



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 la pétrochimie

Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:

Houga Saad Ilyas

Benkhalifa Oussama

Kazzouz Tedjani

Thème

**Synthèse verte de nanoparticules de
NiO**

Soutenu le 13/06/2022

Devant le Jury:

Dr. BARANI Djamel

Rapporteur

Université El Oued.

Dr. Hachani Salah Dine

Examineur

Université El Oued.

Dr. Lami Nassima

Président

Université El Oued.

2021/2022

Dédicace

Louange à Dieu Tout-Puissant et à Son aide pour mener à bien cette recherche.

A celui qui m'a donné tout ce qu'il avait pour réaliser ses espoirs, à celui qui m'a poussé en avant pour atteindre le but, à l'homme qui possédait l'humanité de toutes ses forces, à celui qui a assuré mon éducation au prix de grands sacrifices, à se traduire dans les enseignements du

Mon cher père, que Dieu lui fasse miséricorde ;

À **ma mère**, qui a donné à son foie toute la tendresse et la tendresse, à celle qui a été patiente avec tout, qui a bien pris soin de moi et a été mon soutien dans l'adversité, et ses prières pour ma réussite, elle m'a suivi pas à pas dans mon travail, à celle qui nous a réconfortés dans son sourire Ma mère est l'ange le plus cher au cœur et à l'œil, que Dieu la récompense pour moi avec la meilleure récompense des deux mondes ;

A eux je dédie cet humble travail afin d'apporter un peu de bonheur dans leur cœur ;

A **mes sœurs** qui ont partagé avec moi le fardeau de la vie ; A **ma chère tante** qui me soutient toujours et me remonte le moral ;

A tous **mes amis** qui me soutiennent.

Etudiant HOUGA SAAD ILYAS

Louange à Dieu d'abord et avant tout. Je voudrais dédier cet humble travail

A **mes parents**, que Dieu les protège

A **tous mes frères**, que Dieu les protège

A **mon grand-père**, que Dieu lui fasse miséricorde

À **tous les amis** et proches, en particulier **Sara** , que les mots ne peuvent
remercier.

Et tous ceux qui ont contribué à ce travail de loin ou de près .

Etudiant Oussama Benkhalifa

À l'âme qui m'a appris le sens de la perte, car la douleur n'est pas dans les premiers jours de la perte, mais lorsque les jours heureux arrivent et que vous découvrez que quiconque peut partager avec vous d'une manière plus profonde, **mon père** Cindy .est décédé, que Dieu ait pitié de vous, et que Dieu vous bénisse

A celle dont le sourire est mon but, et ce qui est sous ses pieds est mon paradis A celle qui m'a porté dans son ventre et m'a fait boire à sa poitrine et m'a calmé dans son cœur, alors elle m'a comblé de son amour, à mon amour et à ma joue, **ma mère** miséricordieuse, que Dieu te protège et prenne soin de toi et t'aide dans nos responsabilités

À ceux qui ont reçu un cadeau du destin sont des **frères**, ils connaissent donc le sens de la fraternité, **mes frères** bien-aimés, que Dieu vous protège

A **mon grand-père** et **ma grand-mère** à **ma mère**, que Dieu les protège

Et à l'âme de **mon grand-père** et de **ma grand-mère** à **mon père**, que Dieu ait pitié d'eux

Et à **ma grand-mère** et deuxième **mère de mon père**, que Dieu la protège A **mes tantes, oncles, tantes et oncles** .

Et à **mes proches, mes amis** et **mes proches**, tous avec gloire, honneur et grâce, et à l'âme pure de **mon ami** et **bien-aimé**, que Dieu ait pitié de vous et soit bon pour vous.

À **mes professeurs** et personnes de grâce au-dessus de moi qui m'ont comblé d'amour, d'appréciation, de conseils, d'orientation et d'orientation.

À tous, je dédie cet humble travail, demandant à Dieu Tout-Puissant de nous faire du bien et de nous assurer le succès..Amen

Etudiant Tedjani kazzouz

Remerciement

Nous remercions Dieu Tout-Puissant, qui nous a permis de mener à bien cette recherche scientifique, et qui nous a inspirés par la santé, le bien-être et la détermination. Dieu merci.

*Nous adressons nos sincères remerciements et notre reconnaissance Monsieur le **Docteur « BARANI Djamel »** pour tous les conseils et précieuses informations qu'il nous a données et qui ont contribué à enrichir le sujet de notre étude dans ses différents aspects, nous adressons également nos remerciements aux membres du jury estimé, sans oublier les enseignants de la faculté de technologie, notamment les enseignants de génie de procédés et la pétrochimie.*

***Nous** souhaiterions tout d'abord remercier « Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique » ainsi que « l'université Echahid Hamma Lakhadar El-oued » qui nous ont offert l'opportunité d'effectuer ce travail de thème dans les meilleures conditions.*

Nous remercions tous ceux qui nous ont aidés à atteindre cette étape

Résumé

Dans cette étude, une recherche bibliographique sur la synthèse verte de nanoparticules de NiO a été rédigée. Cette recherche est basée sur la connaissance des conditions opératoire d'une part, et l'utilisation de l'extrait naturel de différentes plantes tels que : *Solanum trilobatum*, *Andrographis paniculata*, *stévia*, *Nigella sativa*, *oignon*, *Moringa oleifera*, *Hydrangea paniculata*, *Areca catechu* et *Salvia hispanica* d'une autre part, dans la synthèse verte de nanoparticules de NiO. Différentes techniques de caractérisations comme la spectroscopie ultraviolette (UV vis), spectroscopie infrarouge (FTIR), diffraction par rayons X (DRX) et le microscope électronique à balayage (MEB) ont été employé pour étudier les propriétés cristallines, optiques, morphologiques et fonctionnelles des nanoparticules de NiO.

La synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de nickel par l'utilisation de l'extrait aqueux de différentes plantes est une technique simple, peu coûteuse et respectueuse de l'environnement.

Mots-Clés

Synthèse verte ; oxyde de nickel ; plantes ; extrait ; caractérisations ; nanoparticules.

Abstract

In this study, a bibliographical research on the green synthesis of NiO nanoparticles was written. This research is based on the knowledge of the operative conditions on the one hand, and the use of the natural extract of different plants such as: *Solanum trilobatum*, *Andrographis paniculata*, *stevia*, *Nigella sativa*, *onion*, *Moringa oleifera*, *Hydrangea paniculata*, *Areca catechu* and *Salvia hispanica* on the other hand, in the green synthesis of NiO nanoparticles. Different characterization techniques such as ultraviolet spectroscopy (UV vis), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used to study the crystalline, optical, morphological and functional properties of NiO nanoparticles.

The green synthesis of nickel oxide nanoparticles by using aqueous extract of different plants is a simple, inexpensive and environmentally friendly technique.

Keywords

Green synthesis ; nickel oxide ; plants; extract ; characterizations ; nanoparticles.

Sommaire

Dédicaces	I
Remerciement	II
Résumé	III
sommaire	IV
Nomenclatures	V
List des tableaux	VI
Liste des figures	VII
Introduction générale	1

Titre	Page
Chapitre I : Plantes et composés phénolique	
Partie 1 : Présentation des plantes	
1. Introduction	4
2. Plantes étudiées	4
2.1 Solanum trilobatum	4
2.2 Andrographis paniculata	4
2.3 stévia (Stevia rebaudian)	5
2.4 Nigella sativa	6
2.5 L'oignon (Allium cepa)	6
2.6 Moringa oleifera	7
2.7 Hydrangea paniculata	8
2.8 Le palmier à noix d'arec (Areca catechu)	8
2.9 Salvia hispanica	9
Partie 2 : Les composés phénoliques	
1. Généralités	10
2. Définition des composés phénoliques	10
3. Classification	10
4. Propriétés physico-chimique des composés phénoliques	11
4.1 La solubilité	11
4.2 Réactivité	12
5. Conclusion	12
Chapitre II : Généralités et propriétés des nanoparticules de NiO	

1. Introduction	16
2. Nanoparticules de NiO	16
3. Propriétés des nanoparticules de NiO	16
3.1 Propriétés optique	16
3.2 Propriétés catalytiques	17
3.3 Propriétés magnétique	17
3.4 Propriétés de surface	17
3.5 Propriétés photocatalytiques	18
4. Applications de nanoparticules de NiO	18
4-1 applications médicales	18
4-2 Applications cosmétiques dermatologiques	18
4-3-Applications en électronique et photovoltaïque	19
4-4 applications de génie agricole	19
4-5 Applications en récupération d'énergie	19
5. Méthodes de synthèse de nanoparticules de NiO	19
5.1 Procédés par voie physique	19
5.1.1 Évaporation	20
5.1.2 Pulvérisation	20
5.1.3 Dépôt par projection thermique	20
5.2 Procédés par voie chimique	20
5-2-1 Dépôt chimique en phase vapeur	20
5-2-2 Méthode sol-gel.	20
5-2-3 Dépôt par couches atomiques	21
5.3 Synthèse verte	21
6. Mécanisme de la synthèse des nanoparticules de NiO	21
Conclusion	22

Chapitre III : Techniques de caractérisation

1. Introduction	27
2. Spectroscopie ultraviolette (UV visible)	27
2.1 Définition	27
2.2 Principe	27
3. Spectroscopie infrarouge (FTIR)	29
3.1 Définition	29
3.2 Principe	29
4. La diffraction des rayons X (DRX)	30

4.1 Définition	30
4.2 Principe	31
5. La microscopie électronique à balayage (MEB)	31
5.1 Définition	31
5.2 Principe	32
6. Conclusion	33

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de NiO

1. Introduction	36
2. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait de <i>Solanum trilobatum</i>	36
2.1 Synthèse de nanoparticules de NiO	36
2.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO	37
3. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait d' <i>Andrographis paniculata</i>	39
3.1 Synthèse de nanoparticules de NiO	39
3.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO	39
4. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait de feuille de stévia	41
4.1 Synthèse de nanoparticules de NiO	41
4.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO	41
5. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait de <i>Nigella sativa</i>	44
5.1 Synthèse de nanoparticules de NiO	44
5.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO	45
6. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait d'oignon	47
6.1 Synthèse de nanoparticules de NiO	47
6.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO	47
7. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait <i>Moringa oleifera</i>	49
7.1 Synthèse de nanoparticules de NiO	49
7.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO	49
8. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de feuilles de <i>Hydrangea Paniculata</i>	51
8.1 Synthèse de nanoparticules de NiO	51
8.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO	52
9. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de feuilles <i>Areca catechu</i>	53
9.1 Synthèse de nanoparticules de NiO	53
9.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO	54
10. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de <i>Salvia hispanica</i>	55
10.1 Synthèse de nanoparticules de NiO	55

10.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO	55
Conclusion	58
Conclusion générale	60

Nomenclatures

Nm	Nanomètre
NP	Nanoparticules
TMO	D'oxydes de métaux de transition
AMF	Formation de champignons arboculaires
EISA	Auto-assemblage induit par évaporation
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
NIO	Oxyde de nickel
Eg	Energie de gap
UV vis	Spectroscopie ultraviolette
FTIR	Spectroscopie infrarouge
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	La microscopie électronique à balayage
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différents classes des composés phénoliques	11
Tableau IV.1: Comparaison de la taille des particules des NiO synthétisés	58

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Fleur de <i>Solanum trilobatum</i>	4
Figure I.2 : Fleur de <i>Andrographis paniculata</i>	5
Figure I.3 : Fleur de <i>Stevia rebaudian</i>	5
Figure I.4 : Fleur de <i>Nigella Sativa</i>	6
Figure I.5 : Coupe anatomique d'oignon	7
Figure I.6 : Fleur de <i>Moringa oleifera</i>	7
Figure I.7 : Fleur de <i>Hydrangea paniculata</i>	8
Figure I.8: Palmier d' <i>Areca catechu</i>	9
Figure I.9: Fleur de <i>Salvia hispanica</i>	9

Chapitre III

Figure III.1 : Appareil Spectroscopie ultraviolette (UV visible)	27
Figure III.2 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	28
Figure III.3 : Appareil Spectroscopie infrarouge (FTIR)	29
Figure III.4 : Schéma du spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR)	30
Figure III.5 : Appareil Diffraction des rayons X (DRX)	30
Figure III.6 : Schéma de principe du montage d'un diffractomètre DRX	31
Figure III.7 : Appareil Microscope électronique à balayage (MEB)	32
Figure III.8 : Schéma de principe du Microscope électronique à balayage (MEB)	33

Chapitre IV

Figure IV.1 : Spectres FT-IR de nanoparticules NiO à partir d'extrait de plante <i>Solanum trilobatum</i>	37
Figure IV.2 : Modèle DRX de nanoparticules NiO préparées à partir d'extrait de plante <i>Solanum trilobatum</i>	38
Figure IV.3 : Spectre FTIR de la synthèse verte assistée par microondes de NiO NPs	40
Figure IV.4 : Modèle DRX de nanoparticules NiO préparées à partir d'extrait de plante <i>Andrographis paniculata</i>	41
Figure IV.5 (a,b): Spectre UV-Vis des nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de feuilles de <i>stévia</i>	42
Figure IV.6: Spectre FTIR des nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de feuilles de <i>stévia</i>	43
Figure IV.7: Spectre DRX des nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de feuilles de <i>stévia</i>	44
Figure IV.8 : Spectres FT-IR de nanoparticules NiO à partir d'extrait de Plante <i>Nigella sativa</i>	45
Figure IV.9 : Modèle DRX de nanoparticules NiO préparées à partir d'extrait de plante <i>Nigella sativa</i>	46
Figure IV.10 : Evolution de la taille des grains en fonction de <i>Nigella sativa</i>	47
Figure IV.11 (a,b): Spectre UV-Vis des nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait d'oignon	48
Figure IV.12 (a, b): Spectre DRX des nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait d'oignon	48
Figure IV.13 : Spectres FT-IR de nanoparticules NiO préparées à partir de l'extrait de <i>Moringa oleifera</i>	50
Figure IV.14 : DRX de nanoparticules NiO préparées à partir de l'extrait de <i>Moringa oleifera</i>	51
Figure IV.15 (c): Spectres FTIR de nanoparticules NiO préparées à partir de l'extrait d' <i>Hydrangea paniculata</i>	52
Figure IV.16 (b): Modèle DRX de nanoparticules de NiO préparées à partir de l'extrait d' <i>Hydrangea paniculata</i>	53
Figure IV.17: Spectre UV-Vis des nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait de feuilles <i>Areca catechu</i>	54
Figure IV.18: Spectre DRX des nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait de	55

feuilles d'*Areca catechu*

Figure IV.19 (a. b) : Spectre UV-Vis des nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait 56

de *Salvia hispanica*

Figure IV.20: Spectre FTIR des nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait de 57

Salvia hispanica

Figure IV.21: Spectre DRX des nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait de 57

Salvia hispanica

Introduction générale

Les nanoparticules ont suscité un grand intérêt ces dernières années, car elles ont été utilisées dans de nombreux domaines de recherches et ont montré l'impact de leur taille, de leurs propriétés magnétiques, électriques, catalytiques et de leurs propriétés chimiques et physiques uniques à travers les nanoparticules d'oxyde métallique. Il est également utilisé dans un groupe de propriétés chimiques, physiques, biomédicales, biologiques et pharmaceutiques [1].

La synthèse des nanoparticules de NiO par les méthodes physiques et chimiques. Les méthodes physiques nécessitent une infrastructure lourde et coûteuse ainsi qu'une grande énergie. Alors que les méthodes chimiques sont coûteuses, ces méthodes conduisent souvent à la présence de substances chimiques différents toxiques à la surface de nanoparticules synthétisés qui peuvent avoir des effets indésirables dans les applications médicales [6].

Dans ce mémoire, nous nous concentrerons sur la production de nanoparticules d'oxyde de nickel par synthèse verte, c'est est une méthode qui devance les autres méthodes, car elle est efficace, simple, peu coûteuse et rentable. Ce procédé présente les avantages de fournir une variété de formes, de tailles de nanoparticules, d'augmenter la surface des particules qui présentent une haute qualité cristalline et sont respectueuses de l'environnement, permettre l'examen de différentes applications. Dans ce contexte, nous aborderons quatre chapitres :

- Le premier chapitre est une présentation des plantes et composés phénolique.
- Le deuxième chapitre présente des généralités et propriétés de nanoparticules de NiO.
- Le troisième chapitre nous avons traité des techniques de caractérisation.
- Le quatrième chapitre est une recherche bibliographique sur la synthèse verte de nanoparticules de NiO et leurs caractérisations.

