



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar – El Oued

FACULTE DE LA TECHNOLOGIE

Memoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Techniques

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie chimique

Thème

**Synthèse de nanoparticules métalliques d'oxyde par
chimie vert et leur application**

Réalisé par:

SoltaneAbdelhke

Laïb Brahim

Tour Fares

Comité d'examen composé de:

President	Bouafia Abdelrahmane	El-Oued University
Examineur	Menacer Souhila	El-Oued University
Encadreur	Guerram Abdelmadjid	El-Oued University

2023/2024



Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et
Miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience*

D'accomplir ce modeste travail.

*Nous tenons à remercier tous nos enseignants du département
Génie des Procédés et Pétrochimie et tous les enseignants de
Génie chimie.*

*Nos remerciements spéciaux vont au notre encadreur de mémoire
Docteur **Guerram Abdelmadjid** pour son gentillesse, pour ses
Conseils et de m'avoir guidé pas à pas dans notre travail.
Aussi nous tenons également à exprimer notre gratitude aux
Membres de jury pour avoir accepté de discuter et d'évaluer ce
Travail.*

*Enfin, grand merci à nos familles respectives et nos amis qui nous
Ont aidés.*

*Nous profitons de l'occasion pour remercier tous ceux qui ont
Collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce projet, nous dis
Merci.*

Table des Matières

Remerciements	II
Table des Matières	III
Liste Des Figures	V
Liste des tableaux	VI
Liste des abréviations	VII
Introduction:	2

Chapitre I : Présentation de la plante étudiée

I.1.ORIGINE	5
I.2.Description de l'espèce	5
I.2.1.Description botanique.....	6
I.2.2.Nomenclature	7
I.2.3. Le (<i>Punicagranatum</i> L).....	7
I.3. La Composition du (<i>Punicagranatum</i> L).....	7
I.4.Présentation générale sur les polyphénols	8
I.4.1.Généralité	8
I.5. Principales classes des composés phénoliques	8
I.5.1. Polyphénols simples.....	8
I.5.2. Polyphénols complexes (tannins).....	12
I.6. Activités biologiques des polyphénols	13
I.6.1. L'activité antioxydant:	13
I.7.Définition des radicaux libre	13
I.8. Antioxydants.....	14
I.8.1.Définition	14
I.9. Les sources des antioxydants	14
I.9.1. Les antioxydants synthétisés	14
I.9.2. Les antioxydants naturels	15
I.10. Mécanismes d'action des antioxydants.....	15

Chapitre II: Généralités sur les nanoparticules

II.1.Généralité sur la nanotechnologie	17
II.2.Définition Les nanoparticules	18
II.3.L'origine des nanoparticules	19
II.3.1.Les nanoparticules d'origine naturelle	19

II.3.2. Les nanoparticules d'origine anthropogénique non-intentionnelle	19
II.3.3. Les nanoparticules d'origine anthropogénique intentionnelle	19
II.4. Les types des nanoparticules	19
II.4.1. Les nanoparticules inorganiques	19
II.5. Propriétés de l'oxyde de zinc	20
II.5.1 Structure en cristal	20
II.5.2. Propriétés structurales et cristallographiques	20
II.6. Propriétés de dioxyde d'étain SnO ₂	21
I.6.1. Structure cristalline	21
II.7. Mécanisme de formation de nanoparticules d'oxyde de zinc	24
II.7.1. Nucléation	24
II.7.2. La croissance	24
II.7.3. Le murissement	25
Chapitre III: Synthèse et caractérisation des nanoparticules et leur application antioxydant	
III.1. Méthode de préparation d'extrait à la plante (Punicagranatum L)	27
III.2. Procédure de synthèse des NPs (ZnO) et NC (ZnO/SnO ₂) par chimie verte	27
III.2.1. Préparation de NPs (ZnO) par l'extrait de (Punicagranatum L)	28
III.2.2. Préparation de nanocomposite (ZnO/SnO ₂)	28
III.3. Caractérisation des NPs synthétisées par chimie verte	30
III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	30
III.3.2. UV-Vis	30
III.3.3. Analyse FTIR	32
III.3.4. Analyse par diffraction des rayons X (XRD)	32
III.4. Évaluation de l'activité antioxydante	34
III.4.1 Méthode de la Capacité antioxydante totale (CAT)	34
III.4.2. Test d'activité anti-radicalaire (DPPH)	35
III.4.3. Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH)	36
Conclusion générale	39
Les références	41
Annex	
Resume	

Liste Des Figures

Chapitre I : Présentation de la plante étudiée

Figure I.1: Fleursetfruitsdu Grenadier (<i>Punicagranatum</i>)	6
Figure I.2 : Squelette de base des flavonoïdes.	9
Figure I.3: Structure chimique des flavanones.....	10
Figure I.4 : Structures chimiques de flavonol.	10
Figure I.5: Structures chimiques de certains flavan-3-ols.....	11
Figure I.6: Deux exemples des structures chimiques des anthocyanes.....	11
Figure I.7: Structures de l'hydroxytyrosol (a) et du tyrosol (b).	12

Chapitre II: Généralités sur les nanoparticules

Figure II.1: Gamme destailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologique.....	19
Figure II.2 : Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc : les atomes O sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires.	20
Figure II.3: maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain.....	22
Figure II.4: diagrammes chématique des processus de transition directe et indirecte dans un semi- conducteur.....	22
Figure II.5: Structure de bande SnO ₂ cristallin rutiled'après Robertson.	22
Figure II.6: synthèsevertedesnanoparticulesàpartird'extract de plante.	23
Figure II.7: Mécanisme de formation du NP de ZnO par la synthèse verte.	24

Chapitre III: Synthèse et caractérisation des nanoparticules et leur application antioxydant

Figure III.1. Diffraction d'oxyde de zinc en poudre (JCPDS 36-1451).	30
Figure III.2. (a) Spectres UV-Vis du ZnO pur et du Nano Composte ZnO/SnO ₂ , (b) Énergie de gap du ZnO pur et du NC ZnO/SnO ₂	31
Figure III.3. Spectres FTIR des nanoparticules de ZnO pur et du NC ZnO/SnO ₂	32
Figure III.4. Motif de diffraction RX de (b) spectre DRX standard de ZnO [JCDPS n° 36-1451], (a) spectre DRX standard de SnO ₂ [JCDPS n° 41-1445], (c) nanoparticules de ZnO et (d) nanoparticules de ZnO/SnO ₂	34
Figure III.5. Le pourcentage d'activité antioxydant de stondard.....	35
Figure III.6. Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO/SnO ₂	36
Figure III.7. Activité antioxydant (DPPH) des nanocomposite de ZnO.....	36

Liste des tableaux

Tableau I.1: la composition de l'écorce de la plante (<i>Punicagranatum L</i>)	7
Tableau III.1 : Méthode de préparation d'extrait d'écorce de grenade.	27
Tableau III.2: les étapes de la synthèse verte en utilisant l'ecorce de grenade. On détermine les propriétés des échantillons à l'aide des spectroscopies DRX, IR et UV.	29
Tableau III.3: Valeurs des IC ₅₀ du DPPH pour les NPs.	37

Liste des abréviations

ZnO	Oxyde de zinc
NC	Nano composite
m	Mètre
μm	Micromètre ($1\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$)
nm	Nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)
Å	Ångström ($1\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
D	Dimension
λ	Longueur d'onde
RX	Rayon X
UV	Ultra-violet
IR	Infrarouge
OH	Hydroxyde
DRX	Diffraction Des Rayons X
NPs	Nanoparticules
SnO ₂	Dioxyde de tin
DPPH	2, 2-diphényle-1-picrylhydrazyl
H	L'élément d'Hydrogène
C	L'élément de Carbone
G	Gramme
mol/l	Concentrations
V	Volume
IC ₅₀	Concentrations permettant d'inhiber 50% du radical DPPH
C°	Température

***INTRODUCTION
GÉNÉRALE***

Introduction:

Dieu tout-puissant a créé des plantes sur terre avant de créer l'humain faire d'elle une raison parmi les raisons de sa vie sur terre et de la vie des toutes les créatures dépendant de ce qu' elle produit comme bienfaits, de sorte que l'être humain a utilisé des plantes comme nourriture il en est venu à la cultiver et a d'autres moments l' utilisez comme médicament pour le traitement [1] dans notre réalité quotidienne ,et nous remarquons une augmentation del'intérêt des gens pour la médecine naturelle, le traitement par les aliments naturels,les herbes, les plantes médicinales et les recettes populaires éprouvées.[2]

L'êtrehumain également été guidé en révélant les propriétés thérapeutiques des herbes par hasard par l'expérience qui n'est pas exempte de risque par fois au contraire la connaissance du vieil homme sur les herbes en tant que médicament est la suite de son observation de certains des risques sur les animaux comme les chiens, les chats, etc. [3]

Les plantes médicinales sont également la principale source de médicaments et de substances actives incluses dans l'industrie pharmaceutique son importance augmente avec les progrès civilisés ,augmentant le besoin de médicament et élargissant ses utilisations et utiliser certains les plantes médicinales sont également à d'autres fins, telles que les épices, les huiles alimentaires et les huiles essentielles qui sont incluses dans l'industriecosmétique comme les parfums et les pesticides a un intérêt accru pour ces usines dans de nombreux pays monde. [4]

ainsi l'homme connaissait la capacité de punica granatum qui appartient a la famille puniceae s'attaches aux utilisations thérapeutiques populaires car on savait qu'il était efficace super comme il est utilisé dans le traitement de la douleurs abdominale ,débarrassé des parasites qui affectentles intestins et antibactérien [5], il s'agit de l'un des plus anciens fruits connus de l'homme et il connaissait en des cultures des peuples et des nations précédents et il est également considéré comme un fruit d'été.

Les plantes contiennent des composés organiques tels que des flavonoïdes, des acides aminées, de la carboxylique, cétones, phénols et protéines car ces substances contribuent un rôle important dans la réduction des sels minéraux et de la production des nanoparticules avec des manières faciles rapides et sure les nanoparticules son une forme des matériaux nanoqui a acquis une importance scientifique en raison de ses différentes caractéristiques et applications [6].

Ce document de référence examinera une recherche dans le domaine de la biosynthèse de l'un des matériaux métalliques nano les plus importants en utilisant des extraits de plantes à savoir l'oxyde de zinc qui est l'un des oxydes métalliques les plus intéressants en raison de

ses nombreuses applications dans les technologies modernes comme dans les industries chimiques, électroniques, alimentaires et cosmétiques...ect

De nombreuses questions nous viennent à l'esprit sur la manière de préparer la nanoparticule d'oxyde de zinc et quelles sont ses différentes applications, ainsi que son impact sur la croissance des souches bactériennes.

Et pour répondre à ces problèmes posés, nous avons divisé la recherche en deux parties

- **Partie bibliographique comprend deux chapitres:**

- Le premier chapitre l'étude végétale.
- Le deuxième chapitre généralités sur les nanoparticules et les méthodes de préparation des nanoparticules.

- **Partie pratique comprend un chapitres:**

- Le troisième chapitre synthèse et caractérisation des nanoparticules ZnO et nanocomposite ZnO/SnO₂ et leur application antioxydant.
- Notre mémoire se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus au cours de ce travail, et par une présentation de quelques perspectives recherche.

Chapitre I :
Presentation de la plante
étudiée

I.1.ORIGINE:

La grenade est le fruit du grenadier (*Punicagranatum L*) .

Ce petit arbre buissonnant est originaire du bassin méditerranéen, d'Asie Occidentale et du Moyen-Orient, où il est cultivé depuis 5000 à 6000 ans. Son nom est dérivé du latin «granatum» qui signifie «fruit à grain». [7]

Le (*Punicagranatum L*) souvent mentionnée dans la mythologie grecque, ainsi que dans la Bible et le Coran, prouve que ce fruit est connu et consommé depuis des millénaires. Outre la dimension symbolique dont elle était revêtue, la grenade était appréciée à l'époque pour les propriétés vermifuges de son écorce, mais aussi pour sa pulpe désaltérante et son aptitude à se conserver et à résister aux chocs, grâce à son écorce rigide.

Les voyageurs et les caravaniers l'emportaient donc avec eux comme provision ; le grenadier s'est ainsi rapidement répandu vers l'Est (Asie) et vers l'Ouest (bassin méditerranéen), grâce aux pépins du fruit. Cet arbre fruitier est aujourd'hui cultivé un peu partout dans le monde, sous les climats chauds et secs. [8]

I.2.Description de l'espèce:

Le (*Punicagranatum L*), un gros buisson ou arbuste assez épineux, au feuillage caduc et de beau aspect, appartient à la famille des Punicaceae, division Magnoliophyta, classe Magnoliopsida et à l'ordre des Myrtales.

Il est originaire de l'Asie, ou encore dans la région méditerranéenne d'Afrique [9]. Il est depuis longtemps cultivé à but ornemental et pour ses fruits comestibles.

Ses fruits contiennent de nombreuses graines, chacun enrobé dans une pulpe gélatineuse rouge cramoisi, le tout enveloppé dans une peau (écorce) coriace dont la couleur peut aller du jaune au rouge foncé.

Les fruits sont consommés en frais et sont aussi utilisés pour produire un sirop dont le principal ingrédient est sa pulpe au goût acide. Depuis des milliers d'années, les propriétés astringentes de l'écorce du fruit et de l'arbre sont très prisées en médecine, particulièrement comme vermifuge.

Actuellement, Le (*Punicagranatum L*) est cultivée dans la plupart des régions à climat chaud, car il a besoin de fortes chaleurs pendant toute la période de fructification [10].

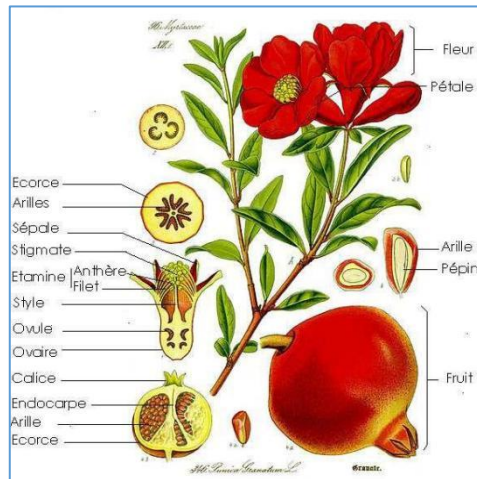


Figure I.1: Fleurs et fruits du Grenadier (*Punicagranatum L*) [11].

