



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université de Hamma Lakhdar El Oued

Faculté de la Technologie

Département de génie des procédés et la pétrochimie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

*État de l'art sur la synthèse
verte de nanoparticules de ZnO*

Soutenu le /09/2020

Présenté par : Benmya Rabab

Bouhafs Sabah

Fazzai Yassmina

DEVANT LE JURY

| | | | |
|----------------------|--------------------|-------|----------------------|
| Président | Dr. Moussa Boudiaf | M.C.A | Université d'El Oued |
| Examineur | Mr. Nacer Chaabia | M.A.A | Université d'El Oued |
| Directeur de mémoire | Mr. Djamel Barani | M.A.A | Université d'El Oued |

Promotion :2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



DÉDICACE

À NOS MÈRES SOURCE DE VIE, D'AMOUR ET
D'AFFECTION ;

À NOS PÈRES LA SOURCE DE SOUTIEN ET DE
COURAGE;

À NOS CHERS SŒURS ET FRÈRES ;

À TOUS NOS FAMILLES ;

À TOUT PROCHE ET AMIS.

Benmya Rabab

Bouhafs Sabah

Fazzai Yassmina



REMERCIEMENTS

Nos remerciements vont d'abord au Créateur de l'univers qui nous a doté d'intelligence, et nous a maintenu en santé pour réaliser ce travail à Allah, tout puissant, clément.

- ❖ Nous dressons également nos remerciements à notre encadreur de mémoire, Monsieur **BARANI Djamel**, pour l'orientation, ses conseils, son intérêt incontestable et pour son aide précieuse pour faire ce travail.

Nous remercions les membres de jury :

- ❖ Nous tiens à remercier l'ensemble du personnel de membres du laboratoire.
- ❖ Nous dressons nos plus sincères remerciements à nos famille : nos parents, nos proches et amis, qui nous accompagné, aidé, soutenu et encouragé tout le long de la réalisation de ce mémoire.
- ❖ Enfin l'impossibilité de citer tous les noms, nos sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire.

RESUME

La nanotechnologie est un domaine multidisciplinaire car elle combine les connaissances de diverses disciplines, chimie, physique, etc. La synthèse verte de nanoparticules d'oxyde métallique à l'aide de l'extrait de plantes est une alternative aux méthodes de synthèse chimique et physique. Ce travail est un état de l'art sur la synthèse verte de nanoparticules de ZnO. Cette recherche est considérée comme une collection de plusieurs études faites sur la synthèse de nanoparticules de ZnO pour obtenir une aide générale sur les résultats obtenus et leurs discussions. L'étude des propriétés des nanoparticules d'oxyde de zinc a été basée sur les techniques de caractérisation telles que : UV-visible, DRX, FTIR et microscopie électronique à balayage.

Mots clés: nanoparticule ; oxyde de zinc ; La synthèse verte ; *Phoenix Dactylifera. L.*

Abstract

Nanotechnology is a multidisciplinary field because it combines the knowledge of various disciplines, chemistry, physics, etc., in order to develop new products and services. The green synthesis of metal oxide nanoparticles using plant extracts is an alternative to chemical and physical synthesis methods.

This work is a state of the art of the green synthesis of ZnO nanoparticles. This research is considered as a collection of several studies done on the synthesis of ZnO nanoparticles to get a general help on the results obtained and their discussions. The study of the properties of zinc oxide nanoparticles was based on characterization techniques such as: UV-visible, DRX, FTIR and scanning electron microscopy.

