



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

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE
Domaine: Sciences et Technologies
Filière: Génie des Procédés/Industries pétrochimiques
Spécialité: Génie de Pétrochimie

Présenté par:
SOLTANA Abd elhafidh
KHELEF Abd elkader
CHEFFAH Dhia Mohamed Taher

Thème

**Application biologique (antibactérien) des
nanoparticules de ZnO préparés par la synthèse verte**

Soutenu le 17/06/2019

Devant le Jury:

Mr RGHIOUA Abdallah	Président	Université d'El Oued.
Mr BARRANI Djamel	Examineur	Université d'El Oued.
Mr GUERRAM Abdelmadjid	Rapporteur	Université d'El Oued

2018/2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

À la lumière de nos jours, les sources de nos efforts,
les flammes de nos cœurs, nos vies et nos bonheurs ; nos
mamans que nous adorons

À nos exemples éternels, nos soutiens moraux et
sources de joie et de bonheur, ceux qui se sont toujours
sacrifiés pour nous voir réussir, que dieu vous garde dans
son vaste paradis, à vous nos pères.

À nos chers sœurs et frères.

À nos oncles et tantes.

À tous nos amis et collègues.

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin
pour que ce projet soit possible, nous vous disons merci.

Remerciement

En guise de reconnaissance, nous tenons à témoigner nos sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de nos expériences de fin d'étude et à l'élaboration de ce modeste travail.

Nos sincères gratitudes à Mr GUERRAM Abdelmadjid pour la qualité de son enseignement, ses conseils et son intérêt incontestable qu'il porte à tous les étudiants.

Sommaire

Dédicace.....	i
Remerciement.....	ii
Sommaire.....	
Liste de figures.....	iii
Liste de Tableaux.....	x
Nomenclature.....	xi
Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Introduction, propriétés, synthèse et utilisations des nanoparticules ZnO.....	2
I.1. Introduction.....	4
I.2. L'histoire de la nanotechnologie.....	4
I.3. Définition d'une nanoparticule.....	5
I.4. Terminologie d'une nanoparticule et définitions.....	5
I.4.1. Nanosciences.....	5
I.4. 2. Nanotechnologies.....	6
I.4.3. Nanomatériaux.....	6
I.4 Nano-objets.....	6
I.4.5. Nanoparticule.....	6
I.4.6. Matériaux nano-poreux.....	6
I.4.7. Nano-composites.....	7
I.4.8. Nano-systèmes.....	7
I.5. Généralité sur les nanomatériaux.....	7
I.5.1. Les nanomatériaux.....	7
I.5.2. Effet de la taille nanométrique sur les propriétés physiques des matériaux.....	7
I.5.3. Classification des nanomatériaux.....	8
I.5.4. Procédes d'elaboration des nano materiaux.....	8
I.6. Classification des nanoparticules.....	9
I.6.1. Les nanoparticules « souples ».....	9
I.6.1.1. Nanoparticules d'inspiration biologique : les liposomes.....	9
I.6.1.2 Les polymères.....	9
I.6.2 Les nanoparticules rigides.....	10
I.6.2.1. Les principales nanoparticules à base de carbone.....	10
I.6.2.2 Les nanoparticules inorganiques rigides.....	11

Sommaire

I.7. Différents types des nanomatériaux.....	11
I.7.1. Matériaux nanochargés ou nanorenforcés.....	11
I.7.2. Matériaux nano-structurés en surface.....	11
I.7.3. Matériaux nano-structurés en volume.....	12
I.8. Définition sur de l'oxyde de zinc.....	12
I.9. Propriétés de l'oxyde de zinc.....	12
I.9.1. Propriétés cristallographiques.....	12
I.9.2. Propriétés électroniques et optiques.....	13
I.9.2.1. Propriétés optiques du ZnO.....	13
I.9.2.2. Propriétés électriques.....	14
I.10. Intérêt technologique de ZnO.....	14
I.11. Application de l'oxyde de Zinc.....	14
I.11.1. Utilisation de poudres de ZnO.....	14
I.12. Synthèse des nanoparticules.....	15
I.13. Utilisation des nanoparticules de ZnO.....	16

Chapitre II: Phoenix Dactylifera. L et Methode Physique D'analyses

II.1. Phoenix Dactylifera. L.....	19
II.1.1. Définition.....	19
II.1.2. Description.....	20
II.1.3. Pourquoi les feuilles de Phoenix ?.....	20
II.2. Méthodes physiques d'analyses.....	21
II.3. Techniques de caractérisation de nanopoudres de ZnO.....	22
II.3.1. Caractérisation des propriétés structurales par diffraction des rayons X.....	22
II.3.1.1. Principe de la diffraction des rayons X.....	22
II.3.1.2. Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille.....	23
II.3.1.3. Détermination de la taille des grains.....	23
II.3.1.4. Principe de fonctionnement du diffractomètre.....	24
II.3.2. La spectroscopie UV-Visible.....	25
II.3.2.1. Caractérisation de la qualité et de la quantité des produits en utilisant l'UV.....	25
II.3.2.1. Principe d'un spectromètre à ultraviolet.....	27
II.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	28
II.3.3.1. Caractérisation des groupements chimiques fonctionnels en utilisant l'IR.....	28

Sommaire

II.3.3.2. Principe de la spectroscopie infrarouge.....	28
II.3.3.3. Principe du spectrophotomètre infrarouge.....	29
II.4. Conclusion.....	30
Chapitre III : Partie Pratique	
III.1. Introduction	32
III.2. La synthèse verte des NPs de ZnO.....	32
III.2.1. Procédure de synthèse des NPs de ZnO par chimie verte.....	32
III.2.2. Synthèse des NPs par extrait de Phoenix Dactylifera L	34
III.3. Caractérisation des NPs synthèses par chimie verte.....	36
III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	36
III.3.1.1. Remarque.....	36
III.3.1.2. La formule de Scherrer pour calculer la taille de la particule	37
III.3.1.3. Exemple de calcul de la taille d'une particule	37
III.4. Calcul de la taille moyenne	39
III.4.1. Remarque 1	39
III.4.2. Dédution 1	39
III.4.3. Remarque 2	40
III.4.4. Dédution 2.....	40
III.4.5. Démonstration	40
III.5. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge	40
III.6. Caractérisation par spectroscopie ultra-violet.....	42
III.7. Application biologique (antibactérien) des nanoparticules de ZnO	42
III.7.1. Préparation des milieux.....	42
III.7.1.1. Milieux solides.....	42
III.7.1.2. Les milieux utilisés durant ce test, leur rôle et leur préparation:	43
III.7.2. L'expérience	43
III.7.2.1. Protocole.....	44
III.7.3. Résultats:	45
conclusion générale	48
liste de références.....	50
RESUME.....	57

Liste de figure

Figure I.1 : Schéma illustrant la relation entre la taille de la particule et le nombre d'atomes en surface.	8
Figure I. 2: Approche ascendante et approche descendante.	9
Figure I.3: Représentation schématique d'un fullerène et des 60 atomes de carbone (noir) qui le compose.	10
Figure I.4 : Structure cristalline de ZnO en phase a) NaCl ; b) Zinc blende ; et c) wurtzite.	13
Figure. I.5 : Consommation mondiale d'oxyde de zinc .	16
Figure II.1 : Phoenix Dactylifera L .	20
Figure II.2 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.	23
Figure II.3 : Image d'un diffractomètre de type (PROTO).	25
Figure II.4 : Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX .	25
Figure II.5: Image d'un spectrophotomètre ultraviolet (SP-UV 500DB).	27
Figure II.6: Schéma de principe d'un spectromètre à ultraviolet .	27
Figure II.7: Schéma représente l'intensité du rayonnement transmis et l'intensité du rayonnement absorbé.	28
Figure II.8 : Image d'un spectrophotomètre infrarouge (IVILBER).	29
Figure II.9: Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier .	30
Figure III.1 : les étapes de la synthèse verte en utilisant les feuilles de Dacltyléfera. L.	33
Figure III.2 : Mécanisme de formation du NP de ZnO par la synthèse verte.	35
Figure III.3 : Spectres DRX de la poudre synthétisée par la synthèse verte respectivement : 0.2g d'acétate de zinc dans 100 mL d'extrait (même chose pour 0.4g, 0.6g, 0.8g puis 1g) à 85°C pendant 1,5 h.	36
Figure III.4 : Diffraction d'oxyde de zinc en poudre (JCPDS 36-1451).	37
Figure III.5 : illustration montrant les informations du pic le plus grand (pour la concentration 0.6g/100mL à 85°C pendant 1,5 h)	38
Figure III.6 : illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic le plus grand (pour la concentration 0.6g/100mL à 85°C pendant 1 h).	38
Figure III.7 : Spectre DRX des poudres synthétisées par l'extrait de Phoenix à 85 °C traitées thermiquement à 500 °C.	39
Figure III.8: Spectre FTIR des NPs synthétisée à 85 °C pour 0.2g jusqu'à 1.0g d'acétate de zinc dans 100mL de l'extrait.	41
Figure III.9 : Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs de ZnO synthétisées par l'extrait de Phoenix Dactylifera. L. synthétisée à 85 °C pendant 1,5 h pour différentes concentrations massiques.	42
Figure III.10 : Type de bactérie Escherichia coli (E. coli)	46
Figure III.11 : Type de bactérie Staphylococcus aureus (S. aureus)	46

Tableau II.1 : Classification de l'espèce *Phoenix Dactylifera*.L.....19

Tableau III.1 : Buts des étapes de mode opératoire.....32

Tableau III.2 : les résultats de la taille des particules.....39

Nomenclature

ZnO	Oxyde de Zinc
m	Mètre
μm	Macromètre (1 $\mu\text{m} = 10^{-6}$ m)
nm	Nanomètre (1 nm = 10^{-9} m)
Å^0	Ångström (1 $\text{Å}^0 = 10^{-10}$ m)
D	Dimension
λ	Longueur d'onde
RX	Rayon X
UV	Ultra-violet
IR	Infra-rouge
TGA	Analyse thermogravimétrique
OH	Hydroxyde
DRX	Diffraction Des Rayons X
NPs	Nanoparticules
Ar	L'élément d'Argon
N	L'élément de Nitrogène
H	Element d'Hydrogène
C	L'élément de Carbone
MgO	L'oxyde de Magnésium
Fe_3O_4	Le Tétraoxyde de trifer
NiO	Monoxyde de nickel
TiO	Oxyde de Titane
u.a	Unité arbitraire
R_1 et R_2	Radicaux alkyles

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement, la demande pour l'élaboration de nanoparticules de ZnO est croissante dans de nombreux secteurs d'activités comme le raffinage [1], la pétrochimie [2], la santé [3], la micro-électronique [4], la cosmétique [5] ou encore l'énergie [6]. La recherche s'oriente vers l'amélioration des propriétés des matériaux et sur le développement de nouvelles propriétés. Un intérêt tout particulier est porté à l'utilisation des nanomatériaux puisqu'il est possible de moduler leurs propriétés (physico-chimiques ou mécaniques) en interagissant sur leurs tailles. Concevoir des procédés permettant de contrôler la morphologie, la taille et la distribution de tailles des nanoparticules lors de leur élaboration est ainsi nécessaire. Ces procédés doivent également être respectueux de l'environnement tout en permettant la production à grande échelle d'une large gamme de nanomatériaux pour répondre à la demande des différents secteurs d'activités.

Problématique :

l'obtention des nanoparticules d'oxyde de zinc impose l'utilisation des matières moins coûteuses, non toxiques, abondantes et non dangereuses.

Le présent thème de recherche nous permet de connaître la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera.L. Ce sujet demeure aussi l'écho des actualités sur les différents plans scientifiques et pratiques et constitue ainsi le domaine d'intérêt d'entreprise algérienne.

Pour répondre à la problématique de cette recherche nous avons choisi la méthodologie adoptée à ce genre de thème qui est expérimentale et analytique basée sur l'analyse des échantillons de nanoparticules d'oxyde de zinc.

Nous avons fait appel au recueil et exploitation des ouvrages, articles, thèses de mémoire, revues et sites internet...etc.

Nous avons jugé utile de joindre des annexes, des figures explicatifs et tableaux...

Pour confirmer tout cela, nous avons établi un plan de recherche qui est divisé en trois chapitres qui sont divisés à leur tour par des sections.

I.1. Introduction

En raison de leur petite taille les nanomatériaux présente des propriétés sensiblement différentes de celle des microparticules et des matériaux massifs, elles sont d'un grand intérêt scientifique car elles représentent une phase intermédiaire entre la structure atomique et celle des matériaux massifs et elles ont leur impotence dans divers domaine tels que l'optoélectronique comme les diodes électroluminescentes et les biotechnologies (marqueurs biologiques)

I.2. L'histoire de la nanotechnologie

Lors d'une conférence en 1959, le physicien Richard Feynman déclare : " les principes de la physique, pour autant que nous puissions en juger, ne s'opposent pas à la possibilité de manipuler des choses atome par atome". Par cette déclaration, le physicien américain suggérait à la communauté scientifique d'explorer l'univers de l'infiniment petit. [7]

Le terme «nanotechnologie» fut utilisé pour la première fois en 1974 par Norio Tanigushi. Dans les années 1980, avec la découverte du microscope à effet tunnel (STM), puis celle du microscope à force atomique (AFM), le nano-monde s'ouvre réellement aux chercheurs. [7]

A partir de là, grâce à l'extrême précision de leurs outils, les scientifiques sont parvenus à manipuler les atomes un à un. La conception, la fabrication, et la manipulation d'objets, de matériaux, et de machines de dimensions nanométriques pouvaient alors démarrer. [7]

L'oxyde de zinc est communément appelé blanc de zinc ou zincite. Il est employé en médecine comme anti-inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Celui-ci insista sur la non toxicité de l'oxyde de zinc et en préconisa sa substitution au blanc de plomb [8].

L'amélioration technique de production du métal en grande quantité et la commercialisation effective fut entamée au 19^{ème} siècle. C'est en 1834 que la maison Wurson and Newton de Londres commercialisa le blanc de zinc sous le nom de blanc de chine [9]. Les recherches sur l'oxyde de zinc ont commencé après l'invention des transistors.

Les premiers résultats des propriétés piézo-électriques obtenus en 1960 ont conduit à la demande de préparation des couches minces d'oxyde de zinc [9].

En 2010, il y a environ 2,5 fois plus de productions scientifiques sur ZnO que sur GaN.

I.3. Définition d'une nanoparticule

La propriété la plus remarquable d'une nanoparticule réside dans le fait que la majorité des atomes qui la constituent se trouvent en surface. Cela confère à la nanoparticule une surface d'échange (ou surface spécifique) très importante résultant dans des propriétés physiques et chimiques particulières. [10]

Ces propriétés peuvent entraîner des effets biologiques très particuliers, qui restent encore largement incompris, notamment si les nanoparticules entrent en contact avec le vivant. Les sources de nanoparticules sont diverses: il existe des nanoparticules naturelles (fumées des volcans, par exemple), produites par l'homme de manière non intentionnelle (particules issues de moteurs diesel ou particules contenues dans la fumée de soudage) ou produites par l'homme de manière intentionnelle en raison de leur nouvelles propriétés (nanoparticules manufacturées). [10]

Beaucoup de nanoparticules sont des produits synthétisés en raison des propriétés uniques spécifiques à leurs dimensions.