I.2.1. Description botanique:

Le (*Punicagranatum L*) est le fruit d'un arbuste appelé grenadier, de nom latin *Punicagranatum L.* appartenant à la famille des Punicacées [12].

Le grenadier est un petit arbre ou un grand arbuste (2 à 7 m de hauteur),

Le tronc est recouvert d'une mince écorce grise; se ramifie irrégulièrement en branche plus ou moins épineuses et hérissées, portant des feuilles opposées à court pétiole, ovales, entières, vertes luisantes, sans stipules [13], peuvent mesurer de 3 à 8 cm de long [14].

Ses fleurs de couleur rouge pourpre ou grenat [14], Son fruit (la grenade) la grenade est sphérique quelque fois aplatie, de 5 à 12 cm de diamètre, à écorce dure et coriace de couleur jaune-rouge violacée [13].

Cette baie renferme de nombreuses petites graines de couleur rose à rouge contenues dans des loges, séparées par des pulpes gélatineuse de chair rouge transparente, sucrée chez les variétés améliorées, sinon d'un goût plutôt âcre [15].

Toutes ces graines possèdent un mésocarpe charnu et gélatineux, acidulé et sucré, représentant la partie comestible du fruit, le poids des grenades varie généralement selon l'origine et le cultivar entre 163 et 216g [12].

Depoint de vue botanique, le fruit de grenadier se compose de 3 parties: l'épiderme (écorce) qui est la partie extérieure du fruit représente 28 à 32% du poids total du fruit, les arilles et les pépins. Alors que le taux en graines varie de 55 à 60% du poids total du fruit [12].

La saveur de (*Punicagranatum L*), douce et légèrement acidulée, est la résultante d'un équilibre harmonieux entre deux de ses constituants: les glucides, d'une part et les acides organiques, d'autre part [13].

I.2.2.Nomenclature:

- Nom scientifique: *Punicagranatum L*
- Nom français: *grenadier*
- Nom anglais: *pomegranate*
- Nom espagnol: *Granado*
- Nom italien: *Melograno*
- Nom arabe: *Romane*

I.2.3. Le (*Punicagranatum L*):

L'écorce du fruit du *Punicagranatum L* est également appelée « malicorium », il s'agit de la partiedure de fruit Environ (48 à 50%) du poids total de la grenade correspond à l'écorce et aux membranes blanches [16], qui sont une source très importante des composés bioactifs.

I.3. La Composition du (*Punicagranatum L*):

Tableau I.1: la composition de l'écorce de la plante (*Punicagranatum L*).

Flavonoïdes	Flavones	Référence
Tannins	Ellagitanins (punicaline, pédunculaine et punicalagine la granatine A etlagranatineB)	[16]
Acides polyphénoliques	Acides hydroxy benzoïques (l'acide gallique et l'acide ellagique), des acides hydroxy-cinnamiques	[16]
Les alcaloïdes	pelletiérine, méthylpelletiérine, pseudopelletiérine	[17]
Autres compositions	Les proantocianidines et les minéraux (potassium, azote, calcium, phosphore, magnésium, sodium)	[15]

I.4.Présentation générale sur les polyphénols:**I.4.1.Généralité:**

Les polyphénols constituent le groupe de métabolites le plus large et le plus répandu du règne végétal et font partie intégrante de l'alimentation humaine et animale avec ce qui avoisine les 8000 structures phénoliques connus [18].

Les polyphénols sont présents dans de nombreux aliments d'origine végétale, tels que les légumes, les fruits, les céréales ou les fruits secs, ainsi que dans les boissons, comme le vin, le cidre, la bière ou le thé [19].

Les composés phénoliques également dénommés les polyphénols, sont des métabolites secondaires présents chez toutes les plantes vasculaires [20], ce qui signifie qu'ils n'exercent pas de fonction directe au niveau des activités fondamentales de l'organisme végétal, comme la croissance ou la reproduction. [21]

Ces composés ont tous en commun la présence d'un ou de plusieurs cycles benzéniques portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles.

La structure des composés phénoliques naturels varie depuis les molécules simples (acides phénoliques simples) vers les molécules les plus hautement polymérisées (tanins condensés) [22].

I.5. Principales classes des composés phénoliques:

Les polyphénols sont classifiés par leurs nombre total d'atomes et leurs structures des squelettes, on distingue les catégories suivantes :

I.5.1. Polyphénols simples:**• Acides phénoliques:**

Cette vaste famille regroupe des composés présentant des cycles aromatiques le plus souvent soluble dans l'eau et présent sous forme de glyco conjugués [18], et ce sont des composés organiques possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique [23].

• Acides hydroxybenzoïques:

Ces composés répondent à une représentation structurale de type (C₆-C₁), dont les plus répandus sont l'acide salicylique et l'acide gallique.

- **Acides hydroxycinnamiques:**

Ces composés répondent à une représentation structurale de type (C₆-C₃), dont les plus abondants sont les acides caféique et coumarique. Ils sont à l'origine des voies de biosynthèse de nombreuses substances telles que les lignines, les flavonoïdes et les stilbènes. [b] [24]

- **Coumarines:**

Les coumarines dérivent des acides hydroxycinnamiques par cyclisation interne de la chaîne latérale. Les coumarines ont fréquemment un rôle écologique ou biologique. [24]

- **Les flavonoïdes:**

Les flavonoïdes ont tous la même structure chimique de base, ils possèdent un squelette carboné de quinze atomes de carbones constitué de deux cycles aromatiques (A) et (B) qui sont reliés entre eux par une chaîne en C₃ en formant ainsi l'hétérocycle.

Généralement, la structure des flavonoïdes est représentée selon le système C₆-C₃-C₆. En formant une structure de type diphenyle propane dont des groupements hydroxyles, oxygènes, méthyles, ou des sucres peuvent être attachés sur les noyaux de cette molécule. Les flavonoïdes sont présents dans une grande variété d'aliments (fruits et légumes, céréales, jus de fruits, thé et vin...). [25]

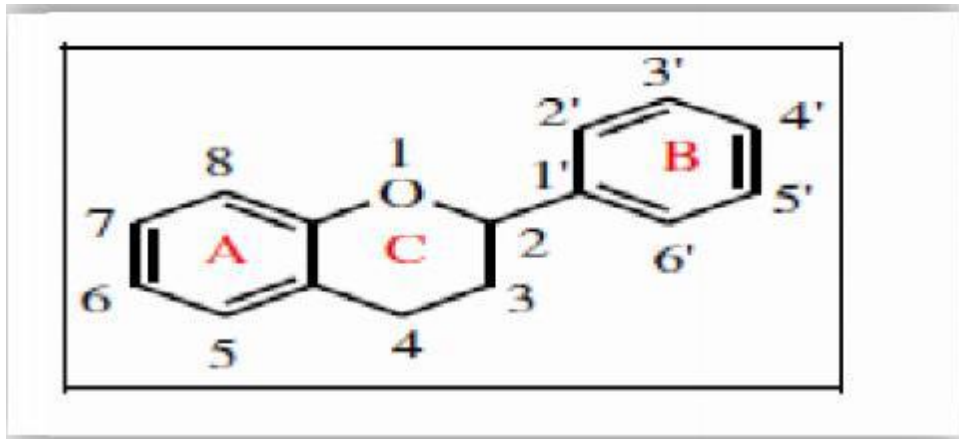


Figure I.2 : Squelette de base des flavonoïdes. [25]

- **Les Flavanones:**

Les flavanones sont caractérisées par l'absence de la double liaison entre par la présence d'un centre de chiralité en C₂.

Les agrumes constituent la principale source alimentaire de flavanones. Les principaux

aglycones sont l'ériodictyol dans le citron, la naringénine dans le pamplemousse et l'hespératine dans l'orange, un jus d'orange contient entre 200 et 600 mg d'hespératine / L [31, 25].

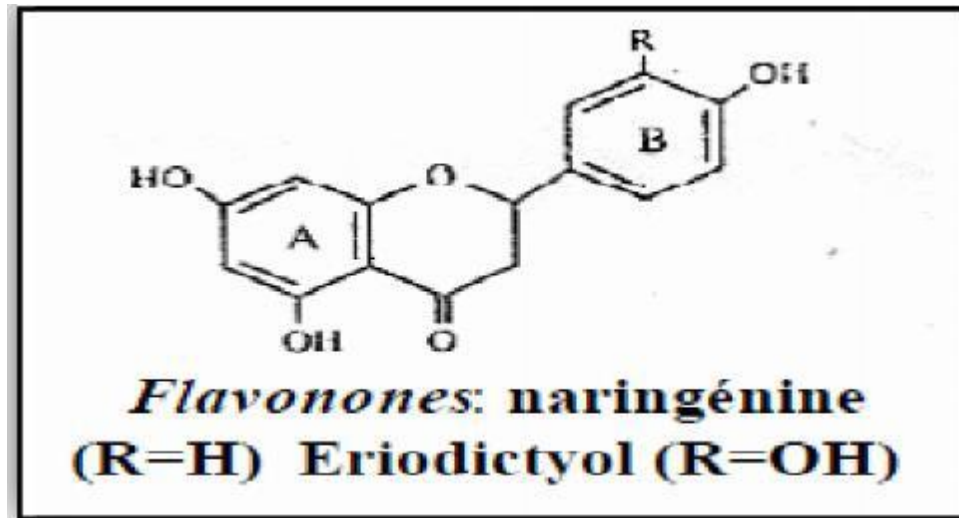


Figure I.3: Structure chimique des flavanones. [25]

- **Flavanols:**

Les flavanols se distinguent par la présence d'un groupement OH en position C₃ et d'une double-liaison en C₂-C₃. Ils peuvent exister soit sous forme d'aglycones, soit sous forme d'hétérosides.

Les trois principales structures sont la quercétine, le kaempférol et la rutine.

Les sources les plus riches sont les oignons (350-1200 mg/kg de matière fraîche) [26, 27], le poireau, le chou et les baies telles que le cassis (115 mg/kg de matière fraîche) [28].

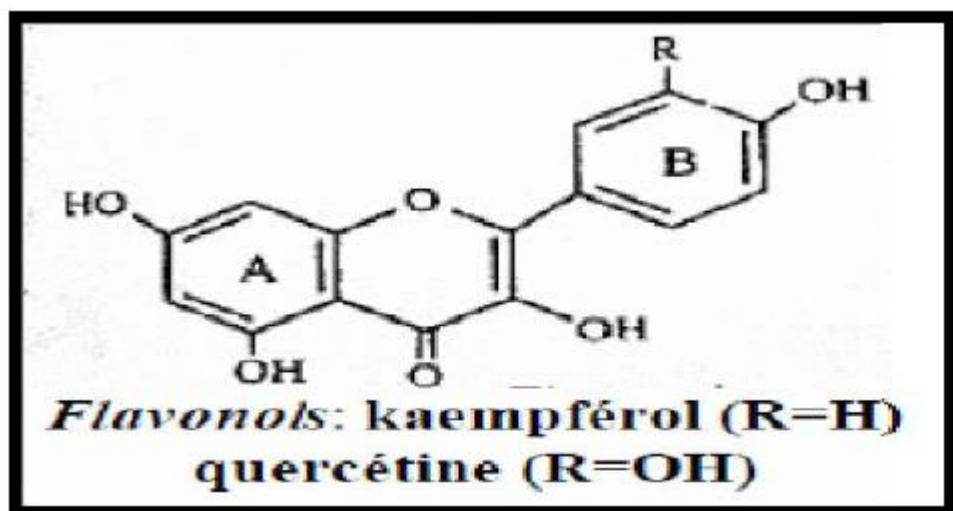


Figure I.4 : Structures chimiques de flavonol. [29]

• Les Flavan-3-ols:

Les flavan-3-ols ou dérivés de catéchine sont la catégorie de flavonoïdes la plus complexe. De plus, les flavan-3-ols peuvent être estérifiés par l'acide gallique ou hydroxylés pour former les gallocatéchines (épicatechine gallate, épigallocatechine, épigallocatechine gallate) [30]. Les catéchines sont présentes dans le chocolat (jusqu'à 132,4 mg/kg de matière fraîche de chocolat noir) le thé (jusqu'à 120 mg du thé noir de Chine) et dans les fruits comme l'abricot [31, 32].

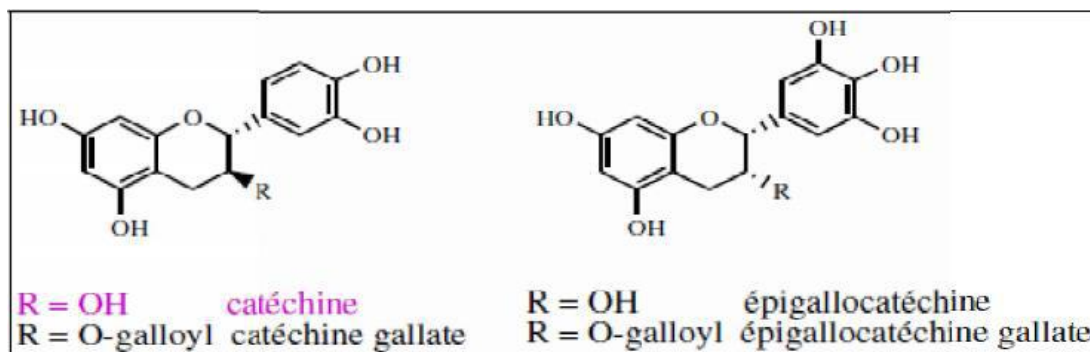


Figure I.5: Structures chimiques de certains flavan-3-ols. [30]

Les flavones sont structurellement très similaires aux flavonols et ne diffèrent que par l'absence d'hydroxylation en position 3 sur le cycle C (figure I.6). Elles sont principalement représentées dans l'alimentation par l'apigénine et la lutéoline. Contrairement aux flavonols, elles sont moins répandues dans les fruits et les légumes. Par conséquent, leur apport alimentaire est très faible [33].

