de terminaison.

– L'étape primaire est la phase d'activation dans laquelle les ions métalliques sont récupérés de leurs précurseurs de sel par l'action des métabolites végétaux, biomolécules ayant des capacités de réduction.

De plus, les ions métalliques passent d'un état d'oxydation mono- ou divalent à un état de valence zéro et la nucléation des atomes métalliques réduits a lieu [5].

– La phase de croissance, se référant à la coalescence spontanée des nanoparticules dans laquelle des petites nanoparticules adjacentes s'unissent spontanément en particules de plus grande taille, qui s'accompagne d'une augmentation de la stabilité thermodynamique des nanoparticules [3].

– L'étape finale de la synthèse est la phase de terminaison au cours de laquelle les nanoparticules atteignent finalement leur activité maximale possible, ce processus étant fortement influencé par la capacité d'un extrait de plante à stabiliser les nanoparticules métalliques [6].

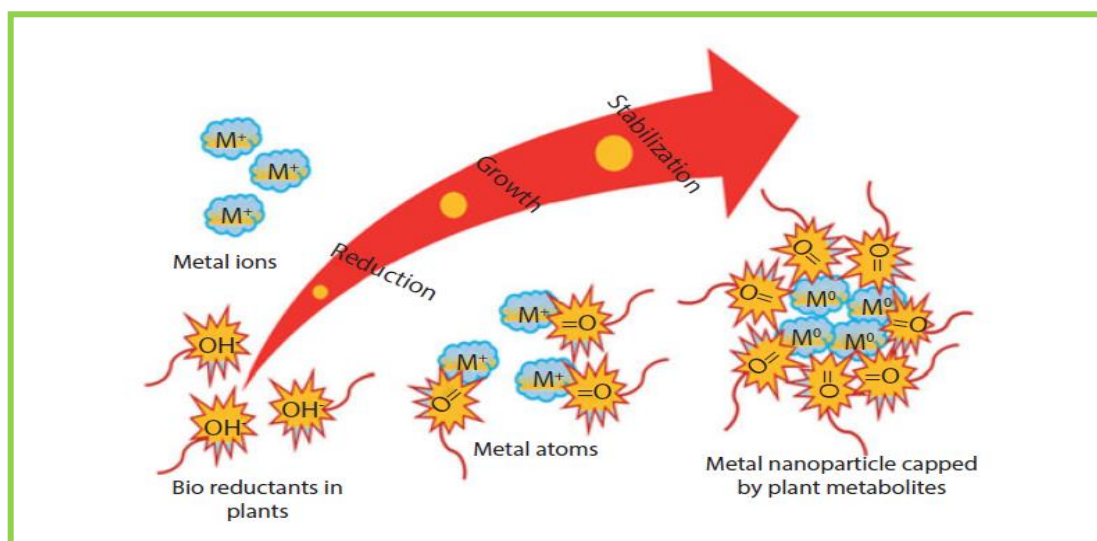


Figure (III.1): Mécanisme de synthèse verte [4].

III.1.2.Métabolites secondaires dans la synthèse verte des NP à partir d'extraits végétaux:

Le mécanisme de réaction de réduction concerne principalement les biomolécules végétales (métabolites secondaires) telles que les composés organiques. Ces métabolites secondaires sont bien connus comme étant des sources clés pour contrôler les diverses maladies aiguës. Ainsi, cette réaction de réduction proposée a prouvé que les métabolites secondaires sont des facteurs essentiels à la biosynthèse des nanoparticules métalliques.

Les extraits des plantes contiennent plusieurs groupes fonctionnels, y compris C-H, C=C (alcényle), C=N (amide), O=H (phénolique et alcool), N-H (amine) et COO⁻ (groupe carboxylique). Les composés phénoliques sont les plus utilisés en synthèse verte. Ce dernier est caractérisé par la présence d'un noyau benzénique ayant un ou plusieurs hydroxy substitués.

III.2.Matériels et méthodes:

Notre travail a été réalisé au niveau de laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (VTRS) d'université Echahide Hamma Lakhdar d'El Oued . Ce travail comprend l'étude de synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques par l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera L* et leur activités biologiques.

III.2.1.Matières végétales:

Dans le cadre de la chimie verte pour la synthèse des nanoparticules de cuivre, nous avons sélectionné les feuilles de *Phoenix Dactylifera L* comme agent réducteur. Ce choix est basé sur les études menées sur cette plante au sein du laboratoire VTRS . Elles ont confirmé la présence de plusieurs compositions phytochimiques, notamment: les alcaloïdes, les polyphénols (flavonoïdes, tanins) et les saponines.

III.2.2.Méthodologie:

III.2.2.1.Préparation des échantillons:

Les feuilles de *Phoenix Dactylifera L* de la variété de Ghars ont été récoltées pendant le mois de mars 2016 dans la zone Nord-est de la wilaya d'El oued. Les échantillons sont nettoyés puis séchés à la température ambiante et à l'abri de la lumière solaire, afin de préserver au maximum l'intégrité de sa composition chimique.

➤ **Extraction des composés phénoliques:**

Pour la séparation des matières naturelles de la matière première avec l'utilisation des solvant, si la matière qui on veut la séparer est solide dans ce cas on applique l'extraction solide-liquide. Le principe de cette méthode consiste en ce que le solvant doit traverser la barrière d'interface solide-liquide, dissoudre le composant actif à l'intérieur du solide et l'entraîner à l'extérieur.

Dans notre étude, pour l'extraction des composés phénoliques en utilisant la technique de l'extraction par macération.

➤ **Mode opératoire:**

10 g de poudre des feuilles a été ajouté à 60 ml de 70% v / v (éthanol: eau). Cette préparation a été mise sous agitation pendant 24 heures à la température ambiante. Les extraits ont été filtrés et stocké à 4 °C.

III.2.2.2.Synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre:

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre ont été synthétisées par une réduction du sulfate de cuivre par les composés phénoliques de l'extrait des feuilles.

1 ml d'extrait a été mélangée avec 100 ml de solution de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1mM). La réaction a été procédée en utilisant montage au reflux sous agitation continue pendant 2 heures à 70°C.

Le produit solide obtenu par centrifugation à la température ambiante a été rincée plusieurs fois avec l'eau distillé et l'éthanol, puis séchée à 80°C pendant une nuit, un traitement thermique a été effectué à 400 °C pendant 2 heures.

➤ **Conditions de synthèse:**

La taille et la morphologie des nanoparticules dépendent généralement de plusieurs facteurs tels que l'espèce végétale, la quantité d'extrait ajoutée, la concentration de métal, la température et le temps de réaction.

Dans ce travail, nous nous sommes concentré sur l'étude de l'effet des paramètres suivants:

➤ Le rapport entre l'extrait et le sulfate de cuivre (1:100, 1:90, 1:70, 1:50 et 1:30 respectivement).

➤ La concentration de sulfate de cuivre (1 mM , 2 mM , 4 mM ,6 mM , 8 mM et 10 mM).

III.2.3.Techniques de caractérisation:

Compte tenu du caractère nanométrique des matériaux synthétisés dans cette étude, nous présenterons dans cette partie, les diverses techniques d'investigation sous lesquelles une description précise de ce dernier sera montrée.

III.2.3.1. Propriétés structurales et morphologiques:

III.2.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX):

Les rayons X sont les rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 0.01 et 10 °A. Cette technique non destructive est les plus utiles et les plus répandues pour l'identification de la nature et la structure des produits cristallisés. De plus, la diffraction par des rayons X permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

➤ **Principe :**

Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des rayonnements monochromatique de courte longueur d'onde.

Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, dans ce cas les faisceaux des rayons X sont réfléchis partiellement par le premier plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchis. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires).

Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg [7].

➤ **Loi de Bragg:**

Lorsqu'on irradie une espèce cristalline par un rayonnement X de longueur d'onde λ sous une incidence θ le rayonnement est diffracté si la loi de Bragg est vérifiée.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{III.1})$$

Avec : n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

λ est la longueur d'onde des rayons X.

d est la distance interréticulaire.

θ est l'angle d'incidence des rayons X

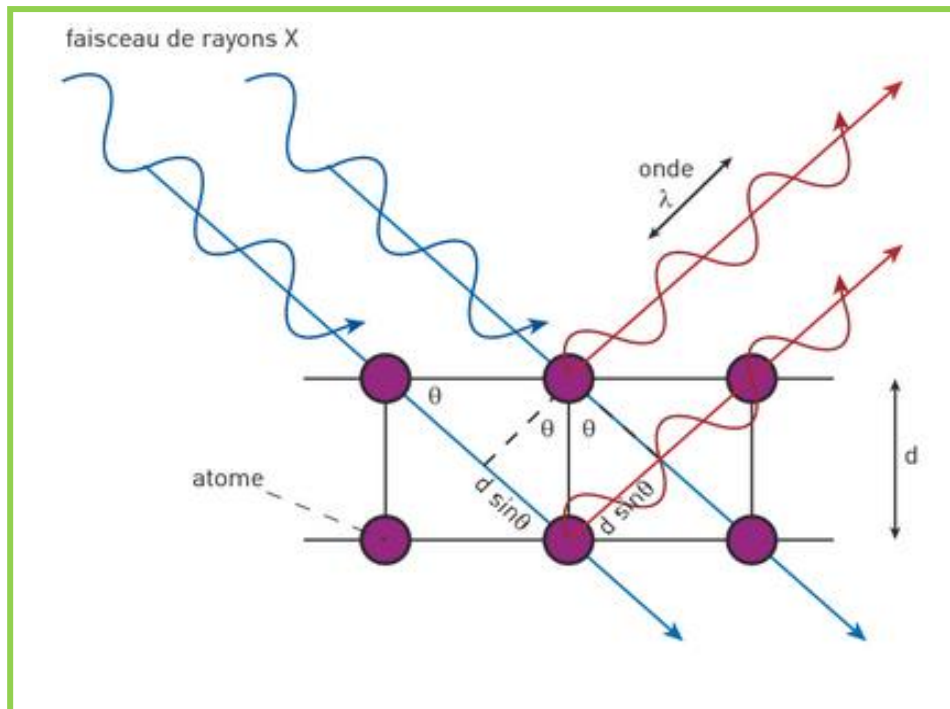


Figure (III.2): Schéma illustrant la loi de Bragg [8].

En général, l'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre des informations telles que l'orientation d'un monocristal, les propriétés structurales et taille et forme des échantillons.

➤ **Détermination de la taille des grains :**

Bien que de nombreuses approches aient été décrites pour la détermination de la taille à l'aide du XRD, l'équation de Debye-Scherrer est la plus couramment utilisée pour déterminer la taille [9].

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{III.2})$$

Où : D est la taille des grains en nm.

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X en nm.

θ est l'angle de diffraction en radian.

β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

III.2.3.1.2. La microscopie électronique à balayage (MEB):

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique qui permet l'observation de la morphologie de surface d'une matière solide. Cette technique offre donc plusieurs avantages dans l'analyse morphologique et dimensionnelle.

➔ Principe:

La microscopie électronique à balayage est une technique utilisant les interactions électrons-matière. La MEB fournit des images de la surface en relation avec le mode de diffusion des électrons par l'échantillon. Ces images sont formées principalement à l'aide des émissions électroniques de surface (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés).

L'interaction entre le faisceau d'électrons d'énergie E_0 (les électrons primaires) et l'échantillon génère des électrons de basse énergie appelés « les électrons secondaire ». Ces derniers sont alors accélérés vers un détecteur qui a pour rôle d'amplifier le signal électrique reçu (à chaque point, l'intensité est convertit en un signal électrique). Les différentes particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X . Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface [10].

III.2.3.2. Propriétés optiques:**III.2.3.2.1.Spectromètre d'absorption UV-visible:**

La spectroscopie d'absorption UV-visible joue un rôle très important dans l'étude des propriétés optiques des nanoparticules. Elle est basée sur l'étude de l'interaction des ondes électromagnétiques et de la matière.

➔ Principe:

La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition des électrons de valence qui passent d'un état fondamental à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV-visible.

Lorsque les électrons rencontrent une onde lumineuse d'une fréquence correspondant à leurs fréquences vibratoires, ces derniers absorbent l'énergie de l'onde lumineuse et acquièrent un mouvement vibratoire. L'électron vibrant interagit avec les électrons voisins et convertit la vibration en énergie thermique. La spectroscopie d'absorption fait donc référence à la mesure de l'absorption de la lumière par un matériau en fonction de la longueur d'onde.

Plus le nombre de molécules qui absorbent la lumière d'une longueur d'onde donnée est élevé, plus l'absorption de lumière est importante et plus l'intensité maximale du spectre d'absorption est élevée [11].

Ce spectrophotomètre fonctionne selon le principe de la Beer-Lambert qui indique que la fraction de rayonnement incident absorbée est proportionnelle au nombre de molécules absorbantes sur son trajet.

Mathématiquement, cette loi peut être expliquée comme :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cl \quad (\text{III.3})$$

Où I_0 : Intensité de la lumière incidente .

I : Intensité de la lumière transmise par la solution d'échantillon.

c : concentration d 'échantillon.

l : longueur du trajet de l'échantillon .

ϵ : coefficient d'absorption molaire .

Le rapport I / I_0 est connu sous le nom de transmittance (T) et le logarithme du rapport inverse I_0 / I est connu comme l'absorbance (A).

Par conséquent

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T = \epsilon cl$$

Où $A = \epsilon cl$

Donc $A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$ (III.4)

III.2.3.2.2.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

La spectroscopie FT-IR est une technique qui permet d'obtenir des informations sur les différents groupes fonctionnels à partir des positions de pic dans le spectre. Des informations sur l'identification et la stabilisation des nanoparticules peuvent également être déduites de cette analyse.

➔ *Principe:*

Le principe de FTIR repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge à simple ou double faisceau par l'échantillon à analyser. Elle permet via la détection des fréquences de vibration caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le faisceau infrarouge est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans ce dernier, le faisceau lumineux incident est séparé en deux par une séparatrice. Ces deux parties vont se réfléchir sur des miroirs, dont l'un est fixe et l'autre mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [12].

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Phytoréduction des ions de cuivre et mécanisme impliqué:

Une étude sur la phytosynthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre par l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera L* a été réalisée dans ce travail.

Au cours de l'observation visuelle, la sulfate de cuivre incubé avec l'extrait de feuille a montré un changement de couleur du vert au marron en 30 min (figure (III.3)).

L'apparition d'une couleur marron dans le solution est une indication claire du début de la formation nanoparticules d'oxyde de cuivre [13].

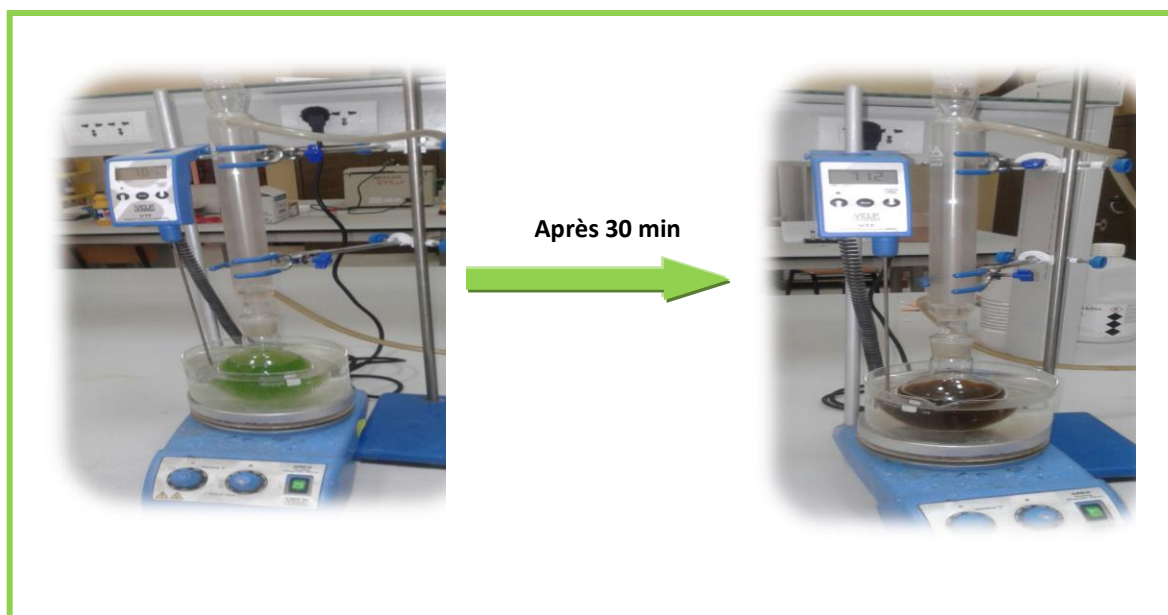


Figure (III.3): Changement de couleur lors de la phytoreduction de CuSO_4 en NPs d'oxyde de cuivre.

III.3.1.1. Le mécanisme :

La phytosynthèse des nanoparticules et son mécanisme dépendent de substances phytochimiques telles que les phénols, alcaloïdes, flavonoïdes, saponines, tannins, etc. Ces phytoconstituants jouent un rôle important dans leur production à partir d'extraits des plantes.

Les analyses phytochimiques préliminaire de l'extrait de feuilles de *Phoenix Dactylifera L* a montré la présence de polyphénols, flavonoïdes, saponines et tanins condensés [14,15]. Ainsi, la variété des métabolites secondaires (polyphénols, saponines, flavonoïdes et tanins condensés etc.) dans l'extrait est responsable de la réduction des NPs d'oxyde de cuivre [16].

Bien que le mécanisme exact de synthèse des nanoparticules à l'aide d'extrait de plante n'ait pas été conçu, il a été suggéré que différents composants sont responsables de la synthèse des nanoparticules [17].

Nous avons montré une possibilité de mécanisme pour la formation des nanoparticules de CuO à partir des ions de cuivre (II) et l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera L*.

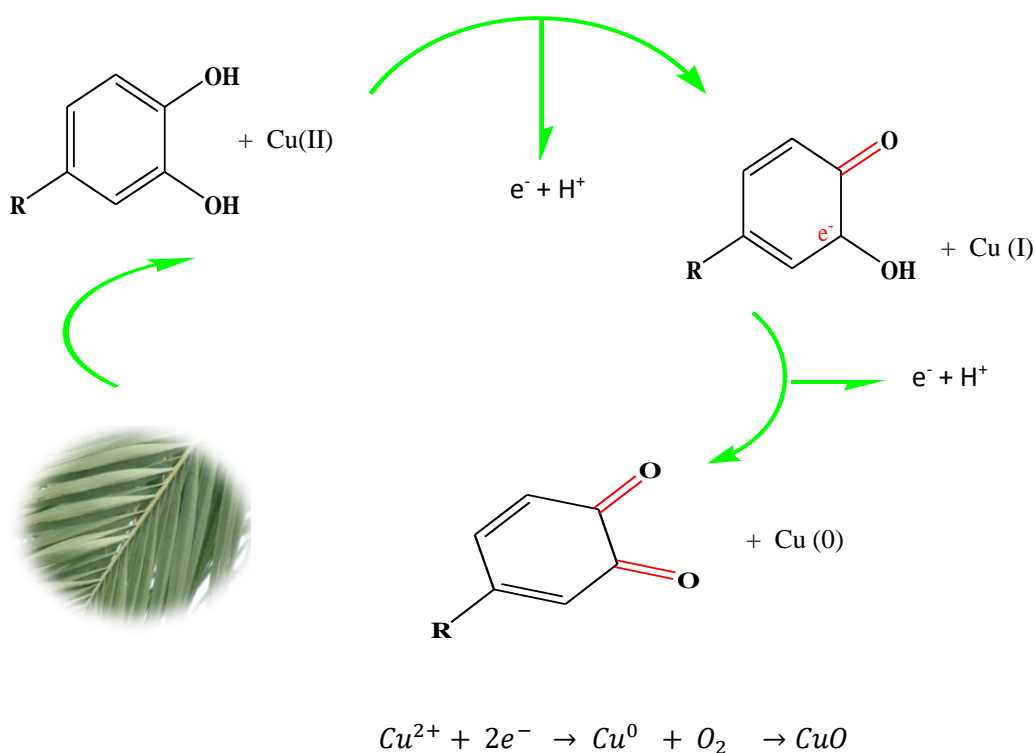


Figure (III.4): Mécanisme de synthèse des NPs d'oxyde de cuivre à partir de l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera L*.

III.3.2. Caractérisation des NPs d'oxyde de cuivre:

III.3.2.1. Caractérisations optiques:

III.3.2.1.1. Spectromètre d'absorption UV-visible:

La propriété optique des nanoparticules d'oxyde de cuivre a été analysée par le spectre d'absorption UV-Vis (Shimadzu-1800 fonctionnant dans la gamme de longueurs d'onde 200-900 nm). L'analyse a été effectuée dans une cellule de quartz, en utilisant de l'eau distillée comme solvant de référence.

La formation des nanoparticules d'oxyde de cuivre a été d'abord confirmée visuellement et par spectroscopie UV-visible. Le changement de couleur du mélange réactionnel (figure (III.3)) peut être dû à l'excitation de l'absorption plasmonique de surface de l'oxyde de cuivre [18,19], qui a été généré par un couplage entre les modes d'oscillation des électrons de conduction et le rayonnement électromagnétique incident [20].

Les figures (III.5) et (III.6) représentent les spectres de l'absorbance UV-visible de deux paramètres étudiés.

D'après ces deux spectres on remarque que les NPs d'oxyde de cuivre présentent deux bandes d'absorption maximale. L'une est forte à environ 275 nm et l'autre est faible à 349 nm, en affectant aux transitions inter bandes des électrons du cœur des nanocristaux de Cu métal et de CuO [21].

Une augmentation de l'intensité de pic a été observée avec une élévation de la quantité d'extrait ajoutée et de la concentration de cuivre. Ceci pourrait être dû au nombre croissant de nanoparticules formées à la suite de la réduction des ions de cuivre [22], lequel peut être causé par l'enlacement complet des ions de cuivre par l'extrait.