Références

- [1] Ezhilarasi, A.A., et al., Green synthesis of nickel oxide nanoparticles using Solanum trilobatum extract for cytotoxicity, antibacterial and photocatalytic studies. *Surfaces and Interfaces*, 2020. **20**: p. 100553.
- [2] Umer, A., et al., Selection of a suitable method for the synthesis of copper nanoparticles. *Nano*, 2012. **7**(05): p. 1230005.
- [3] Kaya, P., et al., High-temperature thermoelectricity in LaNiO₃–La₂CuO₄ heterostructures. *ACS applied materials & interfaces*, 2018. **10**(26): p. 22786-22792.
- [4] Henry, P.F., M.T. Weller, and C.C. Wilson, Variable Temperature Powder Neutron Diffraction Study of SmNiO₃ through Its M– I Transition Using a Combination of Samarium and Nickel Isotopic Substitution. *Chemistry of materials*, 2002. **14**(10): p. 4104-4110.
- [5] Bouiadjra, O.B., et al., A comparative study on the high and low symmetric structures of (LaMnO₃)_n/(LaNiO₃)_n superlattices by first-principles calculations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020. **499**: p. 166251.
- [6] Ezhilarasi, A.A., et al., Green synthesis of NiO nanoparticles using Moringa oleifera extract and their biomedical applications: Cytotoxicity effect of nanoparticles against HT-29 cancer cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2016. **164**: p. 352-360.

Chapitre I : Plantes et composés phénolique

Partie 1 : Présentation des Plantes

1. Introduction

Les plantes contiennent de nombreux composés chimiques différents, variés selon chaque type, y compris les composés phénoliques présents dans la plupart des plantes.

Ce chapitre est divisé en deux parties : La première partie présente des définitions, classifications, description botanique et la répartition géographique des plantes. La deuxième partie présente des généralités, classification des composés phénoliques, ainsi que leurs propriétés chimiques.

2. Plantes étudiées

2.1 *Solanum trilobatum*

Solanum trilobatum (*S. trilobatum*) est une liane épineuse à fleur bleu-violet, plus répandue en Inde où elle est utilisée en médecine traditionnelle pour traiter de nombreuses maladies humaines, dont les troubles respiratoires [1].



Figure I.1 : Fleur de Solanum trilobatum

2.2 *Andrographis paniculata*

Andrographis paniculata (*Ap*), autrement connu comme le roi de la myrrhe, est une plante herbacée annuelle de la famille des Acanthaceae, originaire d'Inde et du Sri Lanka. Il est largement

cultivé en Asie du Sud-Est, où il est considéré comme un traitement pour certaines infections causées par des bactéries, des virus, des champignons et certaines maladies [2].



Figure I.2 : Fleur de Andrographis paniculata

2.3 Stévia (*Stevia rebaudian*)

Stevia rebaudian est un petit arbuste appartenant à la famille des Astéracées, originaire du Paraguay (Amérique du Sud), est une plante herbacée vivace sensible au gel et aux petites fleurs blanches à corolle mauve pâle. Ses feuilles se caractérisent par un pourcentage élevé de sucre qui a de nombreuses valeurs thérapeutiques : il est comme anti-diabétique, anticancéreux [3].



Figure I.3 : Fleur de Stevia rebaudian

2.4 *Nigella sativa*

Nigella Sativa (NS), arbuste de petite taille appartenant à la famille des renonculacées, se trouve à l'état sauvage dans le sud de l'Europe, l'Afrique du Nord et l'Asie Mineure. C'est une plante densément ramifiée avec des fleurs blanches ou bleu pâle à bleu foncé dont les fruits produisent les graines connues sous le nom de nigelle. Il a été utilisé dans la médecine populaire au Moyen et en Extrême-Orient comme médicament traditionnel pour un large éventail de maladies, y compris l'asthme, maux de tête, dysenterie, infections, obésité, maux de dos et hypertension troubles sanguins et digestifs [4]



Figure I.4 : Fleur de Nigella Sativa

2.5 *L'oignon (Allium cepa)*

L'oignon (Allium cepa) c'est une vigne unique et énorme avec des fleurs roses, blanches ou violettes. C'est le plus répandu en Chine, où il est considéré comme l'un des premiers légumes cultivés, il est utilisé en médecine traditionnelle pour traiter de nombreuses maladies qui affectent l'homme, dont la tuberculose [5].

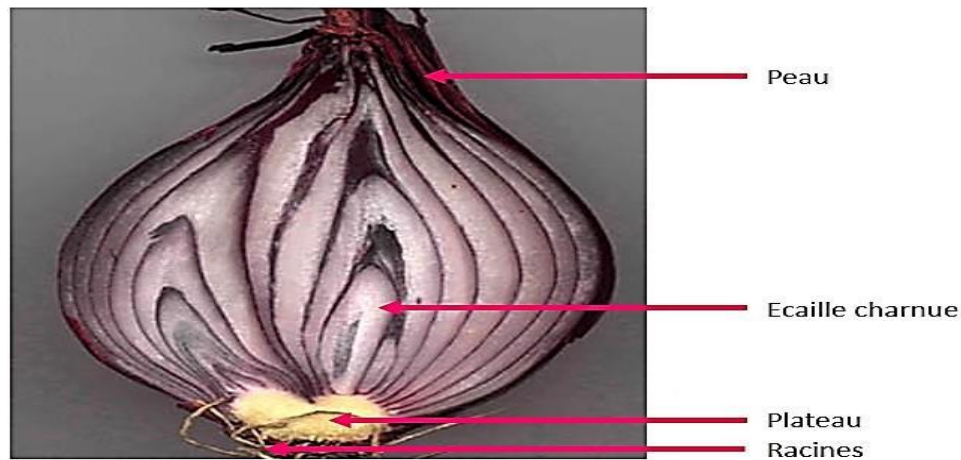


Figure I.5 : Coupe anatomique d'oignon

2.6 *Moringa oleifera*

Moringa (*Moringa oleifera* Lam) c'est une vigne aux gousses triangulaires aux fleurs crémeuses à l'arôme agréable. Il est plus répandu dans les régions semi-himalayennes du nord-ouest de l'Inde, où il est utilisé en médecine traditionnelle pour traiter l'asthme, les points noirs, les impuretés du sang, la bronchite, le catarrhe, la congestion pulmonaire, le choléra et de nombreuses autres maladies [6].



Figure I.6 : Fleur de Moringa oleifera

2.7 *Hydrangea paniculata*

Hydrangea paniculata, Sieb c'est un arbuste sauvage aux fleurs luxuriantes, aux feuilles ovales qui ressemblent à une pyramide. Il pousse largement dans les régions du Japon, de la Chine, de Sakhaline et subtropicales, utilisé dans le marquage traditionnel du papier au Japon depuis l'Antiquité [7].



Figure I.7 : Fleur de Hydrangea paniculata

2.8 Le palmier à noix d'arec (*Areca catechu*)

Areca catechu c'est un type de palmier dattier appartenant à la famille des Palmaceae, abondant dans les forêts tropicales d'Asie et cultivé principalement en Inde, en Malaisie, en Polynésie, en Micronésie et dans la plupart des endroits des îles du Pacifique Sud. C'est une grande plante non ramifiée qui s'étend jusqu'à 15 m et est couronnée de 6 à 9 feuilles de palmier, il contient des fruits rouge-orange, car il contient des graines à l'intérieur d'un fruit de la taille d'un œuf, il est tacheté de brun et a des marques blanc grisâtre [8].



Figure I.8: Palmier d'Areca catechu

2.9 *Salvia hispanica*

Salvia hispanica c'est une plante herbacée appartenant à la famille des menthes, sous-famille des Labiates. Il produit des graines dont la couleur varie du noir, gris ou tacheté de noir au blanc. Il est plus répandu dans le sud du Mexique et le nord du Guatemala quelle quantité était utilisé dans le passé à côté du maïs, des haricots, de l'amarante, ainsi que dans la préparation de médicaments et d'aliments traditionnels [9].



Figure I.9: Fleur de Salvia hispanica

Partie 2 : Les Composés Phénoliques

1. Généralité

Les composés phénoliques, les polyphénols, sont dits être les éléments organiques de base d'une plante qui se caractérisent par leurs propriétés nutritionnelles (arôme, couleur, saveur), et les qualités nutritionnelles d'origine végétale. Des facteurs génétiques, physiologiques et environnementaux, et ils contribuent également à déterminer le niveau et la qualité des composés phénoliques. Composés dans les plantes, par des techniques de conservation et de transformation, qui peuvent perturber l'intégrité cellulaire, et conduire à des modifications importantes de l'équipement phénolique (oxydation des composés phénoliques) [10].

2. Définition des composés phénoliques :

Les composés phénoliques ou polyphénols représentent la plupart des rôles et de la structure de la paroi cellulaire, car les tissus végétaux synthétisent un large éventail de composants non structuraux qui ont des rôles différents dans la croissance et la survie des plantes. Ils se comptent par milliers mais se répartissent en une dizaine de classes chimiques, qui ont toutes un point commun : ayant moins d'un cycle aromatique dans sa structure à 6 carbones, qui à son tour porte un nombre variable de fonctions hydroxyle (OH).

3. Classification

Les composés phénoliques sont l'un des plus grands groupes diversifiés de composés chimiques, et ils peuvent être classés de plusieurs manières, par exemple, lorsque Harborn et Symonds en 1964 ont classé ces composés en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la molécule, ils peuvent aller de molécules simples, comme les acides phénoliques, à des composés hautement polymérisés, comme les tanins et les lignines. Les composés phénoliques peuvent être classés selon la complexité, le degré et les liaisons possibles du squelette de base avec d'autres molécules.

Les polyphénols sont des molécules très diversifiées, constituées d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles.

Les polyphénols sont répartis en différents groupes, définis en fonction de la structure de leur squelette carboné. Les acides phénoliques et surtout les flavonoïdes sont les plus fréquemment retrouvés dans le règne végétal. Les lignanes, moins répandus. Le dernier groupe est celui des

stilbènes ; le plus connu est le resvératrol, présent dans la peau du raisin. Les flavonoïdes représentent le groupe le plus vaste des polyphénols et le plus largement distribué dans le règne végétal. Plusieurs classes de flavonoïdes sont retrouvées dans notre alimentation. Elles diffèrent par le degré d'oxydation du noyau hétérocyclique oxygéné (tableau I.1) [11] .

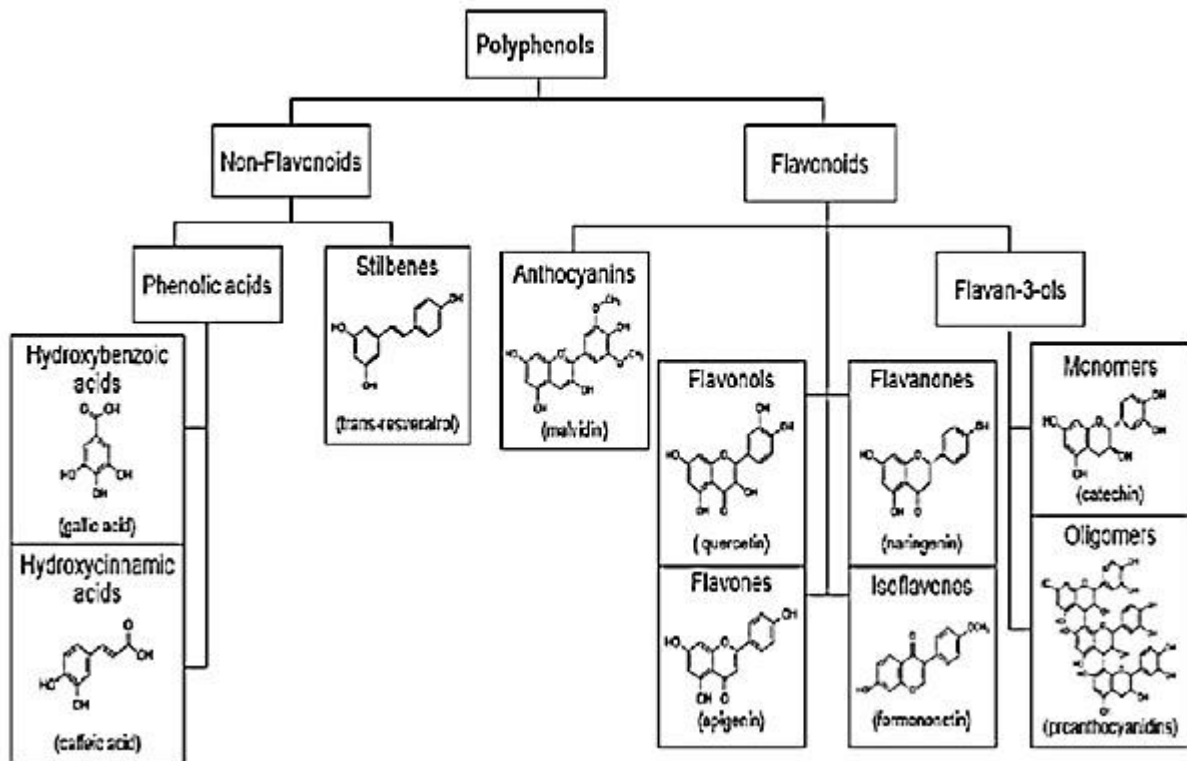


Tableau I.1 : Différents classes des composés phénoliques [12].

4. Propriétés physico-chimique des composés phénoliques

4.1 La solubilité

La solubilité des composés phénoliques dépend de leur nature chimique dans la plante, qui diffère des composés simples tels que les acides phénoliques, les phénols, les flavonoïdes (les plus répandus dans la nature) ont été polymérisés aussi fortement que les tanins. La plante peut contenir des quantités variables d'acides phénoliques, anthocyanes et tanins. Cette diversité structurale est responsable de la grande variabilité des propriétés physiques et chimiques affectant l'extraction des polyphénols. Il existe d'autres questions liées à la solubilité, à travers la polarité du solvant utilisé

pour cela, ce qui augmente la difficulté de croissance et la bonne extraction de composés phénoliques de la plante [13, 14].

4.2 Réactivité

L'interaction entre les filaments de phénols et de flavonoïdes dans la solution alcaline les conduit à être liés entre eux par des liaisons carbonées et souvent localisés entre les sites (8, 4) ou (6, 4), flavonoïdes conduit, les catéchines ols-3-flavanes étant le plus important. Ce qui indique qu'il est réactif, qui est une substitution aromatique électrophile [15].

5. Conclusion

Dans ce chapitre en première partie nous avons présenté une description morphologique de plusieurs plantes tels que : *Solanum trilobatum* , *Andrographis paniculata* , *stévia* , *Nigella sativa* , *oignon* , *Moringa oleifera* , *Hydrangea paniculata* , *Areca catechu* et *Salvia hispanica*. Dans la deuxième partie nous avons présenté la classification des composés phénoliques et ces propriétés chimiques en général, en plus de la biodisponibilité des composés phénoliques.

Références

- [1] Mohanan, P., et al., Cytotoxicity of extracts of *Solanum trilobatum* and anticarcinogenic activity of sobatum. *Biomedicine*, 1998. **18**(2): p. 106-11.
- [2] Coon, J.T. and E. Ernst, *Andrographis paniculata* in the treatment of upper respiratory tract infections: a systematic review of safety and efficacy. *Planta medica*, 2004. **70**(04): p. 293-298.
- [3] Yadav, A.K., et al., A review on the improvement of stevia [*Stevia rebaudiana* (Bertoni)]. *Canadian Journal of Plant Science*, 2011. **91**(1): p. 1-27.
- [4] Salem, M.L., Immunomodulatory and therapeutic properties of the *Nigella sativa* L. seed. *International immunopharmacology*, 2005. **5**(13-14): p. 1749-1770.
- [5] Imen, G.S.H. and N. Houdna, Étude de la génotoxicité du pesticide «Topik 80» in vivo (*Allium cepa* test). 2015.
- [6] Abdull Razis, A.F., M.D. Ibrahim, and S.B. Kntayya, Health benefits of *Moringa oleifera*. *Asian pacific journal of cancer prevention*, 2014. **15**(20): p. 8571-8576.
- [7] Lancaster, N. and W. Wesley, *Hydrangea paniculata*. *RHS Plant Trials Bulletin*, 2008(2): p. 2-15.
- [8] Ahuja, S. and U. Ahuja, Betel leaf and betel nut in India: History and uses. *Asian Agrihist*, 2011. **15**(1): p. 13-35.
- [9] Knez Hrnčič, M., et al., Chia Seeds (*Salvia hispanica* L.): an overview—phytochemical profile, isolation methods, and application. *Molecules*, 2019. **25**(1): p. 11.
- [10] El Kalamouni, C., Caractérisations chimiques et biologiques d'extraits de plantes aromatiques oubliées de Midi-Pyrénées. 2010.
- [11] Veitch, N.C. and R.J. Grayer, Flavonoids and their glycosides, including anthocyanins. *Natural product reports*, 2011. **28**(10): p. 1626-1695.
- [12] BARANI, D., Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera*. L. 2020, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [13] Garcia-Salas, P., et al., Phenolic-compound-extraction systems for fruit and vegetable samples. *Molecules*, 2010. **15**(12): p. 8813-8826.
- [14] Koffi, E., et al., Effect of solvent type on extraction of polyphenols from twenty three Ivorian plants. *Journal of Animal and Plant Sciences (JAPS)*, 2010. **5**(3): p. 550-558.