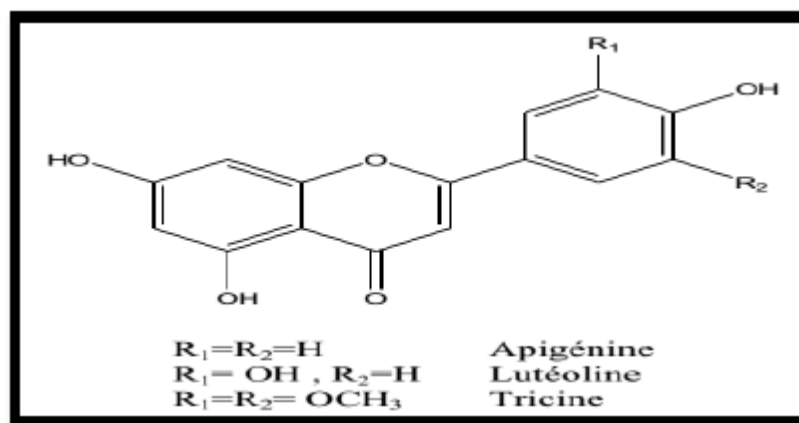


Figure I.6: Deux exemples des structures chimiques des anthocyanes. [34]

• Alcools phénoliques:

Un alcool phénolique est un composé organique possédant au moins un alcool aliphatique et un hydroxyle phénolique.

Le tyrosol (4-hydroxyphenylethanol) et hydroxytyrosol (3,4 dihydroxyphenylethanol) sont les principales molécules de cette classe.

Ces composés sont très abondants dans l'olive (fruit et feuille), libres ou associés à l'acide élénolique [35, 36].

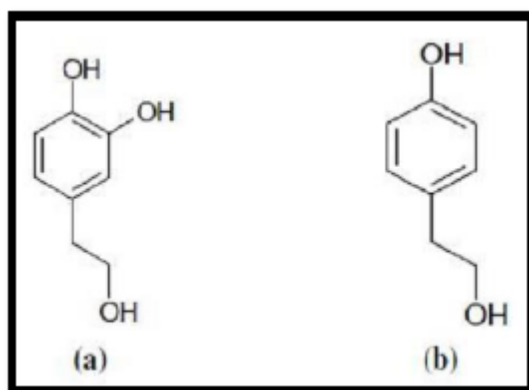


Figure I.7: Structures de l'hydroxytyrosol (a) et du tyrosol (b). [37]

I.5.2. Polyphénols complexes (tannins):

Le terme tanin dérive de la capacité de tannage de la peau animale en la transformant en cuir par le dit composé. Les tanins sont un groupe des polyphénols à haut poids moléculaire.

Les tanins sont des molécules fortement hydroxylées et peuvent former des complexes insolubles lorsqu'ils sont associés aux glucides, aux protéines et aux enzymes digestives, réduisant ainsi la digestibilité des aliments.

Ils peuvent être liés à la cellulose et aux nombreux éléments minéraux. [38]

• Les tanins hydrolysables:

Ces tanins sont des dimères d'acide gallique condensés sur un dérivé glycosyle. Ils comprennent l'acide gallique et les produits de condensation de son dimère, l'acide hexahydroxydiphénique (1,2). Comme leur nom l'indique, ces tanins subissent facilement une hydrolyse acide et basique, ils s'hydrolysent sous l'action enzymatique et de l'eau chaude [39].

• Tanins condensés:

Appelés aussi proanthocyanidines ou procyanidines. Les tanins condensés sont des polyphénols de masse molaire élevée.

Ils résultent de la polymérisation auto-oxydative ou enzymatique des unités de flavan-3,4-diol liées majoritairement par les liaisons C₄-C₈ (parfois C₄-C₆) des unités adjacentes, et

se nomment ainsi proanthocyanidines de type B.

Lorsque la condensation se produit entre les unités adjacentes par la liaison C₄-C₈ et par une liaison d'éther additionnelle entre C₂ et C₇, les proanthocyanidines sont dits de types A [40,41].

I.6. Activités biologiques des polyphénols:

I.6.1. L'activité antioxydant:

De nos jours, Il existe un intérêt croissant vis-à-vis de la biologie des radicaux libres,

Ce n'est pas seulement dû à leur rôle dans des phénomènes aigus tels que le traumatisme ou l'ischémie, mais aussi à leur implication dans de nombreuses pathologies chroniques associées au vieillissement tels que le cancer, les maladies cardiovasculaires et inflammatoires et la dégénérescence du système immunitaire [42].

Dans ce cas, 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 nutritionnelle tels que les caroténoïdes, les tocophérols (vitamine E), l'acide ascorbique (vitamine C) et les polyphénols qui sont des antioxydants essentiels pour l'homme [43].

I.7.Définition des radicaux libre:

Les radicaux libres sont des atomes ou des molécules portant un électron non apparié.

Cette propriété rend ces éléments très réactifs du fait de la tendance de cet électron à se rapparier, déstabilisant ainsi d'autres molécules.

Les molécules ainsi transformées deviennent à leur tour d'autres radicaux libres et initient ainsi une réaction en chaîne. C'est typiquement ce qui se passe lors de la peroxydation lipidique [44, 45].

Parmi toutes les espèces radicalaires susceptibles de se former dans les cellules, il convient de distinguer un ensemble restreint de composés radicalaires qui jouent un rôle particulier en physiologie et que nous appellerons radicaux libres primaires, qui dérivent directement de l'oxygène. Les autres radicaux libres, dits radicaux secondaires (radical peroxy ROO•, radical alkoxyle RO•), se forment par réaction de ces radicaux primaires sur les composés biochimiques de la cellule [46].

L'ensemble des radicaux libres primaires est souvent appelé "espèces réactives de l'oxygène" (ROS).

Cette appellation n'est pas restrictive. Elle inclut les radicaux libres de l'oxygène proprement dit : radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$, radical hydroxyl $OH^{\bullet}$, monoxyde d'azote $NO^{\bullet}$, mais aussi certains dérivés oxygénés réactifs non radicalaires dont la toxicité est importante : l'oxygène singulet 1O_2 , peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , peroxynitrite $ONOO^-$ [44, 47].

I.8. Antioxydants:

L'oxydation fait partie d'une réaction d'oxydo-réduction qui transfère des électrons d'une substance vers un agent oxydant.

Cette réaction peut produire des radicaux libres qui entraînent des réactions en chaîne destructrices.

Les antioxydants sont capables de stopper ou de retarder ces réactions en chaîne en interagissant avec les radicaux libres et annihilant ainsi leur action.

Ces propriétés se trouvent beaucoup dans les familles des thiols et des phénols [43].

I.8.1. Définition:

Les antioxydants sont des substances capables de neutraliser ou de réduire les dommages causés par les radicaux libres dans l'organisme et permettent de maintenir au niveau de la cellule des concentrations non cytotoxiques de ROS. [45]

Notre organisme réagit donc de façon constante à cette production permanente de radicaux libres et on distingue au niveau des cellules deux lignes de défense inégalement puissantes pour détoxifier la cellule. [47]

I.9. Les sources des antioxydants:

I.9.1. Les antioxydants synthétisés:

Les antioxydants de synthèse sont introduits dans toutes les formulations contenant des corps gras insaturés et parfois aussi dans des phases aqueuses où se trouvent des extraits végétaux riches en oxydases. [48]

Tel que Les antioxydants synthétisés largement utilisés parce qu'ils sont efficaces et moins chers que les antioxydants naturels.

Cependant, leur sécurité est très discutée car ils génèrent un besoin de recherche comme matière de substitution d'après des sources naturelles comme antioxydants de la nourriture. [49]

Cependant, il a été montré que ces antioxydants de synthèse pouvaient être toxiques :

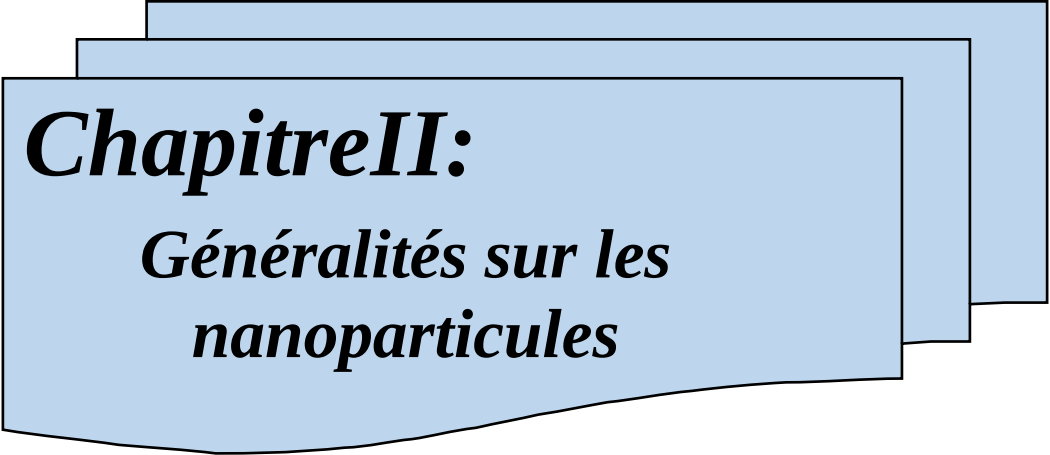
- le butylhydroxytoluène (BHT)
- le butylhydroxyanisole (BHA)
- les gallates de propyle, octyle et de dodécyle. [51]

I.9.2. Les antioxydants naturels:

L'utilisation empirique d'antioxydants naturels est une pratique très ancienne pour la conservation des vivres. La recherche de nouveaux antioxydants naturels, connaît depuis ces dernières années un regain d'intérêt, car les antioxydants synthétiques actuellement utilisés, notamment le B.H.T et le BHA ne seraient pas dépourvus de toxicité. [51]

I.10. Mécanismes d'action des antioxydants:

Les mécanismes d'action des antioxydants sont divers, incluant le captage de l'oxygène singulier, la désactivation des radicaux par réaction d'addition covalente, la réduction de radicaux ou de peroxydes, la chélation des métaux de transition. [47]



Chapitre II:

Généralités sur les nanoparticules

Dans ce chapitre, nous avons présentes les propriétés de base de ZnO et SnO₂ telles que sa structure cristalline, ses paramètres de treillis, sa structure de bande électronique, ses propriétés électriques, ses propriétés optiques, ses propriétés magnétiques et ses propriétés thermiques seront discutées. En outre, le chapitre donnera un aperçu certain des méthodes couramment utilisées pour la préparation des nanoparticules ZnO/SnO₂ et traitera également des avantages, des inconvénients, ainsi que des limitations associées aux différentes méthodes.

II.1. Généralité sur la nanotechnologie

La nanotechnologie est la science qui s'intéresse à la synthèse, la manipulation et l'application des matériaux ou des objets possédant des formes et des tailles contrôlées à l'échelle nanométrique [52].

Le domaine des nanotechnologies attire l'attention de la communauté scientifique de différents horizons : en médecine, énergie renouvelable et agriculture...etc.

En effet, c'est l'axe de recherche le plus dynamique en sciences des matériaux qui ne cesse de s'accroître ces dernières années.

L'intérêt porté aux systèmes nanométriques, provient des propriétés physiques et/ou chimiques particulières opérant à cette échelle, très différentes de celles du même matériau à l'état massif ou à l'état atomique.

Le préfixe «nano» indique un objet de taille nanométrique, il équivaut à un milliardième ou 10⁻⁹m. Il est largement admis que les nanoparticules sont des amas d'atomes dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm [53].

Les nanoparticules peuvent être synthétisées par différents procédés physiques et/ou chimiques tels que :

- Procédé de dépôt physique en phase vapeur
- Croissance chimique (CVD)
- Décomposition thermique (thermolyse)
- Réduction chimique des sels métalliques.....etc.

Bien que ces méthodes offrent la possibilité pour la synthèse de volume élevé de nanoparticules. Cependant, l'utilisation intensive de l'énergie ($T > 300^{\circ}\text{C}$), des équipements coûteux et de produits chimiques dangereux dans ces processus de synthèse a soulevé de sérieuses inquiétudes concernant les effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine.

Pour faire face à ces problèmes, les scientifiques ont concentré leurs efforts pour

développer de nouvelles techniques de synthèse non toxiques, propres, fiables, biocompatibles, permettant de réduire les menaces sur la santé humaine et stopper la dégradation de l'environnement.

La synthèse de nanoparticules métalliques à travers la voie verte est une méthode prometteuse et écologique qui s'appuie sur l'utilisation de bactéries [54], champignons [55], plantes [56], le vures... comme bio réducteurs.

En outre sa simplicité de mise en œuvre, la synthèse verte des nanoparticules via l'utilisation des extraits de plantes devient de plus en plus un sujet d'intérêt pour les chercheurs scientifiques.

Ces méthodes vertes sont peu couteuses, rapides, efficaces et conduisent généralement à la formation des nanoparticules cristallines avec une variété des formes (sphères, tiges, prismes, plaques, aiguilles, feuilles ou dendrites), avec des tailles comprises entre 1 et 100 nm.

Ce modeste travail a donc pour objectif l'élaboration des nanoparticules (ZnO et ZnO/SnO₂) par un procédé simple, rapide et propre vis-à-vis de l'environnement et du manipulateur. Les nanoparticules ont été préparées à base de l'extrait de L'ECORCE DE GRENADE comme bioréducteur.

II.2.Définition Les nanoparticules:

Une nanoparticule peut être définie comme toute particule produite intentionnellement, dont les dimensions se situent à l'échelle nanométrique entre 1 à 100 nm. Ces particules possèdent des propriétés physico-chimiques totalement différentes de celles de leurs homologues à l'état massique.