Des progrès substantiels ont été réalisés, ces dernières années, au regard de leur définition notamment par la formation de groupes d'experts qui travaillent à l'élaboration de normes. On constate, aujourd'hui, qu'un consensus international existe.

On peut citer ceux de l'Institut Britannique de Normalisation [BSI, 2005], de l'American Society for Testing and Materials [ASTM, 2006], du groupe nordique [Schneider et al, 2007] et les normes ISO [ISO, 2008]. Les nanoparticules sont définies comme des particules de synthèse ayant une ou plusieurs dimensions de moins de 100 nm. Par contre, la terminologie relative aux différents aspects des nanotubes fait encore l'objet de discussions.[10]

I.4. Terminologie d'une nanoparticule et définitions

I.4.1. Nanosciences

Les nanosciences étudient les propriétés des objets de taille inférieure à quelques centaines de nanomètres (nm). Elles s'intéressent à l'étude des phénomènes, la manipulation de la matière aux échelles atomiques, moléculaires et macromoléculaires, où les propriétés (physico-chimiques) diffèrent sensiblement de celles qui prévalent à une plus grande échelle.[11]

I.4.2. Nanotechnologies

Les nanotechnologies peuvent être définies comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm).

Les nanotechnologies se définissent aussi comme la préparation, la caractérisation, la manipulation et le contrôle d'atomes ou de petits groupes d'atomes ou de molécules en vue de construire de nouveaux matériaux dotés de nouvelles propriétés uniques. [11]

I.4.3. Nanomatériaux

Un nanomatériau est un matériau possédant des propriétés particulières à cause de sa structure nanométrique. Cette structure est habituellement issue de la nanotechnologie. [11]

I.4.4 Nano-objets

Le terme ne possède pas une définition unique. Pour certains, un nano-objet est un objet dont toutes les dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre (on entend par là comprises entre 1 et 100 nanomètres). Pour d'autres, il s'agit d'un corps dont au moins une des dimensions (longueur, diamètre, épaisseur) est de cet ordre. [11]

I.4.5. Nanoparticule

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet de taille nanométrique (1 à 100 nm). Là encore, la définition n'est pas arrêtée. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes.

I.4.6. Matériaux nano-poreux

Les matériaux nano-poreux sont des matériaux dans lesquels les atomes laissent des pores de taille nanométrique qui peuvent être en forme de « cages » ou de tubes.

Le principal intérêt de ces composés poreux est d'être exploitables en séparation de gaz, en catalyse, en tamisage moléculaire, mais aussi d'offrir des potentialités remarquables comme structure hôte pour des molécules à propriétés optiques non linéaires ou magnétiques.

I.4.7. Nano-composites

Un nano-composite est constitué de nano-objets incorporés dans une matrice d'oxyde ou de polymère. Selon leur nature, l'incorporation des nano-objets peut modifier les propriétés du matériau : résistance mécanique, flexibilité/rigidité, propriétés thermiques, électriques, magnétiques... [11]

I.4.8. Nano-systèmes

Il s'agit d'atomes, molécules, nano-objets peuvent être utilisés comme briques élémentaires pour des réalisations plus complexes. On parle alors de nano-systèmes. [11]

I.5. Généralité sur les nanomatériaux

I.5.1. Les nanomatériaux

Un nanomètre est un milliardième de mètre (10^{-9} m). La nanoscience étudie les objets et les particules de matériaux ayant une ou plusieurs dimensions externes dans l'intervalle [1-100 nm]. Ces matériaux sont produits à partir de l'organisation d'un groupes d'atomes ou de molécules ou par la destruction d'un matériau macroscopique, ils peuvent être sous différentes formes (sphériques, plaques, tubes, polyhédres...etc) de manière mono-dispersées ou agglomérées [12].

I.5.2. Effet de la taille nanométrique sur les propriétés physiques des matériaux

L'intérêt porté aux nanoparticules (NPs) est du a leur capacité à agir comme un pont efficace entre les matériaux massifs et les structures atomiques. Les matériaux massifs présentent des propriétés physiques constantes, indépendamment à leurs tailles et masses. Cependant, les NPs possèdent des propriétés qui dépendent de leurs tailles en raison de la proportion importante des atomes existants sur leurs surfaces par rapport à leurs volumes, ce qui entraîne une importante surface spécifique, comme le montre la figure I.1 compte tenu de cela, les propriétés électroniques, optiques et magnétiques des matériaux changent visiblement des que leurs tailles diminue vers la nano-échelle. Par conséquent, le contrôle de la taille des NPs est d'un intérêt particulier en raison de la possibilité d'influencer leurs propriétés. [12]

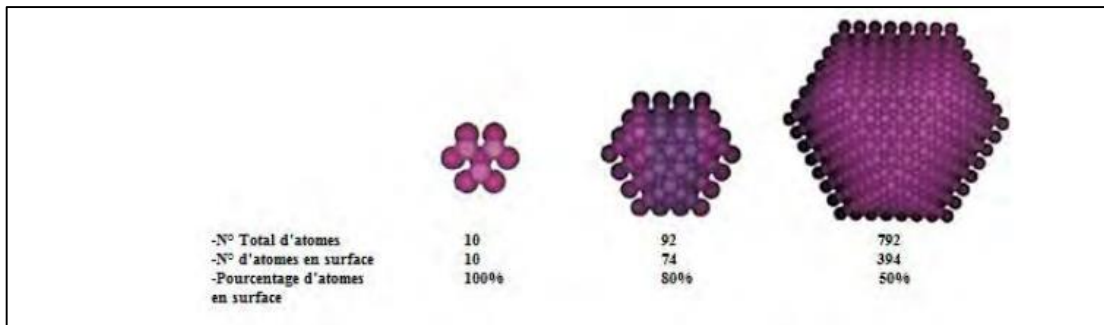


Figure I.1 : Schéma illustrant la relation entre la taille de la particule et le nombre d'atomes en surface [12].

I.5.3. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés, selon la dimension de leur nanostructure en quatre familles [13] :

- Matériaux de dimension zéro : Une dimension zéro signifie que le matériau est nanométrique dans les trois directions de l'espace, et n'a en conséquence aucune dimension micro ou macrométrique. Ceci correspond à la définition des nanoparticules [14].

Les nanoparticules peuvent être isolées ou s'associer entre elles pour former des agglomérats nanostructures. Elles peuvent se trouver déposées sur une surface, en suspension dans un gaz ou un liquide, ou en état de poudre.

- Matériaux de dimension 1: Dans le domaine des nanomatériaux à une dimension, il convient de considérer les nano-fils et les nanotubes [13].
- Matériaux de dimension 2 : Ce sont des matériaux sous forme de couches minces, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements [13].
- Matériaux de dimension 3 : Ce sont des matériaux sous forme compacte (nano-composites) comme dans les céramiques et les métaux nanostructures [13].

I.5.4. Procédés d'élaboration des nano matériaux

De nombreuses techniques permettant de fabriquer des nano-objets, pour les quels plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : particulièrement la taille et la forme.

Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanomatériaux. La première qualifiée de «Top-Down » c'est-à-dire de haut en bas consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants. Une approche inverse qualifiée de « Botton-up

» ou du bas vers le haut consiste à assembler des motifs atomiques ou moléculaires afin de constituer des objets nanométriques [15, 16] (Figure I. 2).

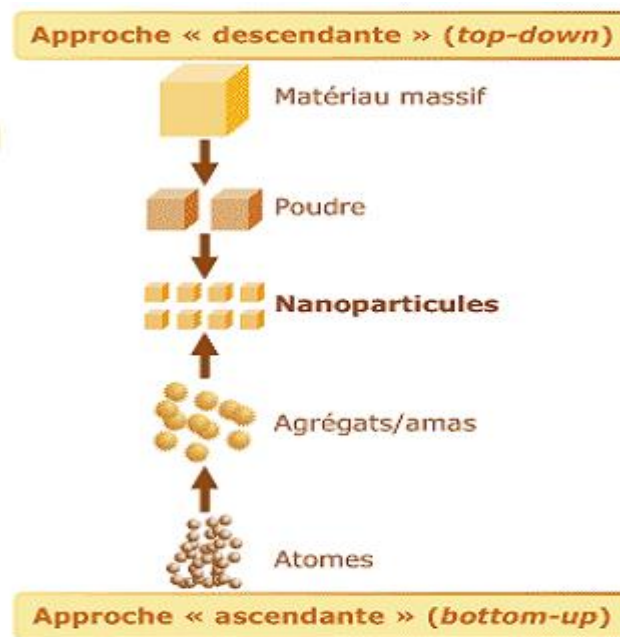


Figure I. 2: Approche ascendante et approche descendante [18].

I.6. Classification des nanoparticules

I.6.1. Les nanoparticules « souples »

I.6.1.1. Nanoparticules d'inspiration biologique : les liposomes

Ce sont typiquement des particules souples déformables s'inspirant de l'organisation des membranes cellulaires. Il s'agit d'une structure vésiculaire constituée d'une bicouche phospholipidique concentrique et d'un cœur aqueux. On parle de molécule amphiphile. Ce caractère est dû à la présence d'un pôle hydrophile s'orientant vers les éléments aqueux et d'un pôle hydrophobe s'orientant vers les constituants organiques [17].

I.6.1.2. Les polymères

De nombreux polymères organiques sont produits dans des dimensions nanométriques. Pour exemples, citons le chlorure de polyvinyle, le polystyrène ou encore le latex. Réduits à l'échelle nanométrique, ces composés peuvent être, dans certaines conditions, solubilisés ou modifiés chimiquement. Plusieurs de ces polymères organiques sont à même d'être préparés sous forme de nano-fils. [18]

I.6.2. Les nanoparticules « rigides »

Parmi les classifications, celle de l'Institut de recherche en santé et sécurité du travail canadien implanté au Québec (IRSST), définit et établit une classification des nanoparticules rigides dans son rapport R646. Ce rapport résume les connaissances actuelles sur les nanoparticules de synthèse.

Les nanoparticules rigides sont des structures colloïdales de différentes formes et différentes tailles, constituées de carbone ou d'éléments tels que des métaux (or, argent...), des oxydes métalliques (oxydes de fer...), des céramiques (silice). [18]

I.6.2.1. Les principales nanoparticules à base de carbone

Les fullerènes sont des cages constituées d'atomes de carbone. La forme la plus étudiée, synthétisée pour la première fois en 1985 [19], est sphérique et contient 60 atomes de carbone.

Cependant, il existe des structures contenant de 28 à 1500 atomes de carbone et pouvant atteindre 8,2 nm de diamètre.

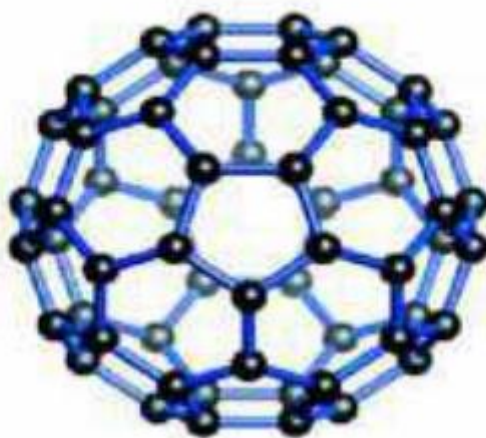


Figure I.3: Représentation schématique d'un fullerène et des 60 atomes de carbone (noir) qui le compose.

(Les ronds noirs symbolisent les atomes de carbone, les traits bleus représentent les liaisons covalentes. Extrait du rapport R646 de l'IRSST). [20]

Le graphite est composé d'une série de couches superposées d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone, dont chaque atome est lié à trois carbones voisins dans un réseau planaire. Séparer ces couches en une monocouche, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, permet d'obtenir des feuillets de graphène. [18]

Les nanotubes de carbone constituent une nouvelle forme cristalline du carbone. Ils se présentent sous forme de nano-feuillets de graphène. Ce sont des cylindres creux pouvant avoir des diamètres inférieurs au nanomètre et atteindre plusieurs millimètres de longueur. Chaque extrémité peut être ouverte ou fermée par une demi-molécule de fullerene. [18]

Le noir de carbone est constitué de matériel graphitique partiellement amorphe, c'est-à-dire non cristallisé, dont une fraction des particules élémentaires est de dimension nanométrique, généralement de 20 à 70 nm. Ces particules, majoritairement sphériques peuvent s'agglomérer et former des structures pouvant atteindre 500 nm.

Les nano-fibres de carbone sont constituées de feuillets de graphène. Contrairement aux nanotubes, elles ne s'enroulent pas en cylindre régulier mais s'organisent plutôt en structure en forme de cône ou de « tasse » non-fermé aux extrémités. [18]

I.6.2.2. Les nanoparticules inorganiques rigides

Les métaux peuvent être élaborés dans des dimensions nanométriques. Des oxydes métalliques de dimensions nanométriques existent également. Les plus courants, car produits à grande échelle, sont la silice (SiO_2), le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO). [18]

I.7. Différents types des nanomatériaux

Un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets dont la taille est comprise entre (1 et 10 nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Ces matériaux peuvent être regroupés selon trois familles de produits [21] :

I.7.1. Matériaux nanochargés ou nanorenforcés

Les nano-objets sont incorporés ou produits au sein d'une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité, ou modifier des propriétés physiques. Les nano-composites en sont un bon exemple [22].

I.7.2. Matériaux nano-structurés en surface

Ces matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nano-couches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistance à l'érosion, résistance à l'abrasion, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.) [23].

I.7.3. Matériaux nano-structurés en volume

Les nano-objets peuvent également être les éléments de matériaux massifs qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) bénéficient de propriétés physiques particulières [24]

I.8. Généralité sur de l'oxyde de zinc

L'oxyde de Zinc se présente sous la forme d'une poudre blanche communément appelée zinc blanc non soluble dans l'eau, néanmoins, il s'agit d'un oxyde soluble dans les solutions acides (sous forme Zn^{+2}) et basique sous forme $(Zn(OH)_4^{-2})$ [25].

I.9. Propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite directe. Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge avec une énergie de liaison d'exciton de 60 meV. C'est un matériau qui attire l'attention des chercheurs en raison de ses d'excellentes propriétés. Son efficacité dans divers domaines d'applications a été prouvée comme dans les capteurs de gaz [20, 21, 22], les cellules solaires à hétérojonction [23,24], les systèmes utilisant le processus photo-catalytique [25,26], les diodes électroluminescentes (LED) [27], les systèmes à laser [28], les électrodes transparentes [29]. Il présente l'avantage dépourvoir être élaboré par diverses techniques sous forme de films minces ou sous forme de nanocristaux de poudres soit par pulvérisation magnétron RF [30, 31], évaporation par faisceau d'électrons [32], évaporation réactive [33], dépôt par laser pulsé (PLD) [34], sol-gel[35,36]le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [37], la pyrolyse par pulvérisation [38] et la méthode hydrothermale [39, 40].