- [15] Ba, K., et al., Étude comparative des composés phénoliques, du pouvoir antioxydant de différentes variétés de sorgho sénégalais et des enzymes amylolytiques de leur malt. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 2010. **14**(1): p. 131-139.

Chapitre II: Généralités et propriétés de nanoparticules de NiO

1. Introduction

Les nanosciences et les nanotechnologies sont l'un des développements importants des sciences des matériaux [1]. Lorsque nous introduisons des nanoparticules dans la nanotechnologie, qui sont représentées dans les propriétés physiques ou chimiques qui opèrent dans ce système diversifié et donnent la plus grande stabilité possible. La nanotechnologie est aujourd'hui considérée comme un grand contributeur au développement de la recherche, développement scientifique et technologique [2,3].

2. Nanoparticules de NiO

Les nanoparticules d'oxyde de nickel sont constituées de différents précurseurs en raison de leurs propriétés magnétiques, thermiques, catalytiques et optiques, ce qui en a fait un sujet majeur pour un grand nombre d'articles scientifiques, en raison de leurs grandes surfaces, de leurs propriétés d'absorption inhabituelles, de leurs défauts de surface et rapides [4,5].

Les nanoparticules de NiO sont utilisées de manière très importante dans un certain nombre d'applications telles que catalyseurs, capteurs, fenêtres intelligentes, piles à combustible, la synthèse de matériaux pour des applications technologiques [6,7].

3. Propriétés des nanoparticules de NiO

3.1 Propriétés optique

La spectroscopie d'absorption constitue une grande prédominance sur les propriétés optiques des nanoparticules d'oxyde de nickel en raison des interactions avec le rayonnement électromagnétique.

Nous avons observé ces propriétés dans le spectre d'absorption des nanoparticules de NiO calcinées à 500 ° C. Le pic d'absorption fort et le plus large a été détecté dans la gamme de longueurs d'onde 350-450 nm, où l'énergie de gap était $E_g = 2,93$ eV. Cette augmentation de la bande interdite des nanoparticules de NiO est fonction de l'effet de confinement quantique des petits cristaux en raison de la présence d'électrons de conduction dans l'interaction, les fluctuations sont causées par plusieurs facteurs, dont la taille et la forme des nanoparticules et la nature du milieu environnant.

Lorsque les particules de nickel assez proches les uns des autres, des interactions se produisent entre eux, ce qui modifie les résultats obtenus [8].

3.2 Propriétés catalytiques

La capacité d'une substance à être un catalyseur dans un système particulier dépend de sa nature chimique et des propriétés de sa surface [9]. L'efficacité de l'oxyde de nickel dépend de la méthode de sa préparation. L'oxyde de nickel est utilisé comme piège chimique et capteur de gaz (formaldéhyde, CO₂, H₂). NiO possède également de très fortes propriétés catalytiques. Prometteur en raison de l'efficacité de la décomposition, de la synthèse et de la conversion de la matière organique (craquage par hydrogénation de l'essence, conversion des hydrocarbures et hydrogénation du pétrole lourd). Comme tous les catalyseurs, l'efficacité de l'oxyde de nickel dans le système dépend principalement du mode de sa composition, de ses propriétés de surface, de sa nature chimique et du dopage de l'oxyde de nickel dopant, ces nombreuses propriétés physiques et chimiques en font un matériau particulièrement intéressant dans le domaine des batteries, un excellent catalyseur dans le traitement des eaux usées de colorants organiques [10].

3.3 Propriétés magnétiques

Les nanoparticules d'oxyde de nickel d'un diamètre de 20 à 200 nm ont des propriétés magnétiques fortes et élevées. Les propriétés magnétiques de ces nanoparticules montrent également un moment magnétique net sur la surface, en raison de leur grand rapport taille/volume de surface, malgré le fait que la masse soit antiferromagnétique. Lors de la comparaison du comportement magnétique de l'échantillon contenant des nanoparticules de différentes tailles, certaines difficultés apparaîtront, par exemple la densité de l'échantillon change avec le changement de taille des particules, la taille des particules change avec la température et les propriétés structurales des particules changent avec leur taille [11, 12,13].

3.4 Propriétés de surface

Les propriétés de surface sont étroitement liées aux configurations électroniques et structurales. En quelque sorte, il dérive de ces deux propriétés. Le résultat de la réduction de taille est la grande diffusion et représente le pourcentage d'atomes sur la surface par rapport au nombre total d'atomes disponibles pour les nanoparticules.

Par exemple, pour les nanoparticules sphériques NiO, les atomes de surface ont une faible coordination et forment moins de liaisons et sont donc moins stables que les atomes des couches inférieures, ces sites ont plus d'affinité pour la liaison formation.

Les nanoparticules de NiO ont généralement une géométrie régulière sous la forme d'un polyèdre composé d'un empilement compact d'atomes métalliques en couches fermées autour de l'atome de base. Ce qui montre que plus la taille des nanoparticules de NiO est petite, plus le pourcentage d'atomes présents à la surface est élevé [14].

3.5 Propriétés photo catalytiques

La photo catalyse apparaît comme un outil efficace en présence de lumière puisqu'elle utilise des espèces oxydantes pour la décomposition organique. C'est une technique d'élimination des polluants en raison de sa simplicité et de son efficacité. Plusieurs oxydes métalliques, dont l'oxyde de nickel, ont été utilisés comme matériaux absorbants. Bien qu'ils soient très réactifs avec les composés organiques, en raison de la lixiviation des ions métalliques redox des adsorbants, les nanoparticules NiO considérés comme un catalyseur ou un adsorbant plus efficace en raison de leur excellente durabilité, de leur photosensibilité élevée et de leur affinité d'adsorption élevée [15].

4. Applications de nanoparticules de NiO

Les nanoparticules, de nature simple ou complexe, présentent des propriétés physiques et chimiques uniques et offrent des avantages qui peuvent être utilisés dans de nombreuses applications médicales, biomédicales, environnementales et commerciales d'intérêt pour les professionnels, les fabricants et les consommateurs.

4.1 Applications médicales

Le développement des nanotechnologies offre aujourd'hui de petits outils, qui ont des propriétés et la capacité d'augmenter l'efficacité thérapeutique dans des applications de pointe en biomédecine.

Ces applications prometteuses montrent le potentiel d'améliorer le ciblage thérapeutique, de rendre les traitements plus sûrs avec moins d'effets secondaires et sont au centre des préoccupations des chercheurs, par exemple les thérapies pour l'oncologie, le cancer et la dermatologie [16].

4.2 Applications cosmétiques dermatologiques

L'industrie cosmétique tend à améliorer constamment les propriétés de ces produits transparence, brillance et propriétés optiques. À cette fin, des études ciblent l'utilisation de nanoparticules dans des microémulsions pour formulations cosmétiques. Là où les formes nano particulières de ses

composants sont utilisées afin d'améliorer leur protection contre les UV, la pénétration cutanée, la couleur, par exemple le fullerène est principalement utilisé dans le maquillage du visage (eye-liner, mascara, fard à joues, rouge à lèvres, vernis à ongles, etc.) [16].

4.3 Applications en électronique et photovoltaïque

Dans l'industrie de l'électronique et des communications, les nanomatériaux permettent des vitesses de traitement plus rapides et une plus grande capacité de stockage. L'oxyde de nickel, grâce à ses propriétés photovoltaïques, fournit ses membranes poreuses qui donnent une meilleure capacité et une capacité supérieure, lui permettant d'être utilisé dans la fabrication de batteries, de super condensateurs, d'écrans plats éclairés en couleur, ainsi que de cellules solaires dont le fonctionnement dépend de l'effet photoélectrique et les capteurs de gaz [17].

4.4 Applications en génie agricole

Les nanomatériaux proviennent de cultures et d'arbres qui ont ouvert un autre marché pour des produits innovants de matériaux et d'objets de taille nanométrique, tels que les nano-engrais, des nano-herbicides qui combinent des nano-herbicides et des nano-revêtements [18].

4.5 Applications en récupération d'énergie

Les scientifiques réorientent leurs stratégies de recherche vers produire de l'énergie renouvelable à partir de ressources facilement disponibles moins cher. Ils trouvent que les nanoparticules sont le meilleur candidat à cet effet, grâce à la grande surface optique, la nature du comportement et de la motivation. Surtout en photo catalyse les nanoparticules sont largement utilisées pour générer de l'énergie à partir d'elles les produits chimiques photovoltaïques, les cellules solaires et les générateurs piézoélectriques sont également utilisés pour stocker l'énergie applications pour conserver l'énergie sous diverses formes dans au niveau nano, où récemment, des nano générateurs ont été créés conversion de l'énergie mécanique en électricité grâce à la piézoélectricité [19].

5. Méthodes de synthèse de nanoparticules de NiO

Les nanomatériaux sont fabriqués en utilisant l'un des méthodes chimiques ou physiques qui incluent de nombreux procédés. Certaines de ces méthodes sont faciles et disponibles.

5.1 Procèdes par voie physique :

5.1.1 Évaporation

Cette technique consiste à vaporiser la source de vide par chauffage et le faisceau moléculaire ainsi créé est envoyé vers le substrat. C'est une technique qui permet de contrôler la croissance et l'épaisseur des couches, aussi lentes et coûteuses soient elles. Le principe de la réaction est de vaporiser une cible en présence d'un gaz réactif avec un faisceau laser pulsé de haute intensité [20].

5.1.2 Pulvérisation canon à électrons

Cette technique consiste à apporter suffisamment d'énergie dans un matériau à l'aide d'un faisceau d'électrons généré par effet thermoélectrique. Sous l'action combinée de la différence de potentiel électrique et du champ magnétique, la trajectoire du faisceau se focalise sur la charge à vaporiser (la cible). Les atomes dispersés se déposent sur des substrats et forment ainsi les couches minces souhaitées [21].

5.1.3 Dépôt par projection thermique

C'est un paramètre fondamental qui agit à différents niveaux, en raison des différences de dilatation entre le substrat et le matériau projeté. Le principe est de faire tomber sur le substrat, les particules fondues du matériau à déposer à l'aide d'un plasma thermique généré par radiofréquence ou arc électrique [22].

5.2 Procèdes par voie chimiques

5.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est couramment utilisée car le rendement est élevé, les besoins techniques relativement faibles et facile à contrôler les paramètres d'interaction. Cette méthode consiste à réaliser une couche sur un substrat qui est chauffée par une réaction chimique des espèces réagissant en phase gazeuse, mais nécessite des températures élevées. Il est idéal pour les maladies cardiovasculaires [23,24].

5.2.2 Méthode sol-gel

Appelée aussi « chimie douce », elle repose sur ce qui suit : Une solution à base d'un précurseur en phase liquide se transforme en solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [25]. Les réactions chimiques du processus de synthèse sont divisées en deux étapes principales, l'hydrolyse et la condensation pour préparer des réseaux

d'oxydes, qui peuvent être traités thermiquement pour former les composés finaux. En général, la réaction d'hydrolyse donne une solution colloïdale et les réactions de condensation donnent un gel [26].

5.2.3 Dépôt par couches atomiques

La technologie de dépôt chimique en phase vapeur est dite séquentielle car les précurseurs vaporisés sont poussés alternativement sur le substrat plutôt que simultanément. Pour la sélection des précurseurs, il est nécessaire de considérer la volatilité et la stabilité du précurseur à la température de dépôt. Elle est basée sur des réactions de saturation de surface (adsorption chimique entre la phase gazeuse et le substrat) [27].

5.3 Synthèse verte :

Ces dernières années, la capacité de fabrication de l'humanité a considérablement augmenté. Cela s'est accompagné de la production de nanoparticules par des méthodes physiques et chimiques qui dépendent de processus à haute énergie ou de produits chimiques dangereux nocifs pour l'environnement et la santé humaine. Cela a été remis en cause par des chercheurs au milieu des années 1990 pour minimiser les dommages environnementaux qui en résultent, d'où le terme de chimie verte [28].

La chimie verte signifie des méthodes de production efficaces, sûres et durables, réduisant les déchets dangereux et évitant les risques inutiles. Les méthodes vertes de synthèse de nanoparticules ont récemment été lancées et ont acquis une grande importance car elles sont respectueuses de l'environnement, peu coûteuses, alternatives et plus sûres que les méthodes de synthèse traditionnelles. Les nanoparticules vertes ont été synthétisées par des champignons, des polymères, des nutriments ainsi que des plantes, les extraits de plantes (alcalis, phénols et terpénoïdes) agissant comme stabilisants et ponts, jouant un rôle essentiel dans la synthèse. Les extraits produisent de grosses particules en réduisant la vitalité des ions métalliques appelés nanoparticules. Ils sont non toxiques et sans danger pour l'environnement, ce qui le rend disponible pour toutes les applications, y compris médicales [29].

6. Mécanisme de la synthèse des nanoparticules de NiO

Le processus de formation des nanoparticules dans les plantes et les extraits de plantes est représenté en trois étapes principales et de nombreux paramètres peuvent se chevaucher dans sa formation tels que la température, la nature des réactifs, l'agent réducteur.

- **La première étape l'activation** : Les acides phénoliques, les protéines, les polysaccharides et les terpénoïdes jouent un rôle important au début, car ils agissent sur la réduction ionique des métaux en les dissolvant dans l'eau pour donner des atomes de valence nulle, la couleur du mélange change pour indiquer la formation de nanoparticules.
- **Deuxième étape de croissance** : les particules voisines plus petites se combinent pour former des particules plus grandes et dynamiquement stables avec une plus grande réduction biologique des ions métalliques. Au fur et à mesure de leur croissance, les nanoparticules s'agglutinent pour former une variété de formes telles que Cubes, boules, triangles, hexagones, pentagones.
- **Étape finale Maturation** : Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le taux de sursaturation continue de diminuer, la croissance n'est plus possible et la forme finale des particules est déterminée [30].

7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous décrivons une généralité des nanoparticules d'oxyde de nickel, ces propriétés optiques, catalytiques, magnétiques, de surface et photo-catalytiques, ainsi que, les méthodes de leur synthèse physique et chimique. Les nanoparticules d'oxyde de nickel possèdent une large gamme d'applications dans diverse domaines.

Références

- [1] Shinde, N.C., N.J. Keskar, and P.D. Argade, Nanoparticles: Advances in drug delivery systems. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci*, 2012. **3**(1): p. 922-929.
- [2] Mohanpuria, P., N.K. Rana, and S.K. Yadav, Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of nanoparticle research*, 2008. **10**(3): p. 507-517.
- [3] Luechinger, N.A., et al., Bottom-up fabrication of metal/metal nanocomposites from nanoparticles of immiscible metals. *Chemistry of Materials*, 2010. **22**(1): p. 155-160.
- [4] Li, Q., et al., Preparation and characterization of NiO nanoparticles through calcination of malate gel. *Materials Letters*, 2007. **61**(8-9): p. 1615-1618.
- [5] Xin, X., et al., Effect of synthesis conditions on the performance of weakly agglomerated nanocrystalline NiO. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007. **427**(1-2): p. 251-255.
- [6] Wu, Y., et al., Influence of some parameters on the synthesis of nanosized NiO material by modified sol-gel method. *Materials Letters*, 2007. **61**(14-15): p. 3174-3178.
- [7] Ni, X., et al., Synthesis and characterization of hierarchical NiO nanoflowers with porous structure. *Journal of Crystal Growth*, 2007. **306**(2): p. 418-421.
- [8] Karthik, K., et al., Particle size effect on the magnetic properties of NiO nanoparticles prepared by a precipitation method. *Journal of Alloys and compounds*, 2011. **509**(1): p. 181-184.
- [9] BARANI, D., Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera. L. 2020, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [10] Adekunle, A.S., et al., Comparative catalytic properties of Ni (OH) 2 and NiO nanoparticles towards the degradation of nitrite (NO₂⁻) and nitric oxide (NO). 2014.
- [11] Makhlouf, S.A., Magnetic properties of Cr₂O₃ nanoparticles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2004. **272**: p. 1530-1532.
- [12] Rai, A.K., et al., Electrochemical study of NiO nanoparticles electrode for application in rechargeable lithium-ion batteries. *Ceramics International*, 2013. **39**(6): p. 6611-6618.
- [13] Duan, W., et al., Size effects on properties of NiO nanoparticles grown in alkalisalts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(49): p. 26043-26051.
- [14] Winkler, E., et al., Surface anisotropy effects in NiO nanoparticles. *Physical Review B*, 2005. **72**(13): p. 132409.