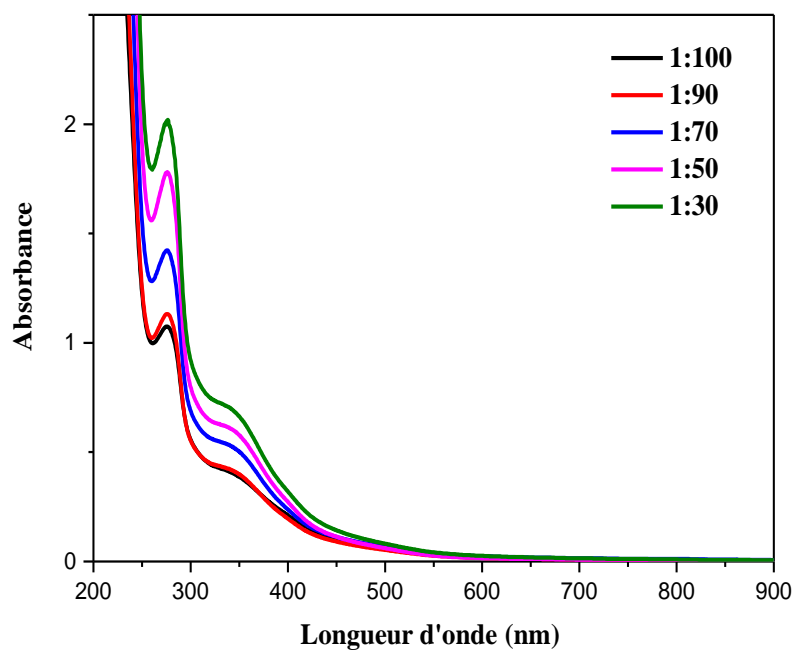


Figure (III.5): Spectre UV-visible des échantillons synthétisés à différents rapports .

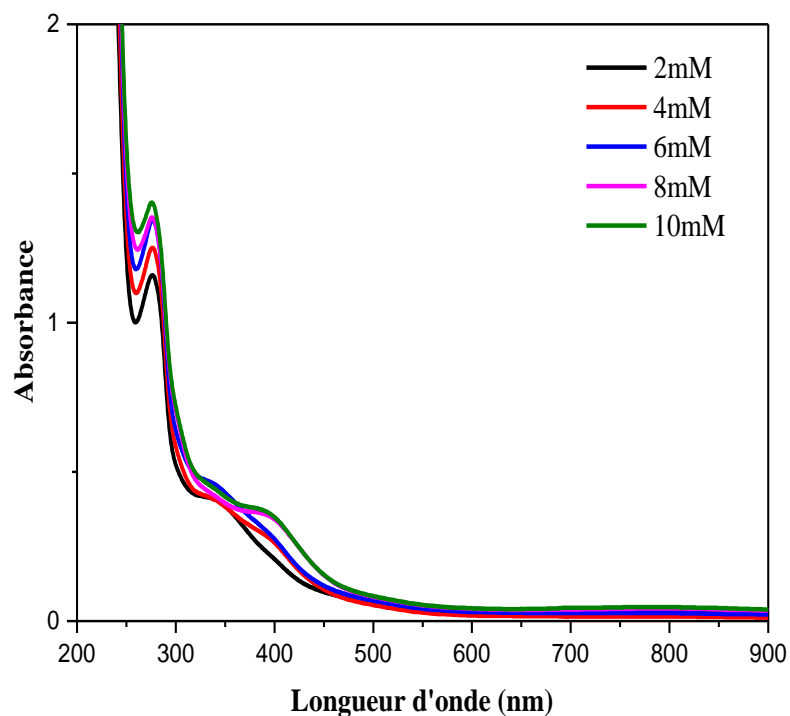


Figure (III.6): Spectre UV-visible des échantillons synthétisés à différentes concentrations.

III.3.2.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :

La caractérisation en spectroscopie FTIR est faite dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus d'élaboration des poudres des NPs d'oxyde de cuivre.

L'étude FTIR a été effectuée par spectrophotomètre FTIR (Nicolet iS5, Thermo Fisher Scientific) dans la gamme de fréquence 4000- 500 cm^{-1} .

La figure (III.7) rassemble le spectre FT-IR de l'extrait de feuille de *Phoenix Dactylifera L* avec différents spectres de nanoparticules préparées à différents rapports avant le traitement thermique. Le spectre d'extrait représente plusieurs bandes d'absorption à 3264, 1605, 1442, 1283 ,1049 et 671 cm^{-1} . Large et forte bande à 3264 cm^{-1} attribué aux groupes OH liés à l'hydrogène des alcools et phénols ainsi qu'à la présence d'amines N- H d'amide [23].

Les bandes à 1605 et 1442 cm^{-1} peuvent être attribuées à l'élongation (C=O) du carbonyle d'amide et à la vibration d'élongation C-N de l'amine aromatique [24]. Une bande faible à 1283 et 1049 cm^{-1} a été attribuée respectivement à l'élongation C-O et à la vibration asymétrique de l'élongation C-O-C [25]. La bande 671 cm^{-1} correspond au groupement (C-H) aromatique [26].

En comparant les spectres des nanoparticules d'oxyde de cuivre et le spectre de l'extrait, nous observons une diminution significative de l'intensité de bande à 3264 cm^{-1} , ce qui nous amène à souligner que les polyphénols jouent un rôle essentiel dans la réduction des ions Cu et la stabilisation des NPs de l'oxyde de cuivre.

Les résultats d'analyse des échantillons préparés à différents rapports et concentration après le recuit sont illustrés dans les figures (III.8) et (III.9).

Les spectres des FTIR de deux paramètres étudiés présentent la même allure et presque les mêmes pics attribués à la présence du tensioactif à la surface des nanoparticules.

A partir des ces spectres les principaux bandes caractéristique de notre matériaux sont : les bandes situées à 512 et 618 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de la liaison Cu-O [27]. En outre, la bande d'absorption à 1730 cm^{-1} indique la formation d'un nouveau groupe C = O qui est un aldéhyde, une cétone ou un COOH [25].

De plus, la bande à 1596 cm^{-1} peuvent être affectées à la vibration d'élongation de la liaison C-OH des protéines (amide II) [9].

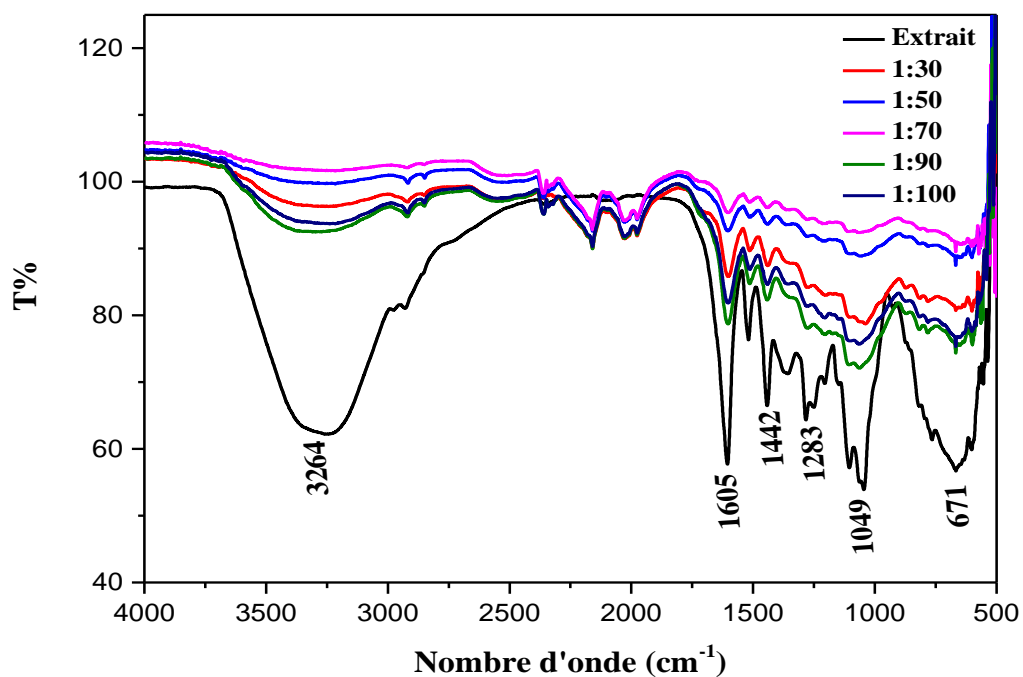


Figure (III.7): Spectre FT-IR de l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera L* et des nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées à différents rapports avant le recuit.

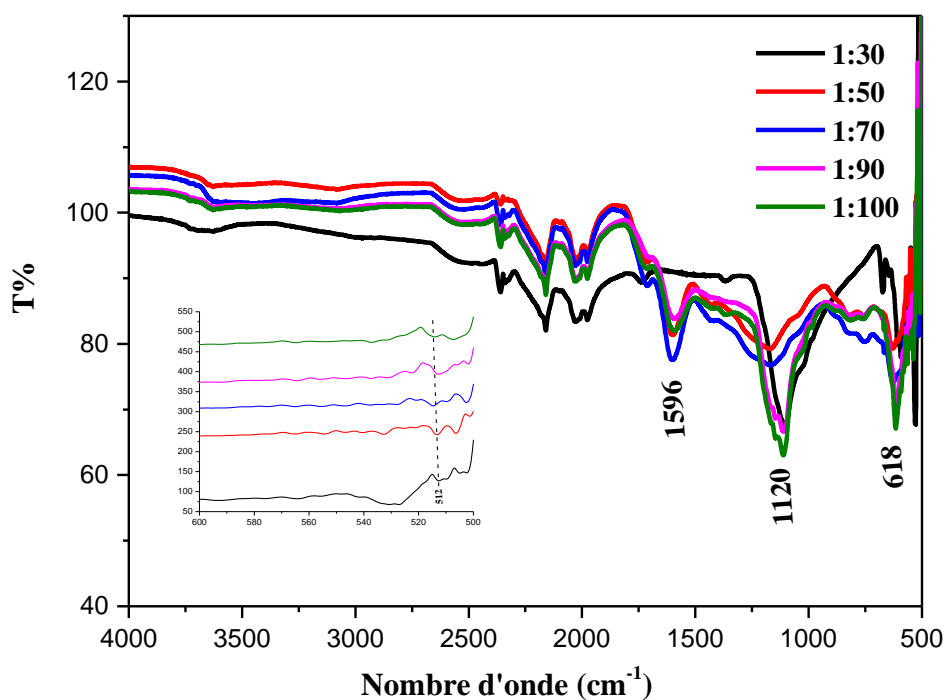


Figure (III.8): Spectre FT-IR de nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées à différents rapports après le recuit.

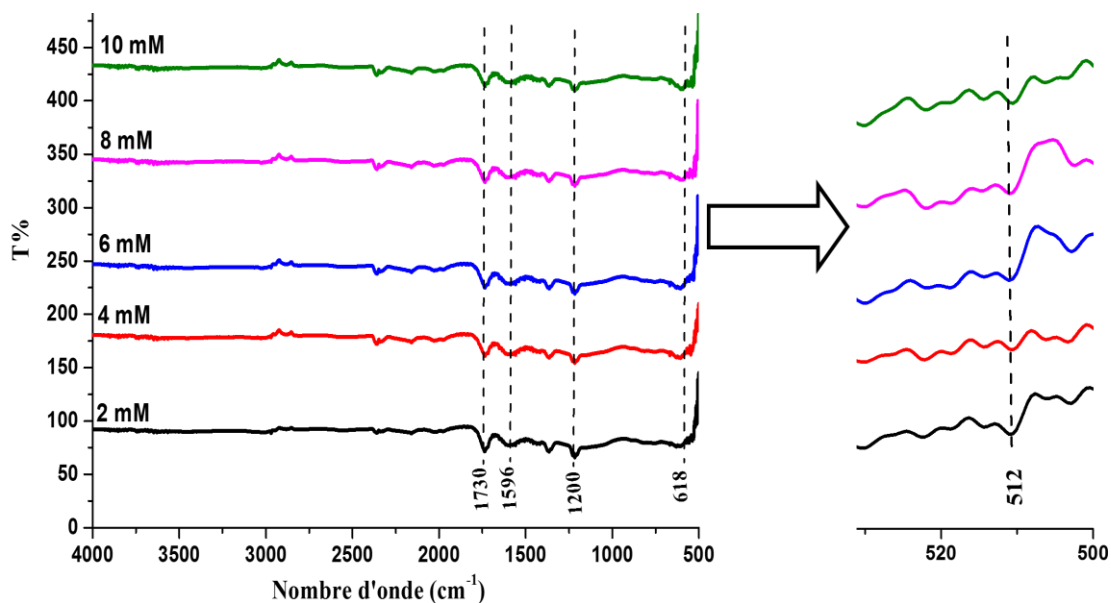


Figure (III.9): Spectre FT-IR de nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées à différentes concentrations .

III.3.2.2. Caractérisations structurales et morphologiques:

III.3.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX):

La structure et taille des particules des oxydes de cuivre ont été étudiées par des techniques XRD à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (Rigaku Miniflex 600) avec un $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) dans 2θ angles allant de 10° à 80° .

III.3.2.2.1.1. Analyse des diffractogrammes de DRX pour les échantillons à différents rapports:

Les figures suivantes montrent les *diffractogrammes* de DRX pour les échantillons préparés à différents rapports.

Les *diffractogrammes* de rapport 1 : 90 et 1 : 100 indiquent la présence d'un mélange des oxydes de cuivre CuO et Cu_2O . Comme décrit par les pics aux valeurs 2θ des valeurs de $32,50^\circ$, $35,31^\circ$, $38,86^\circ$, $48,80^\circ$, $58,27^\circ$, $61,64^\circ$, $66,43^\circ$ et $68,36^\circ$ qui correspondent aux plans de diffractions (110), (002), (111), (-202), (202), (-113), (310) et (-221) de la phase monoclinique de CuO respectivement. Ces pics s'accordent bien avec la (Carte JCPDS n° 01-089-2529). Alors que les pics à la valeur 2θ de $36,51^\circ$, $42,48^\circ$ et $73,42^\circ$ correspondent aux plans (111), (200) et (311) de structure cristalline cubique de Cu_2O (Carte JCPDS n°01-078-2076).

Pour les rapports 1:50 et 1:70, les pics de réflexion de Bragg observés à une valeur 2θ de $36,39^\circ$, $42,36^\circ$, $61,49^\circ$ et $73,42^\circ$ correspondent aux plans (111), (200), (220) et (311) de structures cristallines cubiques de Cu_2O et correspondent également au diagramme standard de diffraction des poudres (carte JCPDS n° 01-078-2076) qui confirment la formation des nanoparticules de Cu_2O . Enfin, pour le rapport 1:30, tous les pics de diffraction peuvent être indexés sur la phase monoclinique du cristal de CuO conformément à la (Carte JCPDS n° 01-089-2529).

Certains pics cristallins non identifiés ($25,24^\circ$ et $28,37^\circ$), ces pics non attribués (*) sont dus à la cristallisation de molécules bio-organiques qui agissent comme agents de recouvrement présents dans l'extrait [28].

La comparaison des paramètres de maille (a, b et c) et les distances interarticulaires ($d_{(hkl)}$) calculées avec les données du fichier JCPDS pour les pics les plus intenses (tableau (III.1)), montre que les poudres obtenus ne sont que oxyde de cuivre avec une structure cubique et monoclinique.

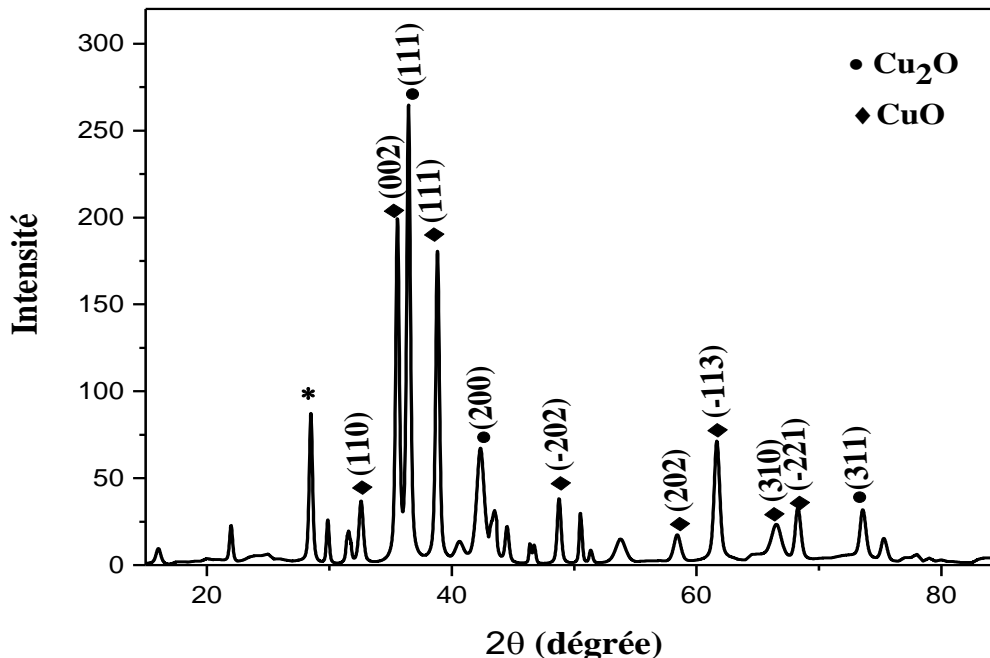


Figure (III.10): Diffractogramme de DRX pour le rapport 1 :100.

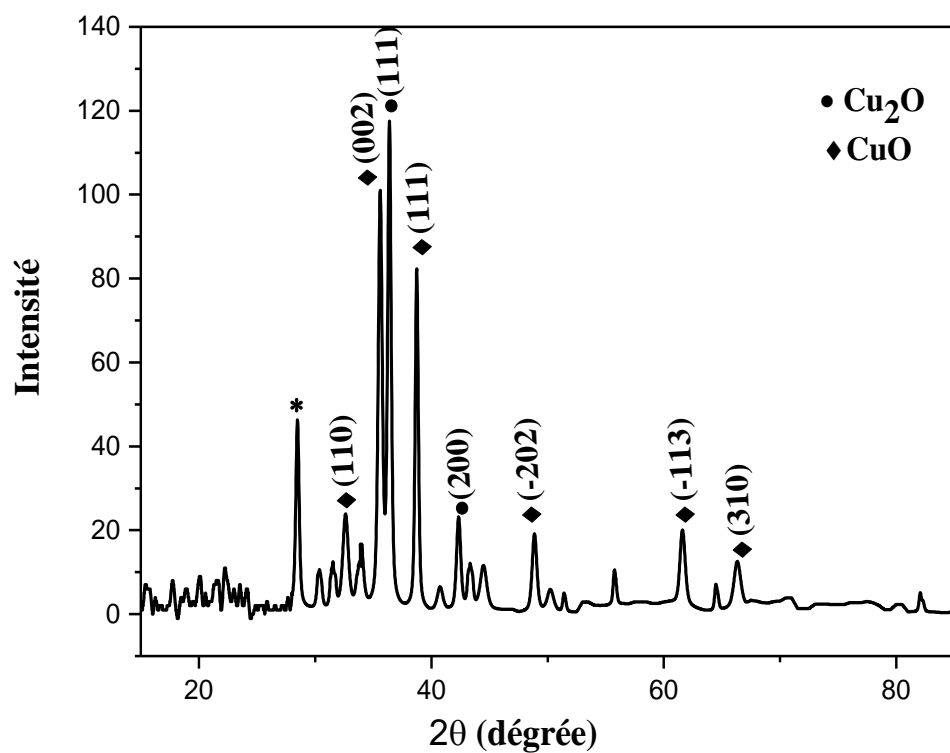


Figure (III.11): Diffractogramme de DRX pour le rapport 1 :90.

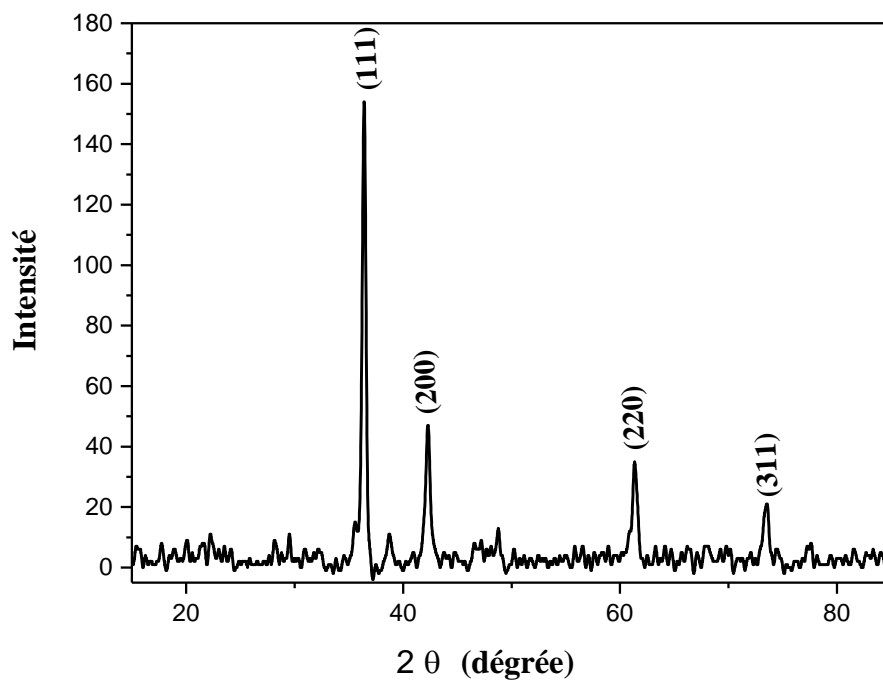


Figure (III.12): Diffractogramme de DRX pour le rapport 1 :70.