I.9.1. Propriétés cristallographiques

Un monocristal idéal de ZnO est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène liés de façon covalente, c'est-à-dire que les atomes de zinc et d'oxygène mettent leurs électrons en commun afin de remplir leurs couches électroniques respectives, jusqu'à une configuration plus favorable. Cependant, en raison de la forte électronégativité de l'oxygène qui attire à lui les électrons du zinc, la liaison Zn-O revêt un caractère partiellement ionique, i.e. polaire. En effet, l'ionicté dite de Philips de la liaison Zn-O est de 0,61, la frontière au-delà de laquelle une liaison est considérée comme essentiellement ionique étant de 0,68 PHILLIPS (1970).[41]

Cette caractéristique de la liaison Zn-O a une implication dans la cristallographie de ZnO, dont la maille est wurtzite aux conditions normales de température et de pression (CNTP), et NaCl à hautes températures et hautes pressions Ozgur et al. (2005).

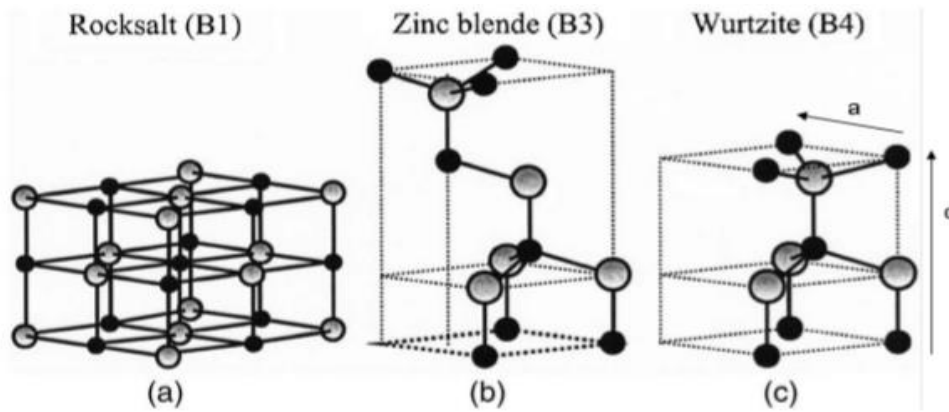


Figure I.4 : Structure cristalline de ZnO en phase a) NaCl ; b) Zinc blende ; et c) wurtzite. [41]

I.9.2. Propriétés électroniques et optiques

La structure électronique de ZnO a fait l'objet de différentes études théoriques au cours de ces dernières années. Ces études ont permis de calculer la structure de bande de ZnO, en utilisant des calculs ab initio généralement basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT Preston et al. (2008), Schroer et al. (1993). Un exemple de structure électronique de ZnO calculée dans le cadre du premier principe, l'existence d'une bande vide d'états entre 0 et 3,4 eV. Cette bande est la bande interdite ou "gap" du matériau. Le niveau de Fermi d'un monocristal idéal se situe au centre de cette bande. Ces deux caractéristiques confèrent à ZnO son caractère semi-conducteur à grand "gap", puisqu'il ne conduit pas le courant mais que la barrière énergétique à franchir pour le rendre conducteur, bien qu'importante, ne suffit pas à faire de lui un isolant. [41]

I.9.2.1. Propriétés optiques du ZnO

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive-oxide) lorsqu'il est dopé. Il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2 [36]. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1.90 et 2.20 [42].

I.9.2.2. Propriétés électriques

Les travaux d'investigation sur les propriétés de transport électrique s'effectuent généralement en utilisant la technique de mesure de l'Effet Hall. Ces mesures électriques se font sous un champ magnétique suffisamment faible à fin de ne pas affecter la distribution énergétique des électrons, qui est dominée par l'agitation thermique. D'où l'application d'un champ électrique suffisamment faible permettant d'une part de conserver l'indépendance de la mobilité des électrons vis-à-vis de ce champ et d'autre part de satisfaire la loi d'Ohm. Cette technique permet d'estimer la concentration des porteurs libres (électrons ou trous), leur type (n ou p), la résistivité et la mobilité de ces porteurs.

Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle Zn et O lacune d'oxygène (VO)).[42]

I.10. Intérêt technologique de ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de d'avoir des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnO a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, par exemple, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application, les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines d'application. [43]

I.11. Application de l'oxyde de Zinc

I.11.1. Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc.

Egalement, l'industrie de la peinture l'utilise beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant (revêtement), une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements.[43]

Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [44].

Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [45].

En outre, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et son faible coût d'utilisation.

I.12. Synthèse des nanoparticules

ZnO peut être produit dans une très riche variété de structures et offre une large gamme de propriétés. Différentes approches ont été développées au cours des dernières années pour la synthèse de nanoparticules de ZnO. On peut les diviser en trois catégories, les synthèses en phase vapeur, en solution et en phase solide [46].

Parmi ces procédés, les méthodes les plus courantes sont le transport de vapeur [47], la pyrolyse par pulvérisation [48], la décomposition thermique [49], la synthèse hydrothermale [50], le procédé sol-gel [51], et les précipitations directes [52].

Le dépôt physique en phase vapeur (DPV) et le dépôt chimique en phase vapeur (DCV) ont été mis au point pour la synthèse de nanoparticules de ZnO de structures complexes telles que des agglomérats « fleur-like » et « web-like ». Ces procédés nécessitent généralement plusieurs étapes, des équipements sophistiqués et de hautes températures et ne sont pas couramment utilisés pour la synthèse de nanoparticules de ZnO. [53]

Les procédés chimiques en solution et à basse température tels que l'hydrolyse, la précipitation et la synthèse hydrothermale sont efficaces et sont les plus couramment utilisés pour la préparation d'une grande variété de nanostructures de ZnO. [53]

La précipitation a été utilisée avec succès pour concevoir des structures de ZnO [54]. P. Uthirakumar et al. ont notamment synthétisé des nanoparticules de ZnO en utilisant une voie en phase liquide, sans l'aide d'une base, d'agent tensio-actif ou de « template » et cela à basse température et via un procédé en une seule étape. Ces auteurs ont montré que la croissance cristalline de ZnO était très sensible au mélange de solvants, et donc à la miscibilité, à leur polarité et à l'homogénéité du précurseur dans le milieu réactionnel. [53]

Sepulveda et al. ont synthétisé des structures submicroniques de ZnO par une précipitation en phase aqueuse [54].

Ils suggèrent que le mécanisme de croissance de ZnO s'opère par auto-agrégation, et qu'un tel regroupement orienté peut être amélioré en augmentant la température de la réaction.

Les nanoparticules de ZnO synthétisées assemblées en objets unidimensionnels en utilisant une méthode de modèle-libre. Ils ont montré que de longs fils reliés par de nombreux nanocristaux de ZnO hexaédraux pouvaient être obtenus après un recuit à une température de plus de 500°C. Les propriétés des nanoparticules de ZnO influent fortement sur la microstructure des matériaux, y compris la taille des cristaux, [64] leur morphologie, leur orientation, le rapport d'aspect, et même la densité cristalline [65].

I.13. Utilisation des nanoparticules de ZnO

En raison de leurs propriétés optiques et électriques, les nanoparticules de ZnO ont été très utilisées dans différents domaines. Parmi les oxydes métalliques, les nanoparticules d'oxyde de zinc correspondent au troisième plus haut volume de la production mondiale après TiO₂ et SiO₂ [66].

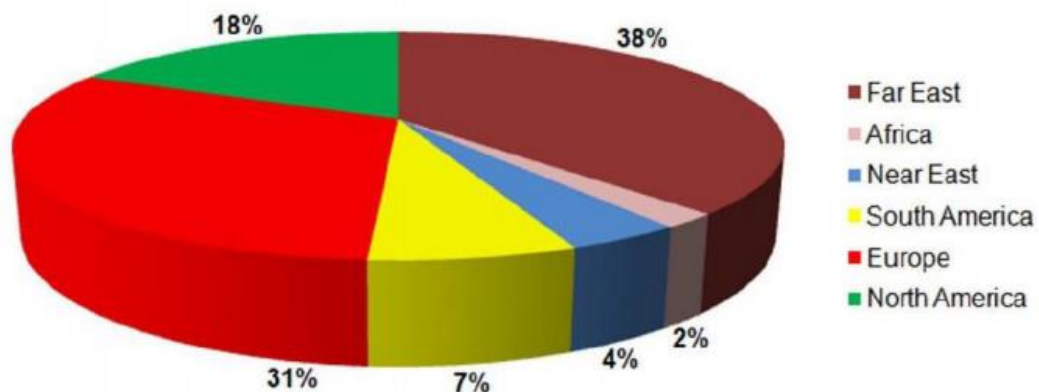


Figure. I.5 : Consommation mondiale d'oxyde de zinc [63]

ZnO est un matériau peu coûteux et est un semi-conducteur de type n. Sa structure est de type quartzite avec transparence optique dans le domaine du visible [67].

L'émission de lumière visible de ZnO est d'une grande importance pour les LEDs à lumière blanche [68].

II.1. Phœnix Dactylifera. L

II.1.1. Définition

Le Palmier dattier ou Dattier (*Phoenix Dactylifera* L.) est une plante monocotylédone de la famille des Arécacées (Palmiers) et de la sous-famille des Coryphoideae, largement cultivé d'abord pour ses fruits : les dattes. Dans l'agriculture d'oasis saharienne, c'est la plante (qui n'est pas un arbre à proprement parler) qui domine la strate arborée des arbres fruitiers qui poussent à son ombre et qui, eux-mêmes, couvrent cultures maraîchères, fourragères, voire céréalières. A priori, on ne connaît pas cette espèce à l'état spontané (sauvage), mais su spontané (échappée de culture).

Cette plante monocotylédone n'est pas un arbre, au sens botanique, car elle ne produit pas de vrai bois. C'est donc abusivement que le terme d'arbre est utilisé pour parler d'un dattier. Toutefois ce palmier constitue souvent une des strates arborées dans son milieu [69].

Tableau II.1 : Classification de l'espèce Phoenix Dactylifera.L [69].

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

II.1.2 Description



Figure II.1 : Phoenix Dactylifera L [70].

C'est un grand palmier de 15 à 30 m de haut, au tronc cylindrique, le stipe, portant une couronne de feuilles (les palmes). Les feuilles sont pennées, finement divisées et longues de 4 à 7 mètres.

L'espèce est dioïque et porte des inflorescences mâles ou femelles, appelées spadices, enveloppées d'une très grande bractée membraneuse, la spathe. Les fleurs femelles ont trois carpelles indépendants, dont un seul se développe pour former la datte.

Les fruits, les dattes, groupées en régimes, sont des baies, à chair sucrée entourant un « noyau » osseux qui est en fait la graine [70].

II.1.3. Pourquoi les feuille de Phoenix ?

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

- Les polyphénols, avec l'hydroxytyrosol, le tyrosol et l'oleuropéine.
- Les stérols, avec en particulier le bêta-sitostérol.
- Les tocophérols, avec une place de choix pour l'alpha-tocophérol, plus connu sous le nom de vitamine E [73].
- C'est une plante abondante et disponible au niveau locale.

II.2. Méthodes physiques d'analyses

La synthèse des poudres représente un domaine important dans l'industrie et suscite beaucoup de curiosité scientifique. Les secteurs d'activité industrielle concernés occupent un large domaine et nous citerons, entre autres, le bâtiment (ciment, plâtre, peinture...), la chimie fine (réactifs, supports de catalyseurs, catalyseurs...) et médical (produits cosmétiques, pansement dentaire, prothèses).

Dans cette partie, nous allons décrire quelques techniques expérimentales utilisées dans l'élaboration de nano-poudres. De notre part nous développerons dans ce qui suit le procédé que nous avons adopté pour notre étude, le procédé de la synthèse verte utilisé pour la préparation des poudres de ZnO pures. Il existe plusieurs méthodes d'élaboration du ZnO parmi lesquelles on citera l'approche chimique « Bottom-up » et l'approche physique « Top-down ». Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent généralement un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment : la méthode de la synthèse verte, la méthode électrochimique, le procédé de Sol-gel et enfin le procédé de spray pyrolyses [80].

Afin de répondre à la demande du milieu de la recherche scientifique et du développement industriel, des nanostructures de ZnO de différentes formes ont été synthétisées. Ces nano objets sont très intéressants car leur taille nanométrique permet non seulement la miniaturisation des dispositifs mais aussi l'obtention de propriétés physiques différentes de celles du matériau massif.

Il y a plusieurs méthodes d'élaboration des nano-poudres de ZnO pures, nous avons choisi pour notre étude le procédé de la synthèse verte [80].

La synthèse de nanoparticules par les méthodes chimiques nécessite souvent l'utilisation de produits chimiques toxiques, tel que l'hydrazine et le borohydrure de sodium comme agent réducteur ou bien le toluène, le méthanol et le chloroforme comme solvant volatils. L'utilisation de ces substances toxiques nous permet de produire de nanoparticules de grande pureté. Par conséquent, le développement et la recherche de nouvelles alternatives pour limiter l'utilisation de ces produits est devenue d'une importance primordiale. La synthèse verte des nanoparticules devance les autres méthodes car elle est simple, rentable, et relativement reproductible et se traduit souvent par des matériaux plus stables, les techniques d'obtention de nanoparticules d'origine naturelle en utilisant des réactifs tels que les micro-organismes et les plantes (les feuilles, les racines, le latex, les semences, et les tiges) pourraient être envisagées pour la synthèse des nanoparticules de métal. Les matériaux à base de plantes

semblent être les meilleurs candidats, ils sont adaptés à grande échelle. L'agent actif clé dans certaines de ces synthèses est les polyphénols, par exemple, dans le thé, le vin et les déchets de cave, rouge marc de raisin [80].

II.3. Techniques de caractérisation de nanopoudres de ZnO

II.3.1. Caractérisation des propriétés structurales diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure, la taille et la forme d'une NP. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées. Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau [77].

II.3.1.1. Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10 Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est 0.1-10Å. La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline, il peut y avoir un phénomène de diffraction selon la condition de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1) \quad [77].$$

Où d_{hkl} représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

- λ est la longueur d'onde du faisceau incident.
- n est un entier qui représente l'ordre de la diffraction.
- θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire d_{hkl} est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ [77].