- [15] Ramesh, M., et al., Adsorption and photocatalytic properties of NiO nanoparticles synthesized via a thermal decomposition process. *Journal of Materials Research*, 2018. **33**(5): p. 601-610.
- [16] Youta, C.L.D., Utilisation de nanoparticules pour délivrer des protéines dans les épithéliums respiratoires: caractérisation des mécanismes impliqués. 2012, Université du Droit et de la Santé-Lille II.
- [17] Ghalmi, Y., Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO): application en photovoltaïques. 2019.
- [18] Gour, A. and N.K. Jain, Advances in green synthesis of nanoparticles. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 2019. **47**(1): p. 844-851.
- [19] Khan, I., K. Saeed, and I. Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 2019. **12**(7): p. 908-931.
- [20] Taniguchi, I., R.C. van Landschoot, and J. Schoonman, Fabrication of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ thin films by electrostatic spray deposition. *Solid State Ionics*, 2003. **156**(1-2): p. 1-13.
- [21] Alius, H. and R. Schmidt, Interference method for monitoring the refractive index and the thickness of transparent films during deposition. *Review of scientific instruments*, 1990. **61**(4): p. 1200-1203.
- [22] Stöver, D., et al., Plasma_sprayed components for SOFC applications. *Surface and coatings technology*, 2006. **201**(5): p. 2002-2005.
- [23] Ma, Y., Étude de la formation et de l'activité catalytique de nanoparticules durant les premiers instants de la croissance de nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur assisté par aérosol. 2016, Université Paris-Saclay.
- [24] Will, J., et al., Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2000. **131**(1-2): p. 79-96.
- [25] MOLEA, A., V. POPESCU, and N.A. ROWSON, THE OBTAINING OF NANOSTRUCTURED NITROGEN DOPED TITANIUM DIOXIDE POWDERS IN PRESENCE OF TRIETHANOLAMINE.
- [26] Schmidt, H., Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies. *Journal of sol-gel science and technology*, 2006. **40**(2): p. 115-130.

- [27] Bernay, C., et al., Ytria-doped zirconia thin films deposited by atomic layer deposition ALD: a structural, morphological and electrical characterisation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003. **64**(9-10): p. 1761-1770.
- [28] Carkner, A., *Green metal nanoparticle synthesis*. 2008.
- [29] Dhall, A. and W. Self, Cerium oxide nanoparticles: a brief review of their synthesis methods and biomedical applications. *Antioxidants*, 2018. **7**(8): p. 97.
- [30] Shah, M., et al., Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials*, 2015. **8**(11): p. 7278-7308.

Chapitre III: Techniques de Caractérisation

1. Introduction

La détermination de la nature des matériaux nécessite différentes techniques et méthodes de caractérisation qui permettent de détecter des groupements chimiques et d'en déduire la structure de cette substance, ces techniques sont la spectroscopie ultraviolette (UV visible) et infrarouge (FTIR), Diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB).

2. Spectroscopie ultraviolette (UV visible)

2.1 Définition

La spectrophotométrie UV visible est une technique d'analyse particulièrement qualitative et quantitative des matériaux organiques et inorganiques. Cette technique nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser en absorbant la lumière pour délivrer une longueur d'onde. Où les gammes de longueurs d'onde étudiées sont, pour le rayonnement ultraviolet (UV), entre 200 et 400 nm et pour le rayonnement visible (Vis) entre 400 et 800 nm. Cette mesure spectrophotométrie fournit des informations qualitatives et quantitatives sur cette substance [1].

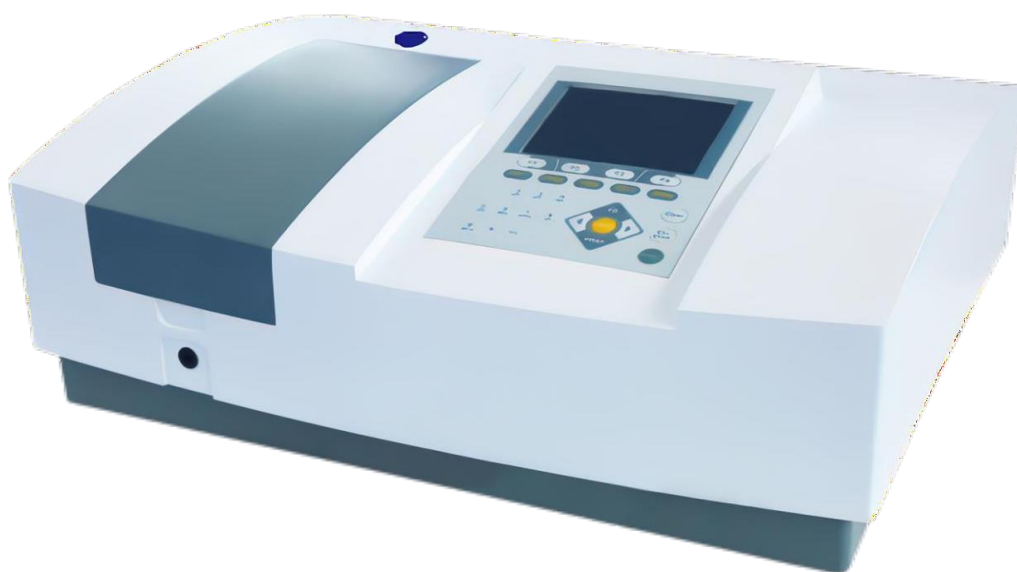


Figure III.1. Appareil Spectroscopie ultraviolette (UV visible)

2.2 Principe

Le principe de cette technologie repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe la lumière dans la région ultraviolette et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un électron abaisse le niveau d'énergie à un niveau d'énergie plus élevé. Ces transformations électroniques, ils le font dans le domaine visible, de 350 à 800 nm et dans le domaine UV entre 200 et 350 nm [2].

En spectrophotométrie d'absorption moléculaire, on sélectionne des photons de fréquence ν_0 absorbables par la molécule à étudier. Ainsi, lorsqu'un faisceau d'intensité I_0 traverse une solution de molécule absorbante, le faisceau transmis présente une intensité I inférieure à I_0 [3]. Les applications analytiques de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible concernent les molécules en solution; elles peuvent être qualitatives ou quantitatives. Dans les deux cas, elles font appel à la loi de Beer-Lambert qui établit la relation existante entre l'intensité transmise I et l'intensité incidente I_0 [3].

Il a été démontré que :

$$I = I_0 \cdot e^{-kcl}$$

I = intensité transmise

I_0 = intensité incidente

K = constante de proportionnalité

C = constante de la solution en solute absorbable

L = épaisseur de la solution traversée par le flux lumineux

Le phénomène d'absorption ne peut être évalué que par le rapport entre intensité incidente I_0 et intensité transmise I du faisceau transmis dans la même direction.

L'absorbance (A) ou densité optique se définit par :

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \epsilon \cdot CL$$

Où

$$\epsilon = K/2.303$$

ϵ est le coefficient d'extinction de la molécule, qui s'exprime de façon différente selon les unités choisies pour exprimer la concentration [3].

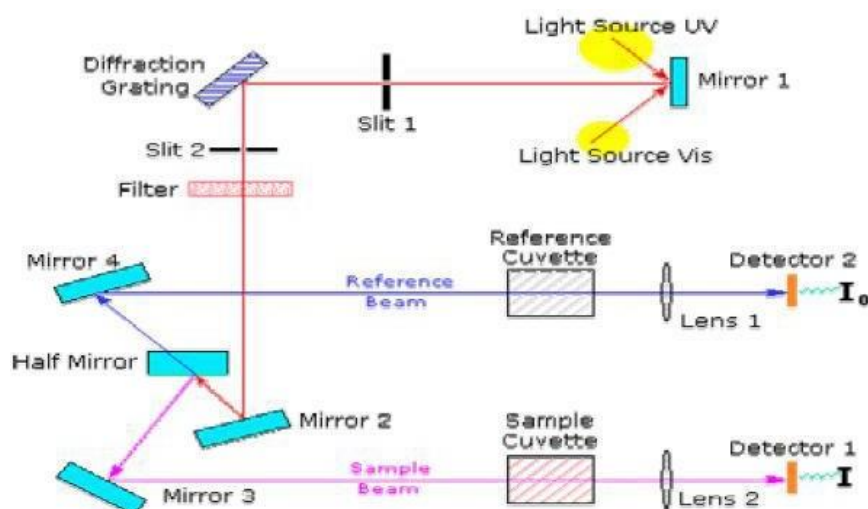


Figure III.2. Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible

3. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

3.1 Définition

C'est une technique utilisée pour l'analyse qualitative du composé, qui permet d'identifier les différentes liaisons chimiques présentes dans le matériau, à partir des vibrations des particules et des liaisons représentées par des schémas d'allongement et de déformation. Le spectre infrarouge s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} [3].



Figure III.3. Appareil Spectroscopie infrarouge (FTIR)

3.2 Principe

Cette technique illumine un faisceau contenant plusieurs fréquences de lumière traversant l'échantillon et mesure la quantité de ce faisceau émis par l'échantillon pour correspondre à son énergie vibratoire. Ce qui conduit à l'émergence d'une bande d'absorption à ces différentes fréquences, de sorte que les longueurs d'onde spécifiques des molécules de l'échantillon sont enregistrées, Cette technique permet la détection de groupes fonctionnels associés aux nanoparticules [3].

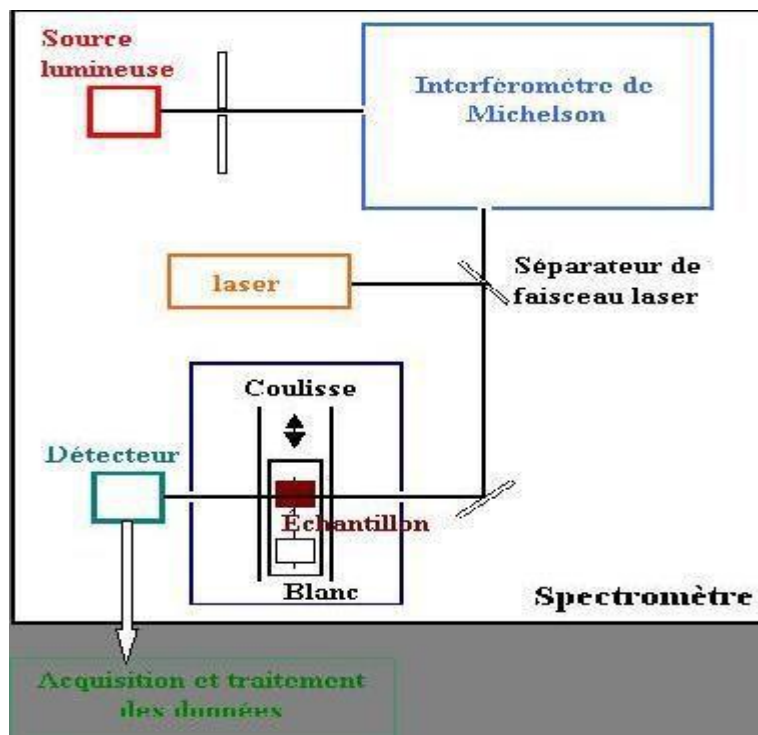


Figure III.4. Schéma du spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR)

4. Diffraction des rayons X (DRX)

4.1 Définition

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 0,01 et 10 Å. Lorsque l'échantillon est irradié par un faisceau incident de rayons X, l'intensité du faisceau divisé est mesurée en fonction de l'angle entre les deux faisceaux. Cette technique permet à la diffraction des rayons X d'identifier les structures cristallines et de connaître l'état des sédiments existants dans l'échantillon [4].



Figure III.5. Appareil Diffraction des rayons X (DRX)

4.2 Principe

La technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et de déterminer les phases de cristallisation présentes dans l'échantillon.

L'échantillon plat est congelé en position horizontale sur le porte-échantillon dans l'appareil avec du graphite monochromatique placé entre l'échantillon et le détecteur [4].

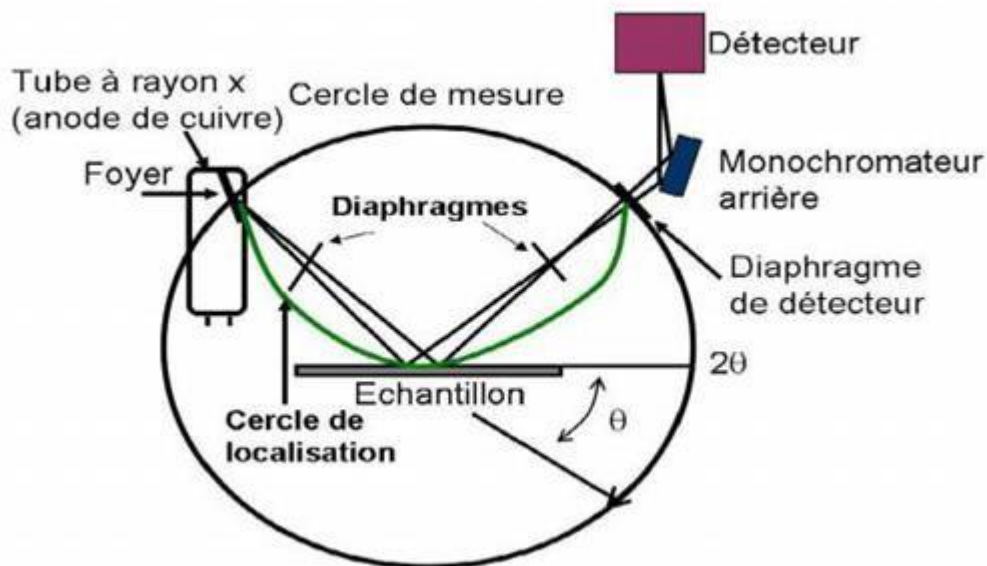


Figure III.6. Schéma de principe du montage d'un diffractomètre DRX

5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

5.1 Définition

Dans les techniques de microscopie électronique, l'échantillon est exposé à un faisceau focalisé d'électrons de haute énergie d'un diamètre de quelques nanomètres. Génère l'interaction du faisceau avec la surface des particules pour permettre une imagerie avec une précision nanométrique supérieure grâce à la profondeur de champ, ce qui donne un aspect tridimensionnel sous l'influence du faisceau d'électrons. Le MEB fournit une vue de la morphologie des particules et permet à l'analyseur d'avoir une idée de l'abondance des particules, permettant de caractériser la topographie de surface de l'échantillon [5,6].



Figure III.7. Appareil Microscope électronique à balayage (MEB)

5.2 Principe

Le principe est d'envoyer un faisceau d'électrons dont les tensions diffèrent 0,2 à 30 keV, qui vont balayer la surface de l'échantillon dans deux directions, génèrent des électrons secondaires ou rétrodiffusés, qui se caractérisent par une faible énergie résultant de l'ionisation des atomes de l'échantillon [7].

- L'échantillon doit être conducteur d'or ou de graphite et maintenu sous vide ultra-rapide pour éviter l'interaction des électrons primaires et secondaires avec les molécules de gaz.
- Le détecteur MEB combine un mélange à rapport variable d'électrons secondaires diffusés et d'électrons en interaction en proportion de l'énergie primaire, de la distance de l'échantillon, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé, ce qui permet de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon (aspect tridimensionnel).
- La précision de la technique MEB, couplée à la spectroscopie de diffusion des rayons X, fournit un affichage de la morphologie des particules et des concentrations quantitativement dans l'échantillon [8].

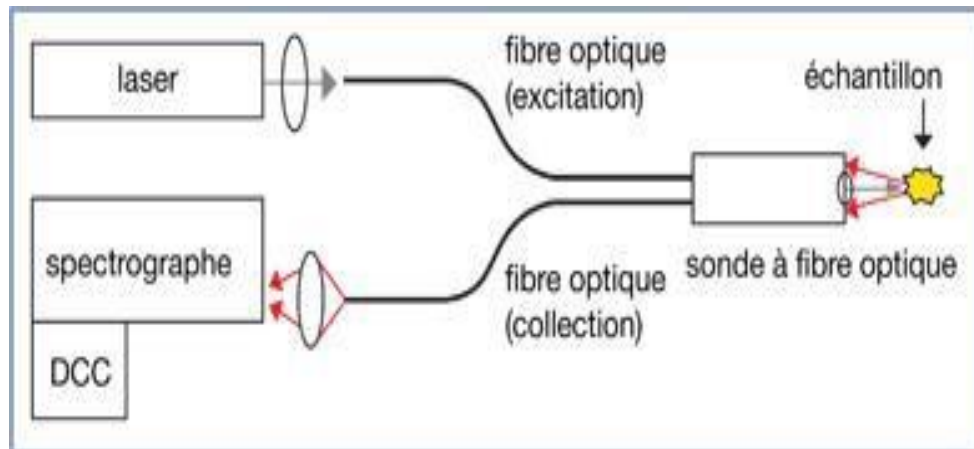


Figure III.8. Schéma de principe du Microscope électronique à balayage (MEB)

6. Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons abordé diverses techniques de caractérisation telles que (UV visible, FTIR, Diffraction des rayons X (DRX), MEB) qui vont nous aider dans la caractérisation au cours de l'étude de la synthèse verte des nanoparticules de NiO et décrire leurs propriétés.