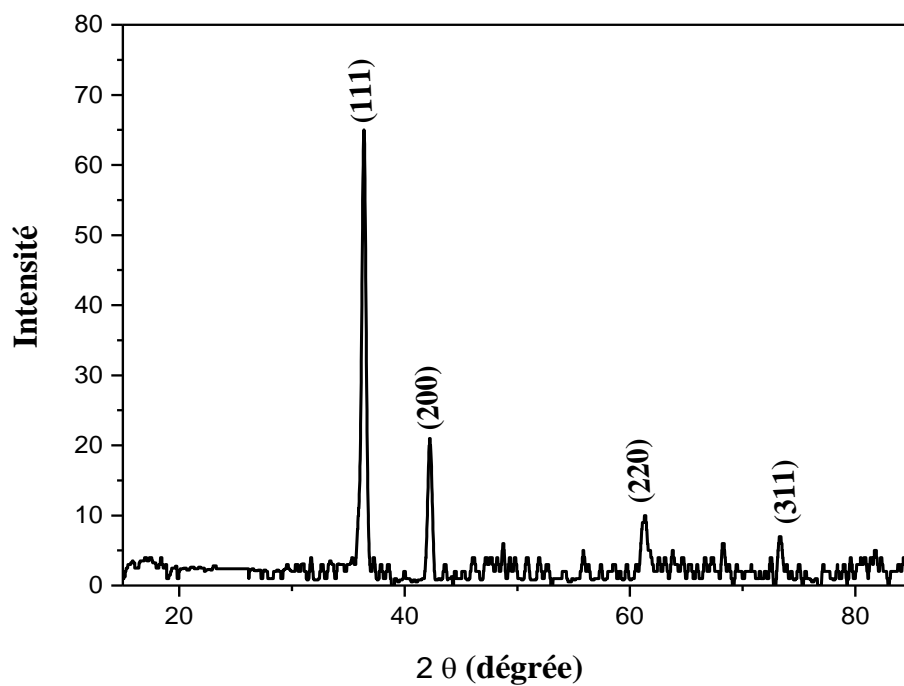


Figure (III.13): Diffractogramme de DRX pour le rapport 1 :50.

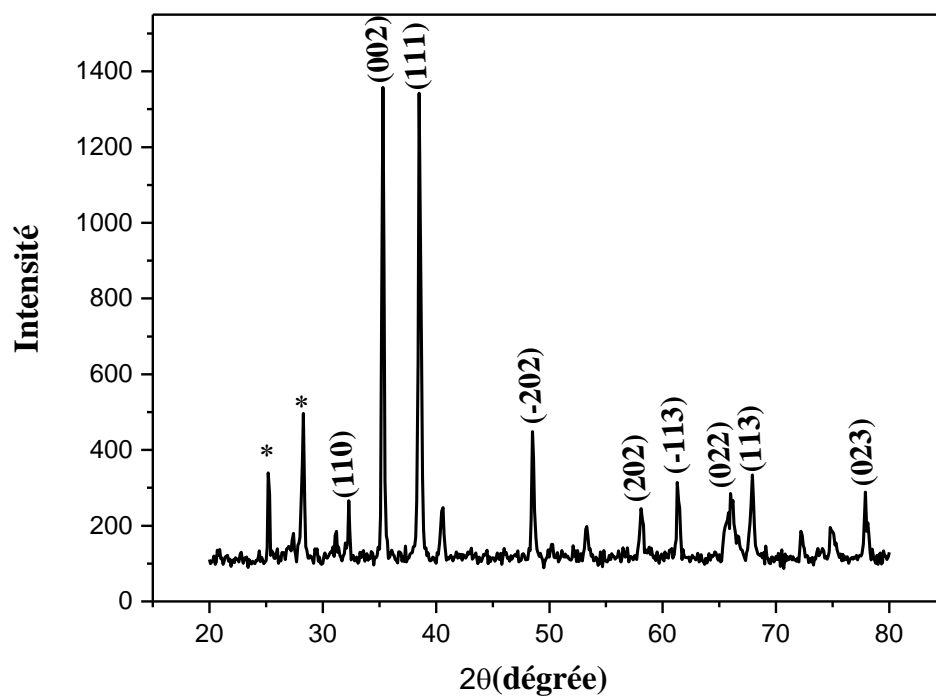


Figure (III.14): Diffractogramme de DRX pour le rapport 1 :30.

Tableau (III.1) : Identification des pics de diffraction X d'oxyde de cuivre .

2 θ (°)	Plans diffractant (hkl)	d (Å)		Paramètres de mailles calculée (Å)		
		Valeur calculée	Fichier JCPDS	a	b	c
35,31	(002)	2,540	2,531	4,691	3,015	5,147
38,86	(111)	2,187	2,326			
36,51	(111)	2,459	2,463	4,259	/	/

➔ **La taille des grains:**

Pour les différentes poudres étudiées, nous avons déterminé la taille des grains à l'aide de la largeur à mi-hauteur tirée des *diffractogrammes* de DRX et par utilisation de formule de debye - Scherrer.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau (III.2) : La taille des grains pour les échantillons préparées à différents rapports.

Echantillon	CuO (nm)	Cu ₂ O (nm)	Taille moyenne (nm)
R 1 : 30	24 ,895	/	25,401
R 1 : 50	/	18,102	18.102
R 1 : 70	/	18,790	18,790
R 1 : 90	16.204	20.047	18,564
R 1 : 100	19.628	19.333	20.233

Dans le tableau ci-dessus, la variation de la taille des cristallites des deux NPs de Cu₂O et de CuO a été rapportée en fonction du rapport volumique de l'extrait au sulfate de cuivre. La cristallite de Cu₂O augmente de 18,102 nm à 20,047 nm en passant par 19,33 nm, puis diminue pour atteindre 18,790 nm dans la plage de rapport de volume de 1:50, 1:90, 1:100 et 1:70 respectivement. Alors que la taille de la cristallite de CuO diminue de 16,204 nm à 24,895 nm avec diminution du rapport de 1:100 à 1:90 et 1:30.

III.3.2.2.1.2. Analyse des diffractogrammes de DRX pour les échantillons à différentes concentrations

Les diffractogrammes de DRX pour les échantillons préparés à différentes concentrations sont montrés sur les figures suivantes.

Les diffractogrammes de DRX des échantillons confirment la formation des deux phases: cuprite ou l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et ténorite ou oxyde cuprique (CuO). Tous les pics observés sur les angles suivants : $32,50^\circ$, $35,52^\circ$, $38,77^\circ$, $48,84^\circ$, $58,27^\circ$, $61,66^\circ$, $66,32^\circ$, $67,84^\circ$ et $68,36^\circ$ sont attribués aux plans cristallographiques (110), (002), (111), (-202), (202) , (-113), (-311) , (113) et (220) de la structure monoclinique de la phase cristalline de CuO (Carte JCPDS n° 01-089-5899). Pour la phase de Cu_2O , cinq valeurs de 2θ sont observées à $29,46^\circ$, $36,27^\circ$, $42,36^\circ$, $61,25^\circ$ et $73,42^\circ$. Ces valeurs correspondent aux plans cristallins (110), (111), (200), (220) et (311) respectivement, par comparaison avec JCPDS (Carte JCPDS n° 00-005-0667).

Selon les *diffractogrammes* DRX, les pics les plus intenses observés à $35,52^\circ$, $36,27^\circ$ et $38,77^\circ$ sont respectivement attribués au CuO et Cu_2O avec une direction dans le plan (002), (111), (111).

Pour la concentration 2 mM, les pics correspondant à (002), (111) de la phase CuO sont plus intenses que ceux pour (111) contenant la phase Cu_2O . Avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 8 mM, les positions des pics ne changent pas de manière significative, mais l'intensité du pic de Cu_2O (111) s'est améliorée considérablement avec une diminution de l'intensité de pic (002) et (111) de CuO .

Alors que pour la concentration 10 mM, on remarque l'amélioration des pics (002) et (101) avec une réduction sévère de l'intensité de pic (111) de Cu_2O , ce qui signifie que la croissance est devenue préférentielle vers (002) et (111), c'est-à-dire selon l'orientation, économiquement la moins énergétique.

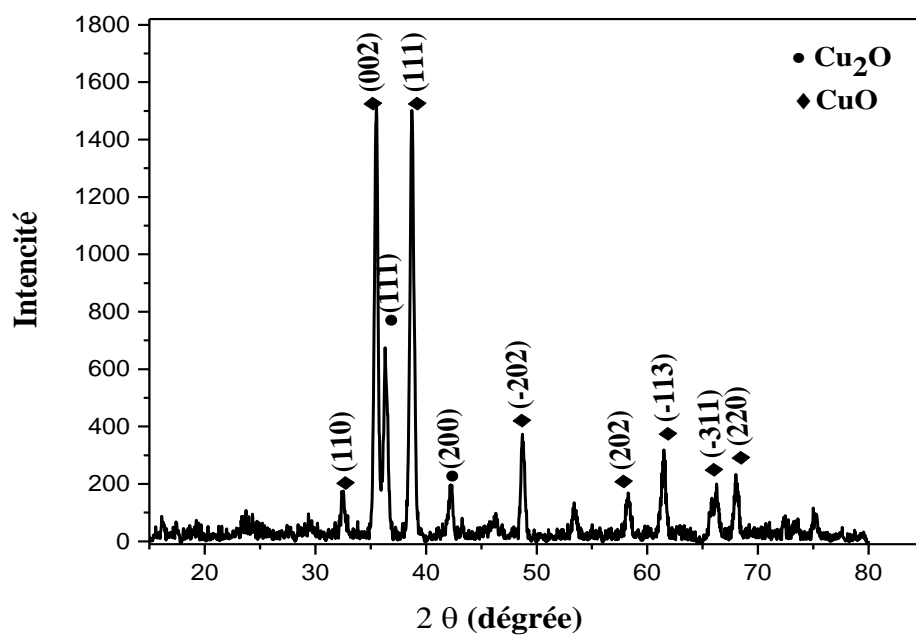


Figure (III.15): Diffractogramme de DRX pour la concentration 2 mM.

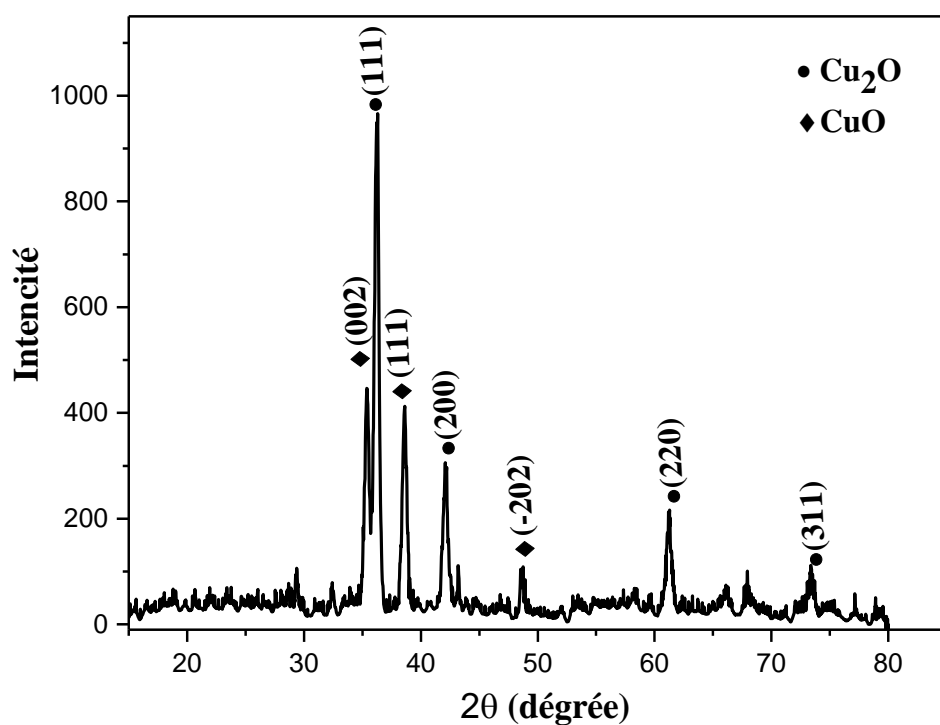


Figure (III.16): Diffractogramme de DRX pour la concentration 4 mM.

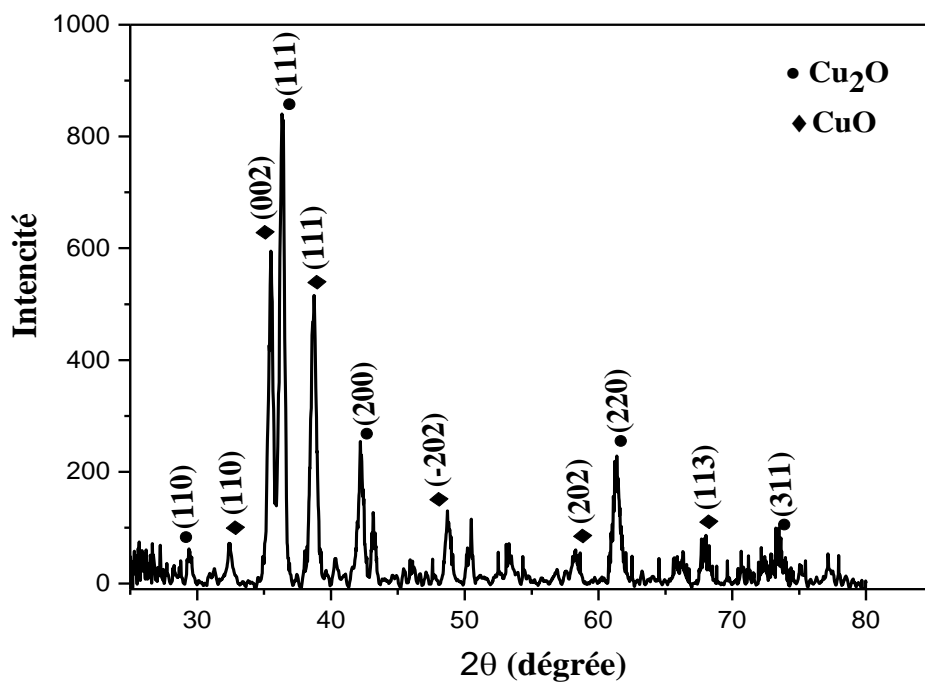


Figure (III.17): Diffractogramme de DRX pour la concentration 6 mM.

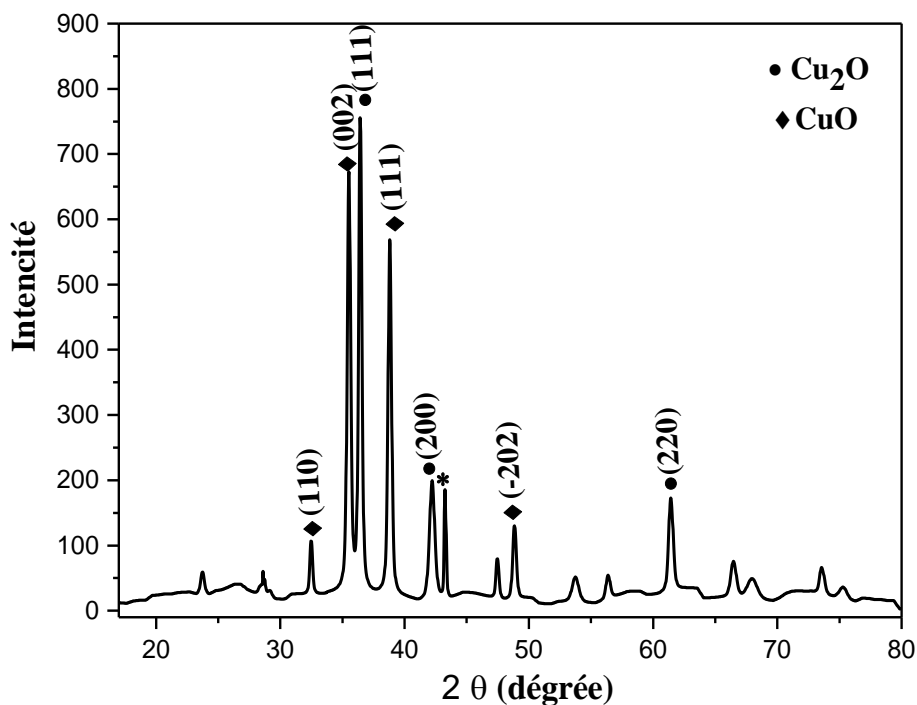


Figure (III.18): Diffractogramme de DRX pour la concentration 8 mM.

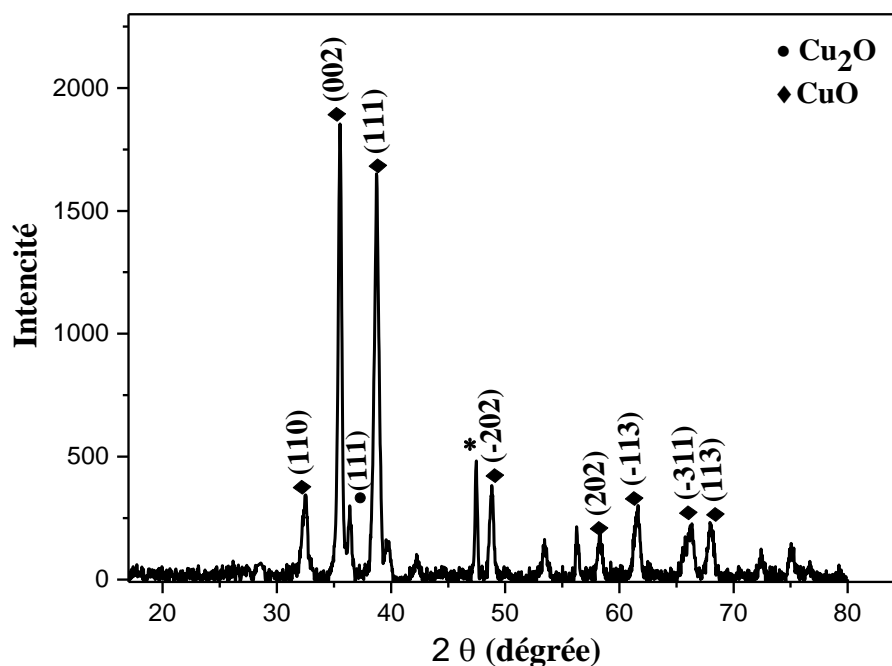


Figure (III.19): Diffractogramme de DRX pour la concentration 10 mM.

➔ **La taille des grains:**

La taille des grains pour les échantillons préparés à différentes concentrations sont regroupés dans le tableau (III.3).

Tableau (III.3) : La taille des grains pour les échantillons préparées à différentes concentrations.

Echantillon	CuO (nm)	Cu ₂ O (nm)	Taille moyenne (nm)
2 mM	25,981	20,428	24,870
4 mM	21,156	18,343	19,549
6 mM	15,719	18,802	17,121
8 mM	21,654	20,676	21,252
10 mM	23,060	35,419	26,621

D'après ces résultats, on observe que la taille des cristallites de Cu₂O et CuO est diminuée avec l'augmentation de concentration jusqu'à 6 mM. La taille la plus grande est enregistrée à une concentration de 10 mM pour les deux phases.

III.3.2.2.2. Microscopie électronique à balayage:

L'étude de la morphologie de nos échantillons ont été effectuées par un microscope électronique à balayage (SEM-TESCAN VEGA 3) équipée d'une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

III.3.2.2.2.1. Analyse de MEB pour les échantillons à différentes rapports:

La figure (III.20) montre les images MEB des échantillons préparées à différentes rapports. Il est clairement montré qu'en général, les particules sont grossièrement sphériques et de forme irrégulière. Pour le mélange de nanoparticules de CuO et de Cu₂O (fig a et b), on observe que toutes les particules sont agglomérées pour former une mousse comme un tas de particules. Pour les nanoparticules de Cu₂O (fig c), on observe qu'il y a plus d'une forme. Les nanoparticules deviennent plus grandes en dimension ayant la forme de mousse (fig d). Mais dans la fig (e), ce sont des nanoparticules plus grandes sous forme seulement sphérique.