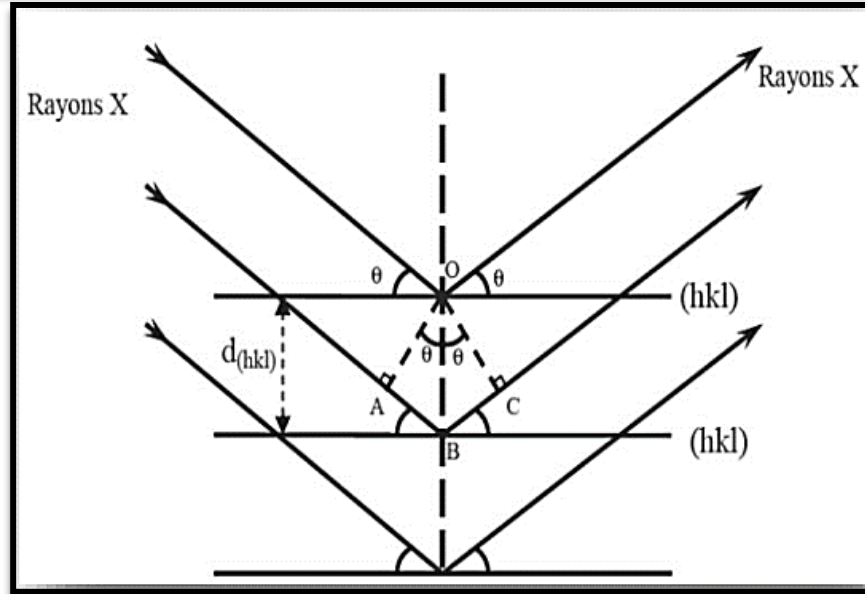


Figure II.2 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [83].

II.3.1.2. Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille

Les distances inter-réticulaires des différentes familles de plans d_{hkl} sont calculées au moyen de la loi de Bragg (équation 1). La relation reliant les distances inter-réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

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

Cette équation nous permet de calculer les paramètres de maille a, b et c expérimentales et de faire une comparaison avec les valeurs théoriques répertoriées dans la base de données ASTM [83].

II.3.1.3. Détermination de la taille des grains

La largeur à mi-hauteur des pics dans un spectre permet de calculer la taille des grains Φ en utilisant la formule de Scherrer :

$$\Phi(nm) = \frac{k \lambda(nm)}{\delta(rd) \cos \theta} \quad (2)$$

Où

- ϕ : la taille des grains. (nm)
- λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés. ($\lambda=0.154178$ nm)
- K : constante sans dimension, voisine de l'unité, qui dépend de la forme des cristallites et porte le nom de constante Scherrer.

- δ : la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction.
- θ : l'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction (rad).[83]

Dans ce travail, nous n'avons pas pris en compte, la correction due à l'élargissement instrumental car elle est difficile à obtenir. Seule l'évolution qualitative de la taille des domaines cohérents a été examinée en fonction des conditions d'élaboration.

II.3.1.4. Principe de fonctionnement du diffractomètre

Comme tous les appareils utilisant les rayonnements corpusculaires ou photoniques le diffractomètre est constitué de trois éléments fondamentaux : La source du rayonnement (tube à rayons X), le porte échantillon (goniomètre) et le système de détection.

La Figure II.5 représente un diffractomètre PROTO. Dans ce type de diffractomètre, la source des rayons X est fixée alors que le détecteur est déplacé d'un mouvement de rotation de vitesse :

$$2\omega=2d\theta/dt \quad (\text{II.3})$$

Le détecteur donc tourne d'un angle 2θ tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle θ . Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle θ correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Après la détection des photons, le compteur les transforme en charge électrique, ensuite ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

La procédure d'identification du réseau cristallin est basée sur la méthode des poudres dans laquelle on suppose que la probabilité de trouver une famille de plans (hkl) en position de Bragg est identique à toute autre famille (hkl) ce qui est le cas dans un assemblage de cristaux fins ou dans un échantillon poly-cristallin [78].



Figure II.3 : Image d'un diffractomètre de type (PROTO)

Le principe est schématisé sur la figure II.4:

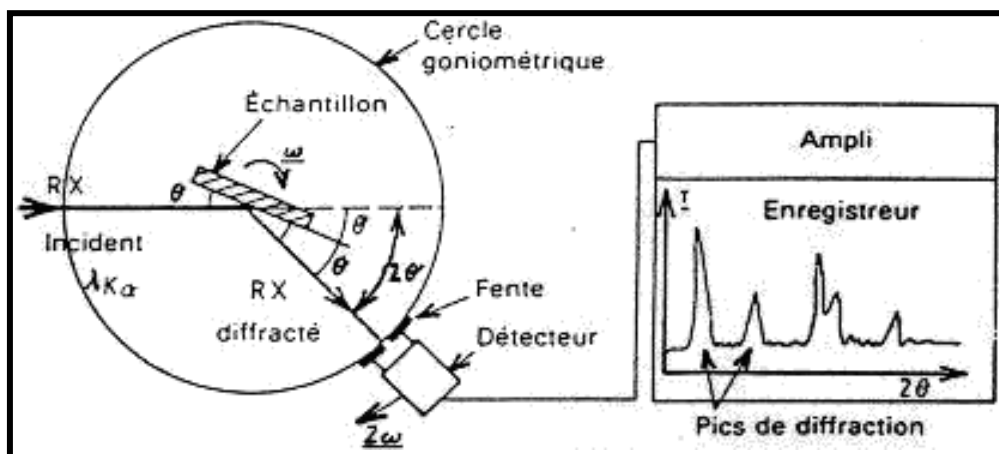


Figure II.4 : Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX [79].

II.3.2. La spectroscopie UV-Visible

II.3.2.1. Caractérisation de la qualité et de la quantité des produits en utilisant l'UV

La spectrophotométrie UV-Visible constitue une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espèces organiques et inorganiques. Cette technique nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la

transmission et l'absorption de la lumière. Les domaines de longueurs d'onde considérés sont, pour la radiation ultraviolette (UV), compris entre 200 et 400 nm et entre 400 et 800 nm pour la radiation du visible (Vis) [77].

L'interaction de la radiation visible et ultraviolette avec la matière, en particulier avec une cellule contenant une substance sous forme moléculaire, fournit une information qualitative et quantitative sur cette substance. Celles-ci sont déduites de l'observation du spectre obtenu en portant l'absorbance et la transmission en fonction de la longueur d'onde. La transmittance notée T est donnée par la relation suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.4})$$

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (I) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (I_0). L'absorbance est définie par :

$$A = \epsilon l c = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T. \quad (\text{II.5})$$

Avec :

A : Absorbance de la solution (sans unité).

l : Longueur du chemin lumineux à travers l'échantillon (cm).

c : Concentration de la solution (mol. L⁻¹).

ϵ : Coefficient d'extinction molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Les propriétés optiques des nanoparticules de ZnO ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-Visible de type Varian Cary dans un domaine de longueur d'ondes compris entre 200 nm et 900 nm. Ce spectrophotomètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission de la couche étudiée.

Les propriétés optiques des poudres ont été mesurées par un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda UV-Vis 950, dans une gamme de longueur d'onde allant de 400 à 800 nm [77].



Figure II.5: Image d'un spectrophotomètre ultraviolet (SP-UV 500DB)

II.3.2.1. Principe d'un spectromètre à ultraviolet

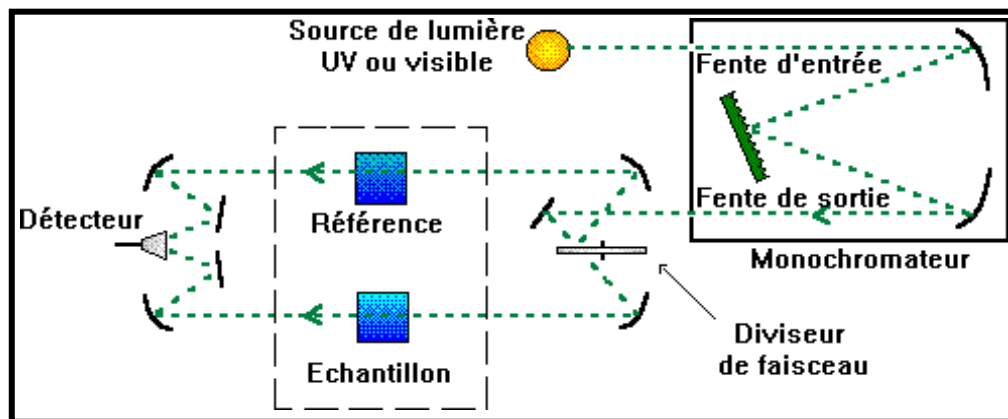


Figure II.6: Schéma de principe d'un spectromètre à ultraviolet [80].

Une source poly-chromatique (émettant dans l'UV ou le visible) est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement poly-chromatique émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur, la solution contenue dans la cuve sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique. Le diaphragme, une simple fente fine, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de faible largeur, donc de bonne qualité monochromatique, le photodétecteur mesurant quant à lui l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la solution échantillon, notée I_t, λ .

D'un point de vue pratique, l'échantillon est constitué de l'édifice à étudié, dissous dans

un solvant et contenu dans une cuve. Il faut donc que solvant et cuve n'interfèrent pas dans les données mesurées. Ainsi on les choisira transparents dans le domaine choisi. Dans le commerce, il existe différentes cuves adaptées aux différents domaines spectraux rencontrés (plastique pour le visible, quartz de plus ou moins bonne qualité pour l'UV). Pour ce qui est du solvant, son influence est neutralisée en réalisant un blanc, c'est-à-dire en mesurant l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la cuve ne contenant que du solvant. Les échantillons doivent être transparents afin d'éviter tout phénomène de diffusion : ne pourront être analysées que les solutions limpides dans des cuves propres.

Expérimentalement, l'appareil extrait comme donnée brute l'intensité $I_{t,\lambda}$, obtenue après traversée de la solution. Celle-ci étant dépendante de la source, on préfère calculer deux grandeurs dérivées : l'absorbance A et la transmittance T .

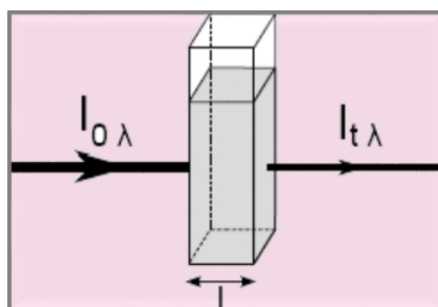


Figure II.7: Schéma représente l'intensité du rayonnement transmis et l'intensité du rayonnement absorbé [81].

- La transmittance T est définie par : $T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda}$. On l'exprime en pourcentage.
- L'absorbance A se calcule par : $A = \log(I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda}) = -\log T$. C'est une grandeur positive [81].

II.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

II.3.3.1. Caractérisation des groupements chimiques fonctionnels en utilisant l'IR

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés.

Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables fournies. La consultation des tables et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants [82].

II.3.3.2. Principe de la spectroscopie infrarouge

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des

liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique, les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement.

Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des fréquences des vibrations de la molécule. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur.

Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matière très faibles. Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés [77].

II.3.3.3. Principe du spectrophotomètre infrarouge

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur (Figure II.8) [77].

Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde ν (cm^{-1}). Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante.



Figure II.8 : Image d'un spectrophotomètre infrarouge (IVILBER).

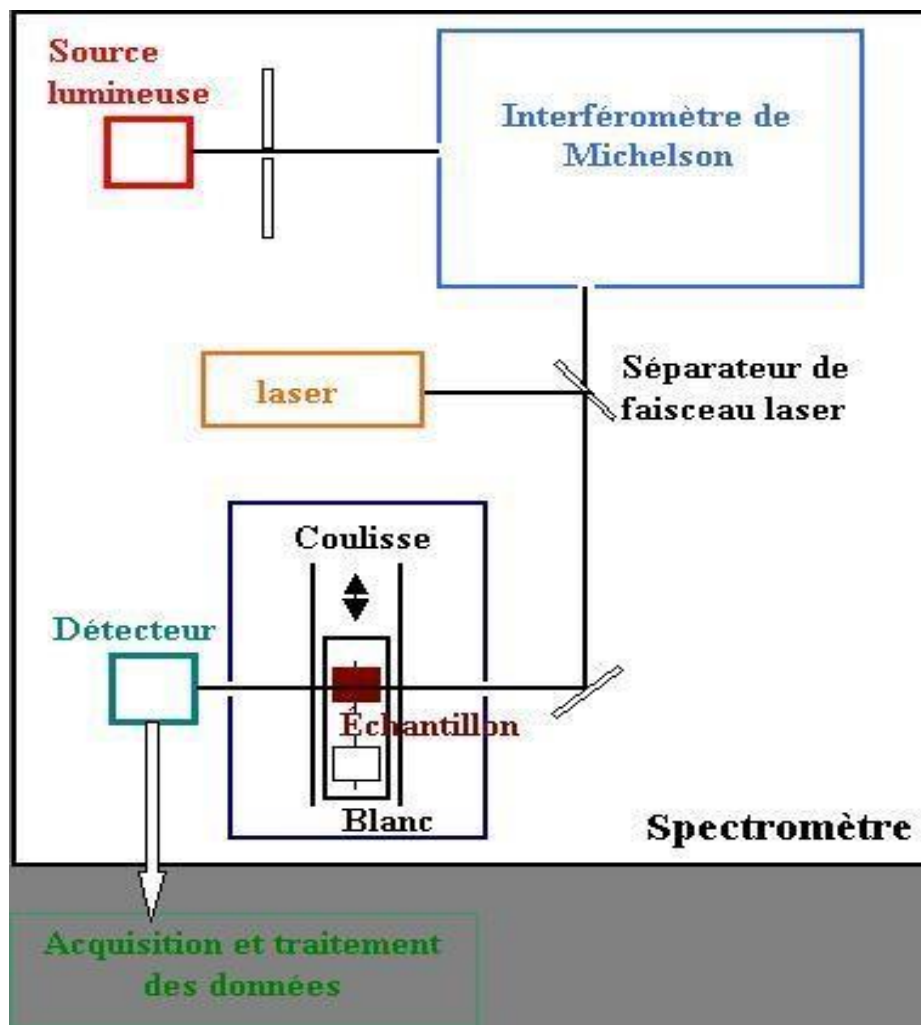


Figure II.9: Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier [82].

II.4. Conclusion

On caractérise les échantillons par les rayons UV, DRX et IR respectivement :

- L'UV-vis caractérise la nature d'absorbance de molécules obtenues.
- Le DRX caractérise la propriété structurale des molécules obtenues.
- L'IR caractérise les groupements chimiques fonctionnels de molécules obtenues.