Références

- [1] Bozetine, H., Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications. 2017, Université Mouloud Mammeri.
- [2] Laidoudi, S., Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre (Cu₂O). 2016, Université Ferhat Abbas-Sétif 1.
- [3] Camut, A., Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, Multispec® à l'Unité de Pharmacie Clinique et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz: aspects analytiques et organisationnels. 2009, UHP-Université Henri Poincaré.
- [4] Jacota Popescu, S.A., Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd: microstructure et biocomptabilité. 2008.
- [5] Blessing, M. and J. Ghestem, Aperçu bibliographique des techniques de caractérisation des nanoparticules dans les eaux. 2012, Rapport BRGM/RP-60850-FR.
- [6] Salek, G., Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes Mn_{3-x}CoxO₄ (0 ≤ x ≤ 3) et Cu₂O. 2013, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

Chapitre IV: Synthèse et caractérisation de nanoparticules de NiO

1. Introduction

Au cours des dernières années, grâce aux applications et aux progrès de la nano biotechnologie, notamment la capacité à produire des nanomatériaux d'oxydes métalliques tels que des nanoparticules de NiO de taille et de forme spécifiques [1]. Sont susceptibles de conduire au développement d'agents de cellules solaires. Les activités fonctionnelles des nanoparticules peuvent être fortement affectées en raison de leurs tailles, de plus, les nanoparticules ont suscité un grand intérêt en raison de leurs applications potentielles et de leurs propriétés physiques et chimiques dans divers domaines, y compris les industries, car elles ont des propriétés faciles qui peuvent être modifiées en réduisant ou en modifiant leur taille [2].

2. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait de *Solanum trilobatum*

Dans cette étude, A. Angel Ezhilarasi et son équipe ont mené cette étude en 2019, en utilisant des nanoparticules pour synthétiser NiO à partir d'extrait de plante *Solanum trilobatum*. Les nanoparticules de nickel ont été synthétisées par les techniques suivantes : la diffraction des rayons X (DRX) pour étudier les propriétés et la nature d'absorption des particules obtenues, et infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les NPs [3].

2.1 Synthèse de nanoparticules de NiO

Dans cette expérience, le nitrate de nickel et l'extrait de feuille de *Solanum trilobatum* ont été utilisés comme précurseurs pour synthétiser des particules de NiO en brûlant une plaque chauffante. Environ 80 ml de 0,1 mmol de solution aqueuse ont été mélangés Ni (NO₃)₂ avec 20 ml de la plante extraite sous agitation continue pendant une heure pour obtenir Sur une nette homogénéité, cette homogénéisation a été soumise à une plaque chauffante chauffant le mélange à 250°C pendant 15 minutes. Lorsqu'il est bouilli, il subit un séchage qui provoque la décomposition du gaz, qui à son tour produit une poudre brune. Il est séché dans un four à air chaud à 110°C. Enfin, l'oxyde de nickel a été obtenu sous forme de poudre brune à 300 degrés, qui a duré deux heures, ce qui a été estimé à 1,5 gramme [3].

2.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO

2.2.1 Analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Le groupe fonctionnel de surface des NP NiO synthétisés a été obtenu par des spectres de transmission FTIR. qui sont représentés sur la figure IV.1. Les vibrations atomiques apparaissent généralement dans certains oxydes, en particulier les oxydes métalliques, où leurs bandes sont inférieures à 800 cm^{-1} , la large plage allant de 400 à 874 cm^{-1} , ce qui correspond au mode de vibration étendu Ni-O. Le phénomène optique large avec une centralité maximale à 3420 cm^{-1} est attribué à la vibration d'expansion O-H attribuée aux molécules d'eau intercalées, qui sont adsorbées sur les NP lors de la calcination. Les bandes fortes et étroites ont été observées à 1088 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} , 1704 cm^{-1} et 1910 cm^{-1} correspondant à la vibration d'étirement C-O, mode de vibration d'expansion aromatique C = C, vibration d'étirement C = O pour l'acide groupe et cycles aromatiques substitués, cette diversité diffuse de composés phytochimiques est prise en compte dans l'extrait de feuille de la plante *Solanum trilobatum*. Le spectre obtenu est considéré comme étant des NP de NiO qui ont été synthétisées dans la phase de haute pureté et correspondent bien au modèle DRX [3].

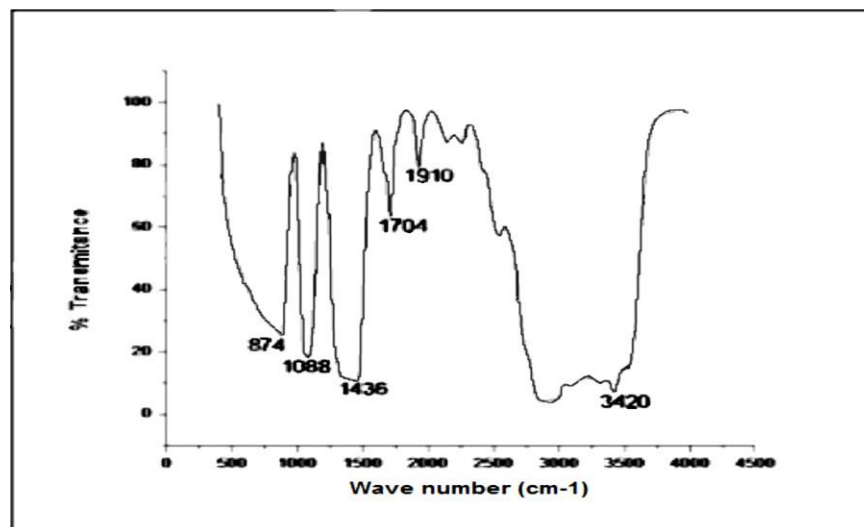


Figure IV.1 : Spectres FT-IR de nanoparticules NiO à partir d'extrait de plante *Solanum trilobatum* [3].

2.2.2 Analyse par DRX

Sur figure IV.2, nous pouvons voir le spectre DRX des nanoparticules de NiO, indiquant les pics de haute densité affichés dans le spectre DRX, la nature cristalline et représentés par la croissance de la

Chapitre IV: Synthèse et caractérisation de nanoparticules de NiO

taille des cristaux de NiO NPs. Il s'avère qu'aucun pic caractéristique des impuretés n'a été enregistré, alors que ce schéma nous montre un stade de haute pureté de l'échantillon. Les pics de diffraction obtenus dans la phase cubique centrale de NiO sont généralement localisés, en bon accord avec les données standard de (JCPDS 04-0835). Les valeurs transverses obtenues correspondent aux perturbations et vacuoles du réseau d'oxygène à l'interface des nanomatériaux. Les pics à 2θ 37,06, 43,02, 63,06, 75,37 et 79,37 sont souvent localisés aux niveaux cristallins (111), (200), (220), (311) et (222) de NiO, respectivement. La taille des cristaux évaluée à partir du niveau de haute densité s'est avérée être de 23,21 nm, car l'oxyde de nickel a été formé par réduction de la taille des particules, ce qui est attribué à la méthode souvent utilisée utilisant l'extrait de feuille de *Solanum trilobatum* comme combustible, dont l'action est un bon agent réducteur. Ainsi, le composé NiO NPs par haute cristallinité a une relation avec la faible taille des particules et plus la surface est élevée, plus l'effet sur les activités du catalyseur est important [3].

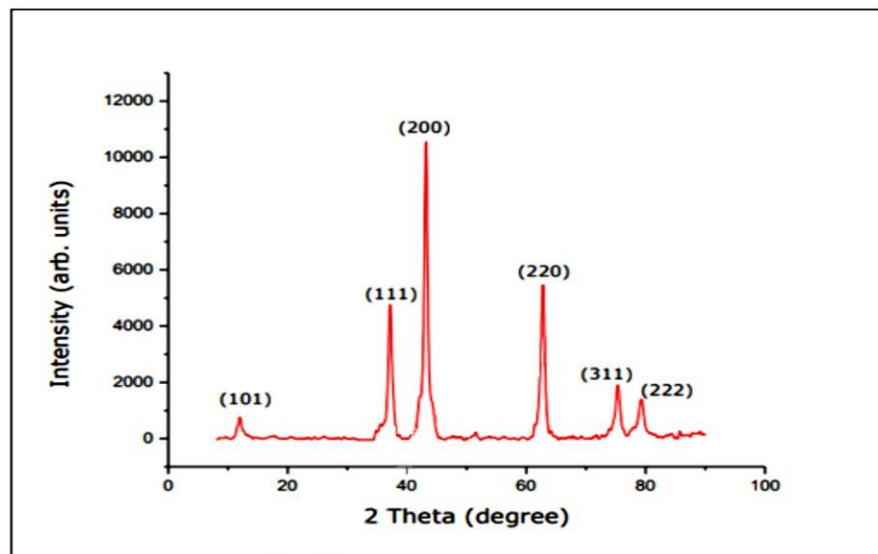


Figure IV.2 : Modèle DRX de nanoparticules NiO préparées à partir d'extrait de plante *Solanum trilobatum* [3].

3. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait *d'Andrographis paniculata*

Karthik et son équipe ont rapporté la préparation de l'extrait de feuille en 2017. Examiner l'efficacité de l'extrait *d'Andrographis paniculata* (*A. paniculata*) en tant qu'agent réducteur. Alors que Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O a été utilisé comme oxydant pour la synthèse de particules de NiO [4].

3.1 Synthèse de nanoparticules de NiO

Des quantités homogènes et stœchiométriques de Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O avec une solution d'extraction de *paniculata* ont été utilisées pour précipiter les particules d'oxyde de nickel, par biogenèse assistée par micro-ondes. 100 ml de la solution d'extrait de *paniculata* ont duré environ 2 heures à température ambiante. Une microonde domestique (800 watts, 2,45 GHz) a également été utilisé pour la synthèse. Le mélange a été placé dans un four à microondes en mode convection pendant 20 minutes. L'oxyde de nickel a été obtenu par calcination à 400°C pendant 3 heures [4].

3.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO

3.2.1 Analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Le spectre FTIR de la synthèse verte assistée par micro-ondes de NiO NPs a été calculé selon la figure IV 3. Le large pic d'absorption a été observé à 3 417 cm⁻¹ en raison des vibrations d'étirement des groupes O-H. Alors qu'il est observé dans la plage faible à 1443 cm⁻¹ sous forme de vibrations étendues et maximales ainsi qu'à 2495 cm⁻¹ est causée par les vibrations de flexion de Ni-O dans les liaisons C-H. Il existe d'autres pics de 1 150 cm⁻¹ attribuables aux vibrations d'expansion symétriques C-O. Où la formation de liaisons métal-oxygène de l'oxyde de nickel (Ni-O) a entraîné un grand pic d'adsorption à 880, 696 et 470 cm⁻¹, ce qui nous montre la gamme vibrationnelle de la liaison métal-oxygène [4].

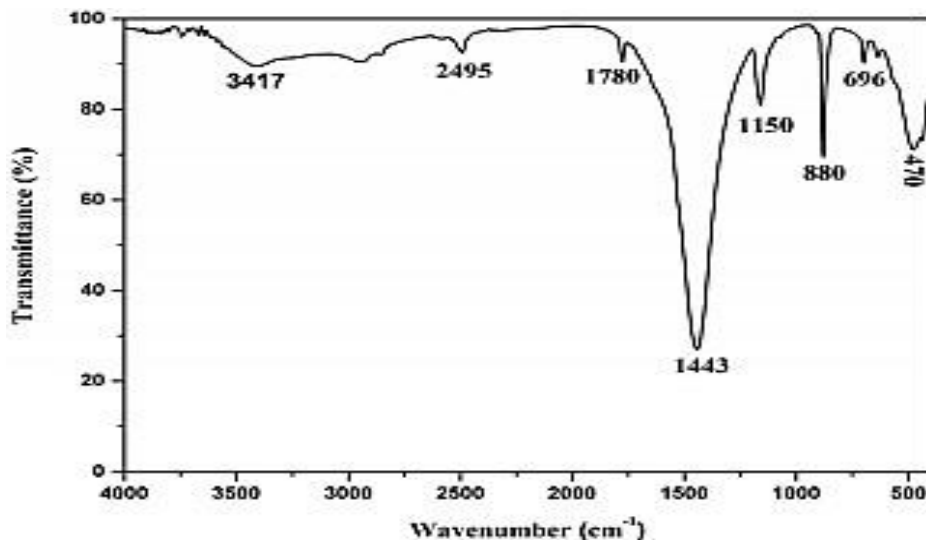


Figure IV 3 : Spectres FT-IR de nanoparticules NiO à partir d'extrait de Plante Andrographis paniculata [4].

3.2.2 Analyse par DRX

Les diagrammes de diffraction XRD des NPs NiO calcinés à 400 ° C sont illustrés à la figure IV.4. Ces modèles sont basés sur (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) et (2 2 2), où ces pics correspondent bien aux réflexions caractéristiques. A travers les données spectroscopiques, on a observé la formation d'une structure cubique avec des pics et des plans nets, ce qui indique un groupe d'espace (constante de réseau ($a = 4,174 \text{ \AA}$) correspondant à une formation monophasique (carte JCPDS N° 89-7130) sans phase secondaire. Où la contribution de l'équation de Scherer dans le calcul de la taille moyenne des cristaux est 24 nm [4].

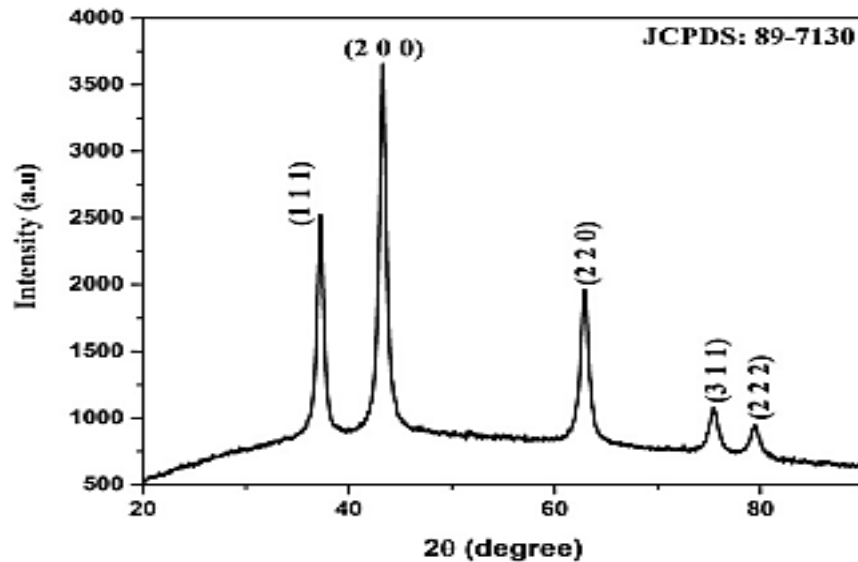


Figure IV.4 : Modèle DRX de nanoparticules NiO préparées à partir d'extrait de plante *Andrographis paniculata* [4].

4. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait de feuille de *stévia*

Dans cette étude, des nanoparticules de NiO ont été produites avec succès par l'extrait de feuille de *stévia*. Les nanoparticules de NiO préparées ont été caractérisées par différentes techniques d'analyses [5].

4.1 Synthèse de nanoparticules de NiO :

Les feuilles de *stévia* ont été collectées, bien lavées à l'eau distillée et séchées à l'ombre. L'extrait de *stévia* a été préparé en utilisant 5g de feuilles broyées et 100 ml d'eau distillée ont été ajoutés dans un flacon Erlenmeyer de 200 ml, puis il a été bouilli pendant 2 minutes. L'extrait a été filtré avec du papier filtre Whatman n° 1. Des nanostructures de NiO ont été produites par traiter 1g d'acétate de nickel dans 200 ml d'eau distillée avec 25 ml d'extrait aqueux de *stévia*, en agitant jusqu'à deux heures pour atteindre une solution homogène. Le mélange préparé a ensuite été chauffé à 100 ° C jusqu'à ce que l'eau il s'évapore, et l'échantillon résultant est recuit à 500 ° C pendant 2 heures [5].

4.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO :

4.2.1 Analyse par spectroscopie UV- visible :

Spectres ultraviolets visibles (UV-Vis) de nanoparticules de NiO synthétisées à l'aide d'extrait de feuilles de *stévia* illustré à la figure IV.5. (a, b). La bande interdite des nanostructures de NiO

préparées a été calculée comme étant d'environ 4,6 eV, et après recuit, la bande interdite a été égale à 2,7 eV. Dans le cas du NiO recuit, la bande interdite a été modifiée en raison de l'absorption d'oxygène, ce qui a réduit les défauts d'oxygène dans l'échantillon. La gamme est présentée de 4,6 à 2,7 eV, ce qui indique la formation de nanoparticules de NiO [5].