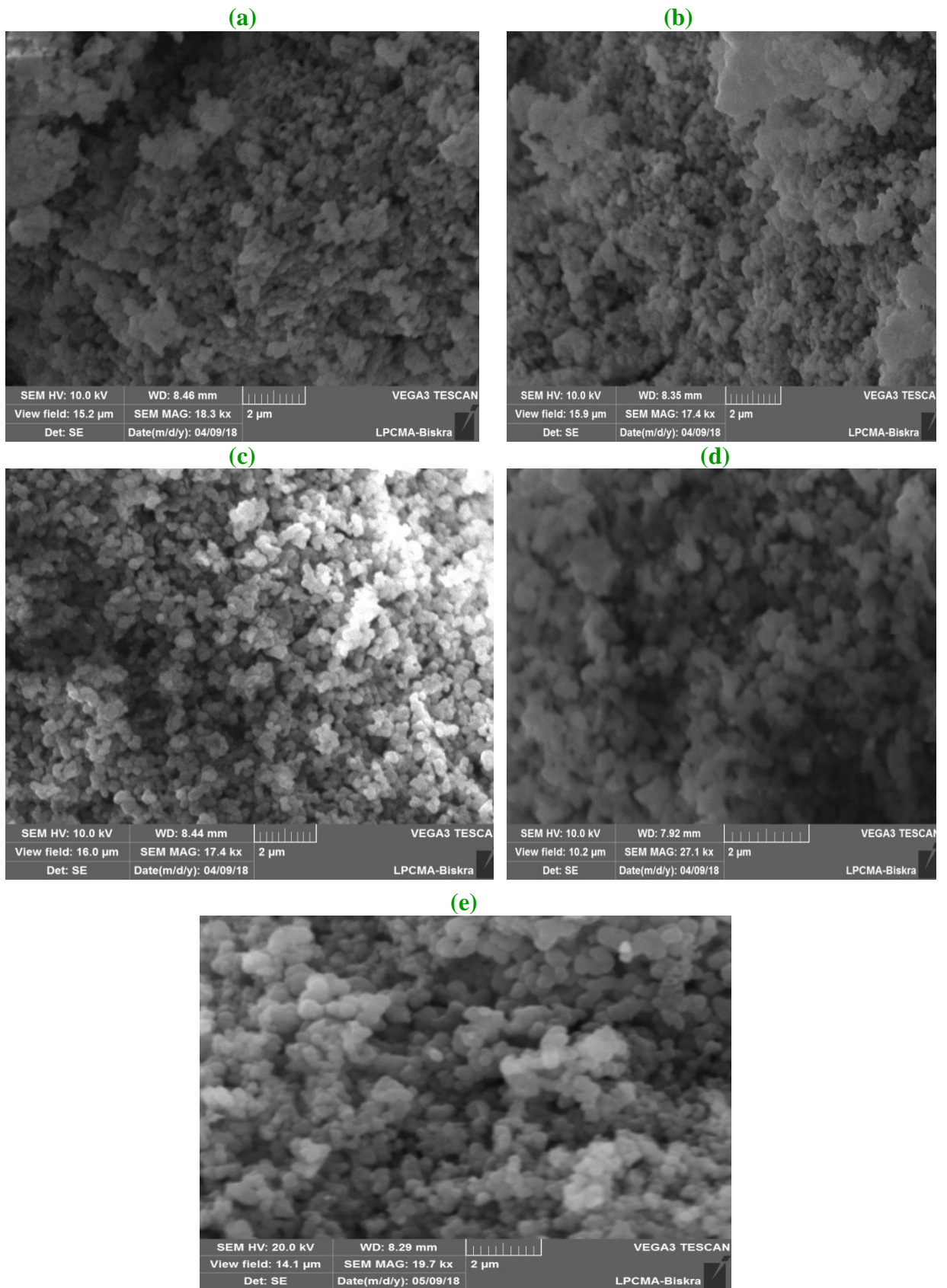
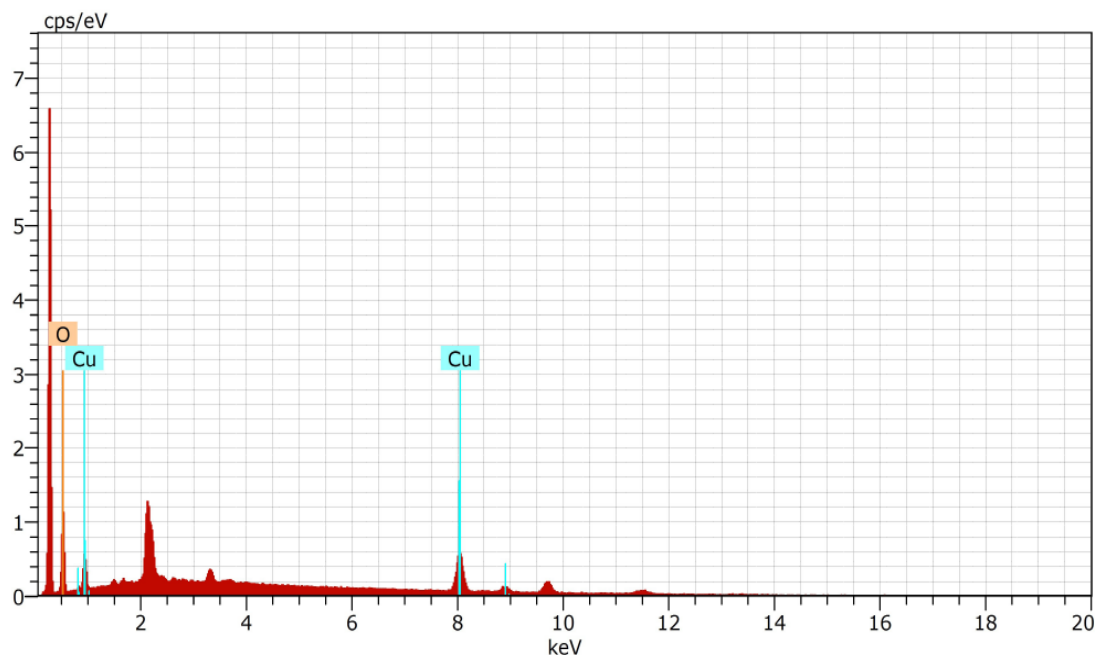


Figure (III.20): Images MEB des échantillons à différents rapports (a) :1 :100 ,(b) :1 :90, (c) :1 :70, (d) :1 :50 et (e) :1 :30 .



El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Cu	29	K-series	8.58	72.39	39.76	0.27
O	8	K-series	3.27	27.61	60.24	0.53
Total:			11.85	100.00	100.00	

Figure (III.21): Spectre EDX de NPs d'oxyde de cuivre.

La figure (III.21) présente une analyse plus détaillée des nanoparticules d'oxyde de cuivre par EDX. Le spectre EDX confirme que seuls l'oxygène et le cuivre sont les deux éléments présents, avec un pourcentage en poids d'environ 72,39% Cu et 27,61% O. Cette analyse a également montré un double signal crête pour le cuivre à 1 et 8 keV.

III.3.2.2.2. Analyse de MEB pour les échantillons à différentes concentrations:

La figure (III.22) montre les images MEB des échantillons préparées à différentes concentrations. Pour la concentration 2 mM (fig a), les grains observés sont sous formes irrégulières, il y'a des agglomérations des cristaux du CuO. Alors que pour 4, 6 et 8 mM, les nanoparticules deviennent moins agglomérées et ont des formes sphériques de tailles différentes (fig b, c et d). Mais, pour la concentration 10 mM (fig e), on a observé qu'il existe plus d'une forme et de grande taille.

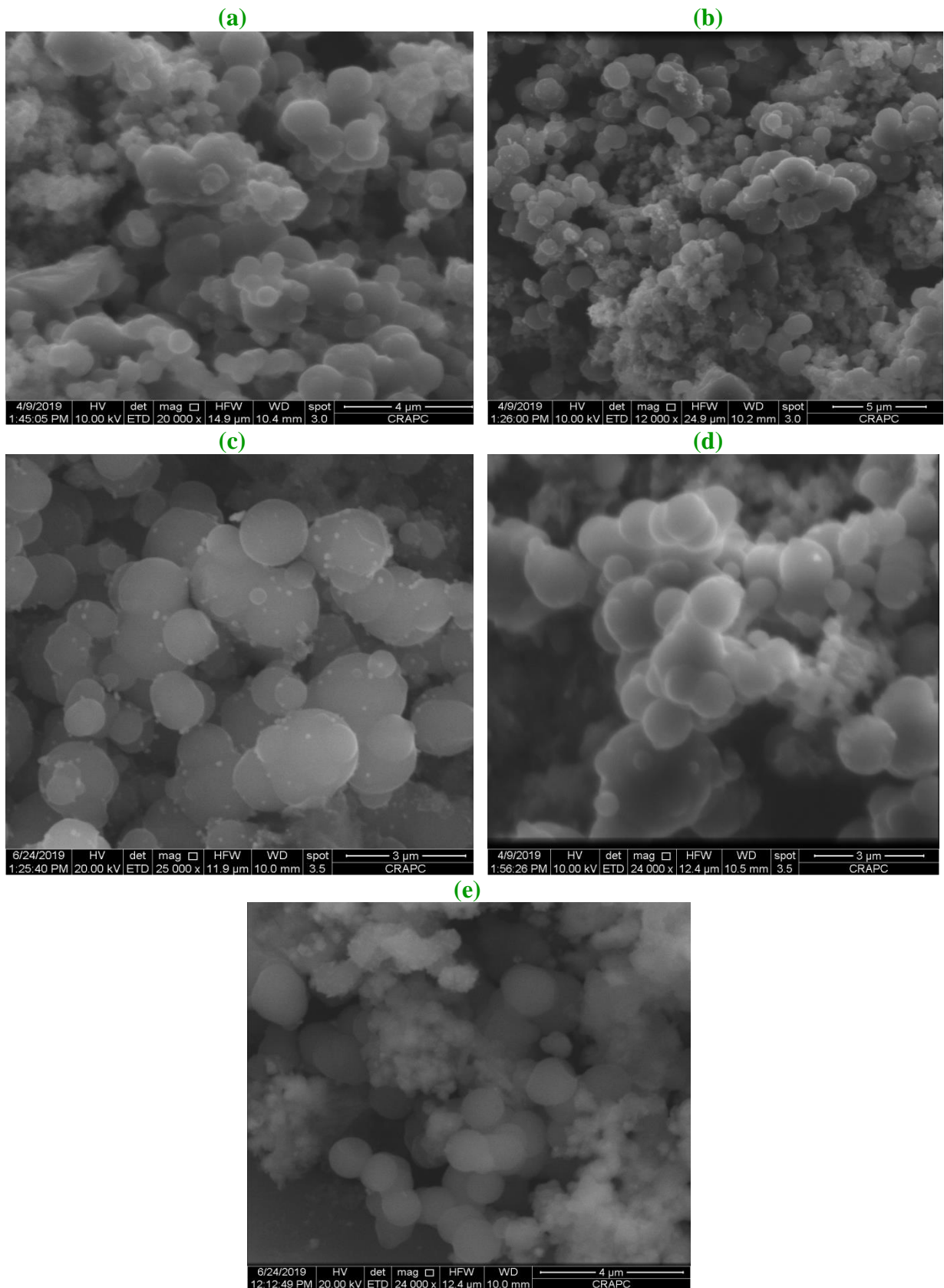


Figure (III.22): Images MEB des échantillons à différentes concentrations (a) : 2 mM , (b) : 4 mM, (c) : 6 mM, (d) : 8 mM et (e) : 10 mM.

III.4. Conclusion

Par conséquent, les feuilles de *Phoenix Dactylifera L* sont l'une des sources végétales les plus importantes utilisées en synthèse verte. La réduction des ions de cuivre est un signe de la formation de nanoparticules d'oxyde de cuivre par le changement de la couleur du mélange réactionnel du vert au marron. En se basant sur la disparition des bandes d'absorbance de polyphénols, il nous semble que ce dernier contribue de manière significative à la réduction des ions de cuivre et donc à la stabilisation des NPs d'oxyde de cuivre.

Le rapport:(extrait/cuivre) et la concentration de cuivre jouent un rôle important dans la détermination de la forme et de la taille des nanoparticules.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Matlack.A.S, (2010) « Introduction to Green Chemistry » *CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton, New York , London .*
- [2] Hebbalalu.D, Lalley. J, Nadagouda. M.N, Varma. R.S, (2013) « Greener techniques for the synthesis of silver nanoparticles using plant extracts, enzymes, bacteria, biodegradable polymers, and microwaves » *ACS Sustain. Chem Eng., 1, 703–712.,.*
- [3] Keat.C.L,Aziz.A, M .Eid.A, Elmarzugi.N, (2015) « Biosynthesis of nanoparticles and silver Nanoparticles » *Bioresour Bioproce ,2:47.*
- [4] Rajasekhar.C, Gan.G.R, (2018) « Green Synthesis of Metal Nanoparticles and its Reaction Mechanisms » *Scrivener Publishing LLC , p 114.*
- [5] Song.J.Y, Kim. B.S, (2009) « Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts » *Bioprocess Biosyst. Eng., 32, 79.*
- [6] Makarov.V.V, Love.A.J, Sinitsyna.O.V, Makarova.S.S, Yaminsky.I.V, Taliansky.M.E, Kalinina.N.O, (2014) « Green Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants » *Acta Naturae vol. 6 1 (20) .*
- [7] Serna.F, Lagneau.J, Carpentier.J.M, (2014) « La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques » *Chimie Nouvelle N° 116, p 2 .*
- [8] AyachiA.A, (2015) « Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires : cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha » *Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri ,Constantine , p 40.*
- [9] Alaa Y. Ghidana, Tawfiq M. A , Awwad M, (2016) « Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Punica granatumpeels extract : Effect on green peach Aphid » *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 6 , 95–98.*

- [10] Paqueton.H, Ruste.J, (2006) « Microscopie électronique a balayage : Principe et équipement » *Techniques de l'Ingenieur*, P 865v2 .
- [11] Singh. Ashok K, (2016) « Engineered Nanoparticles : structure, properties and mechanisms of toxicity » *Elsevier Inc* , p 138.
- [12] Gueye. M, (2016) « Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3 aminopropyltriéthoxysilane (APTES) » *Thèse de Doctorat, Université de Lorraine* , p 52.
- [13] Nasrollahzadeh .M, Maham. M, Mohammad Sajadi. S, (2015) « Green synthesis of CuO nanoparticles by aqueous extract of Gundelia tournefortii and evaluation of their catalytic activity for the synthesis of N-monosubstituted ureas and reduction of 4-nitrophenol» *Journal of Colloid and Interface Science* 455 , 245–253.
- [14] Laouini.S , (2014) « Etude phytochimique et activité biologique d'extrait de des feuilles de *Phoenix dactylifera* L dans la région du Sud d'Algérie (la région d'Oued Souf) » *Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra*.
- [15] Dia. O, (2019) « Optimisation de l'extraction des polyphénols des (*Phoenix dactylifera*) L par différents solvants et méthodes » *Thèse Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla*.
- [16] Albukhari . S. M , Ismail . M, Akhtar. K, Danish .E. Y, (2019) « Catalytic reduction of nitrophenols and dyes using silver nanoparticles @ cellulose polymer paper for the resolution of waste water treatment challenges » *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.
- [17] Prasanta. S, Mitali. S, Debasish . M, (2014) « Microwave synthesis of copper oxide nanoparticles using tea leaf and coffee powder extracts and its antibacterial activity » *Journal of Nanostruct Chem* ,4:86.
- [18] Abboud .Y, Saffaj .T, Chagraoui. A, El Bouari .A , Brouzi .K, Tanane. O, Ihssane .B, (2014) « Biosynthesis, characterization and antimicrobial activity of copper oxide

nanoparticles (CONPs) produced using brown alga extract (*Bifurcaria bifurcata*)» *Application Nanoscience* 4:571–576.

[19] Jayakumarai .G, Gokulpriya. C, Sudhapriya . R, Sharmila .G, Muthukumaran .C, (2015) « Phytofabrication and characterization of monodisperse copper oxide nanoparticles using *Albizia lebeck* leaf extract » *Application Nanoscience* 5,1017.

[20] Ashutosh K.S, Siavash. I, (2016) « Green Synthesis and Spectroscopic Characterization of Nanoparticles » *Springer International Publishing Switzerland* , p 83.

[21] Jitendra Kumar .S, Shaheer . A , Ameen .S, Pratibha .S , Gurdip .S, (2015) « Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of *Calotropis gigantea* and its dye-sensitized solar cells applications » *Journal of Alloys and Compounds* 632, 321–325.

[22] Naheed. A, Seema. S, (2012) « Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Extracts of *Ananas comosus* » *Green and Sustainable Chemistry*, 2, 141-147.

[23] Tanur. S, Ahmaruzzamanl.M, (2015) « Green synthesis of copper nanoparticles for the efficient removal (degradation) of dye from aqueous phase » *Environ Sci Pollut Res* 22:20092–20100.

[24] Muhammad. I, Khana M.I, Kalsoom A, Murad A. K, Abdullah. M. A, Sher B. K, (2018) « Biosynthesis of silver nanoparticles: A colorimetric optical sensor for detection of hexavalent chromium and ammonia in aqueous solution » *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 103,367.

[25] Mujeeb. K, Merajuddin. K, Syed F.A, Muhammad. N.T, Wolfgang T, Hamad Z. A, Abdulrahman .A, Mohammed R.S, (2013) « Green synthesis of silver nanoparticles mediated by *Pulicaria glutinosa* extract » *International Journal of Nanomedicine* 8, 1507.

[26] Ta kiran .F, Deniz .U , Özer .A, (2017) « Biosynthesis Characterisation and determination of Adsorbent Properties of Silver Nanoparticules with Cyprus ACACIA (*Acacia cyanophylla*) Leaf Extract » *Anadolu University Journal of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering* 18(3):733-745.

[27] Jitendra Kumar. S, Akhtar. M. S, Ameen .S, Srivastava .P , Gurdip .S, (2015) « Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of *Calotropis gigantea* and its dye-sensitized solar cells applications » *Journal of Alloys and Compounds* 632 ,321–325.

[28] Roopan.S.M, Rohit.G, Madhumitha. A, AbdulRahuman. C, Kamaraj.A, Bharathi.T , (2013) « Low-cost and eco-friendly phyto-synthesis of Silver nanoparticles using *Cocos nucifera* coir extract and its larvicidal activity » *Industrial Crops and Products*, 43, 631.

CHAPITRE IV

Etude de l'activité antioxydant

La recherche sur la capacité antioxydant représente un enjeu scientifique important ; notion largement relatée dans l'étude des propriétés biologiques de produit. Au travers du chapitre suivant, nous allons présenter les molécules responsables de l'oxydation et les techniques les plus couramment utilisées pour la combattre.

IV.1.Radicaux libres et stress oxydatif

Radicaux libres et antioxydants deviennent des termes de plus en plus familiers pour les professionnels de la santé et même pour le grand public. Généralement les réactions d'oxydoréduction font intervenir des intermédiaires radicalaires. Ces réactions radicalaires sont omniprésentes chez les êtres vivants, et sont impliquées plus ou moins directement dans la reproduction, la modification des gènes et la défense contre les maladies.

La protection contre les effets délétères induits par les radicaux oxygénés s'effectue à l'aide de trois types d'agents différents : les protéines non enzymatiques, les enzymes tels que les superoxyde-dismutases et les glutathion-peroxydases et enfin les antioxydants d'origine naturelle et synthétique.

IV.1.1.Les radicaux libres:

Les radicaux libres sont des atomes ou des molécules qui possèdent un ou plusieurs électrons célibataires (électron non apparié) sur leur couche périphérique. Cela leur confère une grande instabilité et une forte réactivité chimique avec les éléments voisins [1].

Parmi toutes les espèces radicalaires susceptibles de se former dans les cellules, on peut distinguer les radicaux primaires, qui jouent un rôle particulier en physiologie et les radicaux secondaires, issus de la réaction des radicaux primaires avec des entités biochimiques cellulaires (lipides, protéines, glucides...). Ces radicaux primaires dérivent de l'oxygène par des réductions à un électron tels l'anion superoxyde ($O_2^{\bullet -}$), le radical hydroxyle (OH^{\bullet}), ou de l'azote tel le monoxyde d'azote (NO^{\bullet}).

D'autres espèces dérivées de l'oxygène non radicalaires (ne possédant pas d'électron célibataire) dont la toxicité est importante: l'oxygène singulet (1O_2), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le nitroperoxyde (ONOOH), mais sont aussi réactives et peuvent être des précurseurs des radicaux. L'ensemble des radicaux libres et de leurs précurseurs est souvent appelé espèces réactives de l'oxygène (ERO) [2].

Les radicaux libres sont indispensables à la vie car ils participent à de nombreuses fonctions lors de la croissance de l'organisme. Ces radicaux sont produits par divers mécanismes physiologiques dans l'organisme à doses raisonnables, mais la production peut devenir excessive ou résulter de phénomènes toxiques exogènes et l'organisme va devoir se protéger de ces excès par différents systèmes antioxydants.

Dans les circonstances quotidiennes normales, des radicaux libres sont produits en permanence en faible quantité. En effet, ces derniers sont impliqués au fonctionnement de certaines enzymes, à la transduction de signaux cellulaires, à la défense immunitaire contre les agents pathogènes, au cycle cellulaire, au fonctionnement de certains neurones et notamment ceux de la mémoire [3].

IV.1.2.Stress oxydatif:

Dans les circonstances normales, on dit que la balance antioxydants/ pro-oxydants (balance rédox) est en équilibre. Si tel n'est pas le cas, que ce soit par déficit en antioxydants ou par suite d'une surproduction énorme de radicaux, l'excès de ces radicaux est appelé « stress oxydant ».

Donc peut être défini le stress oxydatif comme un déséquilibre entre la génération des ERO et la capacité du corps à les neutraliser et à réparer les dommages oxydatifs. Il correspond à une perturbation du statut oxydatif intracellulaire [4].

La pollution, le tabagisme, l'alcoolisme, l'exposition prolongée au soleil ou à des radiations et l'inflammation chronique sont des sources de production des ROS. Une alimentation pauvre en fruits et légumes où se trouve la majeure partie des antioxydants nécessaires comme les vitamines ou les oligo-éléments favorise une baisse de la capacité antioxydant. Généralement, le stress oxydant sera la résultante de plusieurs de ces facteurs, lesquels ont des conséquences en la pathologie et dans le vieillissement des tissu [5].

IV.1.3.Les antioxydants:

L'oxydation fait partie d'une réaction d'oxydoréduction qui transfère des électrons d'une substance vers un agent oxydant. Cette réaction peut produire des radicaux libres conduisant à une réaction en chaîne destructive. Les antioxydants peuvent arrêter ou retarder ces réactions en chaîne en réduisant les radicaux libres et en éliminant ainsi leur action.

IV.1.3.1. Définition:

Les antioxydants sont des composés chimiques présentent à faible concentration par rapport à celle du substrat oxygène, qui peuvent directement inhiber la production, limiter la propagation ou détruire les espèces réactives de l'oxygène. Ces sont en réalité des agents de prévention. Ils bloquent l'initiation, en complexant les catalyseurs, en réagissant avec l'oxygène, ou des agents de terminaison capables de dévier ou de piéger les radicaux libres [6].

De nombreux antioxydants interviennent, il s'agit principalement des systèmes: les endogènes et les exogènes.

– *Systèmes antioxydants endogènes:*

Cette ligne de défense est constituée principalement de trois enzymes. Il s'agit de la superoxyde dismutase (SOD), de la catalase et de glutathion peroxydase (GPX).

Ces enzymes ont une action complémentaire sur la cascade radicalaire au niveau du superoxyde et du peroxyde d'hydrogène, conduisant finalement à la formation d'eau et d'oxygène moléculaire.

– *Systèmes antioxydants exogènes:*

Contrairement aux enzymes antioxydants, la plupart de ces composants ne sont pas synthétisés par l'organisme et doivent être apportés par l'alimentation. Dans cette système nous retrouvons les vitamines (C et E), les composés phénoliques (les acides-phénoliques, les flavonoïdes, les lignanes...) et les oligoéléments (Cuivre, Manganèse, Sélénium, Zinc).

IV.2. Evaluation de l'activité antioxydant

L'activité antioxydant d'un produit traduit leur aptitude à piéger les radicaux libres de l'organisme. Aujourd'hui, différents types de nanoparticules sont synthétisées et présentent de bonnes propriétés antioxydants. L'évaluation de l'activité antioxydant peut se réaliser selon plusieurs méthodes.

Au cours de cette étude, pour évaluer de l'activité antioxydant des NPs d'oxyde de cuivre, nous avons choisi les tests suivants : la capacité antioxydant totale (CAT), la réduction du fer (FRAP) et le piégeage du radical libre DPPH.

IV.2.1. Réactifs chimiques:

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont les suivants:

- Acide ascorbique 99% ($C_7H_6O_5$) Production par (PROLABO) .