De même, les nanoparticules peuvent être définies comme un assemblage de million d'atomes liés entre eux en formant des entités sphériques, dont le diamètre est inférieur à 100 nm.

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).

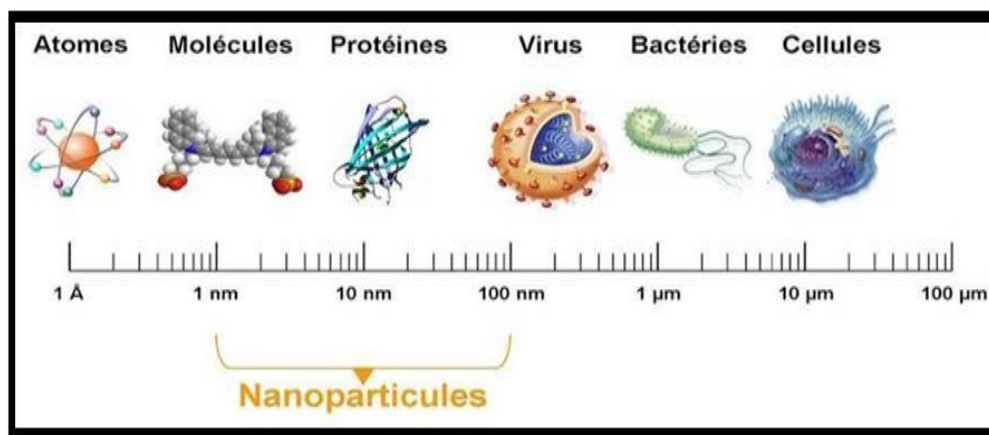


Figure II.1: Gamme des tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologique [57].

II.3.L'origine des nanoparticules:

Les nanoparticules existent dans la nature, mais elles sont également fabriquées et utilisées de nombreux domaines. Il existe trois types selon l'origine.

II.3.1.Les nanoparticules d'origine naturelle:

Résultent essentiellement des phénomènes de nucléation et de condensation des gaz et vapeurs dans l'atmosphère (incendies, éruptions volcaniques...).

II.3.2.Les nanoparticules d'origine anthropogénique non-intentionnelle:

Issues des procédés chauds tels que le soudage ou encore de la combustion des moteurs (pollutions, émissions diesel, combustions diverses...).

II.3.3.Les nanoparticules d'origine anthropogénique intentionnelle:

Les nanoparticules manufacturées par l'industrie ou dans les laboratoires de recherche. [58]

II.4.Les types des nanoparticules:

Les nanoparticules sont généralement classées en particules organiques, inorganiques et à base du carbone.

Dans cette mémoire on va étudier les nanoparticules inorganiques

II.4.1.Les nanoparticules inorganiques:

Les nanoparticules inorganiques sont des particules qui ne sont pas constituées de carbone. À base de métaux et d'oxydes métalliques les nanoparticules sont généralement classées dans la catégorie des nanoparticules inorganiques. [59]

II.5. Propriétés de l'oxyde de zinc:

II.5.1 Structure en cristal:

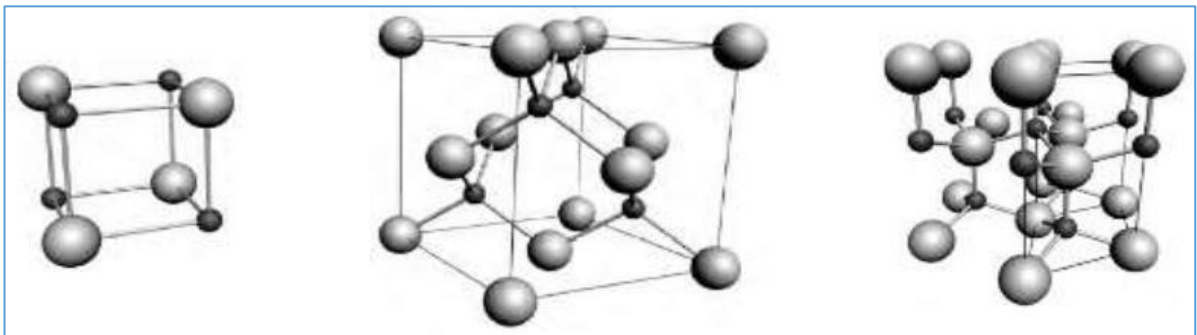
L'oxyde de zinc (ZnO) a attiré beaucoup d'attention au sein de la communauté scientifique comme étant « *le matériau de futur* ». À partir de 1935 [60], l'intérêt porté à l'oxyde de zinc (ZnO) n'a cessé de croître depuis qu'ont été montrées ses remarquables propriétés d'émissivité dans l'ultraviolet et le bleu, combinées à une stabilité chimique supérieure à celles de GaN [61,62], une large énergie de gap (~ 3.4 eV), une grande énergie de liaison excitonique (~ 60 meV) à la température ambiante, ainsi que la capacité d'élaboration sur des substrats monocristaux [63]. On peut citer d'autres aspects favorables de ZnO qui sont le faible seuil de puissance pour le pompage optique et la biocompatibilité.

Il est ainsi devenu particulièrement attractif pour différentes applications en microélectronique, électronique de spin, mais aussi dans le domaine médical.

Beaucoup de difficultés ont été surmontées dans la fabrication du ZnO; spécialement le type p; réalisé actuellement ce qui permet le développement de multiples dispositifs [64, 65].

II.5.2. Propriétés structurales et cristallographiques:

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de *zincite* à l'état naturel, possède de trois phases cristallographiques différentes : la phase Rocksalt, la phase Blende et la phase Wurtzite, illustrées dans la (figure II.2).



a) La phase RockSalt.

b) La phase Blende.

c) La phase Wurtzite

Figure II.2 : Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc : les atomes O sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires. [63]

La structure Wurtzite (hexagonale) est définie comme étant la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante.

La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique ($\sim 10\text{-}15$ GPa) est appliquée sur la structure [65].

II.6. Propriétés de dioxyde d'étain SnO_2

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de Cassitérite minérale.

La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin.

Elle peut être transparente ou translucide.

De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620°C .

I.6.1. Structure cristalline:

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [66] appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est $P4/\text{mm}$.

La maille élémentaire a pour paramètres $a = b = 0,475$ nm et $c = 0,318$ nm et contient six atomes. Chaque ion étain, Sn^{4+} , est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O^{2-} , tandis que chaque O^{2-} est entouré par trois Sn^{4+} situés aux sommets d'un triangle isocèle. Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée en (figure II.3).

Pour rappel, la notion de gap direct ou indirect (appelé aussi largeur de bande interdite), est liée à la position des extrema des bandes de valence et de conduction, dans le diagramme représentant ces énergies en fonction du vecteur d'onde k . Dans le cas où ces extrema sont alignés suivant k , la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se fait verticalement, et la transition est dite directe (figure II.4). En revanche, lorsque ces extrema sont décalés, la transition se fait avec l'assistance d'un phonon, et la transition est de type indirect.

La (figure II.5) montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain cristallin rutile. Il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct, avec les extrema respectifs des bandes de valence et de

conduction au centre de la zone de Brillouin Γ . La largeur de la bande interdite vaut 3,6 eV dans le matériau massif.

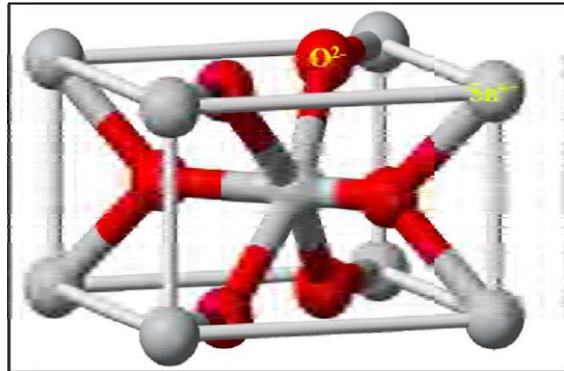


Figure II.3: maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain. [67]

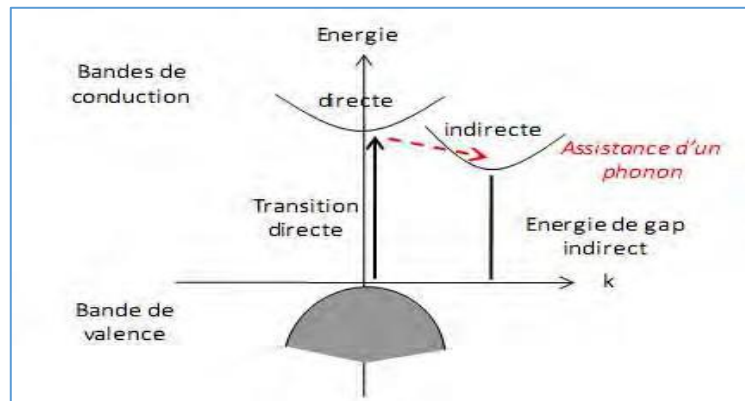


Figure II.4: Diagramme schématique des processus de transition directe et indirecte dans un semi-conducteur.

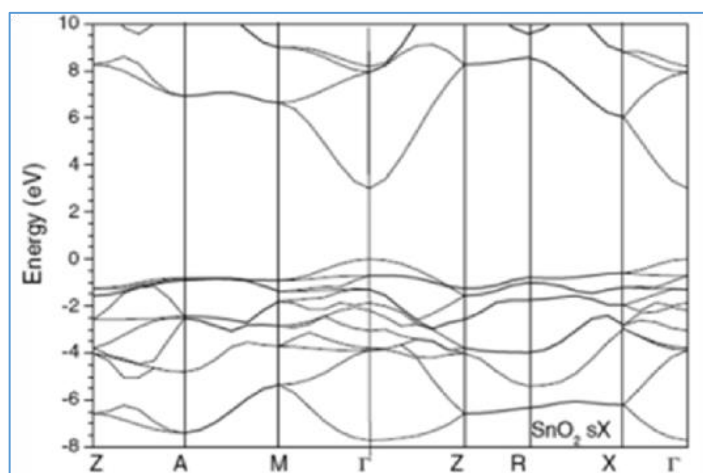


Figure II.5: Structure de bande SnO₂ cristallin rutile d'après Robertson.[68]

Dans des conditions normales, la phase la plus couramment obtenue est la phase rutile de SnO_2 .

Néanmoins, une phase orthorhombique métastable peut être synthétisée à température et pression élevée (1473°C , 74 GPa) [69]. Récemment, Chen et al.

ont rapporté sa formation par PLD (pulsed-laser deposition), à basse pression (0,03 Pa) et relativement basse température (320°C) [70].

En pulvérisant une cible de SnO_2 en phase rutile, par un laser excimer KrF pulsé à 10 Hz, ils ont ainsi obtenu un film dont le diffractogramme RX indiquait que les réflexions les plus intenses étaient dues à la présence de SnO_2 orthorhombique.

Les analyses par spectroscopie de la structure fine d'absorption des rayons X près du seuil (XANES, X-ray absorption near-edge structure spectroscopy), ont par ailleurs montré que la sous-coordination des atomes de surface dans la phase orthorhombique introduisait davantage d'états électroniques liés à Sn, à des énergies proches du minimum de la bande de conduction. Les analyses de transmission optique révèlent un gap direct de 4,02 eV, pour SnO_2 orthorhombique, entraînant une transparence accrue par rapport au SnO_2 rutile.

Le processus de formation des nanoparticules en solution est si complexe que la formation de nanoparticules métalliques dans les plantes et les extraits des plantes.

Se déroule en trois étapes principales et de nombreux paramètres peuvent interférer avec la formation des nanoparticules : température, concentration et nature des réactifs et agent réducteur. [71]

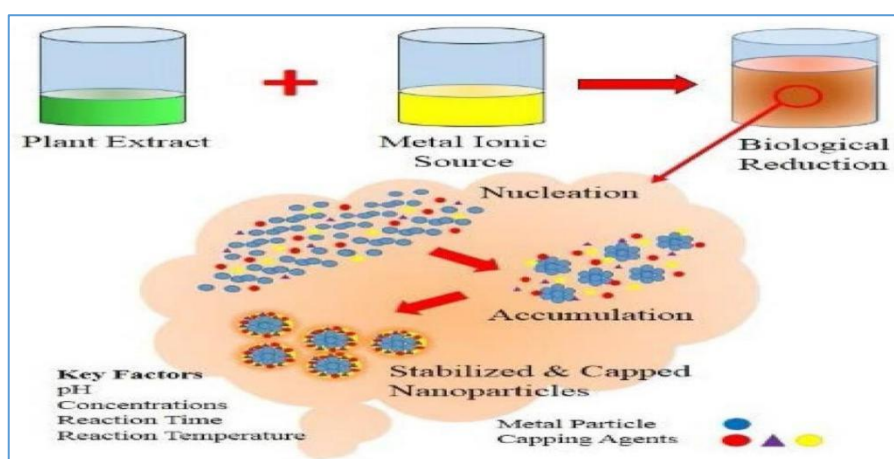


Figure II.6: synthèse verte des nanoparticules à partir d'extrait de plante. [72]

II.7. Mécanisme de formation de nanoparticules d'oxyde de zinc

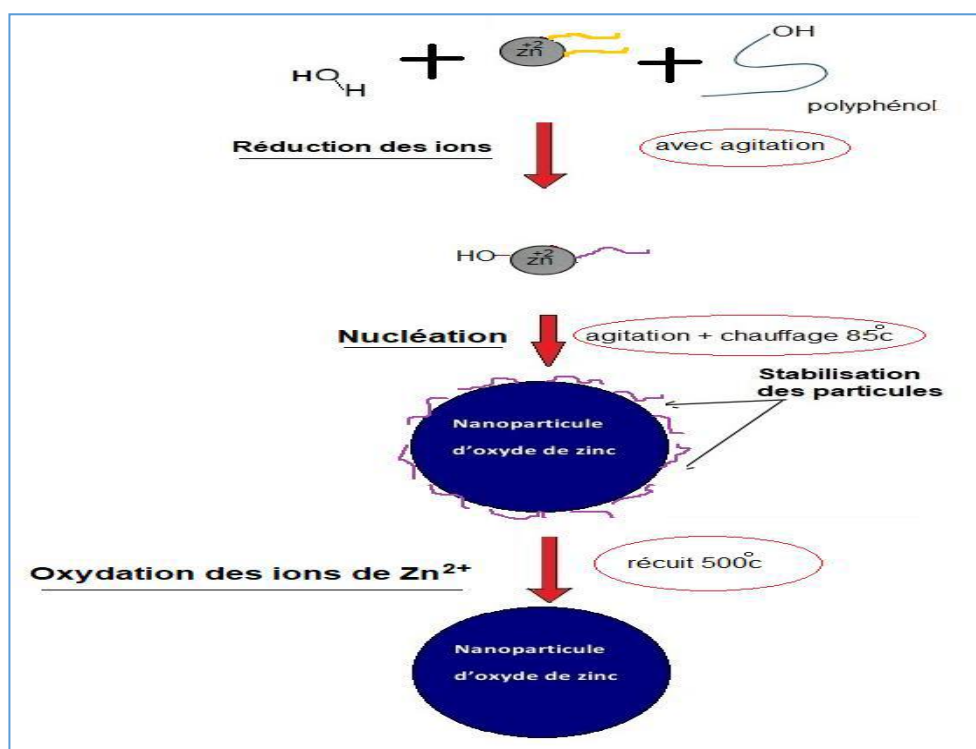


Figure II.7: Mécanisme de formation du NP de ZnO par la synthèse verte.