Keywords: nanoparticle ; zinc oxide ; Green synthesis ; *Phoenix Dactylifera. L.*

Sommaire

| | |
|---|------|
| Dédicace | I |
| Remerciements | II |
| Résumé | III |
| Sommaire | IV |
| Liste des tableaux | VII |
| Liste des figures | VIII |
| Nomenclature | IV |
| Introduction générale | 1 |
| Références bibliographiques | 3 |
| Chapitre I : palmier dattier et composés phénoliques | |
| Partie A : Palmier dattier | |
| I.1. Introduction | 5 |
| I.2. Définition du palmier dattier | 5 |
| I.3. Situation de culture du palmier dattier en Algérie | 6 |
| I.4. Classification de l'espèce <i>phœnix Dactylifera. L</i> | 7 |
| I.5. Description de <i>phœnix Dactylifera .L</i> | 8 |
| I.5.1. Feuilles de palmier | 9 |
| Partie B : Les composés phénoliques | |
| II.1. Généralités | 10 |
| II.2. Classification des composés phénoliques | 10 |
| II.2.1. Flavonoïdes | 10 |
| II.2.2. Non-Flavonoïdes | 10 |
| II.2.2.1. Les acides phénoliques | 11 |
| II.2.2.2. Les Stilbènes | 11 |
| II.3. Propriétés chimiques des polyphénols | 11 |
| Conclusion | 11 |
| Références bibliographiques | 12 |
| Chapitre II : L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation | |
| Partie A : L'oxyde de zinc | |
| I.1. Introduction | 15 |
| I.2. Définition Nanomatériaux | 15 |

| | |
|---|----|
| I.3. Définition de Nanoparticules | 15 |
| I.4. L'oxyde de zinc | 16 |
| I.4.1. Propriétés de ZnO | 16 |
| I.4.1.1. Propriétés structurales | 16 |
| I.4.1.2 Propriétés électroniques | 17 |
| I.4.1.3 Propriétés optiques et luminescence. | 17 |
| I.4.1.4. Propriétés chimiques et catalytiques | 18 |
| I.4.2. Applications de ZnO | 18 |
| I.4.2.1. Industrie de la céramique et verre | 18 |
| I.4.2.2. Médecine | 19 |
| I.4.2.3. Les revêtements | 19 |
| I.4.2.4. Spécialités chimiques | 19 |
| I.5. Méthodes de synthèse | 19 |
| I.5.1. Méthodes chimiques | 19 |
| I.5.2. Méthodes physiques | 20 |
| I.5.3. Synthèse verte | 20 |
| I.5.3.1 Mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques | 21 |
| Partie B : Techniques de caractérisation | |
| II.1. introduction | 23 |
| II.2. Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible (UV-Visible) | 23 |
| II. 2.1. Principe d'un spectrophotomètre à ultraviolet | 23 |
| II.3. Diffraction des Rayons X(DRX) | 24 |
| II.3.1. Principe de la diffraction des rayons X | 24 |
| II.3.2. Détermination de la taille des grains | 25 |
| II.4. Microscopie électronique à balayage MEB | 25 |
| II.4.1. Définition | 25 |
| II.4.2. Principe | 26 |
| II.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) | 27 |
| II.5.1. Définition | 27 |
| II.5.2. Principe | 27 |
| Conclusion | 27 |
| Références bibliographies | 28 |

| | |
|---|-----------|
| Chapitre III : Etat de l'art sur la synthèse vert de nanoparticules de ZnO | |
| 1. Introduction | 32 |
| 2. Exemple de préparation de l'extrait des feuilles | 32 |
| 3. Exemple de la synthèse verte de nanoparticules de ZnO | 32 |
| 4. Synthèse verte des nanoparticules ZnO à l'aide de l'extrait de feuille Phoenix | 34 |
| Dactylifera.L :Effet de la concentration d' acétate de zinc sur le type de produit | |
| 4.1. Résultats et discussion | 34 |
| 4.1.1. Spectroscopie UV-Visible | 34 |
| 4.1.2. Spectroscopie FTIR | 37 |
| 4.1.3. Diffraction aux rayons X (DRX) | 39 |
| 4.1.4. Microscopie électronique à balayage MEB | 40 |
| Références bibliographies | 43 |
| Conclusion générale | 44 |