- Acide Sulfurique 98% (H_2SO_4) Production par (BIOCHEM Chemopharma).
- Sodium phosphate monobasic dehydrate ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) Production par (BIOCHEM Chemopharma) .
- Ammonium molybdate tetrahydrate ($H_{24}MO_7N_6O_{24} \cdot 4H_2O$) Production par (BIOCHEM Chemopharma) .
- Acide acétique 99% (CH_3COOH) Production par (BIOCHEM Chemopharma).
- Acétate de sodium (CH_3COONa) Production par (BIOCHEM Chemopharma) .
- Chlorure de fer ($FeCl_3$) Production par (BIOCHEM Chemopharma)
- Sulfate de fer ($FeSO_4$) Production par (BIOCHEM Chemopharma)
- TPTZ (2,4,6-tripyridyl-s-triazine) ($C_{18}H_{12}N_6$) Production par (ALFA AESAR).
- Acide chlorhydrique (HCl) Production par (BIOCHEM Chemopharma)
- DPPH (diphényl-picryl-hydrazyl) 95% ($C_{18}H_{12}N_5O_6$) Production par (ALFA AESAR).
- Méthanol 99% (CH_3-OH) Production par (BIOCHEM Chemopharma).

IV.2.2.Préparation des suspensions de nanoparticules d'oxyde de cuivre:

Les suspensions de nanoparticules sont préparées initialement dans un l'eau ultra pur. Les nanoparticules sont dispersées par sonication, une technique utilisant les ultrasons. Ces derniers permettent de décomposer les interactions intermoléculaires et d'obtenir ainsi des nanoparticules moins agglomérées ou encore moins agrégées si la surface de la liaison entre deux particules est faible. En outre, plus le temps de sonication est long, plus les interactions intermoléculaires sont cassées et meilleure est la dispersion [7].

Pour les tests: capacité antioxydant totale (CAT) et la réduction du fer (FRAP), la concentration des nanoparticules préparées était de 1 mg/ml et sonique pendant une heure. En ce qui concerne le test DPPH, différentes concentrations ont été préparées à partir de la concentration mère (1mg/ml), chaque concentration a été préparée à partir de la concentration précédente et traitée par sonication pendant 30 minutes.

IV.2.3.Activité antioxydant totale (CAT) :

Principe :

La capacité antioxydant totale (CAT) des extraits est évaluée par la méthode de phosphomolybdène . Cette technique est basée sur la réduction de molybdène Mo (VI) présent sous la forme d'ions molybdate MoO_4^{2-} à molybdène Mo(V) MoO_2^+ en présence d'antioxydant pour former un complexe vert de phosphate/ Mo(V) à pH acide [8].

Mode opératoire :

Un volume de 0.2 ml de chaque échantillon est mélangé avec 2 ml de solution du réactif (0.6 M acide sulfurique, 28 mM phosphate de sodium et 4 mM molybdate d'ammonium). Les tubes sont vissés et incubés à 95°C pendant 90 min. Après refroidissement, l'absorbance des solutions est mesurée à 695 nm contre le blanc qui contient 2 ml de la solution du réactif et 0.2 ml de l'eau distillé et il est incubé dans les mêmes conditions que l'échantillon.

Droite d'étalonnage de l'acide ascorbique:

La courbe d'étalonnage est établie en utilisant l'acide ascorbique comme référence avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,995$.

La capacité antioxydant totale est exprimée en milligramme équivalent d'acide ascorbique par gramme de la matière synthétise (mg EAA/ g Ms).

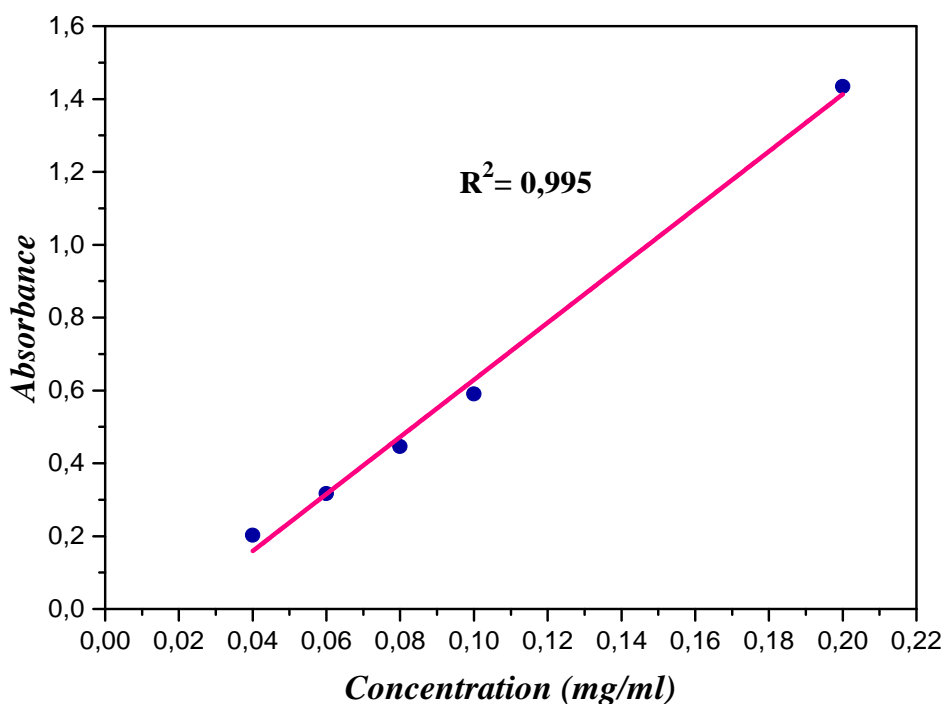


Figure (IV.1): Courbe d'étalonnage d'acide ascorbique pour évaluation de la capacité antioxydant totale.

IV.2.4. Réduction du Fer : FRAP (Ferric reducing antioxidant power) :

✚ Principe:

La méthode FRAP est basée sur la réaction de réduction de fer ferrique (Fe^{3+}) en fer ferreux (Fe^{2+}) par un antioxydant, la réaction est révélée par le virement de la couleur jaune du fer ferrique (Fe^{3+}) à la couleur bleue du fer ferreux (Fe^{2+}). L'augmentation de l'absorbance indique l'élévation du pouvoir réducteur des échantillons testés.

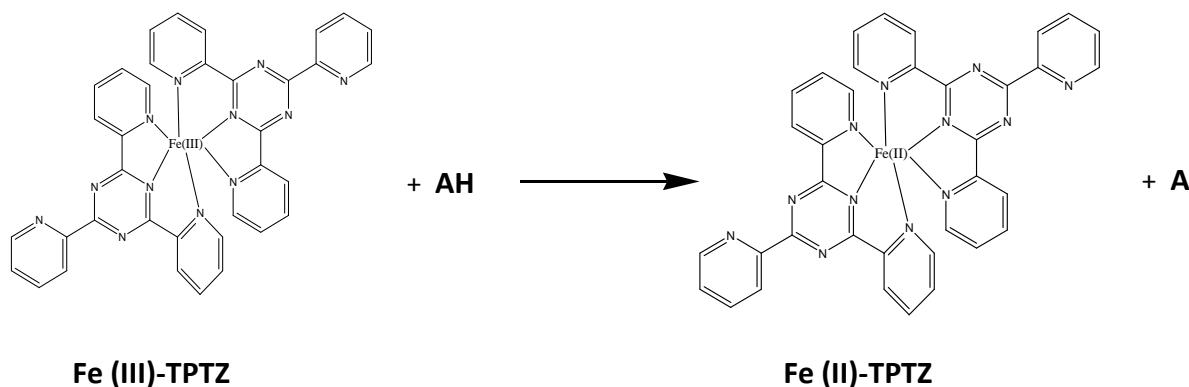


Figure (IV.2): Réaction de test FRAP [9].

✚ Mode opératoire :

Le pouvoir réducteur a été déterminé par la méthode de FRAP décrite par Benzie et Strain [10].

Le réactif de FRAP est préparé en mélangeant de 25 ml d'une solution tampon d'acétate (3mM, pH 3.6) , 2.5 ml de la solution du TPTZ (10mM) préparé dans un 40mM de la solution HCl , 2.5 ml du chlorure ferrique ((FeCl_3 , 20 mM) et 3 ml d'eau distillée.

30 μl de chaque échantillon est ajouté à 970 μl du réactif de FRAP et incubé pendant 30 minutes à 37°C. L'absorbance est mesurée à 593 nm .

✚ Droite d'étalonnage du sulfate de fer:

Dans ce teste, la sulfate de fer (FeSO_4) a été utilisée comme étalon. Les résultats de pouvoir réducteur des échantillons sont exprimés en milligramme équivalent de FeSO_4 par 100 milligramme de la matière synthétise (mg E FeSO_4 /100 mg Ms). La courbe d'étalonnage est établie avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,988$. (figure (IV.3)).

✚ Mode opératoire :

Cette méthode est basée sur la mesure de la capacité des antioxydants à piéger le radical DPPH. L'effet des échantillons sur le DPPH est mesuré par la procédure décrite par Brand-Williams, Cuvelier et Berset [13]

2 ml d'une solution méthanoïque de DPPH (0.1mM) a été mélangé avec 1 ml avec de différentes concentrations d'échantillon. Le mélange obtenu est ensuite gardé à l'abri de la lumière à la température ambiante pendant 15 minutes. Puis l'absorbance est mesurée à 517 nm contre un témoin composé de 2 ml de la solution de DPPH et de 1 ml de méthanol.

La décroissance de l'absorbance est mesurée au spectrophotomètre et le % IC (pourcentage d'inhibition) est calculé suivant la formule ci-dessous :

$$\% \text{ Inhibition} = [(Abs_{control} - Abs_{ech}) / Abs_{control}] \times 100$$

Avec:

$Abs_{control}$: absorbance du témoin (ne contenant aucun antioxydant) après 15 min .

Abs_{ech} : absorbance des échantillons après 15 min .

Le pourcentage d'inhibition est exprimé ensuite par la valeur de IC_{50} , sachant que l' IC_{50} est la concentration d'échantillon nécessaire pour l'obtention de 50% de la forme réduite du radical DPPH.

IV.3.Résultats du test du pouvoir antioxydant

En raison de l'implication des radicaux libres dans diverses pathologies, les recherches de nouvelles molécules pouvant pallier le déficit du système de défense endogène se sont largement intensifiées.

La capacité d'antioxydant ne peut être mesurée indirectement que par ses effets. La plupart des méthodes de mesure de l'activité des antioxydants reposent sur l'utilisation de systèmes générant des radicaux très variés. Ce sont essentiellement des méthodes dites "d'inhibition" dans lesquelles des espèces chimiques capables de générer des radicaux libres sont utilisées avec une substance capable de détecter ces espèces [2].

Compte tenu de la complexité des processus d'oxydation, il n'existe pas de méthode unique qui permettrait de refléter le profil antioxydant d'un échantillon. Pour cette raison, différents tests de mesure de pouvoir antioxydant sont effectués.

Nous avons évalué l'effet antioxydants *in vitro* de nos échantillons par trois méthodes : la capacité antioxydant totale (CAT), la réduction du fer et le piégeage du radical libre DPPH.

IV.3.1. Capacité antioxydant totale (CAT):

La capacité antioxydant totale a été mesurée par un spectrophotomètre en utilisant la méthode de phosphomolybdate. Le taux de capacité antioxydant totale des échantillons a été obtenu à partir d'une courbe d'étalonnage d'acide ascorbique.

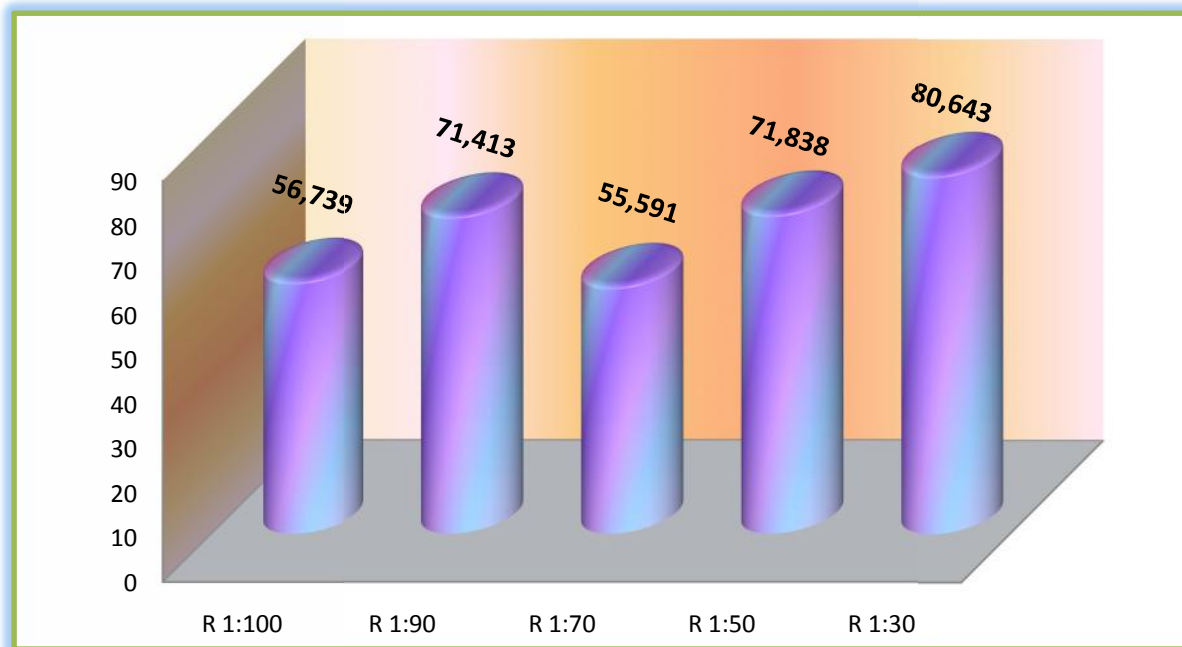


Figure (IV.5): La capacité antioxydant totale des différents échantillons à différents rapports.

La figure (IV.5) illustre les résultats de la capacité antioxydant totale des différents échantillons à différents rapports. Ces résultats montrent que tous les échantillons présentent une capacité antioxydant significative. Le rapport 1:30 possède la meilleure capacité antioxydant totale de l'ordre de $80,643 \pm 2,176$ mg EAA/g Ms, suivi par le rapport 1:50 de $71,838 \pm 2,887$ mg EAA/g Ms et le rapport 1:90 de $71,413 \pm 3,485$ mg EAA/g Ms.

Par contre, la capacité antioxydant de deux rapports 1:100 et 1:70 sont faibles à celles retrouvées avec les autres rapports de l'ordre de $56,739 \pm 2,581$ mg EAA/g Ms et $55,591 \pm 7,150$ mg EAA/g Ms respectivement.

Le rapport 1:90 a donné une capacité antioxydant significative par rapport à 1:100, tandis que les deux contiennent à deux phases (CuO et Cu₂O) avec une taille moyenne inférieure pour le rapport 1:90. Les deux rapports 1:50 et 1:70 contiennent une seule phase (Cu₂O) avec une taille moyenne inférieure et une capacité antioxydant élevée pour le rapport 1:50. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que la taille des grains et la nature de phase ont une influence sur le pouvoir antioxydant.

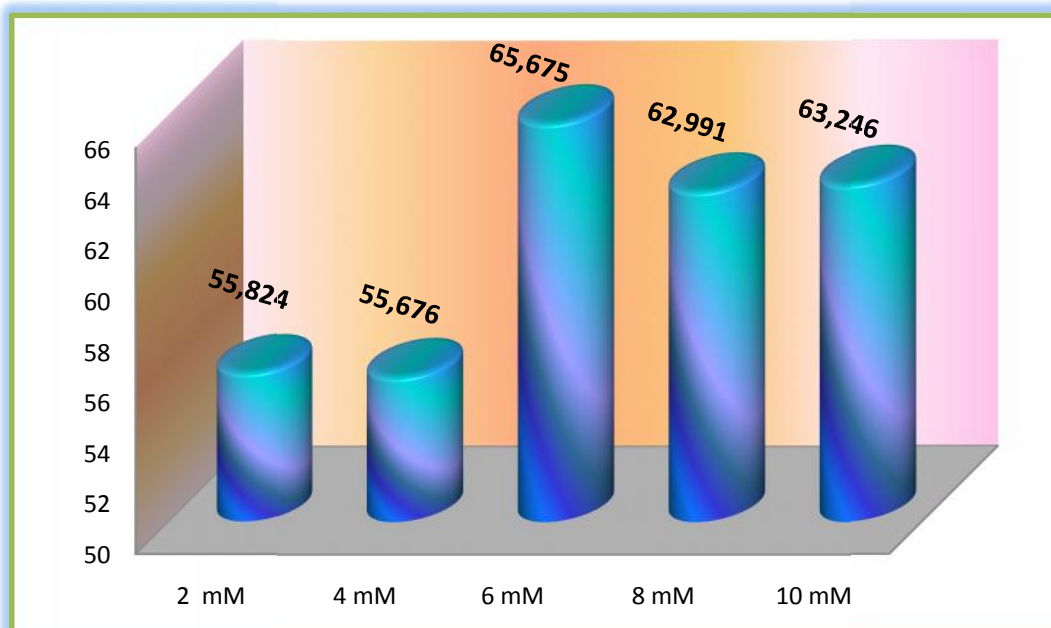


Figure (IV.6): La capacité antioxydant totale des différents échantillons à différentes concentrations.

La figure (IV.6) illustre les résultats de la capacité antioxydant totale des différents échantillons à différentes concentrations. D'après ces résultats, nous avons remarqué une variabilité des taux de capacité antioxydant totale. La capacité antioxydant la plus élevée est enregistrée dans la concentration 6mM ,elle est de l'ordre de $65,075 \pm 3,128$ mg EAA/ g Ms, suivi par la concentration 10mM avec une teneur $63,246 \pm 20,372$ mg EAA/ g Ms et 8mM de l'ordre de $62,991 \pm 5,501$ mg EAA/ g Ms. nous avons observé que la capacité antioxydant était approximativement proche pour la concentration 2mM et 4mM , représentant des valeurs $55,824 \pm 7,308$ mg EAA/ g Ms et $55,676 \pm 2,501$ mg EAA/ g Ms respectivement.

IV.3.2.Le pouvoir réducteur du fer (FRAP):

L'activité antioxydant des échantillons a été évaluée en utilisant la méthode de réduction de fer (FRAP) . C'est une analyse qui est rapide, reproductible et facile à exécuter [14] . Cette méthode est basé sur la mesure de la teneur en capacité de la substance à réduire l'ion Fe^{3+} en ion Fe^{2+} . La réduction Fe^{3+} est utilisée comme indicateur de l' activité de donneur d'électrons, qui est un mécanisme important de l'action antioxydant des molécules et fortement corrélés avec d'autres propriétés antioxydants [15,16].

Les résultats de pouvoir réducteur des échantillons à différents rapports sont représentés dans la figure (IV.7).

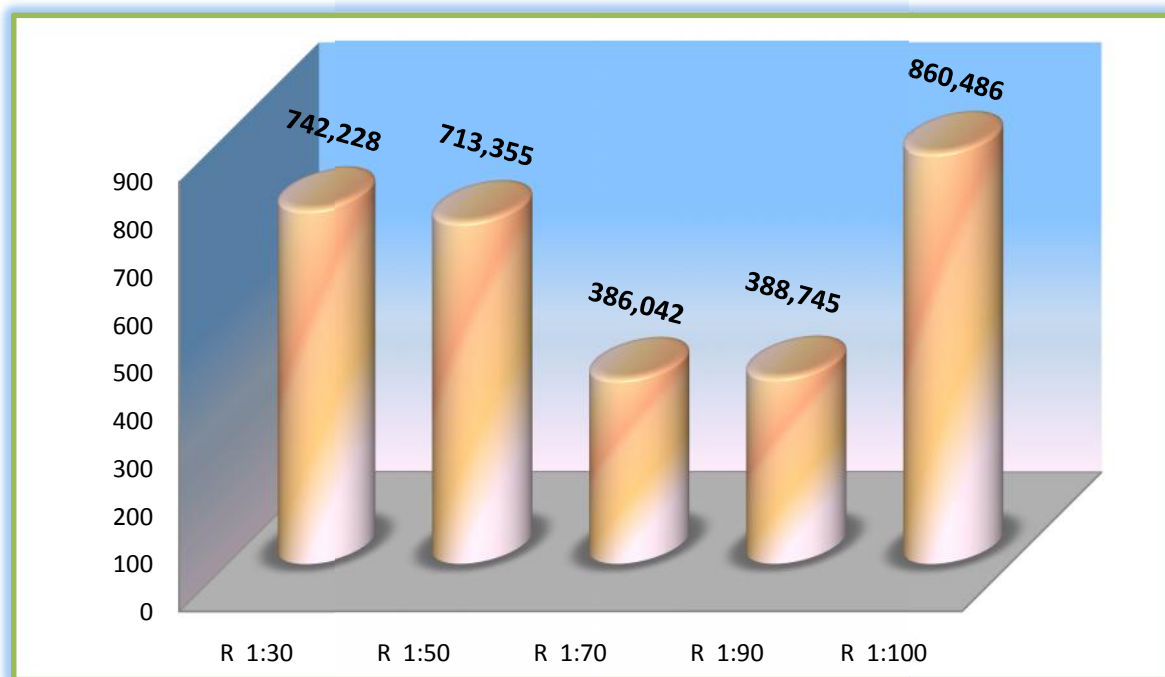


Figure (IV.7): Pouvoir réducteur des échantillons à différents rapports.

Ces résultats montrent que tous les échantillons présentent une activité réductrice importante. Le potentiel antioxydant des échantillons varie de $860,486 \pm 37,271$ mg E FeSO₄/100mg Ms à $386,042 \pm 28,219$ mg E FeSO₄/100mg Ms.

Le pouvoir réducteur le plus élevé a été constaté avec le rapport 1 :100 de l'ordre de $860,486 \pm 37,271$ mg E FeSO₄/100 mg Ms, suivi par le rapport 1:30 et 1 :50 des valeurs de $742,228 \pm 77,354$ mg E FeSO₄/100mg Ms et $713,355 \pm 15,863$ mg EAA/gMs respectivement.