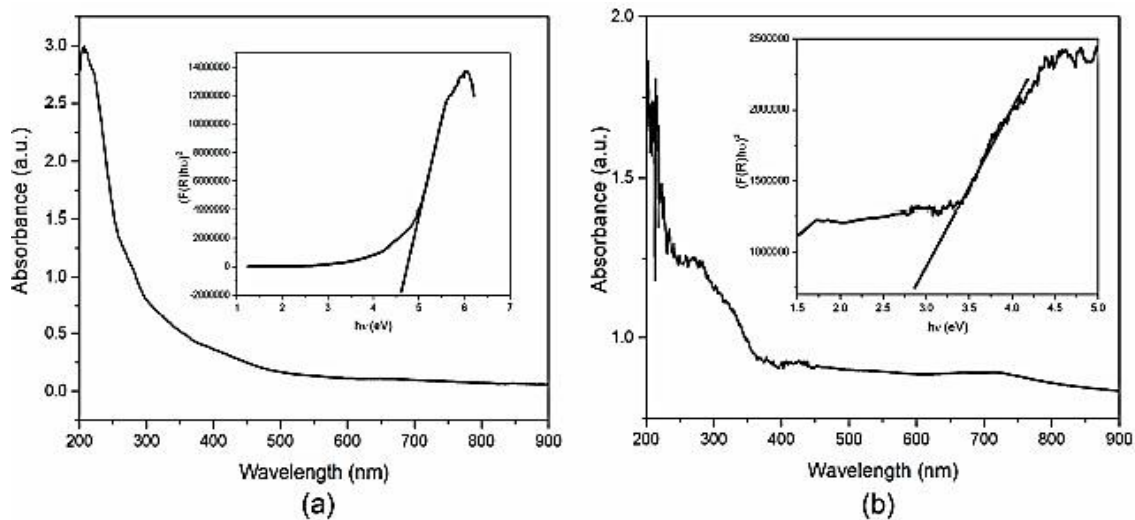


Figure IV.5 (a.b): Spectre UV-Vis des nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de feuilles de stévia [5].

4.2.2 Analyse par FTIR

La figure IV.6 présente les spectres FTIR de nanoparticules, dans le cas de nanoparticules de Ni(OH)₂ telles que préparées, Les pics vibrationnels ont été observés à 3640, 3005, 2934, 1566, 1407, 1000, 908, 645 et 458 cm⁻¹. Le pic à 3640 cm⁻¹ correspond aux phénols liés à H, 3005 et 2934 cm⁻¹, indiquant OH et les groupes carboxyliques à liaison H. Les doubles pics de 1566 et 1407 cm⁻¹ étaient caractéristiques de NH. Les vibrations de liaison aux amides prolongent les protéines. De plus, les pics se situent entre 1000 et 400 cm⁻¹ représentent les vibrations structurales de Ni-OH et Ni-O-Ni. De plus, dans le cas de NiO (recuit à 500 ° C), des pics ont été observés à 2953, 1574, 1426, 964, 873, 684 et 406 cm⁻¹. Le léger décalage des vibrations caractéristiques à 1574 cm⁻¹ peut être dû à la fixation avec NiO et augmenter l'intensité de 1426 cm⁻¹ en raison de l'association du groupe amide de la protéine avec surface superficielle de NiO. Les pics à 964 et 684 cm⁻¹ étaient des motifs caractéristiques de NiO, ce qui confirme la réussite de la biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de nickel [5].

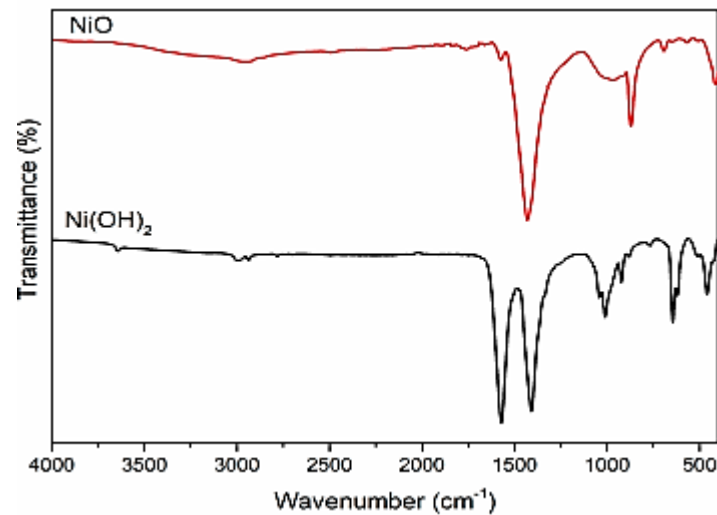


Figure IV.6: Spectre FTIR des nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de feuilles de stévia [5].

4.2.3 Analyse par DRX :

Une analyse DRX a été effectuée et les résultats sont présentés sur la figure IV.7. Des pics de diffraction de Braggs sont observés à 37,31, 43,35, 62,99, 75,58 et 79,52 qui sont indexés en phase avec les plans (111), (200), (220), (311) et (222), respectivement. Puits obtenu en utilisant le numéro JCPDS : 1313-99-1 avec un groupe d'espace Fm_3m ayant un paramètre de réseau de $a = 4,1771 \text{ \AA}$. De plus, il y avait quelques pics supplémentaires dans le DRX, qui peuvent être des pics d'impuretés dus à des biomolécules. La taille moyenne des cristaux des nanoparticules était de 13,7 nm en utilisant un pic de Braggs à haute densité (200) [5].

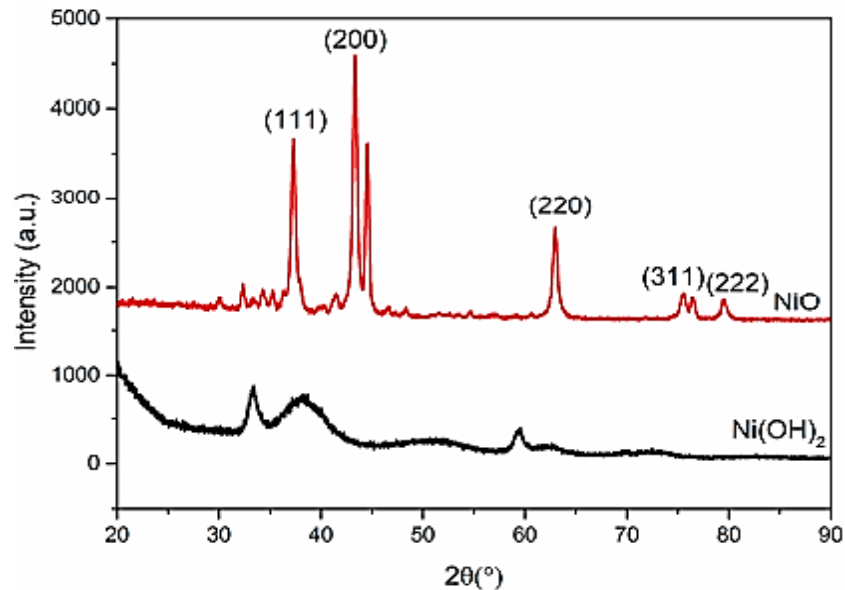


Figure IV.7: Spectre DRX des nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de feuilles de stévia [5].

5. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait de *Nigella sativa*

Dans cette section, nous présentons la synthèse verte des nanoparticules de NiO. M. Boudiaf et son équipe ont mené cette étude en 2021, dans laquelle des nanoparticules ont été utilisées NiO est fabriqué à partir de l'extrait de la plante *Nigella sativa* [6].

5.1 Synthèse de nanoparticules de NiO

Le nitrate de nickel hexa hydraté dissous dans de l'eau et l'extrait de *Nigella sativa* ont été utilisés pour synthétiser des nanoparticules de NiO sous agitation vigoureuse.

Environ 1 g de nitrate de nickel hexa hydraté avec 50 ml de l'extrait préparé a été agité en continu à 500 tr/min pendant 15 minutes, tandis que le pH du mélange était ajusté 5 ; 5,7 ; 9 et 11 par addition projetée de NaBH₄. Puis le mélange a été maintenu à 60°C sous agitation continue à 300 tr/min pendant 24 heures. Le mélange de solution est ensuite refroidi à température ambiante, et le résidu est recueilli par centrifugation à 2500 tr/min pendant 10 minutes.

Le résidu obtenu a également été remis en suspension dans de l'eau distillée et soniqué pendant 30 min. Le résidu a été recueilli de la même manière par centrifugation et lavé à l'aide d'eau distillée et

d'éthanol plusieurs fois afin d'éliminer les impuretés éventuellement présentes. Résidus propres séchés à 90°C pendant 24 heures et recuite à 500°C pendant 4 heures dans un four [6].

5.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO

5.2.1 Analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Selon l'image IV.8, les spectres infrarouges à transformée de Fourier des nanoparticules de NiO ont été présentés. Selon des études antérieures, les modes de vibration d'expansion de Ni-O ont été trouvés à 570 cm^{-1} , et la hauteur de plaque observée à 3430 cm^{-1} a été attribuée à la vibration du groupe hydroxyle. Aussi, un groupe de pics d'absorption a été observé à 2339, 1630, 1418 et 1070 cm^{-1} qui est attribué au mode du CO_2 ($-\text{C}=\text{O}$), Carbonate de calcium CaCO_3 , PO_4^{3-} consécutifs. Par conséquent, les pics de vibration Ni-O et PO_4^{3-} qui diminuent avec l'augmentation du pH peuvent être observés. En outre, la vibration maximale est considérée comme étant attribuable à l'augmentation du carbonate de calcium avec une correspondance avec l'augmentation du pH. Ce qui montre bien l'effet pH de la préparation des NP NiO. Les résidus de composés biologiques sont plus importants à un pH plus bas [6].

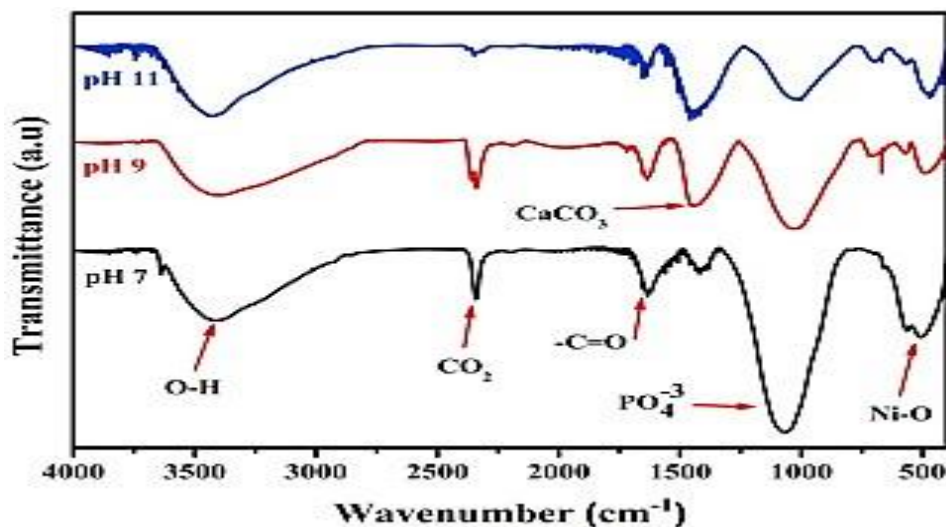


Figure IV.8 : Spectres FT-IR de nanoparticules NiO à partir d'extrait de Plante *Nigella sativa* [6].

5.2.2 Analyse par DRX

Comme le montre la figure IV.9, les propriétés structurales des NP NiO ont été déterminées par DRX pour voir la nature cristalline et la croissance de la taille des cristaux, qui ont été préparés à partir d'extrait de *Nigella sativa* à différentes valeurs de pH. Les pics de diffraction de tous les échantillons de NiO ont été fixés à 37,3 °C, 43,4 °C, 62,9 °C, 75,5 °C et 79,5 °C, souvent indexés à (111), (200), (220), (311) et (222). A partir des niveaux de diffraction cubique de NiO, selon la fiche JCPDS N° 1010095. Alors que tous les pics observés appartiennent à NiO, où relativement aucun pic n'a été détecté pour les phases de l'autre élément. Grâce à l'équation de Debye Scherrer, la taille des grains a été calculée. Ici, il a été observé que plus l'environnement de réaction est basique, plus il se forme de cristaux avec des tailles de grains plus grandes pour les NP de NiO. Comme la montre la figure IV.10 [6].

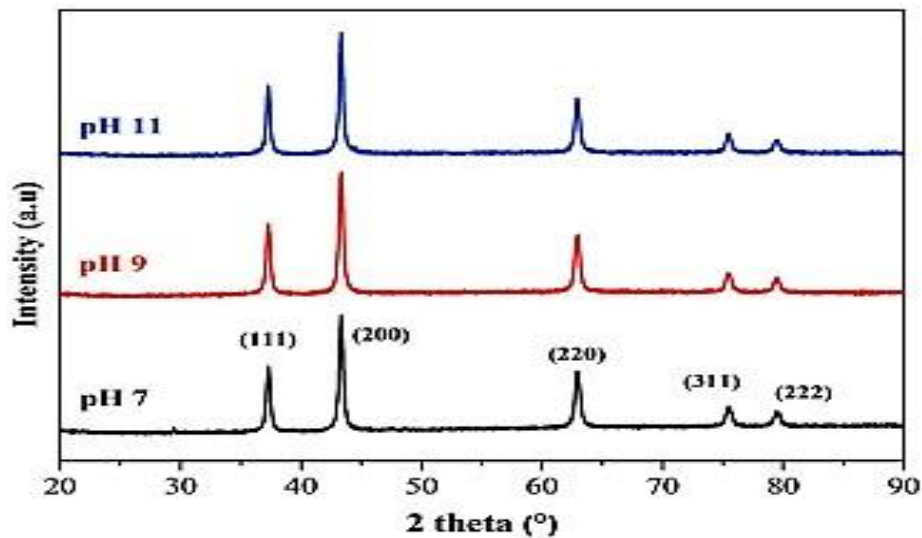


Figure IV.9 : Modèle DRX de nanoparticules NiO préparées à partir d'extrait de plante *Nigella sativa* [6].

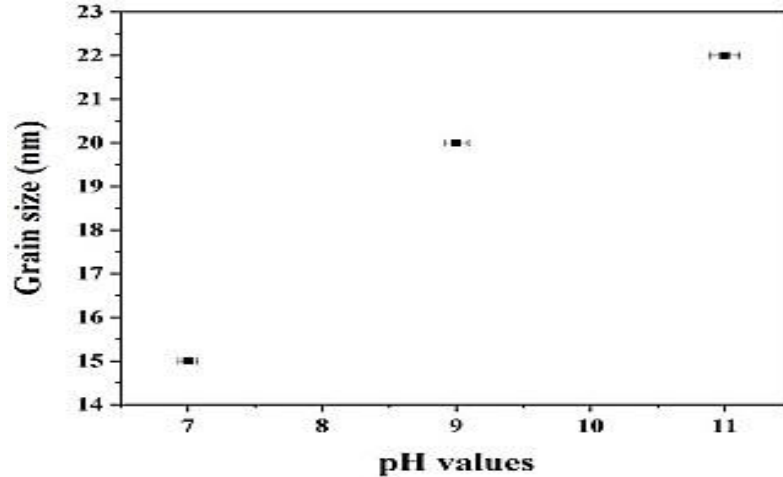


Figure IV.10 : Evolution de la taille des grains en fonction de *Nigella sativa* [6].

6. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait *d'oignon* :

Dans cette étude, des nanoparticules de NiO ont été synthétisées par l'extrait *d'oignon* et caractérisées par différentes techniques de caractérisation [7].

6.1 Synthèse de nanoparticules de NiO :

Deux solutions de sel de nitrate de nickel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ont été préparées à une concentration de 0,05 M et 0,1 M avec de l'eau distillée dans deux coupelles séparées de 25 ml chacune puis conservées sur une plaque chauffante. L'agitation magnétique a été effectuée à température ambiante pendant 3 à 5 minutes. Ensuite, la même quantité (25 ml) de l'extrait *d'oignon* déjà préparé a été placée dans chaque solution saline, puis conservée pour chauffage à 80-90 °C sous agitation jusqu'à ce qu'il reste 3 à 5 ml d'échantillons jaune-vert. Les deux échantillons ont été placés dans des plats en porcelaine séparément, puis conservés pour sécher dans un four à air chaud pendant 24 h. Après séchage de ces échantillons, ces sédiments sont prélevés calciner pendant deux heures à une température 400 °C. NiO se présentait sous la forme d'un produit en poudre de couleur noire il a été obtenu comme produit final [7].

6.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO :

6.2.1 Analyse par spectroscopie UV- visible :

La Figure IV.11 (a, b) montre les spectres UV-VIS de nanoparticules synthétisées à partir d'extrait *d'oignon* à des concentrations de sel 0,05 M et 0,1 M. Les pics d'absorption apparaissent respectivement à 341,8 nm et 343 nm. L'apparition de nanoparticules de NiO est confirmée [7].