II.7.1. Nucléation:

C'est une étape d'activation au cours de laquelle se produit la réduction des ions métalliques et la nucléation des atomes métalliques réducteurs.

Le précurseur métallique est dissous puis réduit pour donner les atomes métalliques de valence nulle.

Une sursaturation élevée d'atomes insolubles crée de petits agrégats par collision.

Cette deuxième étape est appelée la nucléation :

Elle correspond à la formation in situ d'une nouvelle phase solide thermodynamiquement stable au sein de la phase liquide. La formation de noyaux après un certain laps de temps entraîne une diminution de la sursaturation. Ainsi, la vitesse de nucléation diminue et le nombre de particules dans le système devient constant.

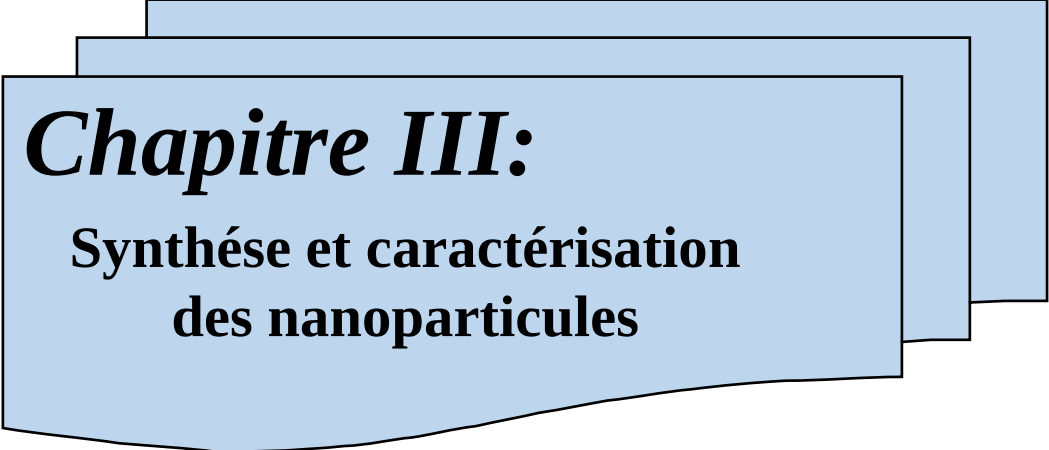
II.7.2. La croissance:

Les nuclei ayant atteint un rayon critique vont pouvoir croître par consommation des monomères se trouvant en solution.

Cette étape de croissance est thermodynamiquement favorisée. Plus la concentration en atomes est importante plus les particules vont croître rapidement.

II.7.3. Le murissement:

Le murissement au furet à mesure que la réaction se poursuit, le taux de sur saturation continu à diminuer. La croissance ne peut plus se poursuivre, et une dernière étape peut intervenir : c'est le phénomène de murissement d'Oswald. Il s'agit de l'inter diffusion des atomes des plus petites particules vers les plus grosses.



Chapitre III:

**Synthèse et caractérisation
des nanoparticules**

La synthèse verte des nanoparticules métalliques a attiré une attention considérable ces dernières années car ces protocoles sont peu coûteux et plus respectueux de l'environnement que les méthodes de synthèse standard. Dans ce chapitre, nous rapportons une méthode simple et respectueuse de l'environnement pour la synthèse des NPs d'oxyde de Zinc et SnO_2 en utilisant une solution aqueuse d'extrait de plante (*Punicagranatum L*). En tant que bioréducteur.

Les NPs en ZnO et ZnO/ SnO_2 préparés ont été caractérisées en utilisant une spectroscopie Uvis-visible, une diffraction des rayons X sur poudre et une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. De plus, nous avons appliqué anti-oxydant (DPPH) des NPs des ZnO et nonocomposite (ZnO/ SnO_2).

III.1.Methode de preparation d'extrait a la plant (*Punicagranatum L*):

Dans ce travail, nous avons synthétisé les NPs d'oxyde de zinc à l'aide de l'extrait de *Punicagranatum L*. Il est un extrait par solvant organique. Nous présenterons par la suite les protocoles d'extraction et les protocoles de synthèse des NPs :

Tableau III.1 : Méthode de préparation d'extrait (*Punicagranatum L*).

Etapas de mode opératoire	But
* Broyage à l'aide du moulin électronique jusqu'à l'obtention d'une poudre fine	Pour faciliter l'extraction de composante phénolique.
* Macération : 100g de cette poudre + 1L d'eau distillée (1/10). * Mélanger sous agitation magnétique pendant un jour.	Pour extraire les composante phénolique.
* Filtration	Pour éliminer les déchets

III.2. Procédure de synthèse des NPs (ZnO) et NC (ZnO/ SnO_2) par chimie verte:

On lave *Punicagranatum L* à l'eau distillée. Ensuite on les broye (100g) puis les trempe dans l'eau distillée (1L). De plus on fait une agitation de 350 tr/min pendant un jour Filtrage le liquide avec coton en utilisant une pompe vide.

III.2.1. preparation de NPs (ZnO) par l'extrait de (Punicagranatum L) :

On ajoute goutte à goutte 10 ml de l'acetate de zinc de 0.2 M à 100 ml de l'extrait avec le Chauffage 80 °C et l'agitation 350 tr/min **pendant une heure.**

III.2.2. Preparation de nanocomposite (ZnO/SnO₂):

On ajoute goutte à goutte 10 ml de l'acetate de zinc de 0.2 M à 100ml de l'extrait avec le Chauffage 80 °C et l'agitation 350 tr/min **pendant une heure.**

Après une heure on ajoute 10ml de SnCl₂ de 0.3M avec le Chauffage 80 °C et l'agitation 350 tr/min **pendant une heure.**

- Enfin, on détermine leurs propriétés à l'aide des spectroscopies UV, DRX et FTIR

Chapitre III Synthèse et caractérisation des nanoparticules et leur application antioxydant

	* L ECORCE DE GRENADE sont nettoyées et séchées à température ambiante et à l'abri de la lumière solaire
	* Broyage à l'aide du moulin électronique jusqu'à l'obtention d'une poudre fine
	* Macération: 100g de cette poudre + 1 L d'eau distillée (1/10). * Mélanger sous agitation magnétique pendant un jour.
	* Filtration
	*preparation de NPs de ZnO avec ZnO/SnO ₂ .
	*Spéctroscopie UV (la nature d'absorption)
	* Séchage 100 °C
	* Centrifugation
	* Un traitement thermique a été effectué à 500 °C
	*Diffraction des rayons X (la taille des particules).
	*Spéctroscopie Infra Rouge (Les groupes fonctionnels)

Tableau III.2: les étapes de la synthèse verte en utilisant l'écorce de grenade. On détermine les propriétés des échantillons à l'aide des spectroscopies DRX, IR et UV.

III.3. Caractérisation des NPs synthésées par chimie verte :

III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X:

L'objectif c'est la vérification que la poudre résultante est formée par les nanoparticules d'oxyde de zinc.

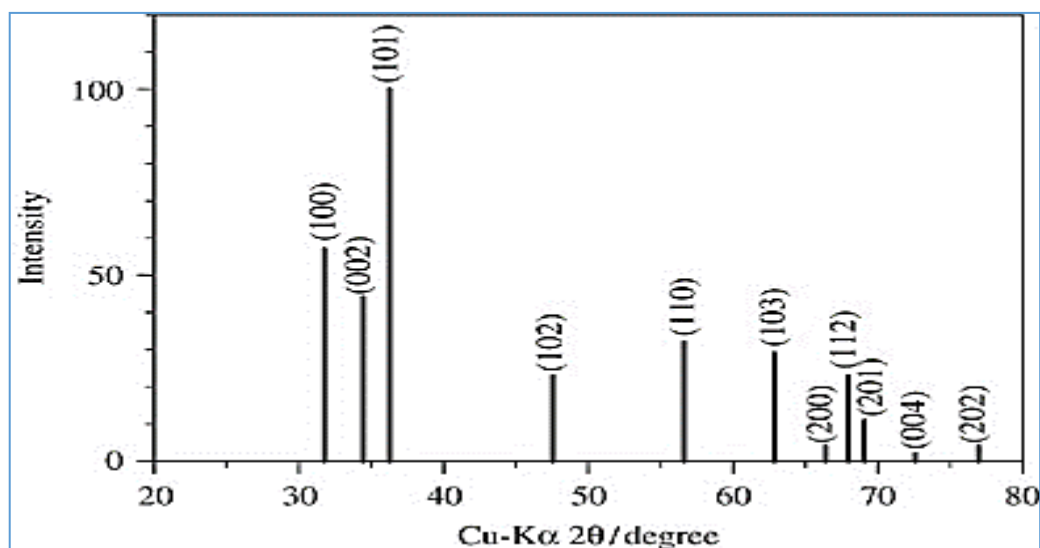


Figure III.1 : Diffraction d'oxyde de zinc en poudre (JCPDS 36-1451). [59]

Remarque

La figure III.1 présente le diagramme DRX des nanoparticules de ZnO synthétisées en utilisant l'extrait de *Punicagranatum L* avec différentes concentrations en masse d'acétate de zinc dans un volume fixe de l'extrait. Comme note, nous voyons que les pics de diffraction sont présents dans tous les diagrammes des échantillons. Différents plans cristallins tels que (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) et (202) correspondent à la structure hexagonale de ZnO wurtzite ayant la carte JCPDS n° 36-1451.

Les intensités maximales des (100), (002) et (101) augmentent légèrement avec l'augmentation de la concentration en masse d'acétate de zinc dans l'extrait. De plus, aucun pic n'a été observé correspondant à d'autres impuretés.

III.3.2. UV-Vis:

Sur la Figure. III.2 1a, les spectres UV-Vis des NPs ZnO et nano composite ZnO/SnO₂ sont présentés. Comme on le voit, les NPs ZnO présentent une absorbance d'intensité plus élevée à 368 nm. En revanche, le ZnO/SnO₂ présente une absorbance d'intensité plus faible à une longueur d'onde légèrement plus courte de 350 nm. La diminution observée de la valeur d'absorbance pour le ZnO/SnO₂ peut être attribuée à la cristallinité plus faible du SnO₂. Ce phénomène concorde avec les résultats d'études précédentes, où l'absorbance d'échantillons

mixtes ZnO/SnO₂ présentait une diminution progressive avec une augmentation de la teneur en SnO₂ [73].

Le décalage du pic d'absorption de 368 nm pour le ZnO pur à 350 nm pour le nano composite ZnO/SnO₂ peut être attribué à plusieurs facteurs. L'introduction de SnO₂ dans le composite peut entraîner des modifications de la structure électronique, de la bande interdite et des altérations de la structure cristalline. De plus, des variations de la taille des particules, de la morphologie et des interactions entre ZnO et SnO₂ à l'échelle nanométrique peuvent contribuer à des modifications des propriétés optiques, se traduisant par un déplacement du pic d'absorption.

L'énergie de bandgap des échantillons de ZnO et de ZnO/SnO₂ a été calculée à l'aide de la relation de Tauc en traçant $(h\nu)^2$ en fonction de l'énergie (eV), aboutissant à des valeurs de 3,45 eV et 3,2 eV, respectivement (Figure. III.2 1b). La diminution observée du bandgap pour le ZnO/SnO₂ peut être attribuée à plusieurs facteurs. Une explication possible est l'incorporation de SnO₂ dans le composite, qui peut introduire des niveaux d'énergie supplémentaires et modifier la structure électronique, influençant ainsi le bandgap. Des modifications de la structure cristalline, de la taille des particules et de l'interaction entre ZnO et SnO₂ peuvent également contribuer à la réduction de l'énergie de bandgap [74].