III.1. Introduction

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

Les NPs en Oxyde de Zinc préparés ont été caractérisées en utilisant une spectroscopie ultraviolette visible, une diffraction des rayons X sur poudre et une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

III.2. La synthèse verte des NPs de ZnO

III.2.1. Procédure de synthèse des NPs de ZnO par chimie verte

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

Tableau III.1 : Buts des étapes de mode opératoire

À faire	But
* Broyage à l'aide du moulin électronique jusqu'à l'obtention d'une poudre fine	Pour faciliter l'extraction de polyphénol.
* Macération : 100g de cette poudre + 1L d'eau distillée (1/10). Mélanger sous agitation magnétique pendant un jour.	Pour extraire les polyphénols
* Filtration	Pour éliminer les déchets
* Séchage 100 °C	Pour éliminer l'eau
* Centrifugation	Pour séparer les impuretés (lavage)
*Un traitement thermique a été effectué à 500° C (3h)	Pour purifier la poudre de NPs de ZnO synthétisée (éliminer les autres matières organiques)

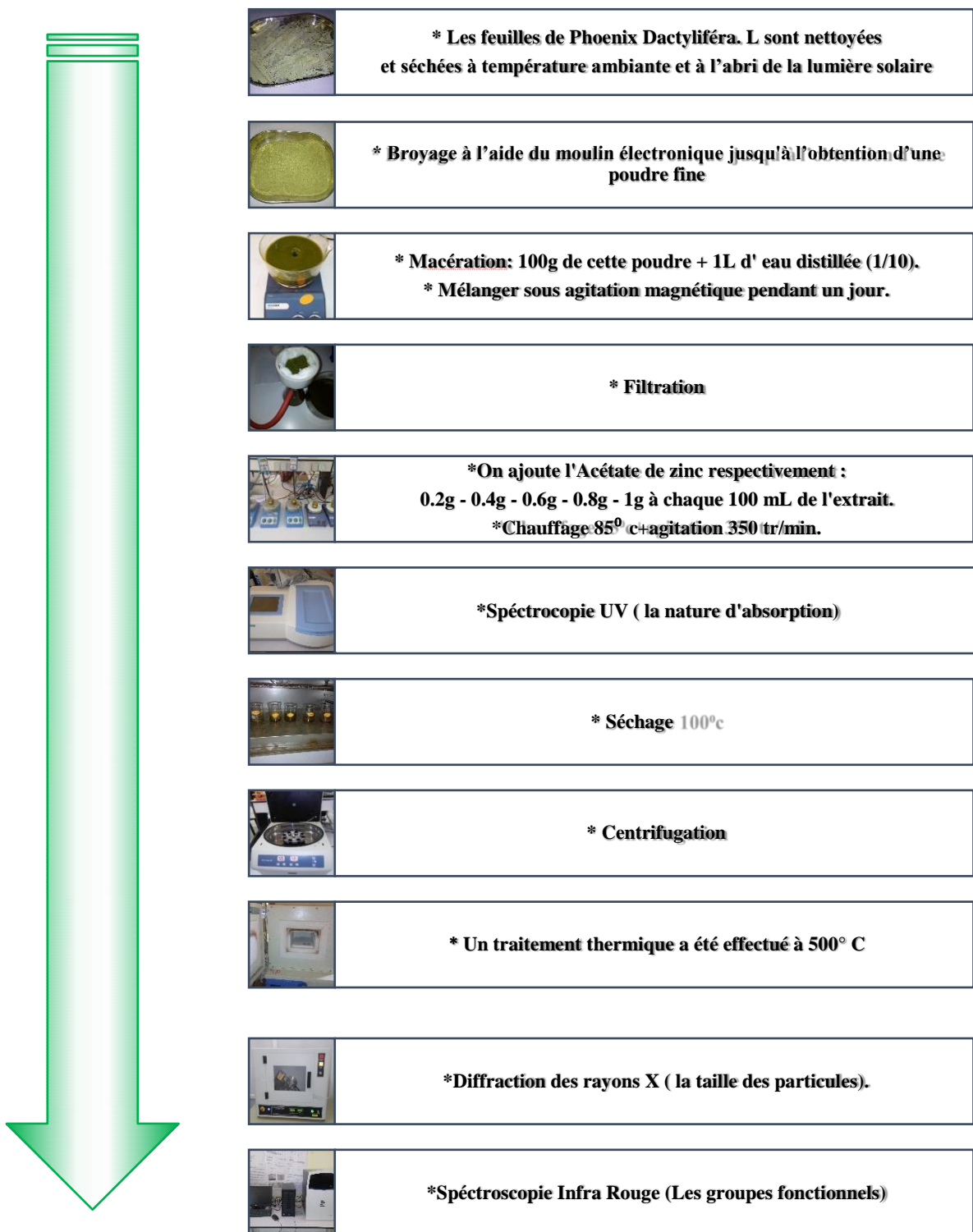


Figure III.1 : les étapes de la synthèse verte en utilisant les feuilles de Dactylifera. L.

III.2.2. Synthèse des NPs par extrait de Phoenix Dactylifera L

On lave les feuilles de Phoenix Dactylifera L à l'eau de robinet puis à l'eau distillée. Ensuite on les broie (100g) puis les trempe dans l'eau distillée (1L). De plus on fait une agitation de 350 tr/min pendant un jour. Filtrage le liquide avec coton en utilisant une pompe TC 501 v (SPARK MAX).

Préparation des échantillons de concentrations massiques respectivement 0.2g d'acétates de Zinc/100 mL d'extrait, 0.4g d'acétates de Zinc/100 mL d'extrait, 0.6g d'acétates de Zinc/100 mL d'extrait, 0.8g d'acétates de Zinc/100 mL d'extrait et 1 g d'acétates de Zinc /100 mL d'extrait. Chauffage à (85 °C) avec une agitation (350 tr/min) pendant 1,5 heure et séchage à (100°C) pendant un jour. On ajoute à l'échantillon l'eau distillée et les laisse dans machine de centrifugation EZ Swing 3K (2800 tr/1 mn) pendant 5mn trois fois remplacement le liquide par l'eau distillée. Séchage pendant 1 jour. On lait à 500°C pendant 03 heures dans requit.

Enfin, on détermine leurs propriétés à l'aide des spectroscopies UV, RX et IR.

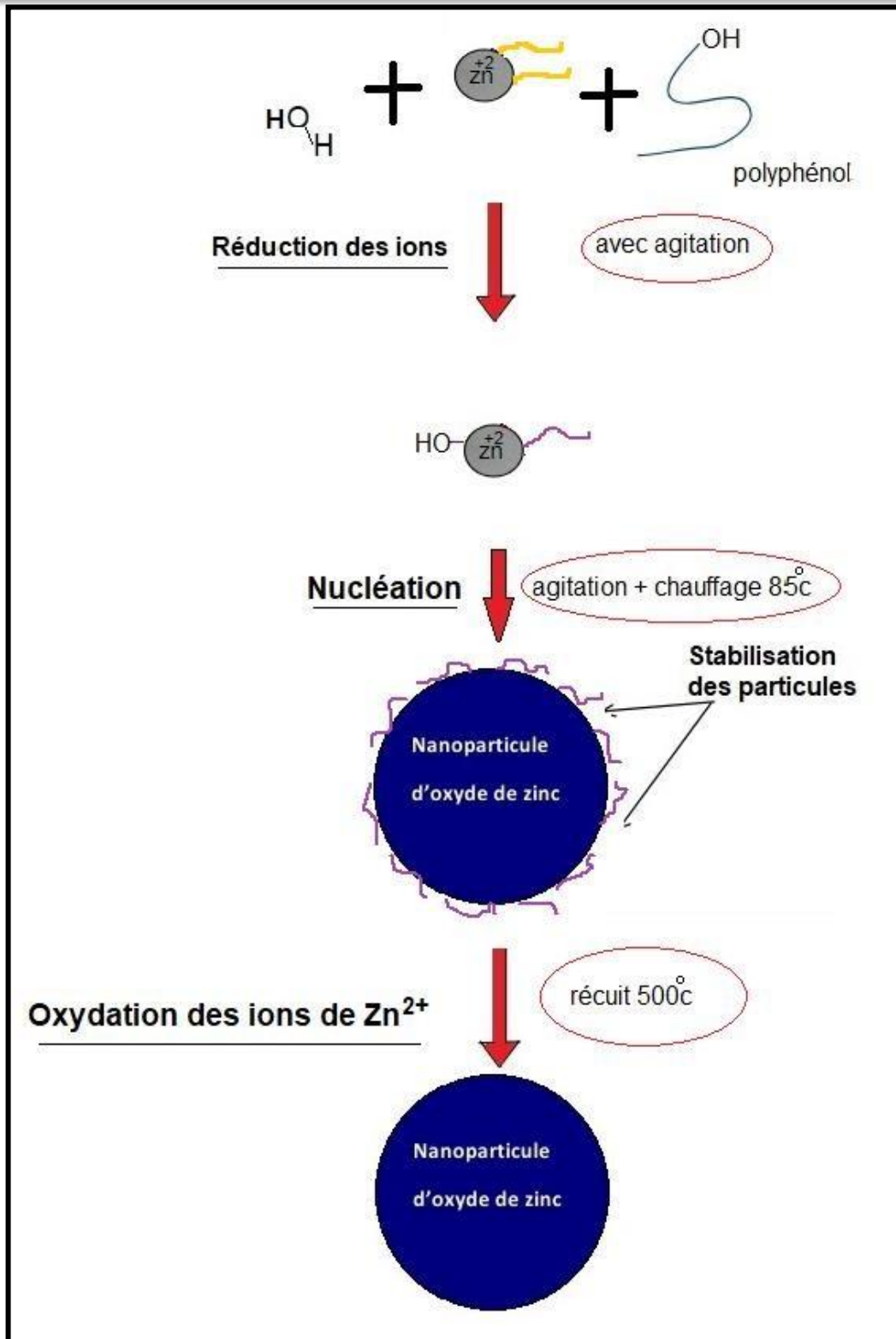


Figure III.2 : point de vue pour mécanisme de formation du NP de ZnO par la synthèse verte.[82]

III.3. Caractérisation des NPs synthèses par chimie verte

III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'objectif c'est la vérification que la poudre résultante est formée par les nanoparticules d'oxyde de zinc. La caractérisation DRX a été faite en utilisant un diffractomètre de type PROTO où un rayonnement X provenant de l'émission $K\alpha$ du cuivre, de longueur d'onde $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$.

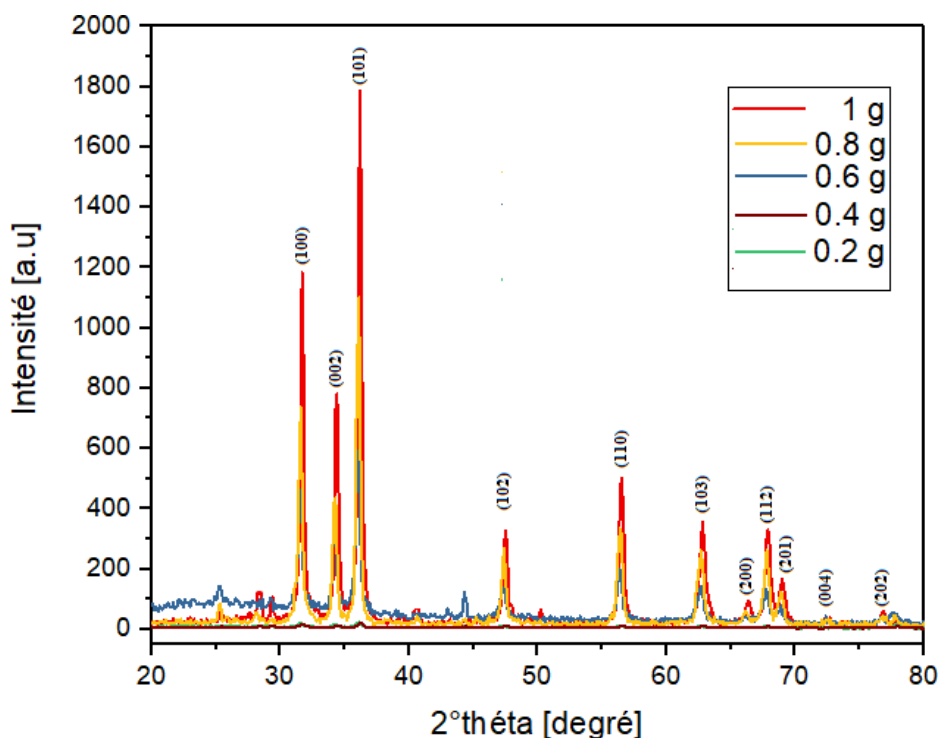


Figure III.3 : Spectres DRX de la poudre synthétisée par la synthèse verte respectivement : 0.2g d'acétate de zinc dans 100 mL d'extrait (même chose pour 0.4g, 0.6g, 0.8g puis 1g) à 85°C pendant 1,5 h.

Les tâches structurales ont été réalisées avec le système de diffraction de poudres Comity Joint de ZnO (JCPDS 36-1451).

III.3.1.1. Remarque :

La figure III.3 présente le diagramme DRX des nanoparticules de ZnO synthétisées utilisant l'extrait de feuilles de Phoenix Dactylifera L avec différentes concentrations en masse d'acétate de zinc. Comme note, nous voyons que les pics de diffraction sont présents dans tous les échantillons. Différents plans cristallins tels que (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) et (202). Se marier bien avec la structure hexagonale de ZnO wurtzite ayant la carte JCPDS N° 36-1451. Les intensités maximales (100), (002) et (101) augmentent légèrement avec l'augmentation de la concentration en masse d'acétate de zinc. De plus, aucun pic n'a été observé avec d'autres impuretés.

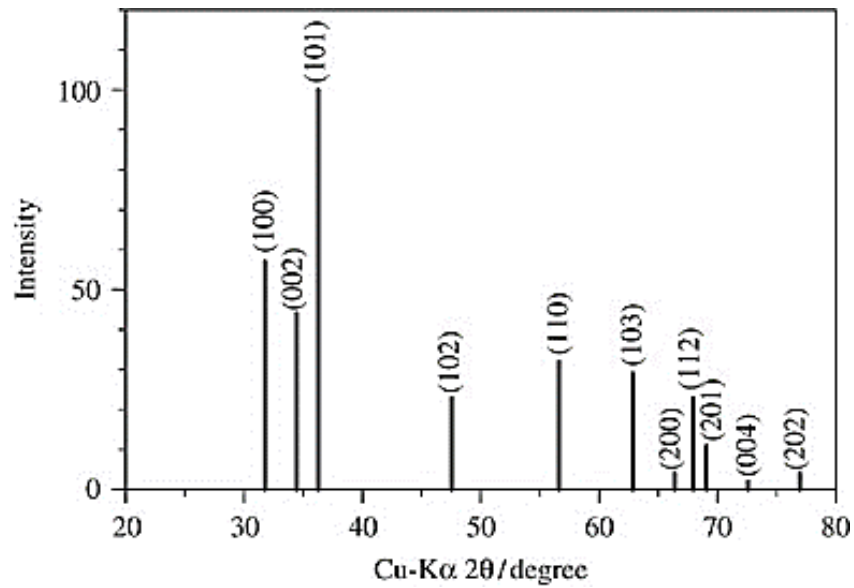


Figure III.4 : Diffraction d'oxyde de zinc en poudre (JCPDS 36-1451).