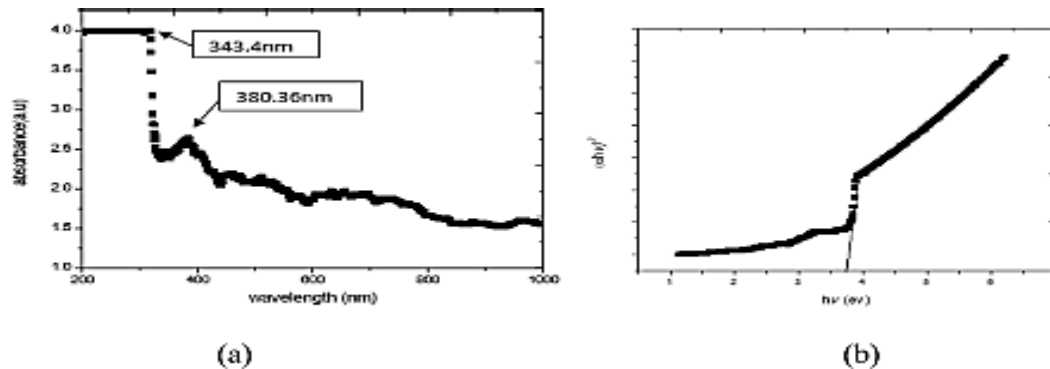


Figure IV.11 (a,b): Spectre UV-Vis des nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait d'oignon [7].

6.2.2 Analyse par DRX :

La Figure IV.12 (a,b) montre les spectres DRX de nanoparticules de NiO synthétisées à partir d'extrait *d'oignon* à concentration saline ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0,05 M et 0,1 M. Où les pics de nanoparticules de NiO ont été observés aux positions angulaires $2\theta = 37,0, 43,0, 63,0, 79,0$ des indices pertinents de (111), (200), (220) et (311) et la taille moyenne des particules a été calculée par la méthode Debye-Scherrer et égale à 16,54 nm. De même dans les positions angulaires étaient 37,360 ; 43,360 ; 62,720 ; 75,710 et 79,310 sur les indices de moulin connexes (111), (220), (220), (331), (222). La taille moyenne des nanoparticules a été calculée de la même manière qui égale à 10,51 nm [7].

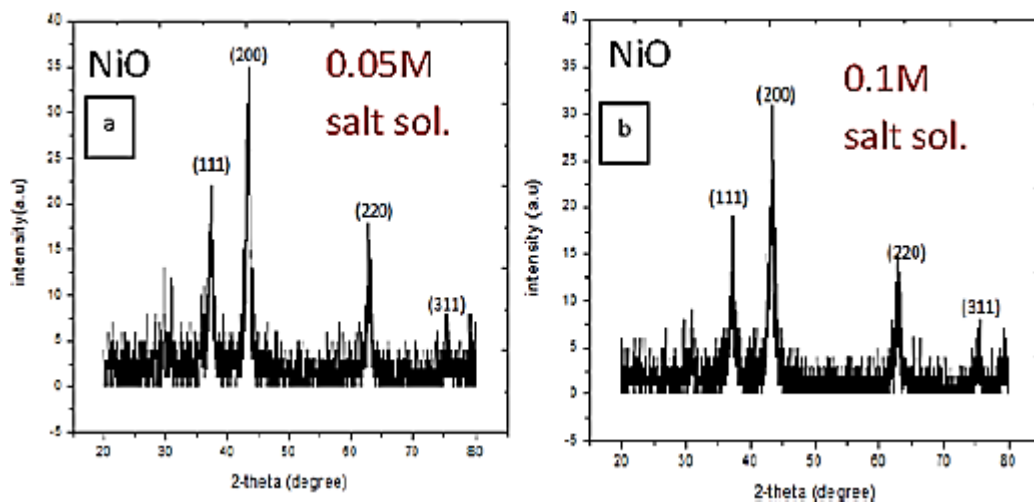


Figure IV.12 (a, b): Spectre DRX des nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait d'oignon [7]

7. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait *Moringa oleifera*

A. Ezhilarasi et son équipe ont mené cette étude en 2016. L'extrait de *Moringa oleifera* a été utilisé pour faire la synthèse de NiO. Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les nanoparticules de NiO [8].

7.1 Synthèse de nanoparticules de NiO

Le nitrate de nickel et l'extrait de *Moringa oleifera* ont été utilisés comme précurseurs pour synthétiser des nanoparticules de NiO. Environ 80 ml de solution, 0,1 mM de solution de Ni (NO₃)₂ a été mélangé avec 20 ml de l'extrait de plante a été agité en continu pendant 20 minutes à 90°C afin d'obtenir une homogénéité. La solution homogénéisée a ensuite été transférée dans un creuset en céramique et chauffée dans un four à 400°C pendant 9 heures. Au début, la solution était bouillie et renvoyée au séchage, ce qui conduisait à la dissolution ainsi qu'au développement de gaz. Ce qui a conduit à un changement de couleur du brun foncé à la couleur de l'encre rougeâtre, et à la fin, une poudre jaune clair a été obtenue [8].

7.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO

7.2.1 Analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Les groupes fonctionnels de surface des nanoparticules de NiO synthétisés ont été obtenus par des spectres FTIR comme le montre la figure IV.13. En raison de la distorsion relative de la vibration des molécules d'eau adsorbées, elles sont apparues sous forme de large bande à 1618 cm⁻¹ et 3600 cm⁻¹, où se trouvaient respectivement le mode de vibration des groupes hydroxyles liés chimiquement. Il a été constaté que la bande d'absorption nette à 2316 cm⁻¹ était causée par le mode de vibration étendu du CO₂, qui est probablement dû au CO₂ atmosphérique ou au dioxyde de carbone à l'intérieur des grains de nanoparticules. Le matériau a une surface élevée en raison de l'absorption rapide de l'eau et du dioxyde de carbone de l'atmosphère. La large bande à 1840 cm⁻¹ correspond au groupement aromatique présent dans l'extrait végétal. Les fréquences d'expansion métal-oxygène dans la gamme 400-1000 cm⁻¹ (965 cm⁻¹) sont attribuées à leur liaison Ni-O. Le spectre indique un bon accord avec les résultats obtenus grâce aux données DRX, et aucune autre impureté n'a été détectée [8].

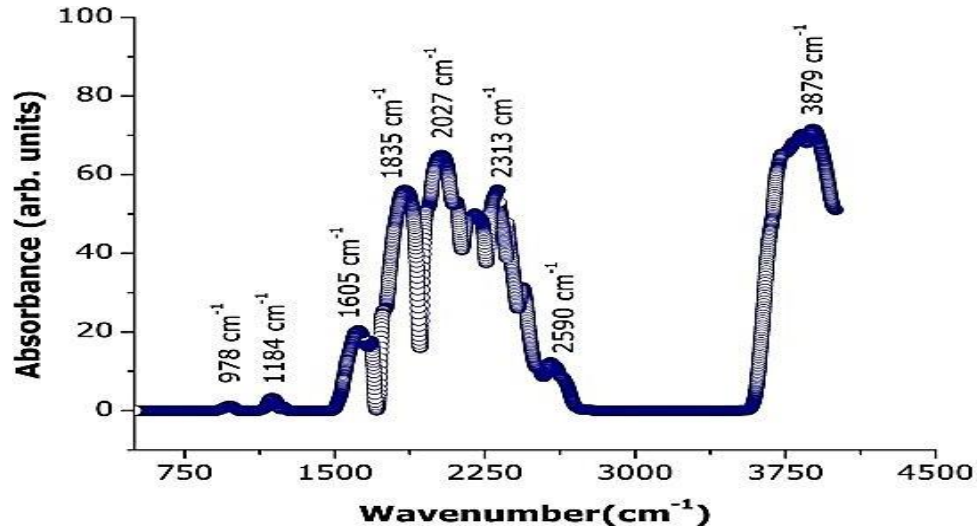


Figure IV.13 : Spectres FT-IR de nanoparticules NiO préparées à partir de l'extrait de *Moringa oleifera* [8]

7.2.2 Analyse par DRX

Le DRX des nanoparticules cristallines d'oxyde de nickel est illustré à la figure IV.14. Les pics forts et pointus de NiO indiquent clairement sa nature hautement cristalline. Il est clair qu'il n'y a pas de pic caractéristique des impuretés dans le spectre ce qui confirme la haute pureté de l'échantillon. Les pics de diffraction de $2\theta = 37,25^\circ$; $43,26^\circ$; $63,11^\circ$; $75,46^\circ$ et $79,45^\circ$ ont été observés associés à (111), (200), (220), (311) et (222) selon les niveaux cristallins pour la présence de NiO (carte JCPDS N° 4-835). La taille des cristaux évaluée à partir du plan (200) s'est avérée être de 9,69 nm. La méthode utilisée peut conduire à une réduction de la taille des cristaux, souvent attribuée à l'idée d'utiliser l'extrait de feuille *d'oleifera* comme carburant ainsi que comme agent de couverture. Par conséquent, la cristallinité élevée des nanoparticules composites de NiO avec la petite taille de cristal a certainement un effet remarquable sur l'activité biologique [8].

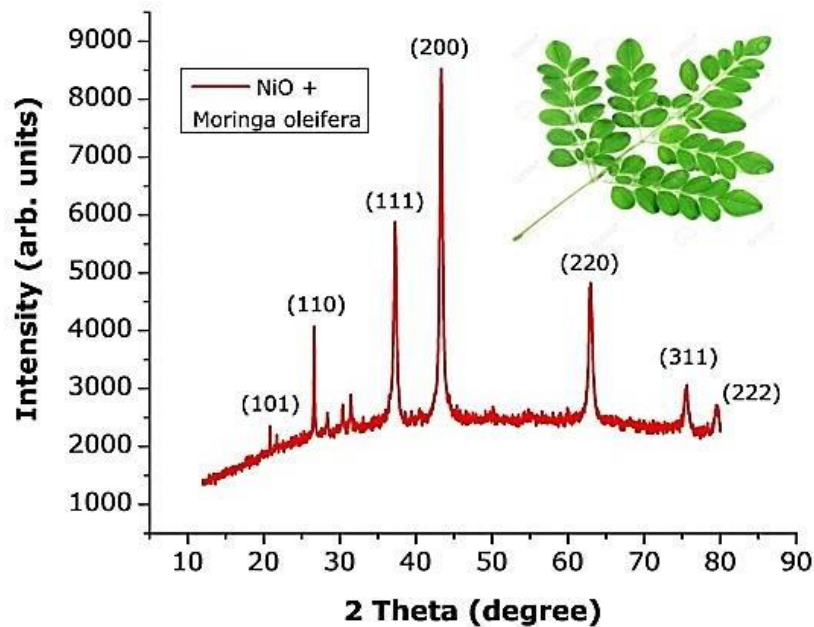


Figure IV.14 : DRX de nanoparticules NiO préparées à partir de l'extrait de *Moringa oleifera* [8]

8. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de feuilles de *Hydrangea paniculata*

M, Kundu et son équipe ont réalisé cette étude en 2016, des nanoparticules de NiO ont été synthétisées à partir de l'extrait d'*Hydrangea paniculata* [9].

8.1 Synthèse de nanoparticules de NiO

Une solution de nitrate de nickel et l'extrait de fleurs d'*Hydrangea paniculata* ont été utilisés dans des proportions approximativement égales dans des conditions d'obscurité pendant 12 à 24 heures. Après l'expiration de la période, le changement de couleur du mélange a été observé. Ensuite, le mélange a été centrifugé à une vitesse de rotation de 6500 tr/min pendant 30 minutes, pendant lesquelles une substance claire a été retirée pour recueillir les granules. Les granules noirs obtenus sont ensuite mis en suspension dans de l'eau non ionisée et lavés soigneusement pour éliminer toutes les impuretés. Une fois le lavage terminé, les pastilles sont séchées à 100°C pendant 2 heures. Ensuite, les granules séchés sont broyés en une fine poudre par le pilon. La poudre obtenue est soumise à diverses analyses pour évaluer ses différentes propriétés [9].

8.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO

8.2.1 Analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Le spectre infrarouge montre la présence de groupes fonctionnels dans la synthèse des nanoparticules NiO comme le montre la figure IV.15 (c). Il a trouvé différents pics à 3321, 2551, 2348, 2163, 2011, 1628, 1355, 1038 et 822 cm^{-1} . Le mode d'expansion OH était présent dans les pics observés à 3321 et 2551 cm^{-1} , indiquant la petite quantité de son groupe hydroxyle généralement associé aux phénols et aux acides carboxyliques. De plus, des vibrations de flexion ont été observées à 2348, 2163, 2011 et 1628 cm^{-1} , ce qui est attribué à la présence de -CH et C = O étirement et -C-H, qui est probablement dû à la présence de groupes aldéhyde, amides et acides carboxyliques. Les bandes observées à 1355, 1038 et 822 cm^{-1} sont indicatives de la présence de nickel. Par conséquent, il a été constaté que les composés phytochimiques jouent un rôle important dans la biotransformation des nitrates en nanoparticules. De plus, les composés phytochimiques agissent lors de la synthèse des nanoparticules en tant qu'agent de couverture, de réduction et de stabilisation [9].

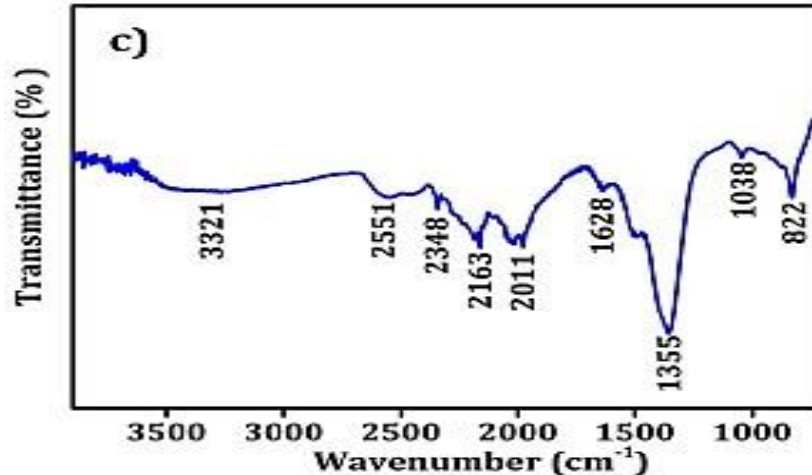


Figure IV.15 (c): Spectres FTIR de nanoparticules NiO préparées à partir de l'extrait d'*Hydrangea paniculata* [9]

8.2.2 Analyse par DRX

Le spectre DRX des nanoparticules de NiO est illustré dans la Figure IV.16(b), avec des pics indiquant une densité cristalline élevée. De plus, la grande correspondance trouvée sur la carte

JCPDS N° : 00-002-1216 est l'oxyde de nickel. Là où des pics sont observés à $\sim 56,5^\circ$ (111), $\sim 66,6^\circ$ (200), $\sim 101,2^\circ$ (220) et $130,4^\circ$ (311), ce qui confirme encore la phase cristalline cubique, la taille moyenne des cristaux est de 9 nm pour les nanoparticules de NiO obtenus [9].

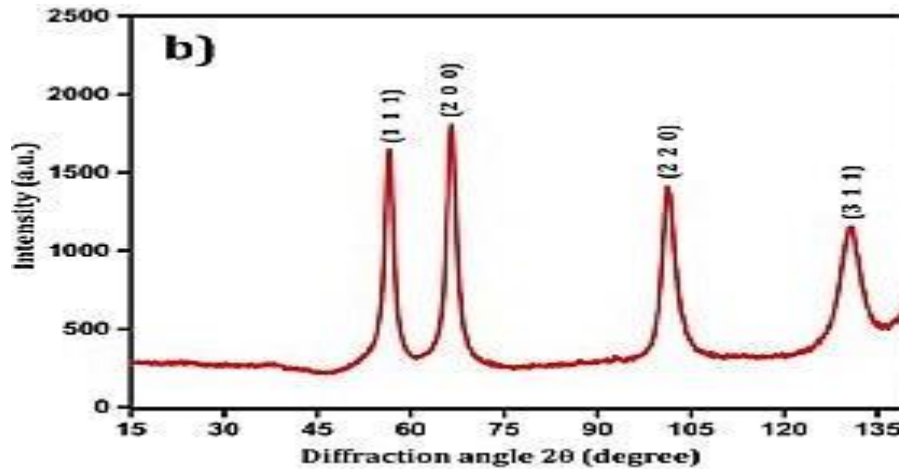


Figure IV.16 (b): Modèle DRX de nanoparticules de NiO préparées à partir de l'extrait d'*Hydrangea paniculata* [9].

9. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de feuilles *Areca catechu*

Dans cette étude, des nanoparticules de NiO ont été synthétisées avec succès en utilisant l'extrait de feuille d'*areca catechu* [10].

9.1 Synthèse de nanoparticules de NiO

Les feuilles d'*Areca Catechu* ont été collectées dans des zones locales proches de Davanagere. les feuilles frais récoltées ont été lavées avec de l'eau bi distillée, séchées et finement broyées pour obtenir poudre fine, 10 g de poudre de feuilles de catechu ont été bouillies dans 100 ml d'eau distillée pendant 30 min à 60°C . De plus, l'extrait a été filtré et séché. 10 ml d'extrait de feuille de catechu et 1 g de nitrate de nickel hexa hydraté $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été prélevés dans un creuset en silice et placé dans un four préchauffé à 500°C . L'interaction forte et exothermique conduit à la formation de fines nanoparticules noires de NiO [10].