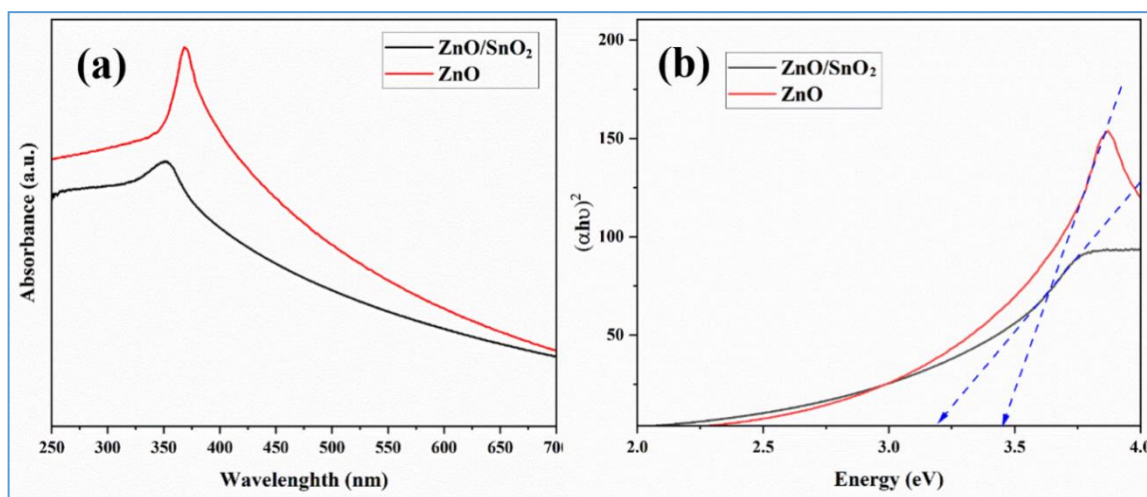


Figure III.2. (a) Spectres UV-Vis du ZnO pur et du Nano Composite ZnO/SnO₂, (b) Énergie de gap du ZnO pur et du NC ZnO/SnO₂.

III.3.3. Analyse FTIR:

L'analyse FTIR des NPs ZnO purs et des nano composite du ZnO/SnO₂ synthétisés par la méthode chimie vert sont illustrées à la Figure III.3. Le pic observé à 3423.65 cm⁻¹ indique des vibrations d'étirement O-H [75], suggérant la présence de groupes hydroxyle ou d'eau adsorbée à la surface des nanoparticules. Les pics à 2357.01 cm⁻¹ et 1638.71 cm⁻¹ peuvent être liés à l'absorption de CO₂ [76], indiquant la présence de dioxyde de carbone. Le pic à 856.39 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'étirement des liaisons Zn-O, confirmant l'existence d'oxyde de zinc [77]. De plus, l'apparition de nouveaux pics à 449.41 cm⁻¹ et 502 cm⁻¹ signifie des vibrations métal-oxygène, apportant une preuve supplémentaire de la présence d'oxyde de zinc.

En comparant les spectres FTIR du ZnO pur aux échantillons de ZnO/SnO₂, un pic distinctif à 670 cm⁻¹ est évident, suggérant des vibrations Sn-O. Cette observation souligne l'incorporation réussie d'oxyde d'étain dans le matériau composite [78].

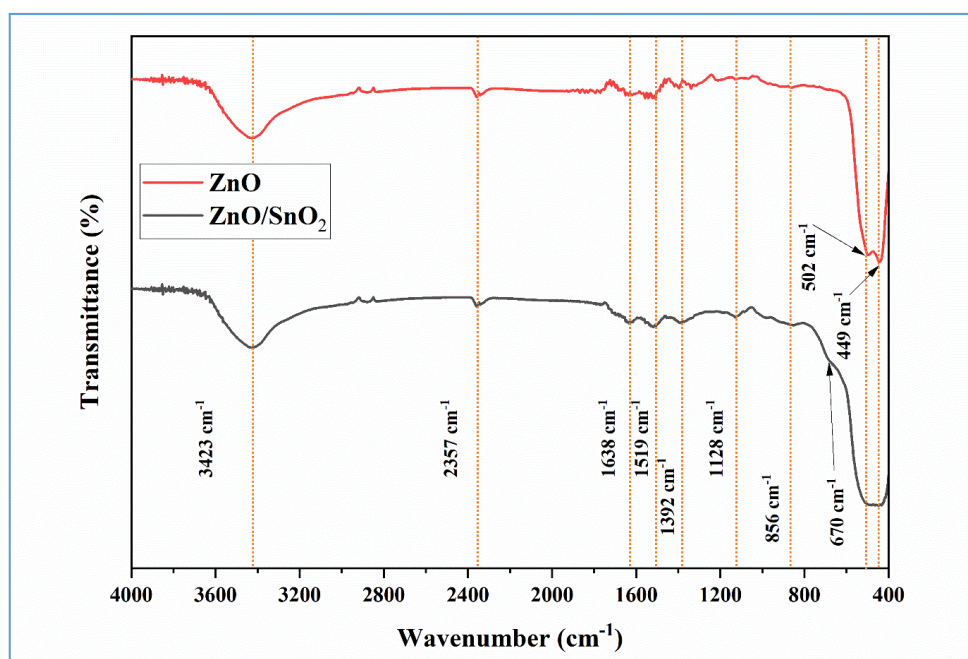


Figure III.3. Spectres FTIR des nanoparticules de ZnO pur et du NC ZnO/SnO₂.

III.3.4. Analyse par diffraction des rayons X (XRD):

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) des NPs ZnO et des nano composite ZnO/SnO₂ est présentée sur la Figure III.4 3a et 3b. L'échantillon de ZnO pur présente des pics nets à des positions de deux thêtas de 31,77°, 34,44°, 36,26°, 47,56°, 56,6°, 62,89°, 66,39°, 67,97°, 69,1°, 72,61° et 76,98°, correspondant aux plans cristallographiques 100, 002,

101, 012, 110, 013, 200, 112, 201, 004 et 202 de la ZnO wurtzite hexagonale (fiche JCDPS n° 41-1445) [79].

Lors du dopage des NPs ZnO avec du SnO₂ pour former des nano composite ZnO/SnO₂, le motif de diffraction présente les mêmes pics que les NPs ZnO purs, avec des pics supplémentaires à 26,62°, 33,91° et 51,81° correspondant aux plans cristallographiques 110, 101 et 211 du SnO₂ (fiche JCDPS n° 41-1445) [73].

Une comparaison des diagrammes de diffraction RX (XRD) des échantillons de ZnO et de ZnO/SnO₂ révèle une diminution notable de l'intensité des pics de ZnO après dopage avec du SnO₂. La taille des cristallites a été calculée à l'aide de l'équation de Scherrer [80] :

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

- K est le facteur de forme (environ 0,9)
- λ est la longueur d'onde du rayonnement CuK α (0,15418 nm)
- β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction
- θ est l'angle de diffraction

En appliquant cette équation, la taille des cristallites a été déterminée à 15 nm et 21 nm pour le ZnO/SnO₂ et le ZnO pur, respectivement. Ces résultats suggèrent que l'ajout de SnO₂ a entraîné une réduction de la taille de principales cristallites. Cette observation est cohérente avec la littérature existante, qui rapporte une diminution de la taille des cristallites de ZnO avec une augmentation de la teneur en SnO₂[74, 78, 81].

L'apparition de pics supplémentaires dans le motif de diffraction RX de l'échantillon ZnO/SnO₂, en plus de la conservation des pics de ZnO, démontre clairement l'incorporation de SnO₂ dans le réseau cristallin de ZnO. De plus, la diminution notable de l'intensité des pics de ZnO dans l'échantillon dopé, ainsi que la réduction de la taille des cristallites, confirment la réussite de la modification de la structure de ZnO par dopage avec SnO₂[73].

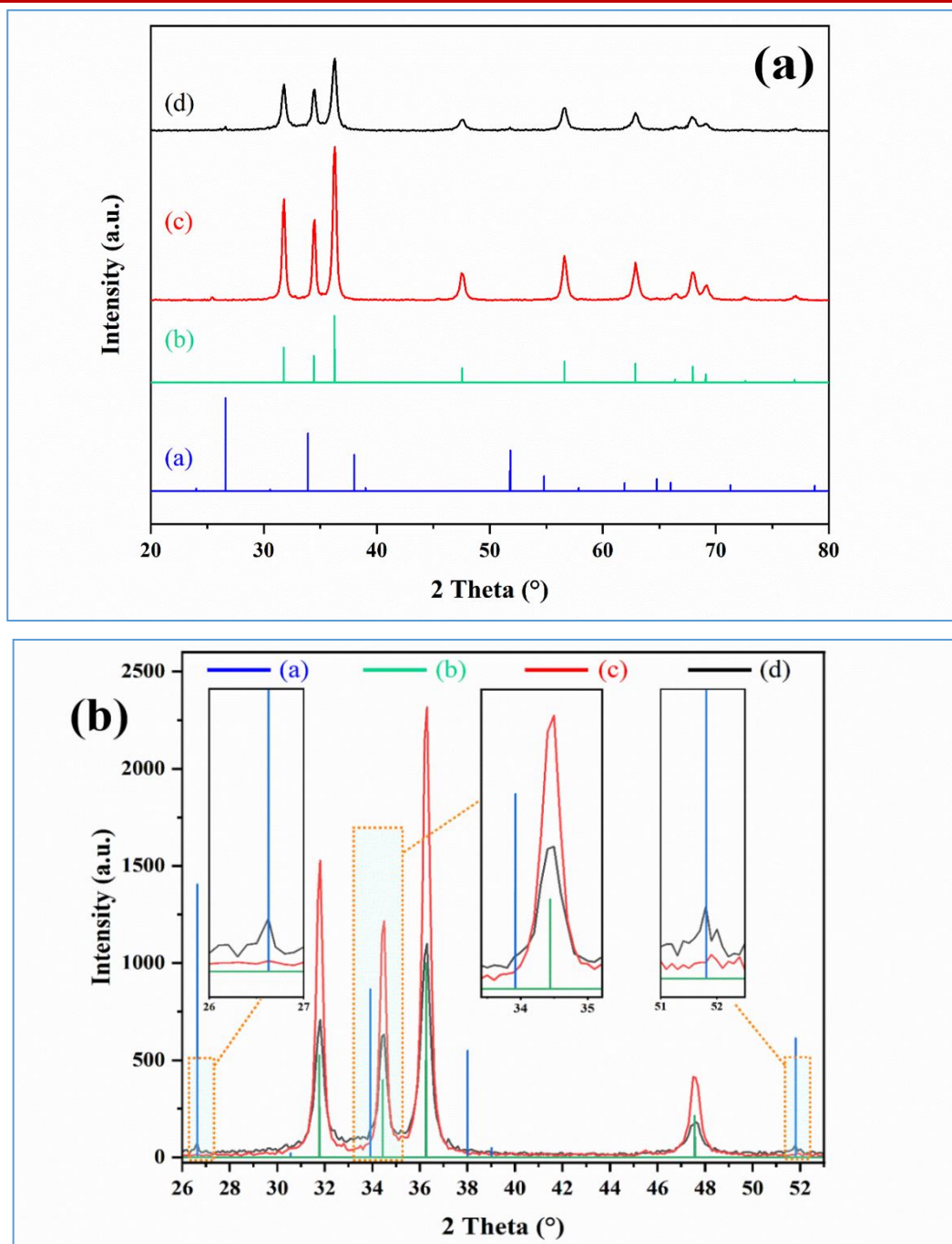


Figure III.4. Motif de diffraction RX de (b) spectre DRX standard de ZnO [JCDPS n° 36-1451], (a) spectre DRX standard de SnO₂ [JCDPS n° 41-1445], (c) nanoparticules de ZnO et (d) nanoparticules de ZnO/SnO₂.

III.4. Evaluation de l'activité antioxydante :

III.4.1 Méthode de la Capacité antioxydante totale (CAT) :

L'acide ascorbique a été utilisé comme étalon le deux échantillon, La teneuren capacité antioxydante totale est exprimée en milligramme d'équivalent d'acide ascorbique par (1mg de chaque échantillon dispersée dans 1 ml d'eau distillé) (mg ER /g des NPs des NPs dispersée ont été obtenus à partir d'une courbe d'étalonnage d'acide ascorbique Figure III.6 :

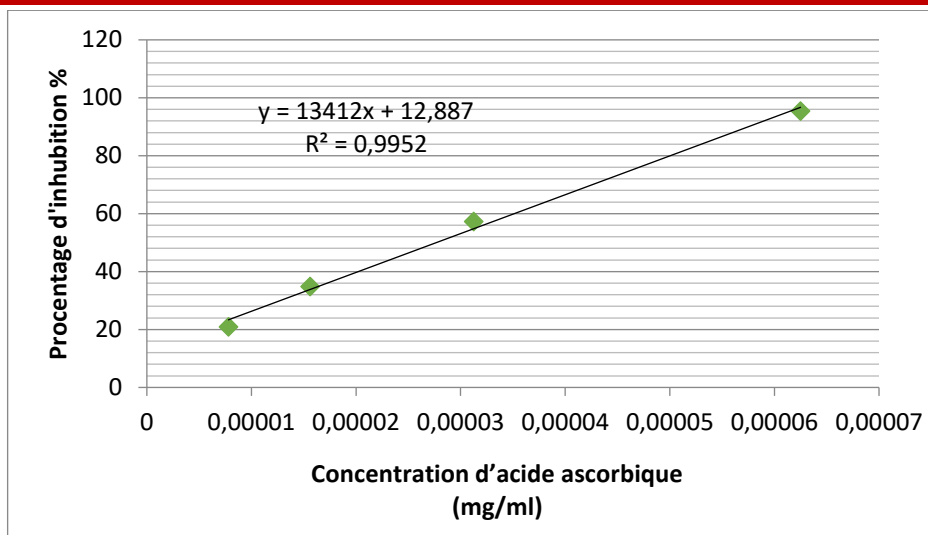


Figure III.5. Le pourcentage d'activité antioxydant de standard.

III.4.2. Test d'activité anti-radicalaire (DPPH):

La réduction du radical libre DPPH par un antioxydant peut être suivie par spectrophotométrie UV-visible, en mesurant la diminution de l'absorbance à 517 nm provoquées par la présence des extraits phénoliques. En effet, le DPPH se caractérise par sa capacité à produire des radicaux libres stables. Cette stabilité est due à la décoloration des électrons libre au sien de la molécule. La présence de ces radicaux DPPH• donne lieu à une coloration violette foncée de la solution, qui absorbe aux environs de 517 nm la réduction des radicaux DPPH• par un agent antioxydant entraîne une décoloration de la solution à examiner. [82]

L'évaluation de l'activité antioxydant est réalisée comme suit: 1 ml de solution méthanoïque de DPPH (1 mg DPPH dans 25 ml méthanol) a été mélangé 0.5 ml des solutions des nanoparticules. Le mélange obtenu est ensuite gardé à l'abri de la lumière à la température ambiante pendant 30 minutes. Puis l'absorbance est mesurée à 517nm contre un témoin composé de 1 ml de la solution de DPPH et de 0.5 ml de méthanol.