Les résultats obtenus avec la méthode de FRAP pour le rapport 1 :90 ($388,745 \pm 38,511$ mg E FeSO₄/100mg Ms) et le rapport 1 :70 ($386,042 \pm 28,219$ mg E FeSO₄/100 mg Ms) montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre le potentiel antioxydant de ces deux rapports.

Ces résultats suggèrent que les nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisés sont des agents réducteur agissant comme antioxydants.

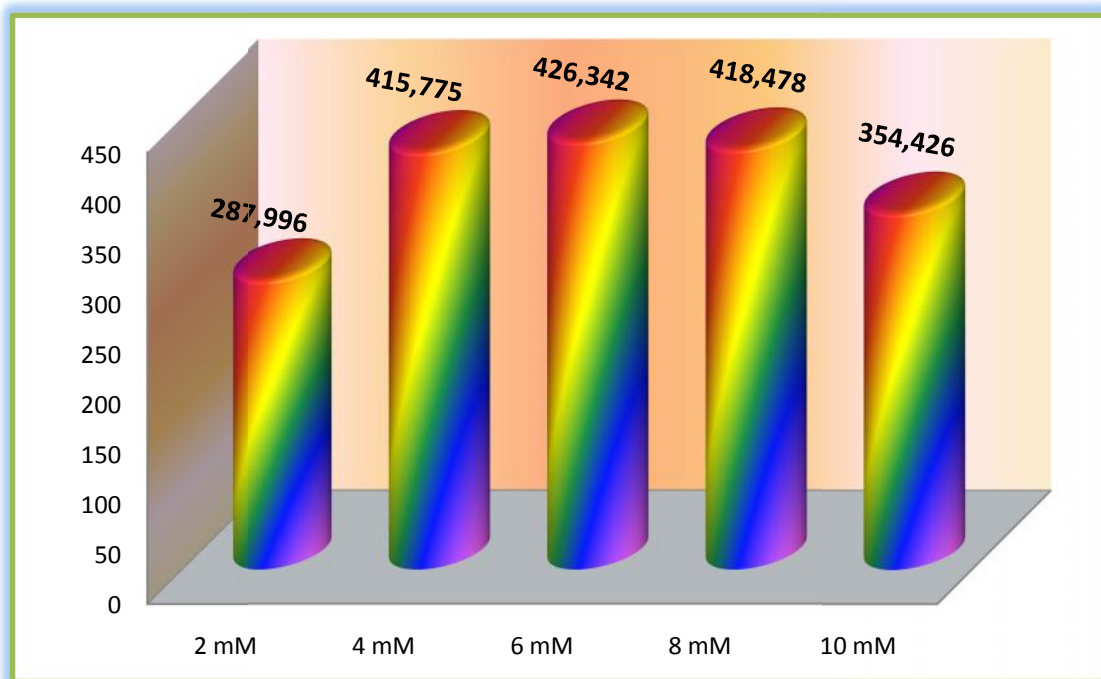


Figure (IV.8): Pouvoir réducteur des échantillons à différentes concentrations.

La figure (IV.8) représente les résultats de le pouvoir réducteur des échantillons à différentes concentrations. D'après ces résultats, nous avons observé une convergence des teneurs en pouvoir réducteur pour les concentrations 6mM, 8mM et 4mM, elles représentent successivement des valeurs de $426,342 \pm 22,638$ mg E FeSO₄/100 mg Ms, $418,478 \pm 38,746$ mg E FeSO₄/100mg Ms et $415,775 \pm 1,842$ mg E FeSO₄/100 mg Ms, suivi par la concentration 10 mM avec une teneur $354,466 \pm 2,790$ mg E FeSO₄/100 mg Ms, tandis que la concentration 2 mM représente la teneur la plus faible de l'ordre de $287,996 \pm 21,130$ mg E FeSO₄/100 mg Ms.

Les résultats montrent une amélioration des pouvoirs réducteurs des concentrations intermédiaires (4, 6 et 8mM). De plus, cette augmentation s'accompagne d'une diminution de la taille de la phase CuO formée dans les échantillons.

IV.3.3. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényl-1- picrylhydrazyl):

Le test DPPH est une méthode largement utilisée dans l'analyse de l'activité anti-radicalaire.

Le DPPH est généralement l'un des substrats les plus utilisés pour l'évaluation rapide et directe de l'activité antioxydant en raison de sa stabilité en forme radicale et la simplicité de l'analyse qui est une méthode fréquemment utilisée pour sa simplicité [17].

Il est caractérisé par son adaptation à plusieurs échantillons dans une courte durée, aussi il est assez sensible pour détecter les ingrédients actifs à des basses concentrations, à cet effet, il a été employé pour le criblage des activités anti-radicalaires des matériaux synthétisés [18].

L'activité anti-radicalaire des différents échantillons a été déterminée à partir des IC_{50} . Cette valeur représente la concentration d'inhibiteur (antioxydant) nécessaire pour diminuer 50% du taux des radicaux libres. Plus IC_{50} est petite, plus l'activité anti-radicalaire d'un échantillon testé est grande [19].

L' IC_{50} est calculée graphiquement par le profil d'activité anti-radicalaire. Cette courbe est établie à partir des pourcentages d'inhibition en fonction des différentes concentrations utilisées pour chaque échantillon (figures (IV.9- IV.18)).

Un autre paramètre exprime la puissance anti-radicalaire a été calculée à partir du IC_{50} ($APR = 1/IC_{50}$) [20].

Les résultats d' IC_{50} obtenus des échantillons étudiés sont représentés dans les tableaux (IV.1, IV.2) et dans les figures (IV.19, IV.20) sous forme des histogrammes.

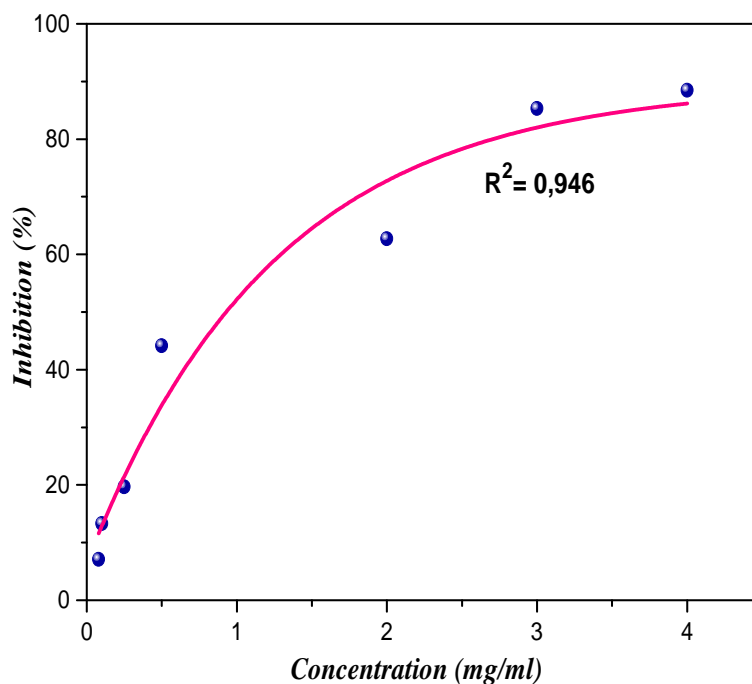


Figure (IV.9) : Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de rapport 1 :30.

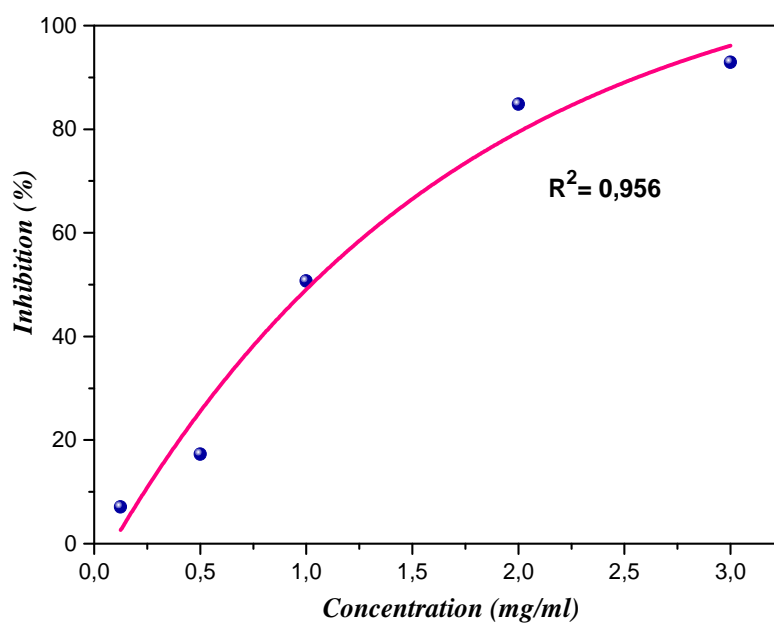


Figure (IV.10) : Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de rapport 1 :50.

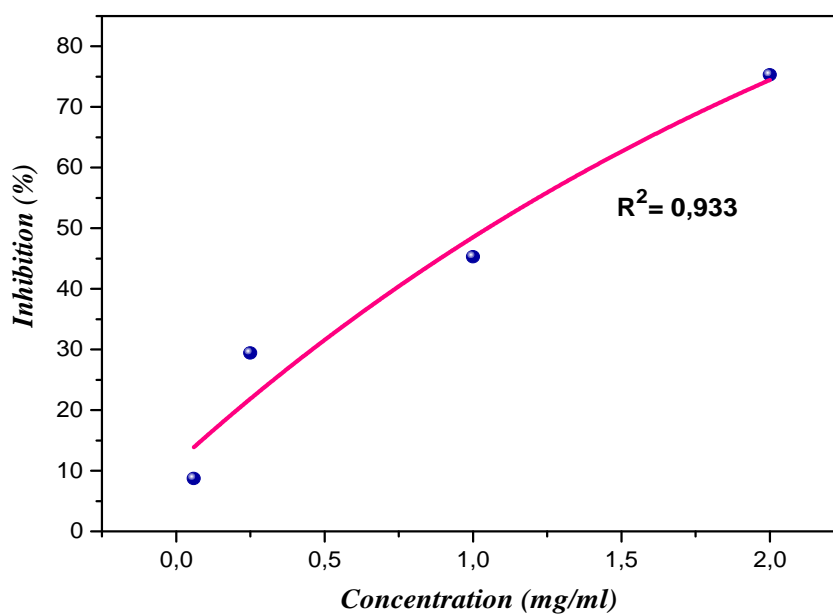


Figure (IV.11) : Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de rapport 1 :70.

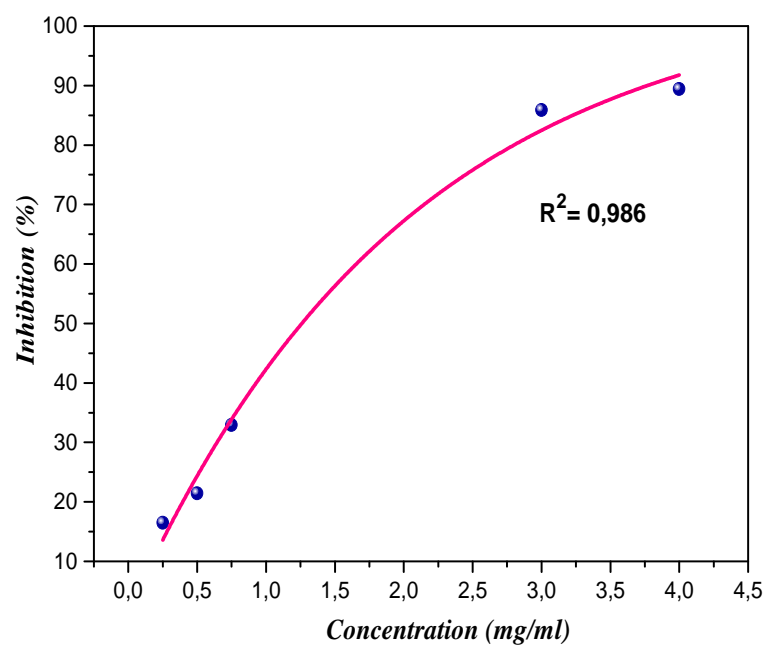


Figure (IV.12): Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de rapport 1 :90.

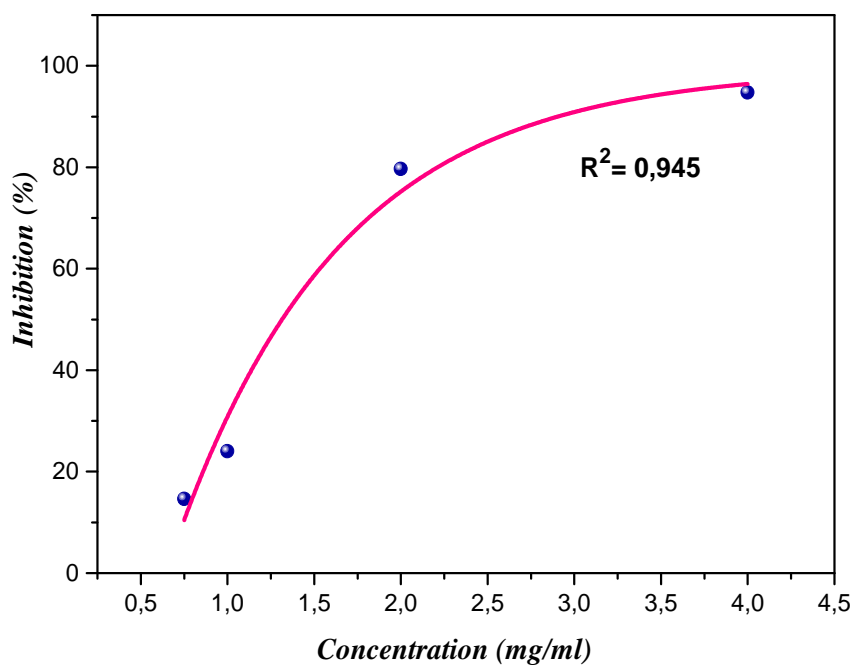


Figure (IV.13) : Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de rapport 1 :100.

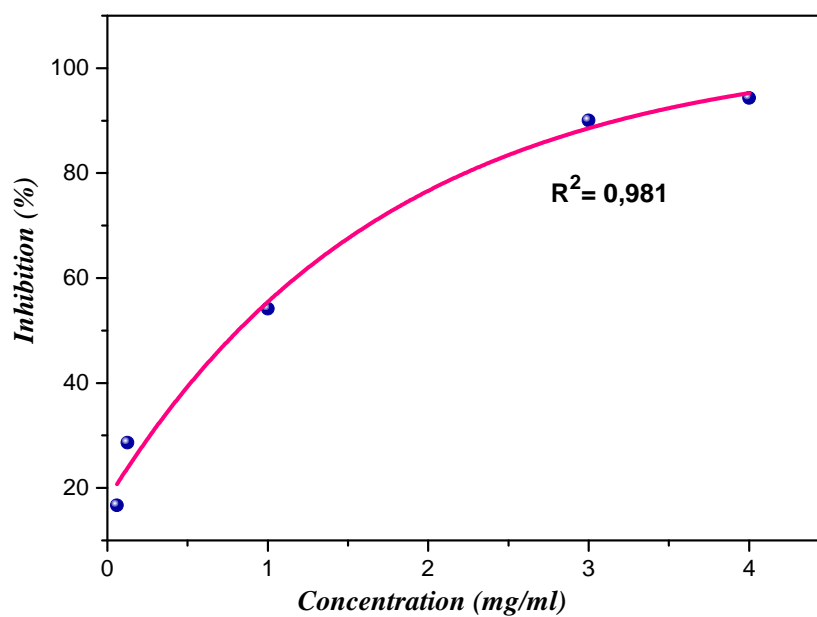


Figure (IV.14): Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de concentration 2 mM.

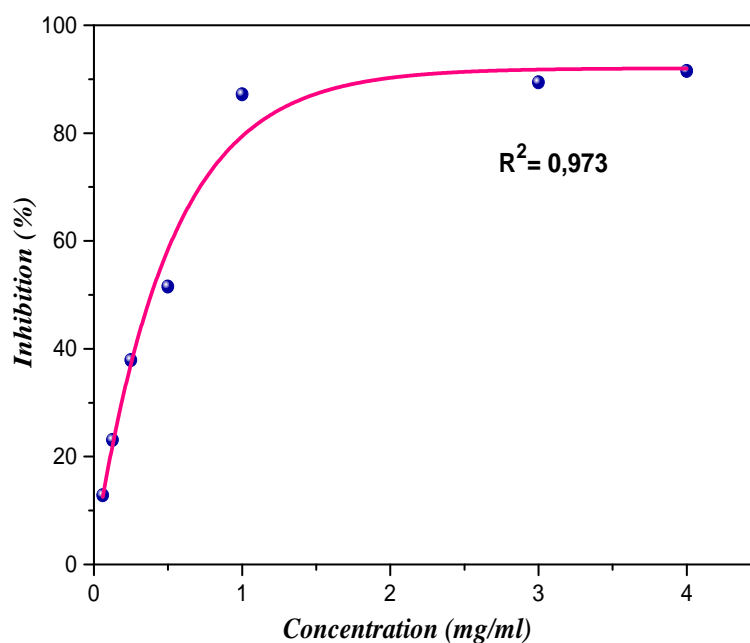


Figure (IV.15): Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de concentration 4 mM.

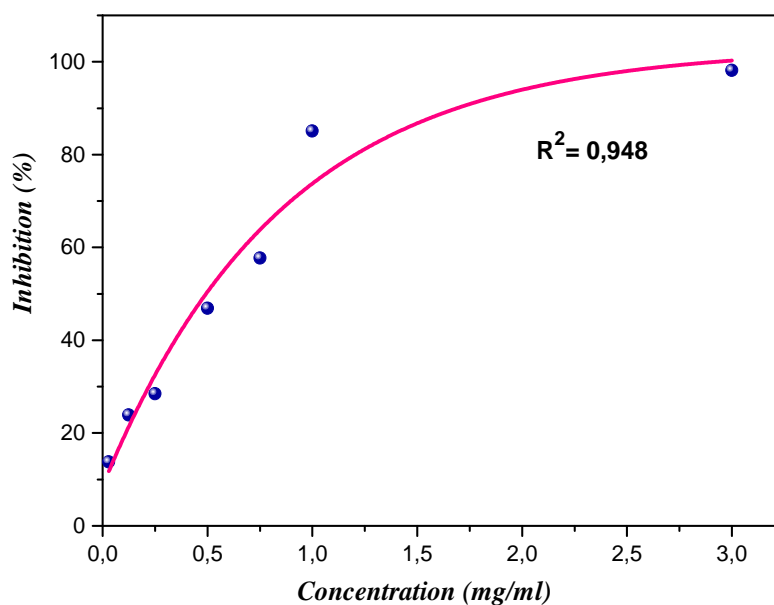


Figure (IV.16): Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de concentration 6mM.

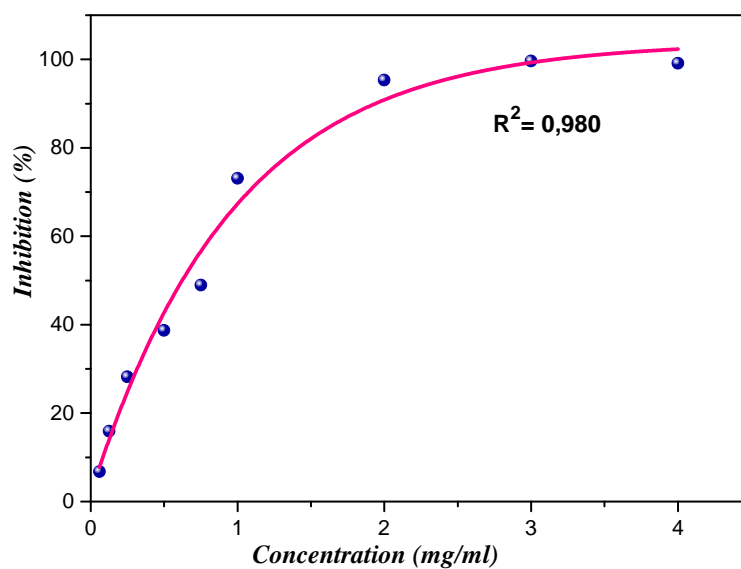


Figure (IV.17): Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de concentration 8 mM.

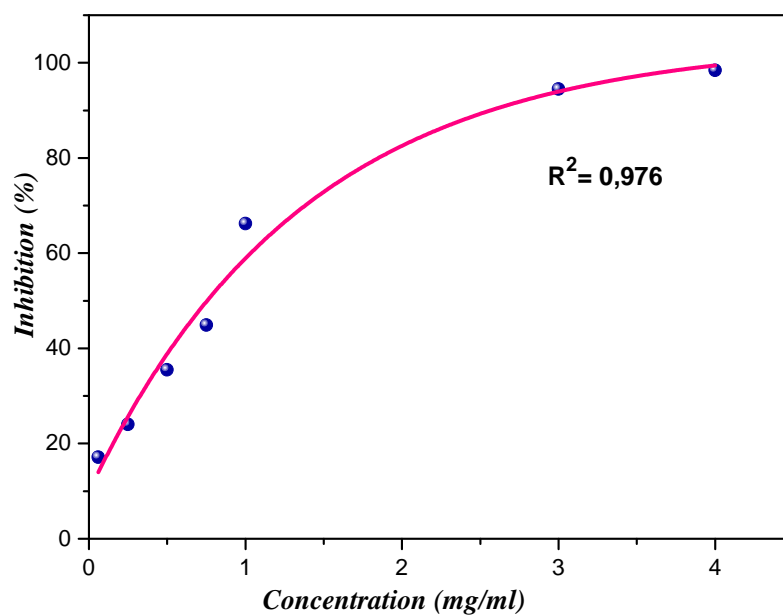


Figure (IV.18): Pourcentages d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations d'échantillon de concentration 10mM.

Tableau (IV.1) : Valeurs des IC_{50} et APR du DPPH pour les différents rapports.