9.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO

9.2.1 Analyse par spectroscopie UV- visible

La figure IV.17 montre la spectroscopie UV-visible de nanoparticules préparées à l'aide d'extrait de feuille *Areca catechu*. La bande d'absorption apparente maximale à la longueur d'onde de 380 nm révèle la formation de nanoparticules pures [10].

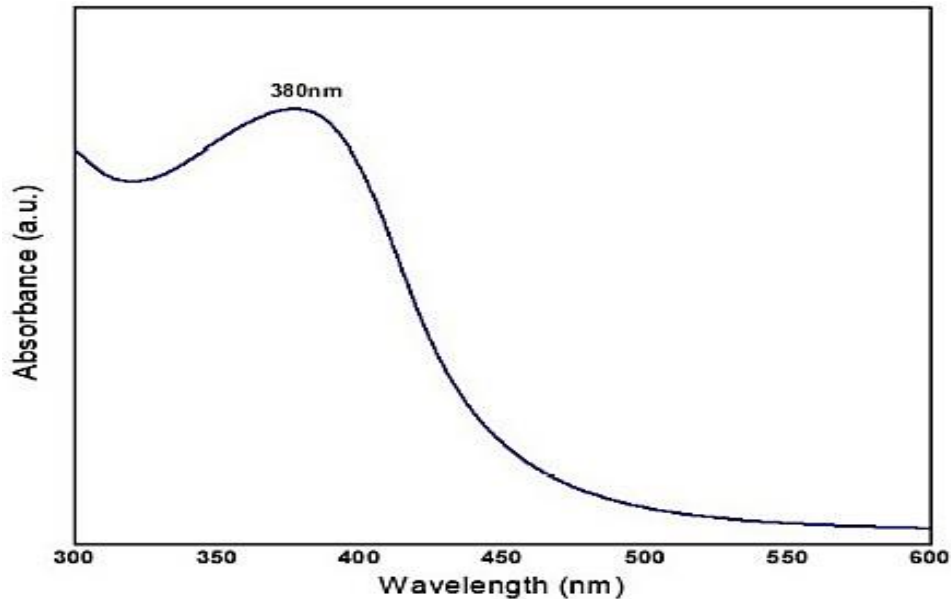


Figure IV.17: Spectre UV-Vis des nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait de feuilles Areca catechu [10].

9.2.2 Analyse par DRX

La figure IV.18 montre l'analyse des spectres DRX des nanoparticules de NiO, où elles sont apparues les forts pics de diffraction à 37.23, 43.29, 62.88 et 75.45, qui sont attribués aux plans cristallins (111), (200), (220) et (311) respectivement, sont en bon accord avec la carte JCPDS N° : 4-835. Ces plans indiquent la formation de structure cubique des nanoparticules de NiO. La taille moyenne des cristaux a été calculée selon l'équation de Scherer, elle était de 5,63 nm [10].

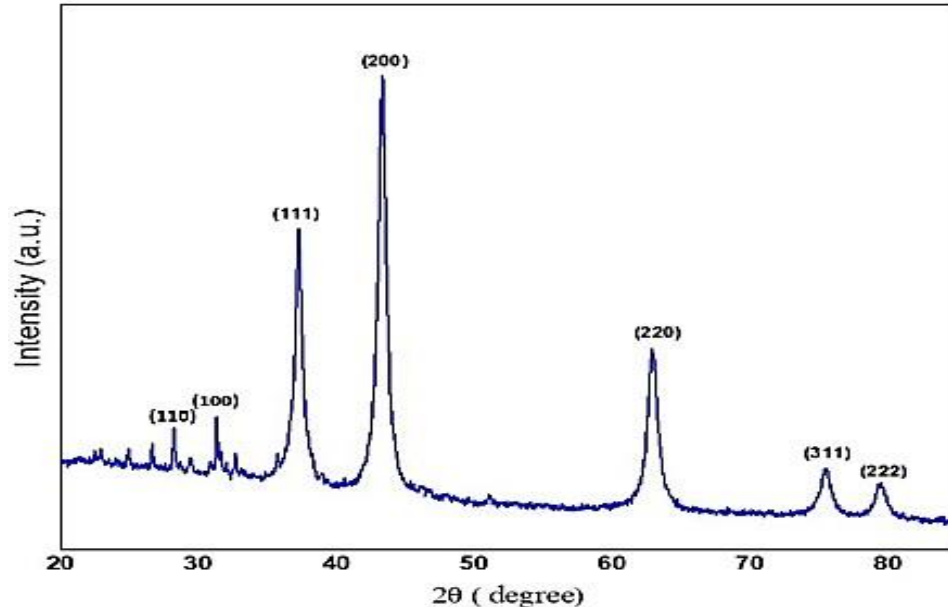


Figure IV.18: Spectre DRX des nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait de feuilles d'*Areca catechu* [10].

10. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de *Salvia hispanica*

Dans cette étude, des nanoparticules de nickel ont été produites avec succès par l'extrait de graines de *Salvia hispanica*. Les caractéristiques physiques et morphologiques des nanoparticules biosynthétisées caractérisées par différentes techniques ont été étudiées [11].

10.1 Synthèse de nanoparticules de NiO

Préparez d'abord $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M, 90 ml), puis y ajouter 10 ml d'extrait de *Salvia hispanica* goutte à goutte sous agitation pendant 12 h à 80 °C. Ensuite, le gel a été séché dans le plat à 100 °C pendant 6 h et calciné pendant 2 h à 400, 500, 600 et 700 °C pour obtenir du NiO noir nano poudres [11].

10.2 Caractérisation des nanoparticules de NiO

10.2.1 Analyse par spectroscopie UV- visible

Les nanoparticules synthétisées ont été analysées à l'aide de Spectres UV-Vis dans la gamme de 200 à 800 nm dans différents Températures (400, 500, 600 et 700 °C) (figure IV.19 (a, b)). Comme on peut le voir, l'intervalle d'absorption des nanoparticules a été confirmé dans la gamme de 200 à 400 nm, la longueur d'onde a été enregistrée à 274 nm confirmant la formation de nanoparticules de nickel [11].

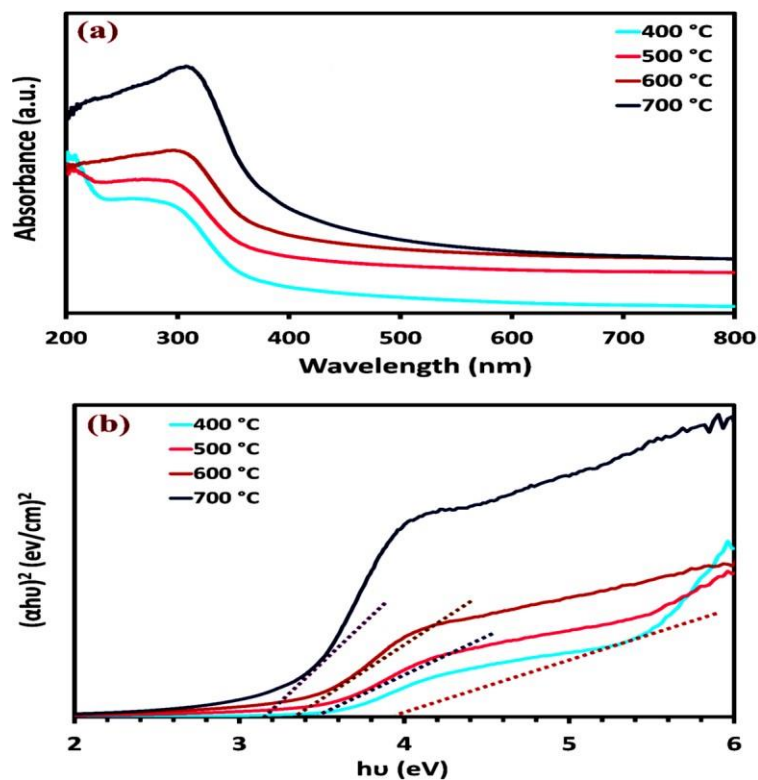


Figure IV.19 (a, b) : Spectre UV-Vis des nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de *Salvia hispanica* [11].

10.2.2 Analyse par FTIR

La figure IV.20 montre les spectres FTIR de nanoparticules de NiO à des températures de 400, 500, 600 et 700 °C. Les pics 3420 - 3460 cm^{-1} sont liés aux oscillations d'expansion des groupes OH. Les pics de 1133 et 1621 cm^{-1} correspondent à l'extension C-H et C = O. La pic de valeurs de 410 cm^{-1} correspond à la vibration prolongée de Ni-O. Ces résultats confirment le succès de la synthèse de nanoparticules d'oxyde de nickel [11].

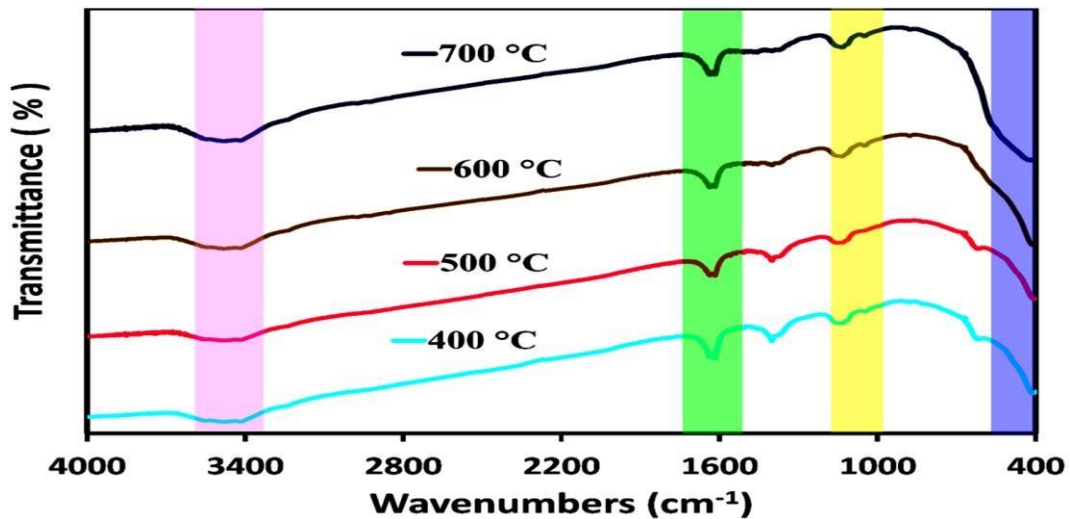


Figure IV.20: Spectre FTIR des nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait de *Salvia hispanica* [11].

10.2.3 Analyse par DRX :

La figure IV.21 montre le spectre DRX des nanoparticules de nickel biosynthétiques où les pics ont été indexés à 2θ qui sont $36,9^\circ$, $42,8^\circ$, $62,6^\circ$, $75,3^\circ$ et $79,2^\circ$ étaient identiques aux niveaux cristallins de (111), (200), (220), (311) et (222) respectivement et sont en accord avec les données de base carte JCPDS N° : 04-835. La taille des cristaux de nanoparticules de NiO a été calculée sur la base de l'équation de Scherer-Debye et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.1 [11].

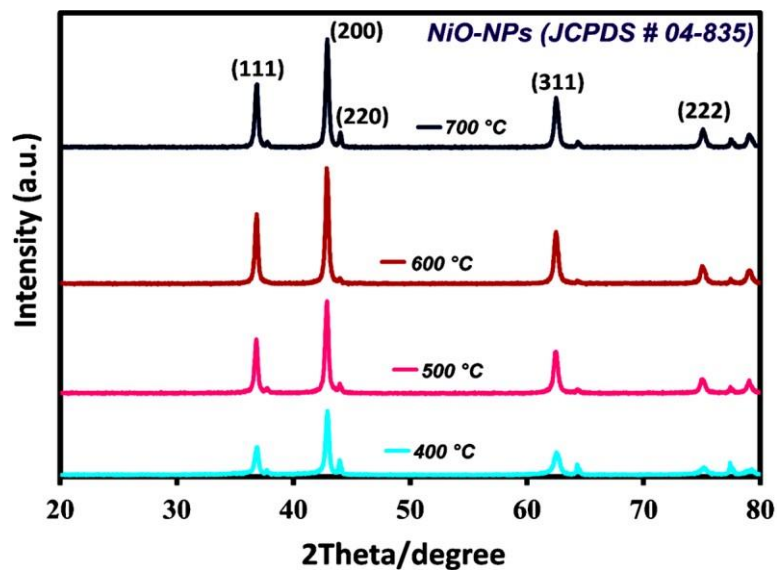


Figure IV.21: Spectre DRX des nanoparticules de NiO à l'aide de l'extrait de *Salvia hispanica* [11].

Tableau IV.1: Comparaison de la taille des particules des NiO synthétisés [11].

Température (°C)	2 θ (deg)	FW HM (rad)	Diamètre (nm)
400	42.92	0.212	19
500	42.88	0.211	30
600	42.84	0.179	39
700	42.99	0.133	49

11. Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons des études sur la synthèse de nanoparticules d'oxyde de nickel à partir d'extraits aqueux des plantes suivantes *Solanum trilobatum*, *Andrographis paniculata*, *stévia*, *Nigella sativa*, *oignon*, *Moringa oleifera*, *Hydrangea paniculata*, *Areca catechu* et *Salvia hispanica*. Les techniques de spectroscopie UV-vis, FTIR, DRX ont révélé les nanomatériaux et les liaisons chimiques qu'ils contiennent

Références

- [1] Rahdar, A., M. Aliahmad, and Y. Azizi, NiO nanoparticles: synthesis and characterization. 2015.
- [2] Zorkipli, N.N.M., N.H.M. Kaus, and A.A. Mohamad, Synthesis of NiO nanoparticles through sol-gel method. *Procedia chemistry*, 2016. **19**: p. 626-631.
- [3] Ezhilarasi, A.A., et al., Green synthesis of nickel oxide nanoparticles using *Solanum trilobatum* extract for.
- [4] Karthik, K., et al., Facile microwave-assisted green synthesis of NiO nanoparticles from *Andrographis paniculata* leaf extract and evaluation of their photocatalytic and anticancer activities. *Molecular crystals and liquid crystals*, 2019.
- [5] Srihasam, S., et al., Phytogetic generation of NiO nanoparticles using *Stevia* leaf extract and evaluation of their in-vitro antioxidant and antimicrobial properties. *Biomolecules*, 2020. **10**(1): p. 89.
- [6] Boudiaf, M., et al., Green synthesis of NiO nanoparticles using *Nigella sativa* extract and their enhanced electro-catalytic activity for the 4-nitrophenol degradation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021. **153**: p. 110020.
- [7] Nawaz, M., et al., Synthesis, characterization and antibacterial activity of NiO NPs against pathogen. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020. **122**: p. 108300.
- [8] Ezhilarasi, A.A., et al., Green synthesis of NiO nanoparticles using *Moringa oleifera* extract and their biomedical applications: Cytotoxicity effect of nanoparticles against HT-29 cancer cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2016. **164**: p. 352-360.
- [9] Kundu, M., G. Karunakaran, and D. Kuznetsov, Green synthesis of NiO nanostructured materials using *Hydrangea paniculata* flower extracts and their efficient application as supercapacitor electrodes. *Powder Technology*, 2017. **311**: p. 132-136.
- [10] Shwetha, U., et al., Biogenic synthesis of NiO nanoparticles using *areca catechu* leaf extract and their antidiabetic and cytotoxic effects. *Molecules*, 2021. **26**(9).
- [11] Sabouri, Z., et al., Green synthesis of nickel oxide nanoparticles using *Salvia hispanica* L.(chia) seeds extract and studies of their photocatalytic activity and cytotoxicity effects. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2021. **44**(11): p. 2407-2415.

Conclusion générale

La synthèse verte a été soumise dans le cadre de préparation de ce mémoire de Master. Les conditions opératoires et les propriétés optiques, catalytiques, magnétiques de surface et la morphologie des nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisées par voie verte ont été étudiées, qui s'appuient sur la réduction de la taille des grains à l'échelle nanométrique, ce qui ouvre de nouvelles perspectives prometteuses les applications de divers domaines.

L'extrait aqueux des différentes plantes tels que *Solanum trilobatum*, *Andrographis paniculata*, *stévia*, *Nigella sativa*, *oignon*, *Moringa oleifera*, *Hydrangea paniculata*, *Areca catechu* et *Salvia hispanica* ont été utilisés avec succès dans la synthèse verte de nanoparticules de NiO.

La caractérisation des nanoparticules d'oxyde de nickel a été réalisée dans ce mémoire par des différentes techniques comme la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie infrarouge, le diffractomètre à rayons X et le microscope électronique à balayage. Toutes ces techniques de caractérisation nous ont permis d'analyser aussi bien la qualité ainsi que les propriétés optiques et structurales des nanoparticules de NiO.

La synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de nickel à l'aide de l'extrait des plantes est une technique respectueuse de l'environnement. Et permet de synthétiser des nanoparticules orientées vers plusieurs applications chimiques, physiques, médicales, biologiques et pharmaceutiques.