L'évaluation de l'activité antioxydant en utilisant la méthode DPPH est exprimée en pourcentage selon la relation suivante :

Où :
$$\text{L'Activité de piégeage de DPPH (\%)} = [1 - A_s / A_c] \times 100.$$

Ac et As sont l'intensité du pic à 517 nm pour le solvant témoin (DPPH) et le solvant surnageant du DPPH respectivement. [83]

L'activité anti radicalaire exprimée en IC_{50} ($\mu g / ml$), la dose anti radicalaire nécessaire pour provoquer 50% d'inhibition.

III.4.3. Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH)

Le test de DPPH pour la différent échantillons présentée par les courbes suivantes:

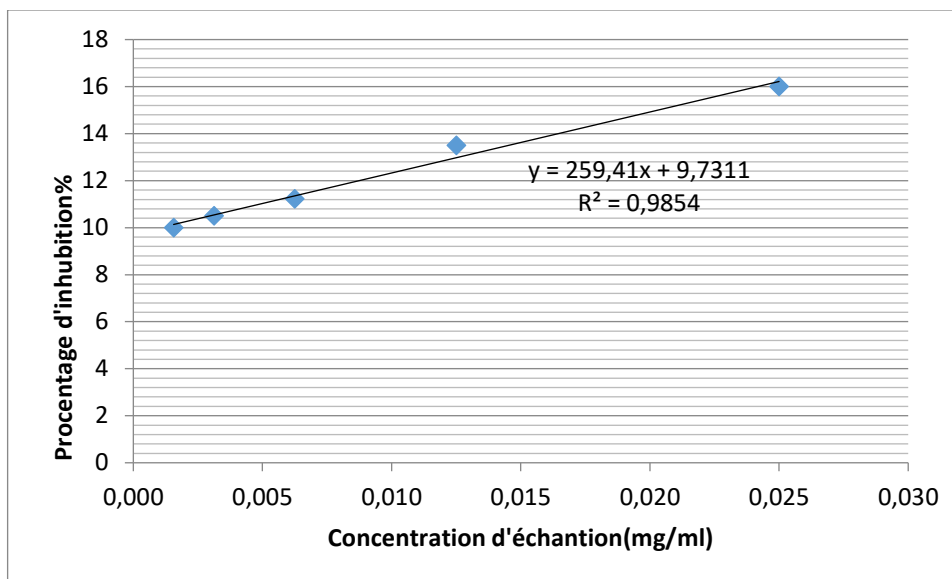


Figure III.6 : *Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO/SnO₂.*

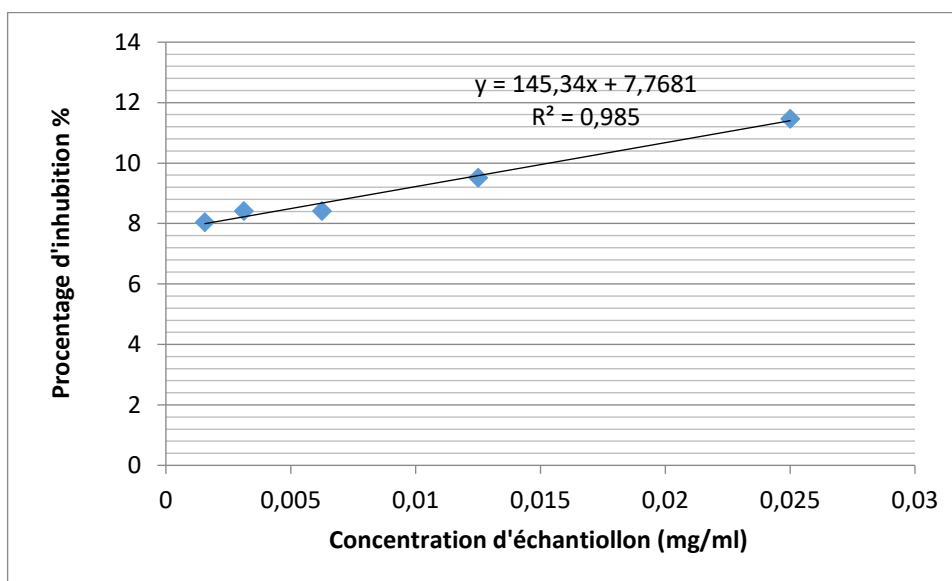


Figure III.7. *Activité antioxydant (DPPH) des nanocomposite de ZnO.*

L'inhibition du radical DPPH en fonction des NP_s ZnO et nano composite de ZnO/SnO₂ synthétisés (antioxydant), l'activité anti-radicalaire de nos en IC_{50} déterminée :

Tableau III.3: Valeurs des IC 50 du DPPH pour les NPs.

Echantillon	A0	Equation	R ²	IC50 (mg/ml)
ZnO/SnO₂	0.819	259.41x+9.7311	0.9854	0.15
NPsZnO	0.832	145.34 x +7.768	0.985	0.290

Le tableau ci-dessus montre que les deux échantillons ont une activité anti radicalaire. L'échantillon (**ZnO/SnO₂**) possède une activité anti radicalaire plus importante et plus considérable comme le autre résultat avec la valeur 0.15 mg/ml, suivi par l'échantillon (**NPs ZnO**) avec 0.290 mg/ml; et cette activité anti radicalaire est croissant en fonction de la quantité des **ZnO/SnO₂** plus importante en fin l'échantillon (**ZnO**) avec un grande IC50 0.290 mg/ml.

On conclure :

Le nanocomposite (**ZnO/SnO₂**) dispersées dans l'eau distillée est bon activité antioxydant. Certains travaux ont montré une bonne corrélation entre les IC50 et la teneur en **ZnO/SnO₂** dispersées dans l'eau distillée, à l'opposé d'autre échantillon (**ZnO**).

***Conclusion
générale***

Conclusion générale

Les résultats ont montré que les nanoparticules de **ZnO** pourraient être synthétisées aux conditions optimales qui conduisent à former des nanoparticules de **ZnO** ayant 21 nm comme une taille moyenne. Ceci est obtenu à partir des conditions expérimentale (d'acétates de zinc de 0.2M).a partir les conditions precedente en ajoute (SnCl₂ de 0.3M) a l'extrait pour obtenir le nanocomposite (**ZnO/SnO₂**) nous avons obtenus des nanocomposites d'une taille moyenne 15 nm la méthode ont été utilisée pour évaluer l'activité antioxydant des **NPs ZnO** et le nanocomposite ZnO/SnO₂ synthétisés par l'extrait de l'écorce de grenade et d'évaluation d'activité antioxydant DPPH

Le nanocomposite (**ZnO/SnO₂**) dispersés dans l'eau distillée est de bon activités antioxydant. Certains travaux ont montré une bonne corrélation entre les IC₅₀ et la teneur en **ZnO/SnO₂** dispersées dans l'eau distillée, à l'opposé d'autre échantillon (**ZnO**).

La synthèse verte est une méthode non toxique et non couteuse par rapport à l'autre méthode car elle ne présente aucun danger à l'environnement et est commerciale.

Recommandation:

Des études plus approfondies sont nécessaires pour explorer le potentiel du NC ZnO/SnO₂ dans des applications spécifiques, telles que la dégradation de polluants environnementaux ou le traitement de maladies liées au stress oxydatif. Il serait également intéressant d'étudier l'effet de la composition et de la morphologie des nanoparticules sur leurs propriétés antioxydantes et leur activité biologique.

En outre, les points suivants devraient être considérés pour les recherches futures:

- Évaluer l'efficacité du NC ZnO/SnO₂ dans la dégradation de polluants spécifiques tels que les colorants organiques ou les métaux lourds.
- Enquêter sur la biocompatibilité et la biodégradabilité du NC ZnO/SnO₂ pour des applications biomédicales.
- Explorer la possibilité d'utiliser le NC ZnO/SnO₂ comme agent thérapeutique ou agent d'imagerie dans des modèles animaux.



Les références

Les references

- [1]:Medjrab hamza ,les plantes médicinales et aromatiques et leur méthodes d'utilisation pour le traitement mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de master en diversité biologique et physiologie végétale université des frères mentouri constantine 2019
- [2]: MERZAGUE ABDERRAHMANE identification des métabolites secondaires d'une plante (ononis angustissima) (fabaceae) pour élaborer des mélanges d'éthyle mémoire pour l'obtention du diplôme de master en sciences spécialité analyse physico-chimique et chimie organique université des frères mentouri constantine 2010
- [3]:Lakhel hichem identification des métabolites secondaires d'une plante (stachys cymastra) (lamiaceae) mémoire pour l'obtention du diplôme de master's degree en chimie organique université des frères mentouri constantine 2008
- [4]:Atlas des plantes médicinales et aromatiques dans le monde arabe l'université des états arabes centre arabe d'études sur les régions arides et les terres désertiques 1968
- [5]:cherif djahina évaluation de l'effet des extraits éthanolique et aqueux de graines de grenades sur certaines souches bactériennes mémoire pour l'obtention du diplôme de master en chimie spécialité chimie organique et analytique université hammalakhder eloued ,2017
- [6]:toufik maissa alouche la biosynthèse des nanoparticules et ses applications dans le domaine de la lutte contre les ravageurs agricoles département biochimie et les micro-organismes faculté de pharmacie, université de elbaath document de référence revue de protection des plantes, 38
- [7]: QA international collectif. (1996). L'encyclopédie visuelle des aliments .livre. Quebec-Amerique (EDS),Singapour, 685p.
- [8]: Calin, S. A et Carboneli, B, A.2005. La grenade cultivée en Espagne Punicagone anti-oxydante du jus de grenade et de l'extrait de grenade dans les aliments fonctionnels du fruit. Livre. Natural antioxidant granatum+ et université Miguel Hernandez (EDS), Murcia Espagne, 77p .
- [9]: Sarkhosh, A. Zamani. Z. Fatahi, R. Ebadi, A. (2006). RAPD markers reveal polymorphism among some Iranian pomegranate (Punica granatum L.) genotypes. Sci. Hortic. 111(1), 24- 29.
- [10]: Melgarejo, P.(1993). Selección y tipificación varietal de granado (Punica granatum L.) [Ph.D. thesis] Valencia. Spain: Univ. Politécnica de Valencia (UPV).
- [11]: Flora von Deutschland, O.W.T. Schweiz, O.U.D. (1885). Permission granted to use under GFDL by Kurt Stueber Gera. Germany.

- [12]:H. Bakhtaoui, Mémoire de Mastère, Effet des extraits phénoliques des écorces de grenade(*Punicagranatum*.L.)sur l'évolution des paramètres physicochimiques et microbiologiques d'un lait fermenté de type yaourt, Université de Mostaganem, 2019, p5,6,7,14,17,18,19
- [13]:D. Benmeziane,B. Bedja, Mémoire de Mastère, effet de l'extrait acétonique de l'écorce de deux variétés de grande (quares et lahlou) sur *Candida albicans* Université de Béjaia, 2012,p3,4,7,9
- [14]:M. Bdoudjenah,L. Merzouge, Mémoire de Mastère, Etude quantitative des polyphénols et le pouvoir antibactérien des extraits de l'écorce de fruit de grenadier(*Punicagranatum* L.) Université de Mostaganem, 2016, p24,26,27
- [15]:C. Sanaa, Mémoire de Mastère, Effet de l'Irradiation sur les propriétés antioxydantes, antimicrobiennes & cytoprotectrices de l'écorce de *Punicagranatum*, Université de Carthage, 2013, p17, 19, 21, 22, 23
- [16]: Prashanth, D et Asha, M.K.(2001). Antibacterial activity of *Punicagranatum*. *Fitoterapia*. 2001. N°72. Pages 171-173.
- [17]: Championnière J. L.(1850). *Journal de médecine et de chirurgie pratique: à l'usage des médecins praticiens*. Imprimerie de Crapelet (EDS), Paris, 21p.
- [18]:Melle. DJEFFEL .HanaLatif, Contribution à l'étude phytochimique de quelques métabolites secondaires (tanins, flavonoïdes, alcaloïdes) du calice de *Carlina acaulis* de la région de Tlemcen, Département de Biologie et Environnement, Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, 2016-2017.
- [19]: KADRI Fouzia, Effet de deux modes de cuisson et de la durée de stockage à température ambiante sur la teneur en polyphénols totaux de quatre espèces de légumes, Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister en Sciences Alimentaires, université CONSTANTINE -1, 2014-2015, p.23.
- [20]: Lebham, (2005) Mémoire du Laboratoire d'Ecophysiologie et de Biotechnologie des Halophytes et des Algues au sein de l'Institut Universitaire Européen de la Mer (IUEM) - Université de Bretagne Occidentale (UBO)
- [21]: Veillet S, Tomao V, (2009), "Ultrasound Assisted Extraction of aromas and antioxidants in F. Chemat (Ed) *Essential oil and aromas green extractions and applications*. "Hand book New Delhi Inde. Référence bibliographique 62
- [22]: Urquiaga I. N. E. S. and Leighton F. E. D. E, (2000) "Plant Polyphenol Antioxidants and Oxidative Stress." *Biol. Res.* 33: 55-64