Echantillon	Valeurs des IC_{50} (mg/ml)	APR
R 1:100	1,313±0,002	0,761
R 1:90	1,273±0,013	0,785
R 1:70	1,057±0,019	0,946
R 1:50	0,991±0,032	1,009
R 1:30	0,884±0,060	1,131

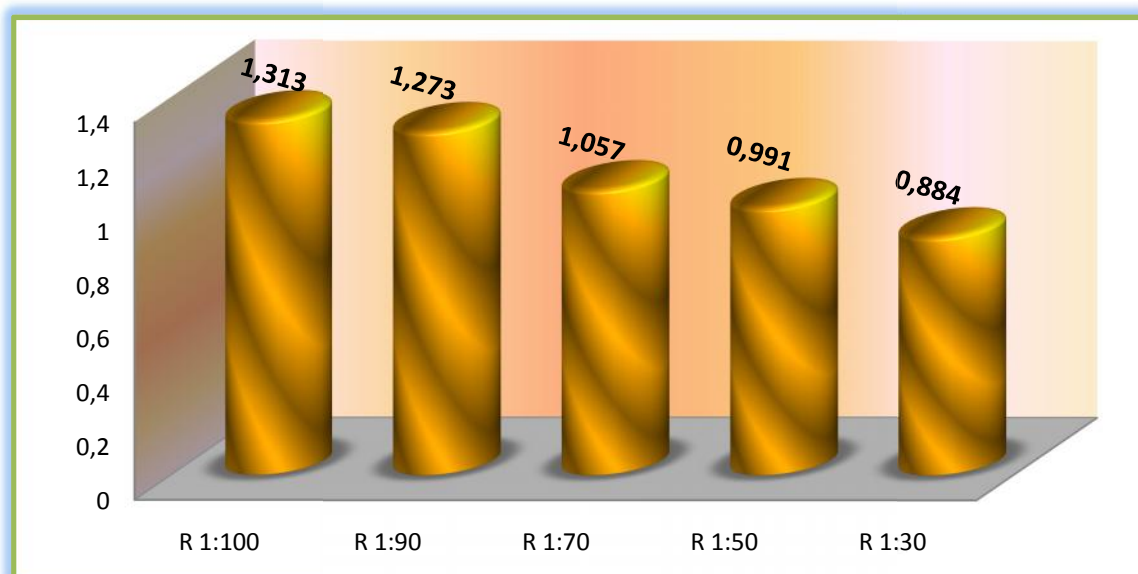


Figure (IV.19): Histogramme représente les valeurs d'IC₅₀ des échantillons à différents rapports.

D'après les résultats d'IC₅₀ reportés dans le tableau (IV.1) et le figure (IV.9), le rapport 1 :30 montre la valeur le plus faible d'IC₅₀ de l'ordre de (0,884 ± 0,060 mg/ml) cela prouve que cet rapport possède un activité anti-radicalaire importante, suivi par le rapport 1 :50 (0,991 ± 0,032 mg/ml). Par ailleurs, les rapports 1:70 (1,057 ± 0,019 mg/ml) ,1: 90 (1,273 ± 0,013 mg/ml) et 1:100 (1,313 ± 0,002 mg/ml) représentent une activité anti-radicalaire faible par rapport à celles trouvées dans les rapports précédents.

Ces résultats nous permettent de classer l'activité anti-radicalaire selon l'ordre suivant:

$$R\ 1:30 > R\ 1:50 > R\ 1:70 > R\ 1:90 > R\ 1:100$$

D'après cet ordre, on constate que plus la quantité d'extrait ajoutée est élevée, plus l'activité anti-radicalaire est importante.

Tableau (IV.2): Valeurs des IC₅₀ et ARP du DPPH pour les différentes concentrations.

Echantillon	Valeurs des IC ₅₀ (mg/ml)	APR
2 mM	1,011±0,195	0,989
4 mM	0,492±0,006	2,032
6 mM	0,386±0,001	2,59
8 mM	0,615±0,011	1,626
10 mM	0,745±0,013	1,342

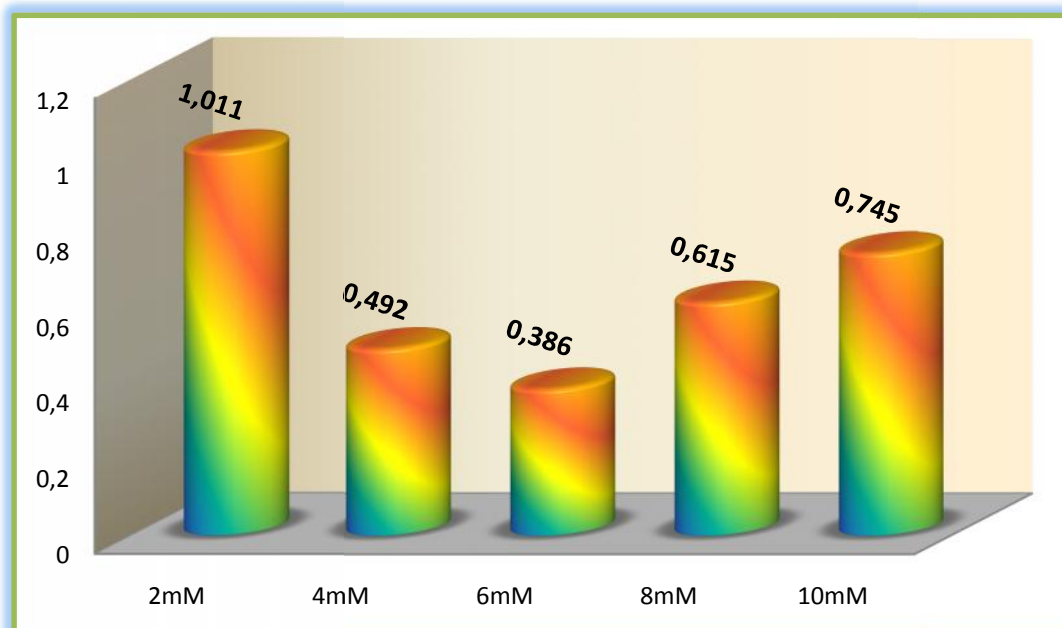


Figure (IV.20): Histogramme représente les valeurs d'IC₅₀ des échantillons à différentes concentrations.

Les résultats d'IC₅₀ pour les échantillons à différentes concentrations sont mentionnés dans le tableau (IV.2) et la figure (IV.10). Comme il est indiqué ci-dessus, la concentration 6mM représente la concentration la plus active avec une IC₅₀ de l'ordre de $0,386 \pm 0,001$ mg/ml suivi par les concentrations 4mM, 8mM et 10mM avec une IC₅₀ de l'ordre de $0,492 \pm 0,006$ mg/ml, $0,615 \pm 0,011$ mg/ml et $0,745 \pm 0,013$ mg/ml respectivement.

Par contre la concentration 2mM montre une faible activité anti-radicalaire avec $1,011 \pm 0,195$ mg/ml.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus lors du test de FRAP, nous trouvons que les mêmes concentrations (4mM, 6mM et 8mM) donnent toujours une bonne activité antioxydante, ce qui confirme que la taille des grains a un effet important sur le potentiel antioxydant.

IV.4.Conclusion

Les résultats du pouvoir antioxydant des différents tests suggèrent que les nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées par l'extrait de *Phoenix Dactylifera L* peuvent être de puissants antioxydants naturels utiles pour la préservation de la santé contre différents stress oxydatifs associés aux maladies dégénératives.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] **Rochette . L, (2008)** « Stress oxydant et sepsis » *Réanimation Hors série 3, 1-4,Elsevier Masson SAS.*
- [2] **Belkheiri.N, (2010)** « Dérives Phénoliques a Activités Antiathérogènes » *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier , p 7.*
- [3] **Favier.A, (2003)** « Le stress oxydant : Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique » *L'actualité chimique ,108-115.*
- [4] **Morel. Y, Barouki. R, (1999)** « Repression of gene expression by oxidative stress » *Biochem J. 342 (3), 481-496.*
- [5] **Bouguerne . B, (2012)** « Conception et synthèse de dérivés phénoliques hautement fonctionnalisés et étude de leurs propriétés biologiques vis-à-vis des maladies cardiovasculaires » *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier , p 13 .*
- [6] **Dan .Y, (2008)** « Biological functions of antioxidants in plant transformation » *In vitro Cell. Dev. Biol- Plant, 44:149-161.*
- [7] **Gun'ko. V.M , Zarko. V.I, Leboda. R , Chibowski. E, (2001)** « Aqueous suspension of fumed oxides : particle size distribution and zeta potential » *Advances in colloid and interface science, 91, 1,112.*
- [8] **Ardestani.A, Yazdanparast.R, (2007)** « Inhibitory effects of ethyl acetate extract of *Teucrium polium* on in vitro protein glycoxydation » *Food and Chemical Toxicology 45 2402–2411.*
- [9] **Prior. R.L, Wu. X , Schaich .K, (2005)** « Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements » *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53(10):4290–4302.*

- [10] Benzie. I.F, Strain. J.J, (1996) « The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power : The FRAP assay » *Analytical Biochemistry*, 239(1): 70–76.
- [11] Sanchez-Moreno.C, (2002) « Method used to evaluate the free radical scavenging activity in food and biological systems » *Food Science and Technology International*, 8(3), 121– 137.
- [12] Vinay.S.P, Udayabhanu, Nagaraju .G, Chandrappa.C.P, Chandrasekhar.N, (2019) « Rauvolfia tetraphylla (Devil Pepper)-Mediated Green Synthesis of Ag Nanoparticles: Applications to Anticancer, Antioxidant and Antimitotic » *Journal of Cluster Science*.
- [13] Dziri.S, Hassen.A, Fatnassi.S, Mrabet.Y, Casabianca.H, Hanchi.B, Hosni.K , (2012) « Phenolic constituents, antioxidant and antimicrobial activities of rosy garlic (*Allium roseum* var. *odoratissimum*) » *Journal of Functional Food*, V (4), 2, 423-432.
- [14] Kholkhal. F, (2014) « Etude Phytochimique et Activité Antioxydante des extraits des composés phénoliques de *Thymus ciliatus* ssp *coloratus* et ssp *euciliatus* » *Thèse de Doctorat, Université Aboubaker Belkaid* , p 47 .
- [15] Singh. V, Guizani. N, Essa .MM, Hakkim. FL, Rahman .MS, (2012) « Comparative analysis of total phenolics, flavonoid content and antioxidant profile of different date varieties (*Phoenix dactylifera* L.) from Sultanate of Oman » *International Food Research Journal*, 19(3): 1063-1070.
- [16] Laouini.S, (2014) « Etude phytochimique et activité biologique d'extrait de des feuilles de *Phoenix dactylifera* L dans la région du Sud d'Algérie (la région d'Oued Souf) » *Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra* , p 115.
- [17] Bozin .B, Mimica-Dukic. N, Samojlik. I, Goran. A et Lgic .R , (2008) « Phenolic as antioxydants in garlic (*Allium sativum* l., Alliaceae) » *Food Chemistry*, 111, P. 925-929.

- [18] Prieto .P, Pineda .M et Aguilar .M, (1999) « Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: Specific application to the determination of vitamin E » *Analytical Biochemistry*, 269 (2,1):337–341.
- [19] Mansouri .A, Embarek. G, Kokkalou .E et Kefalas. P, (2005) « Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (*Phoenix dactylifera*) » *Food Chemistry*, 89(3): 411–420.
- [20] Prakash. D, Suri. S, Upadhyay .G, Singh. BN, (2007) « Total phenol, antioxidant and free radical scavenging activities of some medicinal plants » *Int J Food Sci Nutr* ;58(1):18-28.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale et perspectives

Nanosciences et nanotechnologies forment des domaines de recherche d'un très grand intérêt fondamental, susceptibles de donner lieu à de nombreuses applications. Elles représentent aussi des thèmes fédérateurs où se retrouvent et s'unissent la physique, la chimie et la biologie. Elles jettent des défis de structure, de fonction et de mise en œuvre pour lesquels la chimie est tout particulièrement sollicitée.

Les nanoparticules et la nanobiotechnologie sont de nouveaux domaines axés sur la création et l'utilisation de matériaux nanométriques. En chimie verte, les nanosciences ouvrent de nouvelles perspectives dans les transformations chimiques, physiques, biochimiques et biophysiques. Les nanoparticules métalliques sont largement utilisées dans plusieurs domaines d'application à cause de leurs propriétés exceptionnelles. Ces propriétés dépendent surtout de leur taille et de leur forme.

Cette étude a été consacrée à l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules d'oxyde de cuivre à partir de l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera L*, puis à l'évaluation de leur activité antioxydant.

La réaction de réduction des ions de cuivre a été effectuée en raison de la présence des composés phénoliques dans l'extrait. Les techniques d'analyse utilisées ont permis de valider la formation de nanoparticules d'oxyde de cuivre.

Les techniques de caractérisation optique UV-Vis et FTIR ont confirmé la formation des NPs d'oxyde de cuivre par l'apparition des bandes d'absorption qui caractérisent ces dernières, et la disparition de bande du polyphénol. Cela a confirmé la réduction des ions de cuivre.

L'analyse DRX nous a permis d'observer la présence de deux phases d'oxyde de cuivre, monoclinique (CuO) et cubique (Cu₂O) pour la plupart des échantillons préparés aux deux paramètres étudiés. La taille des grains est comprise entre 18,10 - 25,40 nm pour les différents rapports et entre 17,12 - 26,62 nm pour les différentes concentrations.

En effet, d'après les images MEB nous pouvons observer que les particules sont agglomérées sous forme à peu près sphérique de différentes tailles.

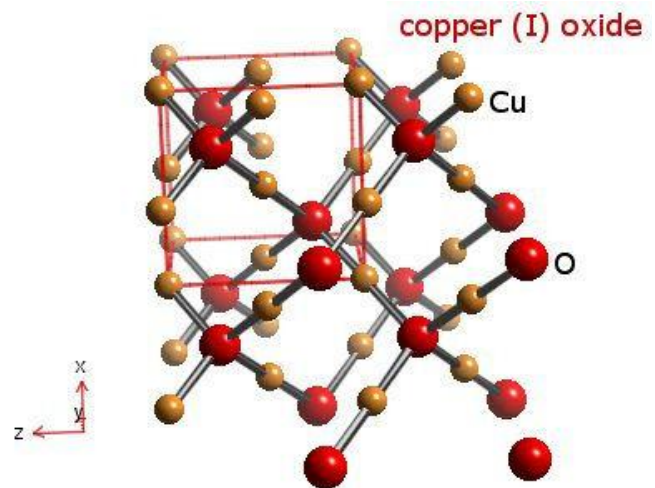
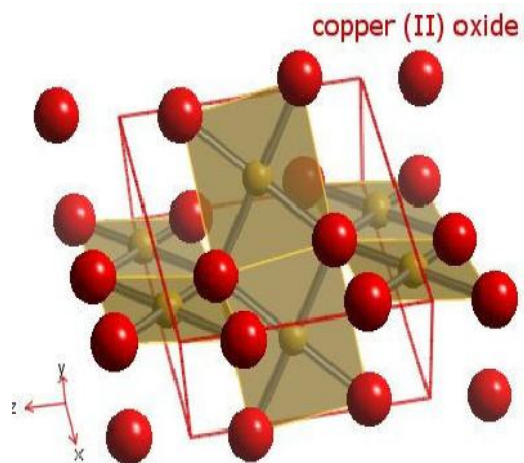
L'évaluation de l'activité antioxydant in vitro des NPs d'oxydes de cuivre a été réalisée par différentes méthodes : la capacité antioxydant totale, le pouvoir réducteur des ions

de fer et le piégeage du radical libre DPPH. Nous avons constaté que les différents échantillons testés possèdent des activités anti-radicalaires et antioxydantes significatives, qui dépendent de la nature de phase formée et de la taille du grain.

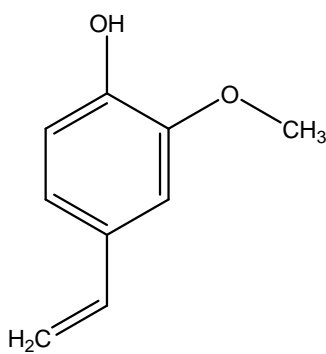
Dans le cadre de la poursuite de cette étude, il sera nécessaire de contrôler la dispersion et la morphologie des nanoparticules d'oxyde de cuivre en modifiant les conditions opératoires (le temps et la température de synthèse) pour utiliser ces dernières en tant qu'antioxydants et antimicrobiens.

ANNEXES

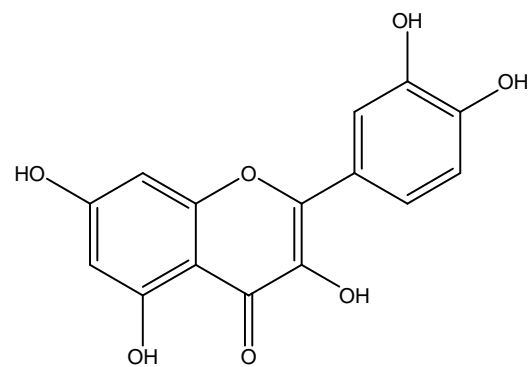
Structure cristalline de CuO et Cu₂O:



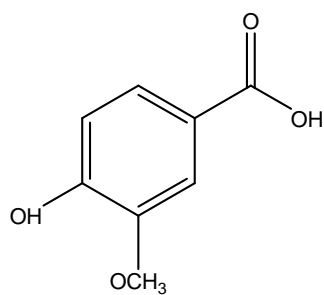
Différents composés chimiques des métabolites secondaires ont synthétisé des nanoparticules métalliques :



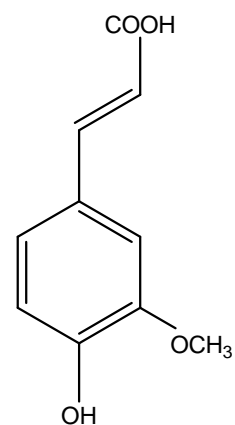
Terpenoids (eugénol)



Quercétine



Acide Vanillique



Acide Férulique

GREEN SYNTHESIS OF COPPER OXIDE NANOPARTICLES BY PHEONIX DACTYLIFERA L LEAVES EXTRACT

D. BERRA^a, S.E. LAOUINI^a, B. BENHAOUA^{b,c,*}, M. R. OUAHRANI^a,
D. BERRANI^a, A. RAHAL^d

^aDepartment of Process engineering, Faculty of Technology, University of Echahid Hamma Lakhdar, El Oued 39000, Algeria

^bUnit of Renewable Energy Development in Arid Zones (UDERZA), Univ. El-Oued, El Oued 39000, Algeria

^cLaboratory of Valorization and Technology of Saharian Resources (VTRS), Faculty of Technology, Hamma Lakhdar University, 39000, Algeria ^dDepartment of Physics, Faculty of Exact Science, university of Echahid Hamma Lakhdar, El Oued 39000, Algeria

Green synthesis of metal nanoparticles (NPs) has attracted considerable attention because of its cheaper protocols and more environmentally friendly than standard synthetic methods. In the present paper, *Phoenix dactylifera* L extract was used to synthesize copper oxide nanoparticles with a different volume ratio between plant extract and metal (1 mL of the plant extract to 100 mL of 1 mM CuSO₄·5H₂O). The obtained copper oxide nanoparticles were characterized by UV-Vis, FT-IR, XRD, SEM, and EDAX techniques. UV-Vis spectra showed a maximum absorption at 275 nm related to the copper oxide. FT-IR spectra exhibit a weak peak at 554 cm⁻¹ attributed to CuO vibration, confirming the formation of CuO nanoparticles. In addition, a disappearance peak at 3264 cm⁻¹ from the solution of as prepared (NPs) reveals that polyphenols are responsible for the copper oxide NPs formation. XRD confirmed the crystalline nature of CuO and Cu₂O NPs with average size ranged in 22-28 nm. SEM survey shows that the obtained nanoparticles having in general aspherical shape. As established by EDAX to confirm the presence of copper and oxygen, the weight percentage of the latter was (72.39% Cu and 27.61% O), respectively.

(Received September 21, 2018; Accepted December 17, 2018)

Keywords: Green synthesis, Phoenix Dactylifera. L, Copper oxide, Nanoparticles, XRD

1. Introduction

During the later decade, sciences and technology development are characterized by many studies on the properties of nanosized objects and their elaboration by different methods for their practical application [1].

Nanotechnology is one of the most active fields of research in materials science [2], and may be defined as an intersection of technologies including different domains [3]. It is a great favor for humanity because its importance has covered the way for numerous applications in therapeutics [4], catalysis [5], microelectronics and biological sensors [6].

Recently, the nanoparticles have received significant attention because of their applications in many fields [7] and their atomic or molecular particles with at least one dimension between 1 and 100 nanometers which show new properties compared to bulk materials [8,9,10,11]. Based on their size, shape, morphology, and the large surface to volume ratio [12], nanoparticles possess differences in both of their chemical and physical methods [13].

The common application of metallic nanoparticles is attributed to the great number of their unique properties in the various processes available for the synthesis of nanoparticles [14]. Physical and chemical methods are currently used to synthesize nanoparticles with desired properties [15, 16]. However, these production methods are usually expensive, labor-intensive, and

*Corresponding author: benhaouab@yahoo.fr

can be hazardous to the environment and organisms [14]. So looking for other friendly techniques such as green synthesis has received great attention from researchers to develop green chemistry and bioprocesses [17]. Many resources existing naturally for the synthesis of metallic nanoparticles are bacteria, fungi, algae, virus, yeast and plants [18]. The latter is considered as a best candidate for the synthesis of these nanoparticles from other biological processes due to their free toxic chemicals, as well as their providing natural capping agents [19, 20].

Recently, among the metal oxide nanoparticles, copper oxide nanoparticles have attained significant importance because of their distinctive properties [21], and their varied range of applications such as, solar cells [22], gas sensors [23], catalytic [24], optical [25], hydrogen storage materials [26], and medical applications [27].

In this study, green synthesized copper oxide nanoparticles using a *Phoenix Dactylifera L* leaf extract (see Fig. 1), was investigated. Characterizations of the obtained nanoparticles were analyzed by standard techniques such as UV-Vis, FT-IR, XRD, SEM and EDAX.



Fig.1. Leaves of *Phoenix dactylifera L*.