III.3.1.2. La formule de Scherrer pour calculer la taille de la particule

On calcule la taille de la nanoparticule en utilisant la formule de Scherrer:

$$D_p = K \lambda / (B \cos \theta)$$

- D_p : la taille de la particule (nm).
- λ : Longueur d'onde des rayons X. Pour Mini XRD, moyenne de Cu $K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$.
- K : coefficient de correction égale à 0,9.
- θ : position de pic XRD, la moitié de 2θ .
- B : FWHM (pleine largeur à mi-hauteur) du pic XRD. Le pic de XRD observé pourrait provenir de la taille des cristallites (formule de Scherrer), de l'instrument et de l'effet de la déformation (méthode de Williamson-Hall). $B_{obs} = B_{size} + B_{inst} + B_{strain}$.

III.3.1.3. Exemple de calcul de la taille d'une particule

On prend le plus grand pic comme un exemple pour calculer la taille des particules. La largeur à mi-hauteur et la position du pic sont estimées en utilisant le logiciel 'Origin 2017' comme il est mentionné dans la Figure III.4 :

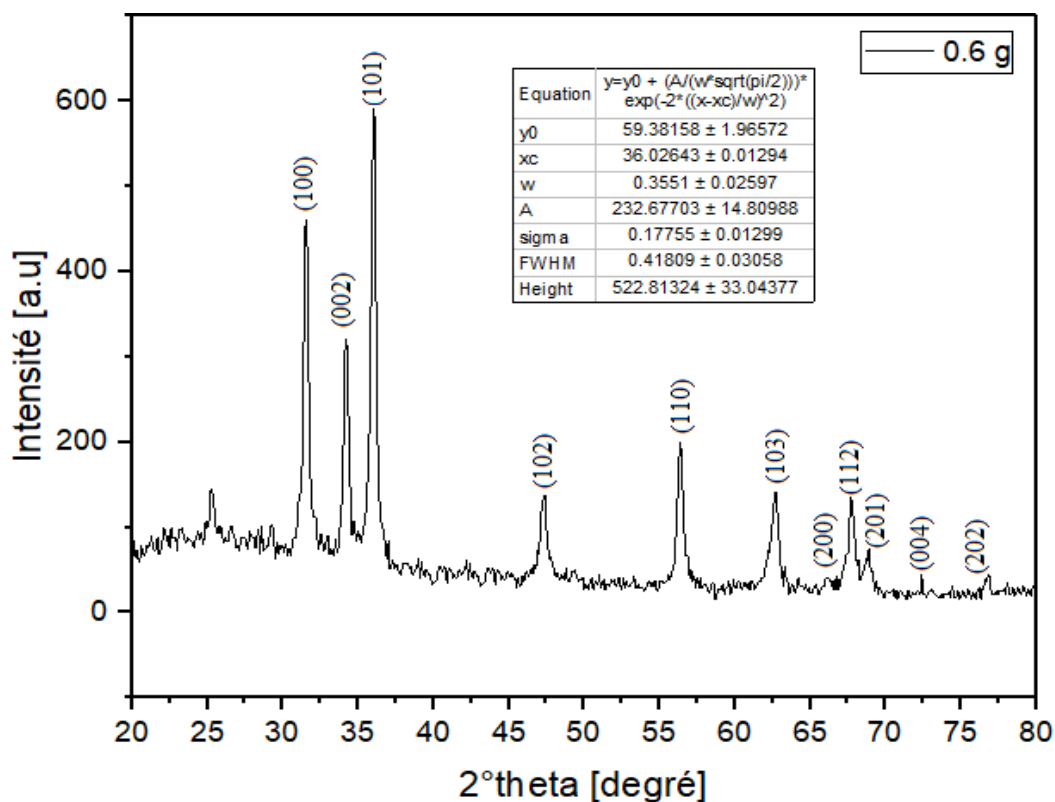


Figure III.5 : illustration montrant les informations du pic le plus grand (pour la concentration 0.6g/100mL à 85°C pendant 1,5 h)

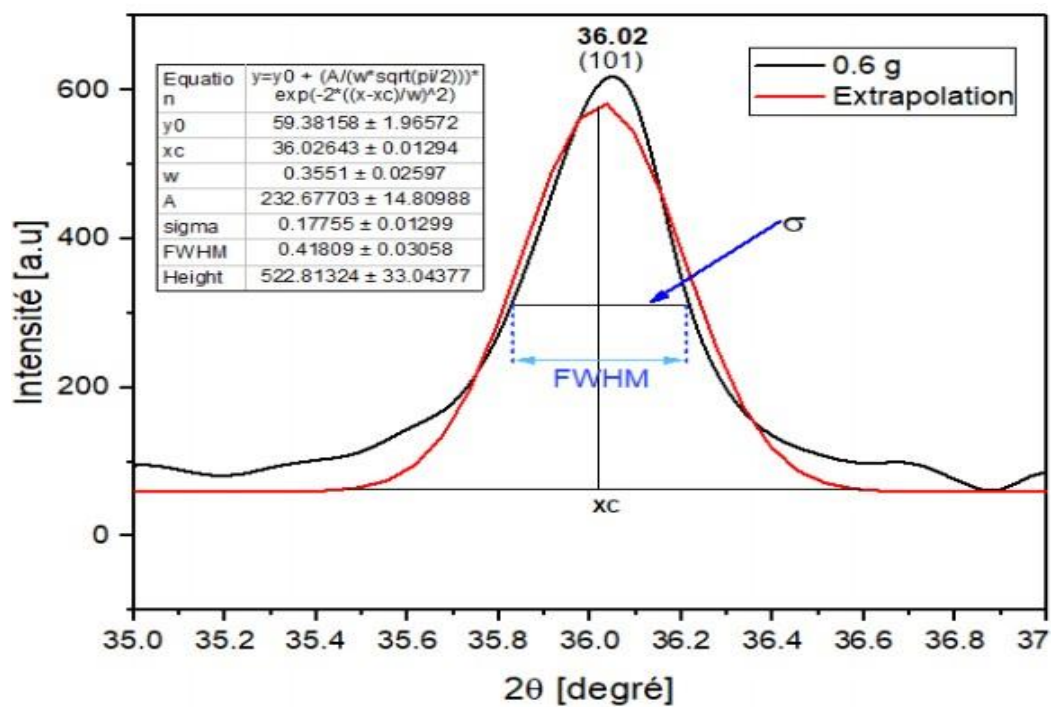


Figure III.6 : illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic le plus grand (pour la concentration 0.6g/100mL à 85°C pendant 1 h).

D'après la figure (IV.6) on a :

- $2\theta = Xc = 36.02643^\circ \rightarrow \theta = Xc/2 = 36.02643^\circ/2 = 18.013215^\circ$
- $\delta(^\circ) = FWHM = 0.41809^\circ$

Alors la taille de particule en utilisant l'équation de Scherrer est égale à 20(nm).

❖ **Donc les résultats sont résumés dans le tableau III.2 :**

Tableau III.2 : les résultats de la taille des particules.

Concentration massique d'acétate de Zinc (g)	Dp la taille de la particule (nm)
0,2	16.58
0,4	18.70
0,6	20
0,8	22,52
1,0	24,69

III.4. Calcule de la taille moyenne :

$$Dp_{\text{moy}} = (16.58 + 18.70 + 20 + 22,52 + 24,69) / 5 = 20,498 \text{ nm.}$$

III.4.1. Remarque 1 : $10^{-8}(m) \leq 20,498 (nm) \leq 10^{-7}(m)$

III.4.2. Dédution 1

On déduit que les particules synthétisées sont des nanoparticules.

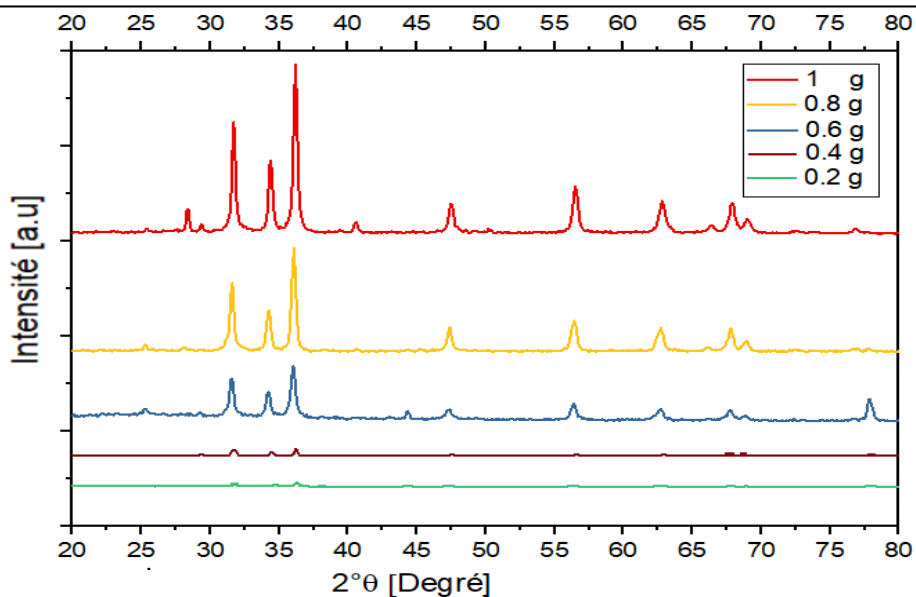


Figure III.7 : Spectre DRX des poudres synthétisées par l'extrait de Phoenix à 85 °C traitées thermiquement à 500 °C.

III.4.3. Remarque 2 : Si on augmente la concentration d'acétate de zinc, les intensités des pics s'augmentent.

III.4.4. Dédution 2

La concentration d'acétate de zinc se change linéairement avec la taille de la particule car la taille de noyaux crée pendant la phase de nucléation se commencent à augmenter à cause de la richesse de la solution des atomes de ZnO (richesse en Zn^{2+}) ; la concentration massique la plus élevée provoque une NP d'oxyde de zinc avec une taille plus élevée.

III.4.5. Démonstration

- Si on augmente la concentration d'acétate de zinc, les intensités des pics s'augmentent. $\rightarrow \theta$ s'augmente et *FWHM se diminue*
- Si $(20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ) \rightarrow (10^\circ \leq \theta \leq 40^\circ \rightarrow \cos 10^\circ \geq \cos \theta \geq \cos 40^\circ)$

Exemple précédent (effet de l'augmentation de la concentration) :

- $\cos 18.013215^\circ > \cos 18.032165^\circ > \cos 18.0937^\circ > \cos 18.12614^\circ$
- $0.44609^\circ > 0.41809^\circ > 0.3713^\circ > 0.33875^\circ >$ pour les FWHM

Alors on remplace dans $Dp = K \lambda / (B \cos \Theta)$, on trouve que

$$Dp(0.2) < Dp(0.4) < Dp(0.6g) < Dp(0.8g) < Dp(1g)$$

III.5. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) permet d'obtenir des informations sur le groupement fonctionnel des nanoparticules à partir des modes de vibration des liaisons en présence dans l'oxyde de zinc et dans la couche d'organique de surface.

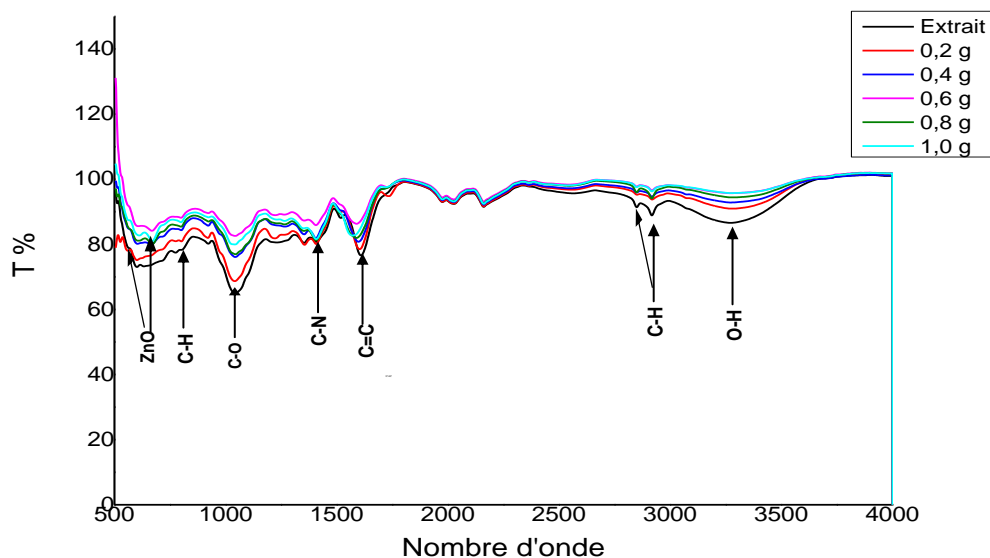


Figure III.8: Spectre FTIR des NPs synthétisée à 85 °C pour 0.2g jusqu'à 1.0g d'acétate de zinc dans 100mL de l'extrait.[85]

La figure III.8 présente le diagramme FT-IR des nanoparticules de ZnO synthétisées utilisant l'extrait de feuilles de Phoenix Dactylifera.L avec différentes concentrations en masse d'acétate de zinc. Les spectres FT-IR montrent des pics forts, la bande à 3280 cm^{-1} est due à l'étirement des vibrations des groupes O – H dans l'eau et des phénols et à l'étirement N – H dans les amines. Les segments C – H dans les alcanes et O – H dans les acides carboxyliques apparaissent respectivement à 2919 et 2848 cm^{-1} . La bande forte à 1610 cm^{-1} est attribuée au segment C = C dans le cycle aromatique et au groupe C = O dans les polyphénols.