- [23]: BERRA Djamila, Etude de l'effet du milieu d'extraction sur la composition des feuilles de *MatricariaPubescens*, Université EchahidHamma Lakhdar El Oued, 2014-2015.
- [24] : Harrar Abd El Nacer, (2012) "Activités antioxydant et antimicrobienne d'extraits de *Rhamnus alaternus* L." Thèse de magister, Université Ferhat Abbas-Setif ,P 14
- [25] :Urquiaga I. N. E. S. and Leighton F. E. D. E,(2000) "Plant Polyphenol Antioxidants and Oxidative Stress." *Biol. Res.* 33: 55-64.
- [26]:Simic A, Manojlović D, Segan D, et Todorović M, (2007)" Electrochemical behavior and antioxidant and prooxidant activity of natural phenolics." *Molecules.* 12(10): 2327-2340.
- [27]:Malešev D etKuntić V, (2007) "Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions." *Journal of the serbianchemical society*, 72 (10): 921-939
- [28]:Kostyuk , V.A , Potapovich A.I , Kostyuk T.V, Cherian M.G, (2007) "Metal complexes of dietary flavonoids: evaluation of radical scavenger properties and protective activity against oxidative stress in vivo." *Cell. Mol. Biol.* 53: 62–69
- [29]:Bellebcir Leila,(2008) ,"Etude des composés phénoliques en tant que marqueurs de biodiversité chez les céréales. "Thèse de magister UniversitéMentouri de Constantine, p17, 21.
- [30]:Afanas'eva, I.B., Ostrakhovitch, E.A., Mikhal'chik, E.V., Ibragimova, G.A., Korkina, L.G. (2001)," Enhancement of antioxidant and anti-inflammatory activities of bioflavonoid rutin by complexation with transition metals. *BiochemicalPharmacology.* "61(6): 677-684.
- [31]: Harrar Abd El Nacer , (2012) "Activités antioxydant et antimicrobienne d'extraits de *Rhamnus alaternus* L." Thèse de magister ,Université Ferhat Abbas-Setif ,P 14.
- [32]:Bessas .A, Benmoussa. L, Kerarna. M ,(2008)," Dosage biochimique des polyphénols dans les dattes et le miel récoltés dans le sud algérien ."Mémoire de fin d'étude .[33]: Fraga, C. G. (2009). *Plant phenolics and human health : Biochemistry, Nutrition, and Pharmacology.* John Wiley& Sons Edition, pp 5-13 Référence bibliographique 63
- [34] :Chérifa BOUBEKRI, Etude de l'activité antioxydant des polyphénols extraits de *Solanummelongena* par des techniques électrochimiques, Thèse pour l'obtention du diplôme de Doctorat en sciences, Département Sciences de la matière, Université Mohamed Khider – Biskra, 20 Mai 2014, p.35, 37, 38.
- [35]:Moridani M.Y., Pourahmad J., Bui H., Siraki A., O'Brien P.J, (2003) "Dietaryflavonoidiron complexes as cytoprotectivesuperoxide radical scavengers. " *Free Radical Biology and Medicine.* 34(2): 243-253

- [36]:Fukuzawa K , Saitoh Y, Akai K , Kogure K , Ueno S , Tokumura A , Otagiri M , Shibata ,(2005)" Antioxidant effect of bovine serum albumin on membrane lipid peroxidation induced by iron chelate and superoxide." *BiochimicaetBiophysicaActa (BBA)-Biomembranes*. 1668(1): 145-155.
- [37]: Lu Q.h , Ba C.d , Chen D.Y, (2008) "Investigating noncovalentinteractions of rutin - serum albumin by capillary electrophoresis - frontal analysis." *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 47: 888-891.
- [38]:Alkurd A., Hamed T. R., Al-Sayyed H., 2008.Tannin Contents of Selected Plants Used in Jordan. *Jordan Journal of Agricultural Sciences* 4: 265 - 274
- [39]: Conrad J; Vogler B.; Klaiber I.; Roos G., Walter U.; Kraus W.,1998. Two triterpene esters from *Terminaliamacroptera* bark. *Phytochemistry* 48: 647 - 650.
- Référencebibliographique 64
- [40]:Wollgast, J. &Anklam, E. (2000). Review on polyphenols in *Theobroma cacao*: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification. *Food Research International* 33, 423 -447.
- [41]: Dykes, L. & Rooney, L. W. (2006). Sorghum and millet phenols and antioxidants. *Journal of cereal Sciences* 44, 236 – 241
- [42] : E. Guinebert, P. Durand, M. Prost, R. Grinand, R. Bernigault (2005) Mesure de la résistance aux radicaux libres. Sixièmes Journées de la Recherche Avicole. Pp : 554-558.
- [43] : Kahina Bouhadjra,(2011) "Etude de l'effet des Antioxydants naturels et de Synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive Vierge. "Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou , p 42.
- [44] : Y. Dacosta, (2003) Les phytonutriments bioactifs. Ed Yves Dacosta. Paris. p 317.
- [45] : G. Vansant (2004) Radicaux libres et antioxydants : principes de base. Ed InstitutDanone.
- [46]: G. P. Novelli (1997) Role of free radicals in septic shock. *J PhysiolPharmacol*. 48: 517-527.
- [47] : A. Favier (2003) Le stress oxydant. Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *L'actualité chimique*. 108-115.
- [48] : [26] Perrin J. L, (1992)" Les composés mineurs et les antioxygènes naturels de l'olive et de son huile. "Revue française des corps gras. N° 39. P 25-32

- [49] :Lisu. W; Jui-Hung, Y; Hsiao-Ling, L; Ming-Jiuan, W. Antioxydant effect of methanol extracts from Lotus Plumule and Blossom (*NelumbonucifecaGertn*), *Journal of food and drug analysis*, 11(1): 60-66. (2003).
- [50]: Yu, R; Mandlekar, S; Tony Kong, A.N. "Molecular mechanisms of butylatedhydroxylanisoleinduced toxicity: induction of apoptosis through direct release of cytochromec". *MolecularPharmacology*, 58(2000).
- [51] :Cuendet .M, recherche de nouveaux composes capturs de radicaux libres et antioxydants à partir d'un plant d'indonisie : thèse de doctorat ,24mars 2000
- [52]:Sarsar, V., Selwal, K.K., Selwal, K. Synthèse verte de nanoparticules d'argent à l'aide d'extrait de feuille de *Mangifera indica* et évaluation de leur activité antimicrobienne, 2013; 3:27–32.
- [53]. Williams, D. *Biomatériaux*, 2008; 29-1737.
- [54]:Slawson, R.M., Trevors, J.T., Lee, Silver accumulation and resistance in *Pseudomonas stutzeri*. *Archives of microbiology*, 1992; 158(6): 398-404.
- [55]:.Durán, N., et al. Antibacterial effect of silver nanoparticles produced by fungal process on textile fabrics and their effluent treatment. *Journal of biomedical nanotechnology*, 2007; 3(2): 203-208.
- [56]: Ahmed, S., et al. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise. *Journal of advanced research*, 2016; 7(1): 17-28.
- [57]: Xu, L., et al. Nanoparticle assemblies: dimensional transformation of nanomaterials and scalability. *Chemical Society Reviews*, 2013; 42(7): 3114-3126.
- Melzisaliha
- [58]: P. Andujar, S. Lanone, P. Brochard and J. Boczkowski, *Revue des maladies Respiratoires*, 26 (2009) 625
- [59]: Tai C Y, Tai C, Chang M and Liu Synthesis of Magnesium Hydroxide and oxide Nanoparticles Using a Spinning Disk Reactor 5536–41 H 2007.
- Mchi32
- [60]: Yanishlieva-Maslarova, N.N., Heinonen, M., « Sources of natural antioxidants». In J. Pokomy, N. Yanishlieva, & M. Gordon (Eds.), *Antioxidants in food* (2001). PP 210-249. Boca Raton: CRC Press.
- [61]: Gill, C.I., Haldar, S., Boyd, L.A., Bennett, R., Whiteford, J., Butler, M., Pearson, J.R., Bradbury, I. & Rowland, I.R. « Watercress supplementation in diet reduces lymphocyte DNA

damage and alters blood antioxidant status in healthy adults». The American journal of clinical nutrition, 85, 2007, PP 504- 510.

[62]: Bouhadjra, « Étude de l'effet des antioxydants naturels et de synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge », thèse pour l'obtention du diplôme de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou (2011).

[63]: Goudable, J. Favier, A. « Radicaux libres oxygénés et antioxydants Oxidative free radicals and antioxidants ». Nutrition Clinique et Métabolisme, Vol 11, Issue 2, June 1997, PP 115- 120.

[64]: Makarov VV, et al. "Green" nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants. Acta Nat;6(1): 35–44(2014).

[65]: Verma A, Mehata MS. Controllable synthesis of silver nanoparticles using neem leaves and their antimicrobial activity. J Radiat Res Appl Sci;9(1):109– 15(2016).

Majidguerram

[66]: S. R. Shief, High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 14,105, 2006.

[67]:WaelHamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, thèse de doctorat, université de Limoges ,2009.

[68]: Robertson, J. Journal of physics C, 12, 4767, 1979.

[69] : Shieh, S. Kubo, A. Duffy, T. Prakapenka, V. &Shen, G. High-pressure phases in SnO₂ to 117 GPa. Physical Review B, 73, 14105, 1, 2006.

[70]: Chen, Z, Lai, J, &Shek, C. Facile strategy and mechanism for orthorhombic SnO₂ thin film. Applied Physics Letters, 89, 231902, 1, 2006.

[71]: Srikar, S. K., Giri, D. D., Pal, D. B., Mishra, P. K., &Upadhyay, S. N. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles: a review. Green and Sustainable Chemistry, 6(1), 34-56.

[72]: Shah, M., Fawcett, D., Sharma, S., Tripathy, S. K., &Poinern, G. E. J. (2015). Green synthesis

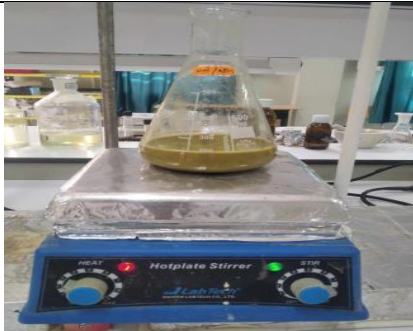
[73]: Hamrouni A, Moussa N, Parrino F, et al (2014) Sol–gel synthesis and photocatalytic activity of ZnO–SnO₂ nanocomposites. J Mol Catal A Chem 390:133–141. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.03.018>

[74]: Hamrouni A, Lachheb H, Houas A (2013) Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO–SnO₂ nanocomposites. Mater Sci Eng B 178:1371–1379. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.08.008>

[75]: Belaiche Y, Khelef A, Laouini SE, et al (2021) Green Synthesis and Characterization of Silver/Silver Oxide Nanoparticles Using Aqueous Leaves Extract of Artemisia Herba-Alba As Reducing and Capping Agents. Rev Rom Mater 51:342–352

- [76]: Bouafia A, Laouini SE, Khelef A, et al (2021) Effect of Ferric Chloride Concentration on the Type of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles Biosynthesized by Aqueous Leaves Extract of *Artemisia* and Assessment of Their Antioxidant Activities. *J Clust Sci* 32:1033–1041. <https://doi.org/10.1007/s10876-020-01868-7>
- [77]: Khalafi T, Buazar F, Ghanemi K (2019) Phycosynthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Nanoparticles Toward Organosulfur Pollutants. *Sci Rep* 9:6866. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43368-3>
- [78]: An T, Zhang M, Wang X, et al (2005) Photocatalytic degradation of gaseous trichloroethene using immobilized ZnO/SnO_2 coupled oxide in a flow-through photocatalytic reactor. *J Chem Technol Biotechnol* 80:251–258. <https://doi.org/10.1002/jctb.1187>
- [79]: Barani D, Tedjani ML, Younes Z, et al (2023) Biomass-mediated synthesis of ZnO and Mg@ZnO nanoparticles for enhancing the degradation of m-toluidine and p-toluidine. *Biomass Convers Biorefinery* 13:7311–7318. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03411-2>
- [80]: Tedjani ML, Khelef A, Laouini SE, et al (2022) Optimizing the Antibacterial Activity of Iron Oxide Nanoparticles Using Central Composite Design. *J Inorg Organomet Polym Mater*. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02367-0>
- [81]: Wang C, Wang X, Xu BQ, et al (2004) Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO_2 photocatalysts for methyl orange degradation. *J Photochem Photobiol A Chem* 168:47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.05.014>
- [82]: Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C: Use of free radical method to evaluate antioxidant activity, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technol.* 1995, pages 28: 25-30.
- [83]: D. Das, B.C. Nath, P. Phukon, S.K. Dolui, « Synthesis of ZnO nanoparticles and evaluation of antioxidant and cytotoxic activity », *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 111 (2013), pages 556-560

Annex

		
1	2	3
		
4	5	6
		
7	8	9

RESUME :

Cette étude examine la synthèse, la caractérisation et l'application du ZnO pur et nanocomposite ZnO/SnO₂ (ZnO/SnO₂ NC), en se concentrant sur leurs antioxydantes. La méthode chimie verte a été utilisée pour la synthèse du ZnO/SnO₂ NC. La caractérisation ultérieure a été réalisée par diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et spectrophotométrie UV-visible (UV-Vis). L'analyse XRD a indiqué des dimensions de cristallites de 15 nm pour ZnO/SnO₂ et de 21 nm pour les NP de ZnO purs. De plus, l'activité de piégeage des radicaux superoxydes a été évaluée. Cette recherche met en évidence le potentiel du NC ZnO/SnO₂ dans la dépollution environnementale et les applications biomédicales. Cette réalisation représente une étape importante vers le développement de nouveaux nanomatériaux aux propriétés antioxydants élevées, qui peuvent être utilisés dans divers domaines tels que la médecine, la pharmacie et l'industrie agroalimentaire.

Mots clés : ZnO, SnO₂, nanocomposite, chimie verte, DRX , UV-Vis.

Abstract:

This study investigates the synthesis, characterization, and application of pure ZnO and ZnO/SnO₂ nanocomposite (ZnO/SnO₂ NC), focusing on their antioxidant properties. The green chemistry method was used for the synthesis of ZnO/SnO₂ NC. Further characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and UV-visible spectrophotometry (UV-Vis). XRD analysis indicated crystallite sizes of 15 nm for ZnO/SnO₂ and 21 nm for pure ZnO NPs. In addition, the superoxide radical scavenging activity was evaluated. This research highlights the potential of ZnO/SnO₂ NC in environmental remediation and biomedical applications. This achievement represents an important step towards the development of new nanomaterials with high antioxidant properties, which can be used in various fields such as medicine, pharmacy, and the food industry.

Keywords: ZnO, SnO₂, nanocomposite, green chemistry, XRD, UV-Vis.