2. Materials and methods

Plant material and extraction

Leaves of *Phoenix dactylifera L* were collected from local fields in the region of El Oued (South east of Algeria). Fresh leaves were washed and dried in a shade under room temperature for 15 days. The extraction of plant materials was carried out following the maceration method. 10 gram of the powdered material was then extracted using 70% ethanol in Erlenmeyer flasks (150 ml), and the ratio of plant material mass to solvent volume was 1:6. Before its use, the mixtures were kept for 24 hours in tightly sealed vessels at room temperature.

Synthesis of copper oxide nanoparticles

Copper oxide nanoparticles were synthesized through a reduction of copper sulfate by the phenolic compounds of leaf extract. The reaction mixture was prepared by adding 1mL of the plant extract to 100mL of 1mM $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution in a 250 mL flask. The reaction was carried out using reflux mounting under continuous stirring at 70°C for 2 hours. The formation of copper oxide was confirmed by a color change from green to dark brown.

The brown solid product was collected by centrifugation at room temperature and washed several times with absolute ethanol and distilled water. The product was dried over night at 80 °C then is heated in a furnace at 400°C for 2 hours. The annealed powder considered the samples of our study. Effects of plant extracts were studied and several experiments were carried out by changing the volume ratio between plant extract and copper sulfate 1:100, 1:90, 1:70, 1:50, and 1:30 respectively, under the same experimental conditions.

Characterization of copper oxide nanoparticles

The following techniques were employed for the characterization of copper oxide nanoparticles: UV-Vis, FT-IR, XRD, SEM, and EDAX.

UV-visible absorption spectroscopy plays a very important role to investigate the optical properties of nanoparticles [28]. The optical property of copper oxide nanoparticles was analyzed by the cited technique, which is Shimadzu apparatus (Shimadzu-1800 working in the wavelength

range 200-900nm). The analysis was performed in a quartz cell, using distilled water as a reference solvent.

The functional groups of the extract and chemical composition of the nanoparticles were determined by FTIR spectrophotometer (Nicolet iS5, Thermo Fisher Scientific) in the spectral range 400-4000 cm^{-1} .

The structure and grain size of copper oxides were examined by XRD techniques using X-ray diffractometer (Rigaku Miniflex 600) with a Cu-K ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) in the 2θ angles ranging from 10° to 80° .

The shape and morphology of the nanoparticles were examined using scanning electron microscopy (SEM-TESCAN VEGA 3) equipped with an energy dispersive X-ray analysis (EDAX).

3.Results and discussions

Copper oxide nanoparticles synthesis was carried out using novel, environmentally kind synthetic strategy by means of leaves from *Phoenix dactylifera* L as described in Fig. 1.

The preliminary phytochemicals screening of *Phoenix dactylifera* L leaves extract shows the existence of polyphenols, flavonoid and condensed tannin [29].

The UV-Vis spectra of copper oxide nanoparticles synthesized using a *Phoenixdactylifera* L leaf extract are shown in Fig.2. As can be seen from this figure, two peaks of maximum absorption are exhibited. One is strong at about 275nm with another weak peak at 349nm [30], which are attributed to the formation of copper oxide. An increase in the intensity of the peaks with the ratio decrease is observed. This may be due to the increasing number of nanoparticles formed as a result of copper ions reduction [31], which may be caused by the complete enlacement of the copper ions by the extract.

As mentioned in the experiment part, the change in color from green to dark brown. This change in color may be owing to the excitation of surface plasmon absorption of copper oxide [32], which was generated by a coupling between the conduction electrons oscillation modes and the incident electromagnetic radiation [28].

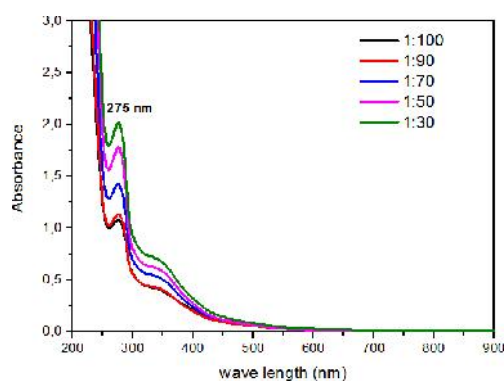


Fig. 2. UV-Vis absorption spectrum of copper oxide nanoparticles synthesized with volume ratio 1:100, 1:90, 1:70, 1:50, and 1:30.

The FT-IR analysis was used for both the *Phoenix dactylifera* L leaf extract and the solution of as synthesized copper oxide nanoparticles to identify the possible biomolecules responsible for the bioreduction of the copper oxide nanoparticle.

Fig. 3 gathers the FT-IR spectrum of *Phoenix dactylifera* L leaf extract with different spectra of nanoparticles prepared with different ration. Fig. 3(a) shows the FT-IR spectrum of *Phoenix dactylifera* L leaf extract, this spectrum depicted some peaks at 3264, 1605, 1442, 1283 and 1049 cm^{-1} . The broad band, at 3264 cm^{-1} , is due to the O-H group stretching vibration [33].

The absorption peaks situated around 1605 and 1442 cm^{-1} correspond to the stretching vibrations of C=C, C-C, and C-O of the aromatics cycles [34]. Weak bands at 1283 and 1049 cm^{-1} indicate the presence of C-H and C-O stretching of alcohols, carboxylic acids, ester and, ether groups respectively [35]. Because of the presence of the mentioned functional groups inside the structure of polyphenols, the spectrum reveals the presence of phenolics in the plant extract [36].

By comparing the spectrum of the as synthesized copper oxide nanoparticles each other, Fig. 3 b-f shows a weak peaks at 512 and 618 cm^{-1} which are attributed to vibrations of CuO confirming the formation of copper oxide nanoparticles. Also a disappearance of the absorbance bands at 3264, 1605, 1442, 1283 and 1049 cm^{-1} of polyphenols from the solution after synthesizing nanoparticles, leads us to proclaim that the leaves *Phoenix dactylifera* L extract has the main role in reducing the Cu ions and then stabilizing the copper oxide NPs.

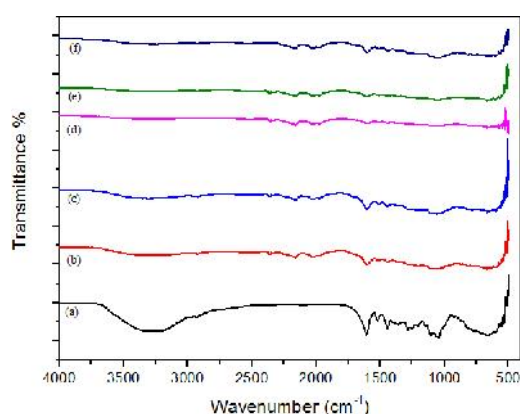


Fig. 3. FT-IR spectra of *Phoenix dactylifera* L leaf extract and as synthesized copper oxide nanoparticles solution with volume ratio a) leaf extract, b) 1:100, c) 1:90, d) 1:70, e) 1:50 and f) 1:30, respectively.

Fig. 4 represents the FT-IR spectrum of copper oxide nanoparticles synthesized from leaves of *Phoenix dactylifera* L. The absorption bands at 512 and 618 cm^{-1} correspond to the stretching vibration of Cu-O bond in monoclinic CuO [37] as seen in the inset of fig. 4. The absorption peak appearing at 1596 cm^{-1} may well be correlated with the bending and stretching vibrations of adsorbed water [38]. It is worth noting that the absorption band of Cu-O becomes greater than those obtained from the as synthesized solution of copper oxide nanoparticles revealing that the annealing treatment ameliorates the oxide copper nanoparticles.

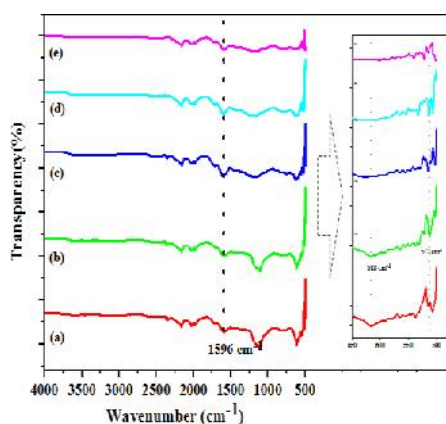


Fig. 4. FT-IR spectra of annealing at 400 °C synthesized copper oxide nanoparticles obtained from volume ratio a) 1:100, b) 1:90, c) 1:70, d) 1:50 and e) 1:30, respectively. Inset of this figure focuses on Cu-O bonds

The Fig.5 a-e exhibits typical XRD patterns of synthesized copper oxide nanoparticles. For given ratio (1:100, 1:90 *i.e* Fig.5 a and b), the spectrum indicate the presence of monoclinic cupric oxide (CuO) and Cu₂O mixture. As depicted by the peaks at 2θ values of 35.31°, 38.55°, 48.56°, 58.12°, 61.38°, 65.87° and 67.89° which correspond to the crystal planes of (002), (111), (-202), (202), (-113), (022), and (113) of CuO monoclinic phase, respectively. Those planes accord well with the (JCPDS Card No. 01-089-2529). Whereas the peaks at 2θ value of 29.85°, 36.44°, 42.29°, and 61.41° correspond to the planes (110), (111), (200), and (220) of cubic crystal structures of Cu₂O much well with the (JCPDS Card No. 01-078-2076).

For the ratio 1:50 and 1:70 (*i.e* Fig.5 c and d), the Bragg's reflection peaks observed at 2θ value of 29.85°, 36.44°, 42.29°, 61.41° and 73.39° correspond to the planes (110), (111), (200), (220) and (311) of Cu₂O cubic crystal structures and much well with the Joint Committee Powder Diffraction System (JCPDS Card No. 01-078-2076) confirming the formation of Cu₂O nanoparticles product. Finally for the sample 1:30 all diffraction peaks can be indexed to the monoclinic phase of cuprous oxide crystal CuO according to (JCPDS Card No. 01-089-2529).

The average particle size was estimated using the Debye-Scherrer equation [39].

$$d = k / \cos$$

where, d : the particle size (nm), k : is a constant equation to 0.94, λ : the wavelength of X-ray radiation (1.5406 Å) and $\Delta 2\theta$ is the full width at half maximum of the diffraction peak (FWHM). The average crystallite size was found to be in the range 20-28 nm.

In Table 1, it was reported the variation of the crystallite size of the two NPs of Cu₂O and CuO as a function of the volume ratio of extract/copper sulfate. The crystallite of Cu₂O increases from 25.84 to 28.34nm passing by 26.56nm, then decrease to reach 23.62nm in the volume ration range of 1:100, 1:90, 1:70, and 1:50 respectively. Whereas the size crystallite of CuO decreases from 25.84 to 20.70nm with decreasing of the ratio from 1:100 to 1:90, then increase to reach 28.8nm for the ratio 1:30.

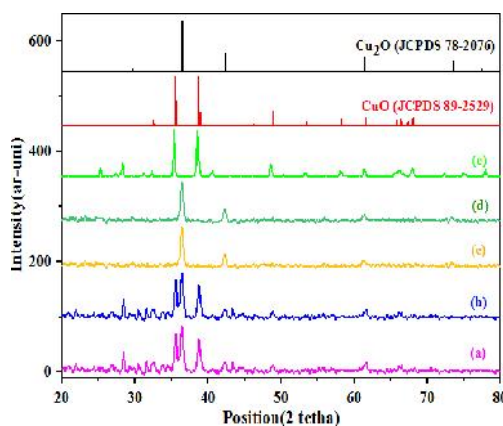


Fig. 5. XRD patterns of copper oxide nanoparticles synthesized at different volume ratio (a) 1:100 (b) 1:90 (c) 1:70 (d) 1:50 and (e) 1:30.

Table 1. Size of copper oxide nanoparticles synthesized at different volume ratio (a) 1:100 (b) 1:90 (c) 1:70 (d) 1:50 and (e) 1:30.

Samples	CuO nanoparticles size (nm)	Cu ₂ O nanoparticles size(nm)
a	25.84	25.00
b	20.70	26.56
c	///	28.34
d	///	23.62
e	28.38	///

Fig. 6(a-e) exhibits SEM images of the synthesized copper oxides nanoparticles. It is clearly shown that in general the particles are roughly spherical and irregular shaped, which are free from agglomeration. For the mixture of CuO and Cu₂O nanoparticles (Fig. 6 a and b), it is observed that almost of them are spherical in nature; further, the particles are agglomerated to form foam like bunch of particles. For Cu₂O nanoparticles (Fig.6 c), it is observed that there is more than one shape (spherical nanoparticles) as depicted in SEM image. The nanoparticles become greater in dimension having the form of foam like bunch (Fig. 6 d). But in Fig. 6 e, they are greater nanoparticles but turned into only spherical shape.

Further analysis of copper oxide nanoparticles, by EDAX, as shown in Fig. 5f confirms the presence of copper and oxygen, with the weight percentage of about 72.39% Cu and 27.61% O. This analysis showed also a doublet signal peak for copper at 1 and 8keV.

As result to this green synthesized NPs, it seems to us that the concentration of plant extract plays a key role in reducing and stabilizing the copper oxide NPs. It has found that by increasing the concentration of plant extract, the shape, size and nature of nanoparticles change too hence CuO and Cu₂O nanoparticles were obtained. Cu₂O NPs change in the shape from spherical nanoparticles to a small agglomeration as shown in SEM image (Fig.6 c and d). While for the CuO NPs it was observed that the shape remains spherical with a change in size only as shown in SEM image (Fig. 6a, b, and e). By increasing the concentration of plant extract, the concentration of phytochemicals increased and the reduction of copper salt also increased leads to a complete oxidation of copper (sample of Fig. 6e). The green reduction of the copper salts starts rapidly, and the formation of copper oxide nanoparticles is indicated by changes in the color from green to the dark brown of the mixture solution. Based on the disappearance of the absorbance bands at 3264, 1605, 1442, 1283 and 1049cm⁻¹ of polyphenols it seems to us that the latter has the foremost role in reducing the Cu ions and then stabilizing the copper oxide NPs.

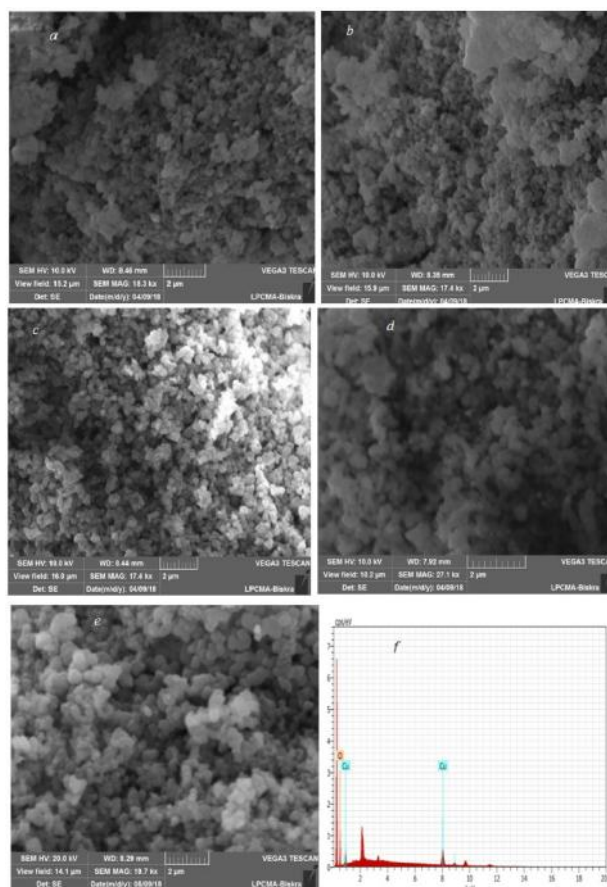


Fig. 6. SEM image and EDAX: (a-e) are SEM images and (f) is the EDAX of copper oxide nanoparticles.

4. Conclusions

In this work attention to prepare copper oxide nanoparticles using *Phoenix dactylifera* L leaves from the region of El Oued (South east of Algeria) with different volume ration of extract to the copper sulfate was carried out. The formation of copper oxide was confirmed by different characterization techniques. Absorbance peak at 275nm was showed by UV-Vis indicating the formation of copper oxide, which it was confirmed by FT-IR study showing Cu-O absorption at 512 and 618cm⁻¹.

XRD studies displayed that a synthesized nanoparticle exhibits a cubic and monoclinic crystalline structure having an average grain size of 20-28 nm. SEM image showed that synthesized particles are roughly spherical shape. Also, this study indicates that copper oxide nanoparticle can be synthesized using a *Phoenix dactylifera* L leaf extract. This procedure is green and viable because of its ease, fast, low cost and friendly to the environment compared to other methods.

References

- [1] M.E.Elena, A.K. Aslan, I.S.Vitaly, Springer International Publishing Switzerland, 2016.
- [2] D. Jain,H.K.Daima,S.Kachhwaha,S.L. Kothari, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures **4**, 557 (2009).
- [3]S.Basavaraja,S.D.Balaji,A.Lagashetty,A.H.Rajasab,A.Venkataraman, Materials Research Bulletin**43**(5), 1164 (2007).
- [4] X.Liu, P.Y. Lee, Ho, V.C. Lui, Y. Chen, C.M. Che, Chem. Med. Chem.**5**(3), 468 (2010).
- [5] K.S.Shin, J.Y.Choi, C.S.Park, H.J.Jang , K. Kim, Catalysis Letters**133**, 1 (2009).
- [6] W. Zhou, Y. Ma, H.Yang, Y. Ding, X. Luo, International Journal of Nanomedicine **6**, 381 (2011) .
- [7] M.Ghaedi, M. Yousefinejad, M.Safarpour, H. ZareKhafri , M.K.Purkait, Journal of Industrial and Engineering Chemistry**31**, 167(2015) .
- [8]L.Esteben, F. Malpartida, A. Esteban, C. Peccharoman, J.S. Moya, Nanotechnology**20**(8), 085103 (2009).
- [9] R.N. Nyoman, A. Avinash, G. Suresh, P.B. Vidyasagar, Journal of Physics:Conference Series**423**,012032 (2013).
- [10] R.Satyavathi, M.B.Krishna,S.V.R.Saritha, D.N. Rao,Advanced Science Letters**3**, 1 (2010).
- [11]K. Renugadevi, R.V.Aswini, International Journal of Nanomaterials and Biostructures **2**(2), 5 (2012).
- [12]R. Mahendra, C. Posten, CAB International ,**31**(2013).
- [13] I. Siavash, Green Chemistry**13**, 2638 (2011).
- [14]V.V.Makarov,A. J. Love, O.V. Sinitsyna, S. S. Makarova, I.V.Yaminsky, M.E. Taliany, N. O.Kalinina, Actanaturae**6**(20), 35(2014).
- [15] S.K.Das, M.M.R.Khan, A.K. Guha, A. R. Das,A. B. Mandal, Bioresource Technology **124**, 495(2012).
- [16]J.H.Fendler, Wiley-VCH,Toronto,463(1998).
- [17]S.K.Das, C.Dickinson,F. Lafir, D.F. Brougham,E.Marsili, Green Chemistry **14**, 1322 (2012).
- [18]K.N.Thakkar,S.SMhatre, Y.Rasesh, R.Y. Parikh,Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**6**, 257 (2010).
- [19] S.Zygmunt, Green Biosynthesis of Nanoparticles 79(2013).
- [20]Y. Snehal, M. Chandra, M Prakash, Open Journal of Synthesis Theory and Applications **5**, 1 (2016).
- [21] P. Vanathi, P. Rajiv and S.Rajeshwari, Bulletin of Materials Science**39**(5),1165 (2016).
- [22] A. Rahnama, M .Gharagozlou, Optical and Quantum Electronics **44**, 313(2012).
- [23] J.Zhu,H.Bi,Y. Wang, X. Wang, X. Yang, L. Lu, Materials Letter**61**, 5236 (2007).
- [24] S.Yang, C.Wang, L.Chen, S. Chen, Materials Chemistry and Physics**120**, 296 (2010).

- [25] T. Yu, F.C.Cheong, C.H. Sow, *Nanotechnology* **15**, 1732 (2004).
- [26] V.Safarifard, A.Morsali, *Ultrasonics Sonochemistry* **19**, 823 (2012) .
- [27] P.C. Nagajyothi, P. Muthuraman, T.V.M .Sreekanth, H. K. Doo, S.Jaesool, *Arabian Journal of Chemistry* **10**(2), 215 (2017).
- [28] K.S. Ashutosh, I.Siavash, *International Publishing Switzerland*, 83 (2016).
- [29] W. Kriaa, H. Fetoui, M. Makni, N. Zeghal, E, *International journal of food properties* **15**(6), 1220 (2012).
- [30] Y. Abboud, T.Saffaj, A. Chagraoui, A. El Bouari, K. Brouzi, O. Tanane, B.Ihssane, *Application Nanoscience* **4**,571(2014) .
- [31] N. Ahmad,S. Sharma, *Green and Sustainable Chemistry* **2**, 141 (2012).
- [32] G.Jayakumarai,C.Gokulpriya,R.Sudhapriya, G.Sharmila,C.Muthukumaran, *Application Nanoscience* **5**,1017 (2015).
- [33] R. Dilaveez,D. Mahendiran, K.R.Senthil, R. A.Kalilur, *Bioprocess and biosystems engineering* **40**(6), 943 (2017)
- [34] I. Muhammad, M.I. Khana, A. Kalsoom, A. K. Murad, M. A. Abdullah,B. K. Sher, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **103**,367(2018).
- [35] K. Mujeeb,K.Merajuddin, F.A. Syed, N.T.Muhammad, T. Wolfgang, Z. A Hamad, A. Abdulrahman, R.S.Mohammed, *International Journal of Nanomedicine* **8**, 1507(2013).
- [36] N. Mahmoud,M.Mehdi,S. S. Mohammad, *Journal of Colloid and Interface Science* **455**, 245 (2015).
- [37] J. Xia, H. Li, Z. Luo, H. Shi, K. Wang, H. Shu, Y. Yan, *Journal of Physics and Chemistry Solids* **70**, 1461 (2009).
- [38] H.R. Chitme, R. Chandra, S. Kaushik, *Phytotherapy Research* **19**(5), 454 (2005)
- [39] Y. Alaa. Ghidana, M.A.Tawfiq, M.Awwad, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* **6**,95 (2016).