L'étirement C – O – C dans les polysaccharides donne une bande à 1735 cm^{-1} et l'étirement C – O dans l'acide aminé provoque une bande à 1039 cm^{-1} . Enfin, la bande faible à 819 cm^{-1} est le résultat de C – H en flexion plane. Ainsi, dans le spectre IR, on peut observer que l'échantillon est riche en polyphénols, acide carboxylique, polysaccharide et acide aminé. L'implication de ces biomolécules dans les actions de réduction et de stabilisation (recouvrement) apparaît clairement dans le spectre IR des NPs de ZnO synthétisées. Outre les bandes d'absorption de ces biomolécules, deux nouveaux pics apparaissent à 673 et 559 cm^{-1} . Dans le spectre FT-IR des ZnO, les NP sont les pics caractéristiques des molécules de ZnO. On peut en conclure que la présence d'un pourcentage plus élevé de groupes de molécules phénoliques est responsable du processus de réduction et que les acides aminés et l'amide sont responsables de la stabilisation des nanoparticules de ZnO. [85]

III.6. Caractérisation par spectroscopie ultra-violet

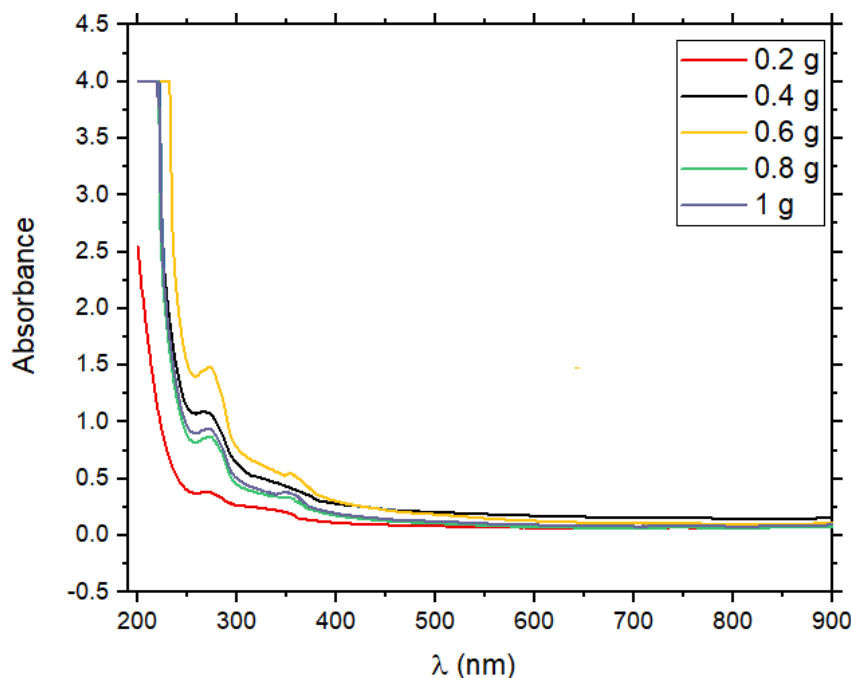


Figure III.9 : Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs de ZnO synthétisées par l'extrait de *Phoenix Dactylifera. L.* synthétisée à 85 °C pendant 1,5 h pour différentes concentrations massiques. [82]

Les propriétés optiques des nanoparticules synthétisées par l'extrait de phoenix *Dactylifera. L.* synthétisées à 85°C sont représentées dans le figure III.9. La figure représente que la réflectance diffuse des nanoparticules dans l'UV-Visible, on remarque une large bande d'absorption dans toute la gamme spectrale spécialement entre 330 et 400nm. [82]

Cependant, les NPs des ZnO synthétisées révèlent une absorption continue dans la gamme visible de 300 à 800 nm sans aucun pic d'absorption fort.

III.7. Application biologique (antibactérien) des nanoparticules de ZnO

III.7.1. Préparation des milieux

III.7.1.1. Milieux solides

Les milieux nutritifs solides peuvent être identiques aux précédents mais ils contiennent de la gélose. Si il y a plus de 1% d'agar on parle de milieu solide, si il y a moins de 1% d'agar on parle de milieu semi solide. Ces milieux peuvent être répartis en boîtes de pétri, dans des tubes à gélose molle prise en culot, etc. La croissance microbienne se déroule en surface ou en profondeur et est suivie par observation de l'augmentation de la taille des colonies respectivement aérobies et anaérobies. Une cellule initiale se multiplie et donne une

descendance de plusieurs millions d'individus tous identiques, formant une colonie.

Durant ce test nous avons essentiellement utilisé des milieux en poudre du fait de leur moindre coût, ce sont soit un mélange des constituants de base, soit un des éléments de base, dont le fabricant indique la dose à peser pour un volume final de milieu. Les différentes étapes de la préparation de ces milieux consistaient en :- La pesée- La dissolution des ingrédients- La mesure du pH- La répartition- La stérilisation des milieux (autoclave 121°C pendant 20 min)

III.7.1.2. Les milieux utilisés durant ce test, leur rôle et leur préparation:

- Un milieu empirique sous forme liquide : Bouillon nutritif (BN)
- Un milieu empirique sous forme solide: Gélose nutritive (GN)

Gélose nutritive (GN): Relativement simplifiée, sa formulation apporte les éléments nutritifs nécessaires à la croissance d'une grande variété de germes non exigeants. Elle est utilisée pour la culture et la numération des microorganismes ne présentant pas d'exigences particulières. Elle est constituée :

- extrait de levure
- bouillon nutritif (nutrient broth)
- glucose
- agar

Nous avons pesé 20g de BN, 3g d'extrait de levures, 5g de glucose, que nous avons placés dans un erlen de 2L et auxquels nous avons ajouté 1L d'eau déminéralisée et placé sous agitation avec un barreauaimanté afin de dissoudre les différents constituants. Nous avons alors vérifié que le pH se situait bien dans une gamme comprise entre 7 et 7.5. C'est donc après la dissolution des différents éléments du milieu et ajustage du pH que nous avons incorporé les 15g d'agar. Nous avons alors bouché l'encolure de l'erlen avec du coton cardé et placé une feuille d'aluminium autour avant de stériliser le milieu à l'autoclave à 121°C pendant 20 min.

III.7.2. L'expérience :

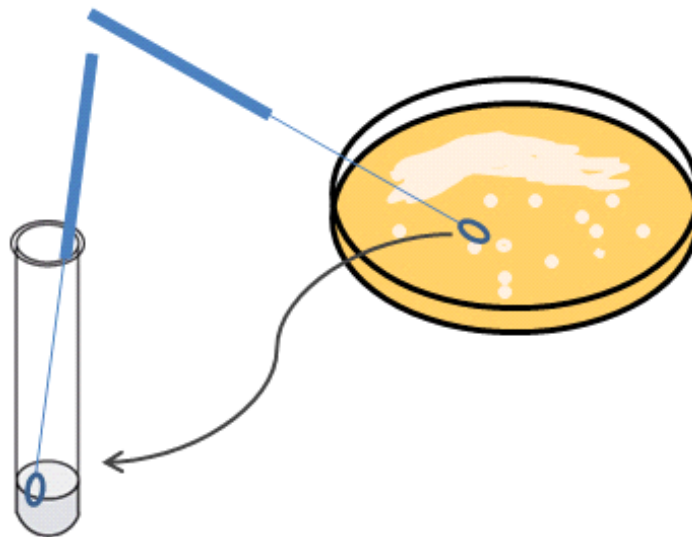
Cette expérience est prévue avec 2 souches Une *Escherichia coli* (***E. coli***) et *Staphylococcus aureus* (***S. aureus***). La moitié de la classe effectuera la manipulation avec l'une des souches et l'autre moitié de la classe utilisera la deuxième souche.

Des disques imprégnés de nanoparticules de ZnO sont déposés sur un gazon de bactéries à tester. L'antibiotique va diffuser dans le milieu de culture. La concentration sera élevée au bord du disque et de plus en plus faible à mesure que l'on s'en éloigne. Si la concentration des nanoparticules de ZnO est moins, une zone d'inhibition (absence de croissance de la bactérie) sera visible autour du disque. Plus la concentration des nanoparticules, plus la zone d'inhibition ne sera grande. En mesurant le diamètre de la zone

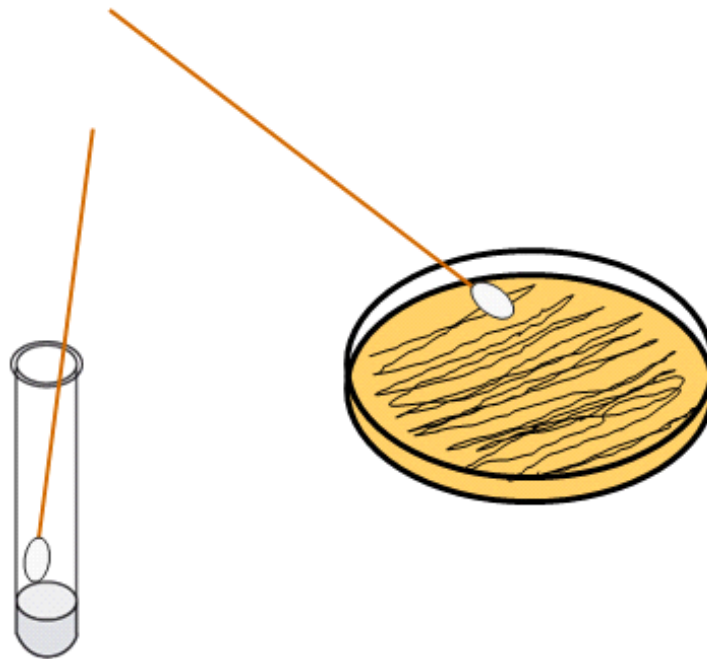
d'inhibition et en la comparant à des tables de référence il est ainsi possible de savoir si la bactérie est sensible ou résistante à cet antibiotique.

III.7.2.1. Protocole:

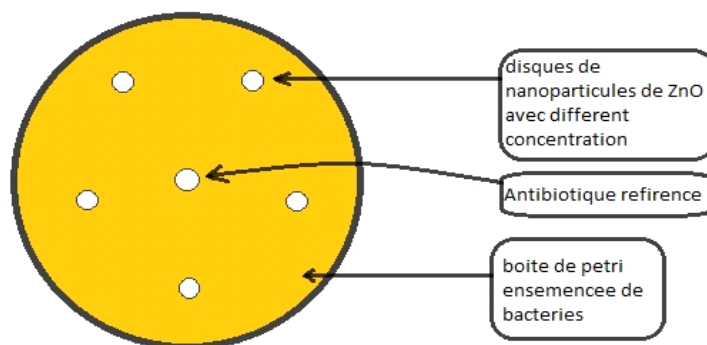
A l'aide d'un inoculateur, prélevez un peu de bactérie que vous ressus pendez dans un tube Eppendorf contenant 1 ml d'eau physiologique stérile (NaCl 0.9%).



Imbiber un écouvillon stérile dans la suspension. Essorer légèrement contre la paroi du tube et frotter l'écouvillon sur une nouvelle boîte de pétri. Il est important d'effectuer des stries serrées afin de déposer des bactéries sur toute la boîte en grande quantité. Répéter l'opération en tournant la boîte d'un tiers pour strier dans une autre direction. Répéter une troisième fois l'opération en tournant encore la boîte d'un tiers.



A l'aide d'une pince stérile (flambée à l'alcool), déposez les différents disques de nanoparticules de ZnO en prenant exemple sur le schéma ci-après et appuyez légèrement dessus.



Incubez les pétris 24h à 37 °C (ou 48h à température ambiante) puis observez les résultats et mesurez les zones d'inhibitions.

III.7.3. Résultats:

Le but de la présente étude est de déterminer l'activité antimicrobienne de nanoparticules de ZnO, contre les bactéries à Gram négatif et à Gram positif. Escherichia coli (E. coli) et Staphylococcus aureus (S. aureus) ont été utilisés comme microorganismes de test.

Les effets de la taille et de la concentration des particules sur l'activité antibactérienne de nanoparticules de ZnO ont été étudiés à l'aide de tests bactériologiques tels que les

méthodes à la gélose sur disque et à diffusion de puits, la concentration minimale inhibitrice (CMI) et la concentration minimale bactéricide (MBC).

Ces tests ont été effectués dans un bouillon nutritif et une gélose nutritive selon la méthode standard. En outre, l'effet de différentes concentrations massiques de nanoparticules de ZnO sur la croissance d'E. Coli et de S. aureus a été mesuré en fonction du temps.

La concentration minimale inhibitrice a été déterminée en utilisant cinq concentrations différentes de nanoparticules de ZnO, à savoir 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 et 1 mg / ml.

La CMI de E. coli et de S. aureus était respectivement de 0,2 et 0,4 mg / ml.

Les résultats ont montré que les nanoparticules de ZnO avaient une zone d'inhibition antibactérienne de 29 et 19 mm à la concentration de 0,8 mg / ml contre E. coli et S. aureus, respectivement.

Les bactéries à Gram négatif semblaient être plus résistantes aux nanoparticules de ZnO que les bactéries à Gram positif. Il a été constaté que l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO augmentait avec la diminution de la taille des particules et l'augmentation de la concentration en poudre.

L'effet antibactérien des nanoparticules de ZnO dépend du temps et prend effet progressivement.



Figure III.10 : Type de bactérie *Escherichia coli* (*E. coli*).



Figure III.11 : Type de bactérie *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'élaboration et l'étude des propriétés structurales des nanopoudres de ZnO pur, partant du fait que la diminution de la taille des particules, jusqu'à l'échelle nanométrique, présente des propriétés physiques nouvelles et ouvre des perspectives prometteuses en termes d'applications.

Les échantillons ont été élaborés par la synthèse verte, une méthode simple, non coûteuse et facile à mettre en œuvre, en faisant varier la concentration massique d'acétate de zinc.

La caractérisation structurale a été effectuée par les techniques :

Diffraction des Rayons X, qui a montré que les poudres synthétisées de ZnO à partir de la synthèse verte, cristallisent dans une structure hexagonale würtzite, le calcul de la taille des particules et a montré ces derniers sont d'un ordre nanométrique.

La caractérisation spectroscopique par IR a permis de révéler toutes les liaisons chimiques existant dans les nanopoudres de ZnO, on notera en particulier les liaisons de Zn- O, on a observé également les liaisons alcynes ($C \equiv C$) et groupement (C - O) des alcools, ces deux dernières sont dues aux conditions de préparation. Il faudra retenir à partir de ces résultats la confirmation de ce qu'on a trouvé par DRX c'est-à-dire que nos poudres sont des solutions solides où n'apparaît aucune nouvelle phase.

Le but de la présente étude est de déterminer l'activité antimicrobienne de nanoparticules de ZnO, contre les bactéries à Gram négatif et à Gram positif. Escherichia coli (E. coli) et Staphylococcus aureus (S. aureus) ont été utilisés comme microorganismes de test.

La concentration minimale inhibitrice a été déterminée en utilisant cinq concentrations différentes de nanoparticules de ZnO, à savoir 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 et 1 mg / ml. La CMI de E. coli et de S. aureus était respectivement de 0,2 et 0,4 mg / ml.

Les résultats ont montré que les nanoparticules de ZnO avaient une zone d'inhibition antibactérienne de 29 et 19 mm à la concentration de 0,8 mg / ml contre E. coli et S. aureus, respectivement.

Liste des références

- [1] <https://www.etudier.com>
- [2] Kühn H., Zinc White, « A Handbook of Their History and Characteristics », vol.1, National Gallery of Art, Washington, p 169- 186, (1986).
- [3] F. S. HICKERNELL, « Ultraviolet detectors in thin sputtered ZnO films », Proc. IEEE 64, 631, (1976)
- [4] Hatem Moussa ; Influence de l'association de quantum dots ZnO avec des ions Cu²⁺ sur leur (photo)toxicité. Nouveaux matériaux ZnO/rGO pour la photocatalyse solaire. ; Thèse Pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine et de l'Université de Carthage
- [5] DJEGHBOUB WIDED ; Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation ; Memoirepresente pour obtenir le diplome de magister en physique ; UniversiteMentouri Constantine .
- [6] AYACHI Ahmed Abdelhakim ; Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires : cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha ;Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat 3ème ; cycle LMD En Physique ;UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE
- [7] AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail), « les nanomatériaux », France, 2006.
- [8] N. Ibaseta, Etude expérimentale et modélisation de l'émission d'aérosols ultrafins lors du déversement de poudres nanostructurées thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [9] Les Nanomatériaux «Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement» AFSSET, France (2006).
- [10] G. Schmid «Nanoparticules: from theory to application » Wiley-VCH (2004).
- [11] 7. Lorin A, Flore C, Thomas A, Brasseur R. Les liposomes: description, fabrication et applications. Biotechnol.Agrom.Soc.Envirn. 2004;8(3):163–76.
- [12] Marie-Anne Guitou ; Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO₂ ; Thèse pour l'obtention du DILPÔME D' ETAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE ; UNIVERSIT DE BORDEAUX .
- [13] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. 1985 Nature Publishing Group. Group [Internet]. Nature Publishing Group; 1985;318(6042):162–3. Available from: <http://www.nature.com/doi/10.1038/318162a0>

Liste des références

- [14] Ostiguy C, Roberge B, Woods C, Soucy B. Les nanoparticules de synthèse: Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST. R646 IRSST. 2010 p. 159.
- [15] D. Charlac'h, Y. Hemery «Etude prospective sur les nanomatériaux» DIGITIP synthèse, France (2004).
- [16] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun «Nanocomposite Science and Technology» Wiley – VCH (2003).
- [17] Les Nanomatériaux «Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement» AFSSET, France (2005).
- [18] Belfennache Djamel Eddine ; Elaboration Et Etude De NANOPARTICULES Au/Tio₂ ET Ag/Tio₂ ; MEMOIRE Présenté pour obtenir le Diplôme de Magister en Physique ; UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
- [19] C.-Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen, C.-H. Tsai, Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method, Journal of Alloys and Compounds, 495 (2010) 126-130.
- [20] A. Dongmin, L. Yan, L. Xiaoxue, Z. Yunling, D. Guozhi, Col-loids Surf. A 447, 81–87 (2014)
- [21] J. Xu, K. Fan, W. Shi, K. Li, T. Peng, Sol. Energy 101, 150–159(2014)
- [22] H. Yin, P.S. Casey, Mater. Lett. 121, 8–11 (2014)
- [23] P. Liu, Y. Guo, Q. Xu, F. Wang, Y. Li, K. Shao, Ceram. Int. 40,5629–5633 (2014)
- [24] W.J. Li, C.Y. Kong, H.B. Ruan, G.P. Qina, G.J. Huang, T.Y. Yang, W.W. Liang, Y.H. Zhao, X.D. Meng, P. Yu, Y.T. Cui, L.Fang, Solid State Commun. 152, 147–150 (2012)
- [25] H. Zhou, G. Fang, L. Yuan, C. Wang, X. Yang, H. Huang, C.Zhou, X. Zhao, Appl. Phys. Lett. 94, 013503–013506 (2009)
- [26] J.M. Szarko, J.K. Song, C.W. Blackledge, I. Swart, S.R. Leone, S.Li, Y. Zhao, Chem. Phys. Lett. 404, 171–176 (2005)
- [27] C. Klingshirn, Phys. Status Solidi B 71, 547–556 (1975)
- [28] Y. Chen, X.L. Xu, Phys. B 406, 3121–3124 (2011)
- [29] H.B. Zhou, H.Y. Zhang, L.W. Han, J.C. Han, Superlattice Microstruct. 64, 563–568 (2013)
- [30] I.S. Kim, E.K. Jeong, D.Y. Kim, M. Kumar, S.Y. Choi, Appl. Surf. Sci. 255, 4011–4014 (2009)

Liste des références

- [31] J. Ma, F. Ji, D. Zhang, H. Ma, S. Li, *Thin Solid Films* 357,98–101 (1999)
- [32] G. Kaur, A. Mitra, K.L. Yadav, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 25,12–21 (2015)
- [33] T. Fukudome, A. Kaminaka, H. Isshiki, R. Saito, S. Yugo, T. Kimura, *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B* 206, 287–290(2003)
- [34] L. Miao, S. Tanemura, L. Zhao, X. Xiao, X.T. Zhang, *Thin Solid Films* 543, 125–129 (2013)
- [35] D.A. Lamb, S.J.C. Irvine, *J. Cryst. Growth* 273, 111–117 (2004)
- [36] A. Crossay, S. Buecheler, L. Kranz, J. Perrenoud, C.M. Fella Y.E. Romanyu, A.N. Tiwari, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 101, 283–288 (2012)
- [37] S. Huang, Q. Xiao, H. Zhou, D. Wang, W. Jiang, *J. Alloys Compd.* 486, L24–L26 (2009)
- [38] H.J. Lee, J.H. Kim, S.S. Park, S.S. Hong, G.D. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 25, 199–206 (2015)
- [39] V. Devi, M. Kumar, D.K. Shukla, R.J. Choudhary, D.M. Phase, R. Kumar, B.C. Joshi, *Superlattices Microstruct.* 83, 431–438(2015)
- [40] M. Ahmad, E. Ahmed, Y. Zhang, N.R. Khalid, J. Xu, M. Ullah, Z. Hong, *Curr. Appl. Phys.* 13, 697–704 (2013)
- [41] Dimitri Tainoff; Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO présentée devant L'université Claude Bernard - Lyon 1 pour obtenir le grade de DOCTEUR
- [42] R. Viswanatha, T.G. Venkatesh, C.C. Vidyasagar, Y.A. Nayaka, *Arch. Appl. Sci. Res.* 4(1), 480–486 (2012)
- [43] K.B. Kumar, P. Raji, *Recent Res. Sci. Technol.* 3, 48–52 (2011)
- [44] GHOMRI Rim; Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé ; UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA ; Présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat
- [45] K. Ravichandrika, P. Kiranmayi, R.V.S.S.N. Ravikumar, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 4, 336–338 (2012)
- [46] R.N. Gayen, K. Sarkar, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 49, 470–477 (2011)
- [47] P. Mitra, S. Mondal, *Prog. Theor. Appl. Phys.* 1, 17–31 (2013)
- [48] U. Pal, J.G. Serrano, P. Santiago, G. Xiong, K.B. Ucer, R.T. Williams, *Opt. Mater.* 29, 65–69 (2006)

Liste des références

- [49] G. Xiong, U. Pal, J.G. Serrano, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) ArticleID 024317
- [50] R. Yoo, S. Cho, M.J. Song, W. Lee, *Sens. Actuators, B* 221, 217–223 (2015)
- [51] C. Abed, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, *Appl. Surf. Sci.* 349, 855–863 (2015)
- [52] R.P. Wang, G. Xu, P. Jin, *Phys. Rev. B* 69, 113303–113304 (2004)
- [53] Mr KERMICHE Fouad : Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique ; Thèse Présentée Pour obtenir le Diplôme de Doctorat en Sciences en Physique.
- [54] Fouad Kermiche, Adel Taabouche, Faouzi Hanini, Sarah Menakh, Abderrahmane Bouabellou, Yacine Bouachiba, Tahar Kerdja, Chawki Benazzouz, Chawki Benazzouz, Mohamed Bouafia and Saad Amara, "Properties of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on Si(100) substrates", *International Journal of Nanoparticles*, 6, 93 – 102, 2013
- [55] Adel Taabouche, Abderrahmane Bouabellou, Fouad Kermiche, Faouzi Hanini, Yacine Bouachiba, Azzedine Grid, Tahar Kerdja, "Properties of Co-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on glass substrates", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 28, 54-58, 2014.
- [56] Muccillo ENS, Tadokoro SK, Muccillo R. Physical Characteristics and Sintering Behavior of MgO-Doped ZrO₂ nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*. 2004; 6(2): 301-5.
- [57] Yu W, Li X, Gao X. Catalytic synthesis and structural characteristics of high-quality tetrapod-like ZnO nanocrystals by a modified vapor transport process. *Crystal growth & design*. 2005; 5 (1): 151-5.
- [58] Liu X, Lin P, Yan X, Kang Z, Zhao Y, Lei Y, et al. Enzyme-coated single ZnO nanowire FET biosensor for detection of uric acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013; 176:22-7.
- [59] Liewhiran C, Seraphin S, Phanichphant S. Synthesis of nano-sized ZnO powders by thermal decomposition of zinc acetate using *Broussonetiapapyrifera* (L.) Vent pulp as a dispersant. *Current Applied Physics*. 2006; 6 (3): 499-502.
- [60] Liu B, Zeng HC. Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm. *Journal of the American Chemical Society*. 2003; 125 (15): 4430-1.
- [61] Lauf RJ, Bond WD. Fabrication of high-field zinc oxide varistors by sol-gel processing. *Am Ceram Soc Bull.* 1984; 63(2).

Liste des références

- [62] Chen Z, Ren W, Gao L, Liu B, Pei S, Cheng H-M. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. *Nature materials*. 2011; 10 (6): 424-8.
- [63] Hatem Moussa ; Influence de l'association de quantum dots ZnO avec des ions Cu²⁺ sur leur (photo)toxicité. Nouveaux matériaux ZnO/rGO pour la photocatalyse solaire. ; Thèse Pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine et de l'Université de Carthage
- [64] Sepulveda-Guzman S, Reeja-Jayan B, de La Rosa E, Torres-Castro A, Gonzalez-Gonzalez V, Jose-Yacamán M. Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media. *Materials chemistry and physics*. 2009; 115 (1): 172-8.
- [65] Li B, Wang Y. Facile Synthesis and Enhanced Photocatalytic Performance of Flower-like ZnO Hierarchical Microstructures. *J PhysChem C*. 2010; 114 (2): 890-6.
- [66] Piccinno F, Gottschalk F, Seeger S, Nowack B. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *Journal of Nanoparticle Research*. 2012; 14 (9): 1-11.
- [67] Raoufi D, Raoufi T. The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Applied Surface Science*. 2009; 255 (11): 5812-7.
- [68] Peng WQ, Qu SC, Cong GW, Wang ZG. Structure and visible luminescence of ZnO nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2006; 9 (1-3): 156-9.
- [69] J. Al-Sabahi, T. Bora, M. Al-Abri, J. Dutta, Controlled defects of zinc oxide nanorods for efficient visible light photocatalytic degradation of phenol, *Materials*, 9 (2016) 238.
- [70] D. Das, B.C. Nath, P. Phukon, S.K. Dolui, Synthesis of ZnO nanoparticles and evaluation of antioxidant and cytotoxic activity, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 111 (2013) 556-560.
- [71] S. Lee, Y. Jeong, S. Jeong, J. Lee, M. Jeon, J. Moon, Solution-processed ZnO nanoparticle-based semiconductor oxide thin-film transistors, *Superlattices and Microstructures*, 44 (2008) 761-769.

Liste des références

- [72] R. Augustine, E.A. Dominic, I. Reju, B. Kaimal, N. Kalarikkal, S. Thomas, Electrospun polycaprolactone membranes incorporated with ZnO nanoparticles as skin substitutes with enhanced fibroblast proliferation and wound healing, RSC Advances, 4 (2014) 24777-24785.
- [73] W.J. Beek, M.M. Wienk, R.A. Janssen, Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer, Advanced Materials, 16 (2004) 1009-1013.
- [74] AzoNano, (2013) "Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles – Properties, Applications."
- [75] A. Mansouri, G. Embarek, E. Kokkalou, P. Kefalas, Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (*Phoenix dactylifera*), Food chemistry, 89 (2005) 411-420.
- [76] S. ALI HAIMOUD, Etude phytochimique et rôles biologiques des variétés de *Phoenix dactylifera* (datte) de l'Algérie, Thèse de Doctorat, Département de Nutrition et Sciences des Aliments, Hassiba Benbouali, Chlef, 2017, p. 4.
- [77] E.-H. Benyahia, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, Thèse de Doctorat, Département de physique, MENTOURI, Constantine, 2012, p. 97.
- [78] C.S. Barrett, T.B. Massalski, Structure of metals: crystallographic methods, principles and data, 3rd rev. ed, Oxford: Pergamon (1980).
- [79] Apelh. Méthode de diffraction de poudre. [Image en ligne] <<http://apelh.free.fr/Cristaux/Diffractionpoudre.html>>. (Consultée le 18 mai 2018).
- [80] H. Bozetine, Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications, Thèse de Doctorat, Département de Chimie, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2017, p. 52.
- [81] D. Vincent, Méthode de diffraction de poudre.[Image en ligne]

Liste des références

<<http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>>. (Consultée le 18 mai 2018).

[82] Culturesciences. Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.). [Image en ligne] <

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-a-la-spectroscopie-infrarouge-ir-754>>. (Consultée le 18 mai 2018).

[83] A. de l'Afset, R.d.E. Collective, Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement, La Doc. Fr, 3 (2010) 36-37.

[84] Z. Khaled, Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique

Sol-gel, Département des Sciences de la Matière, Université Med Khider, Biskra, 2014, p. 15

RESUME

Les nanoparticules de ZnO ont des propriétés uniques donc elles sont présentes dans plusieurs domaines industriels comme un autonettoyant, un absorbeur d'UV, un antibactérien, un dépolluant .

Les nanoparticules de ZnO ont été synthétisées par la synthèse verte en utilisant l'acétate de zinc, l'eau distillé et les feuilles de Phoenix Dactylifera.L et caractérisées à l'aide de spectroscopies UV-vis, RX et IR. Nous avons trouvé que la taille moyenne d'une nanoparticule d'oxyde de zinc est égale à **20.31** (nm) et montré que la croissance de sa taille varie linéairement avec la concentration massique d'acétate de zinc initiale.

Mots clés : ZnO, nanoparticule, synthèse verte, feuilles de Phoenix Dactylifera.L

ملخص

تتميز الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك بخصائص فريدة من نوعها ولذلك نجد هذه الجسيمات لأكسيد الزنك متواجدة في العديد من المجالات الصناعية عبارة عن منظف ذاتي، ماص للأشعة ما فوق البنفسجية، مضاد للجراثيم، مطهر.

الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك أنتجت بالتوليف الأخضر بإستعمال أسيتات الزنك، الماء المقطر و أوراق النخيل وقد تمت دراسة خصائص هذه الجسيمات بواسطة الأشعة ما فوق البنفسجية، أشعة X و الأشعة تحت الحمراء. لقد وجدنا أن متوسط حجم الجسيم يساوي **20.31** نانومتر وبرهنا أن الزيادة في حجمه تتناسب خطيا مع الزيادة في التركيز الكتلي الأولي لأسيتات الزنك.

كلمات مفتاحية : أكسيد الزنك، الجسيمات النانوية، التوليف الأخضر، ورق النخيل.