Liste des Tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I.1 : Classification de l'espèce phoenix Dactylifera. L | 7 |
| Tableau II.1 : Quelques propriétés générales de ZnO | 16 |
| Tableau III.1 : Valeurs de paramètres optiques : écart optique E_g , Urbach énergie E_u , et transmission de ZnO vert s synthétisé avec une concentration différente | 37 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Palmier dattier | 6 |
| Figure I.2 : Situation de culture du palmier dattier en Algérie | 7 |
| Figure I.3 : Figuration schématique du palmier dattier | 8 |
| Figure I.4 : Feuilles de palmier | 9 |
| Figure I.5 : Quelques exemples de flavonoïdes | 10 |
| Figure II.1: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques | 16 |
| Figure II.2 : La structure cristallographique du ZnO (Wurtz ite) | 17 |
| Figure II.3 : Une représentation schématique de la synthèse des nanoparticules métalliques dans un extrait végétal | 22 |
| Figure II.4 : schéma de principe du diffractomètre de rayons X | 25 |
| Figure II.5 : Microscopie électronique à balayage MEB | 26 |
| Figure II.6 : principe de fonctionnement d'un MEB | 26 |
| Figure III.1 : les étapes de la synthèse verte en utilisant les feuilles de <i>Dactyléfera. L</i> | 33 |
| Figure III.2 : Absorption UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisée avec une concentration différente d'acétate de zinc | 35 |
| Figure III.3 : Spectres de transmission UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparée avec différentes concentrations | 36 |
| Figure III.4 : Estimation de la bande interdite (E_g) des nanoparticules de ZnO préparées à partir de la relation de Tauc | 37 |
| Figure III.5 : Spectre FTIR de Phoenix <i>Dactylifera. L</i> 'extrait et les nanoparticules ZnO préparées en fonction de la concentration | 39 |
| Figure III.6 : Modèles de diffraction des rayons X des nanoparticules ZnO en fonction de la concentration | 40 |
| Figure III.7 : Images MEB et EAX des nanoparticules ZnO synthétisées vertes : a) 0,01 M, b) 0,05 M, c) 0,1 M, c1) 0,1 M image focalisée, d) 0,2 M, e) 0,4 M, e') 0,4 M image focalisée, f) 0,6 M | 41 |
| Figure III.8 : EDAX des nanoparticules ZnO | 42 |

Nomenclature

| | |
|---------------|--------------------------------------|
| nm | Nanomètre |
| μm | Micromètre |
| ZnO | oxyde de zinc |
| NPs | Nanoparticules |
| MEB | Microscopie électronique à balayage |
| UV | Ultraviolet |
| FTIR | Spectroscopie Infrarouge |
| DRX | Diffraction des rayons X |
| SEM | Scanning Electron Microscopy |
| β | largeur à mi-hauteur de la réflexion |
| θ | l'angle de Bragg 2θ |
| λ | Longueur D'onde |

Introduction Générale

Introduction Générale

La nanotechnologie est en train de se faire un nouveau champ de recherche synthèse de nanoparticules (NPs) et de nanomatériaux pour leurs applications dans divers domaines tels que l'électrochimie, la catalyse, capteurs, etc.

En nanotechnologie, la chose la plus utilisable est nanoparticule, aussi souvent appelé « nanomatériau » Les nanoparticules d'oxyde métallique, en particulier le ZnO à l'échelle nanométrique, a acquis une importance considérable au cours des dernières années en raison de leur vaste éventail d'applications dans divers domaines de la science [1].

Le paragraphe doit être reformulé complètement est un matériau multifonctionnel aux application diverses dans les semi- conducteurs, optoélectronique[2], photocatalyse, détection, combustible cellules et autres dispositifs optoélectroniques [3] Les nanoparticules d'oxyde de zinc ont été utilisées dans de nombreux domaines industriels tels que les dispositifs d'émission de lumière UV, les cellules solaires, les photo- catalyseurs, les capteurs de gaz, les cosmétiques et industries pharmaceutiques [4].

Généralement, les NPs sont synthétisés par diverses méthodes physiques ou chimiques. Les techniques conventionnelles utilisées pour la synthèse des NPs métalliques sont assez coûteuses et dangereuses pour l'environnement, en raison de l'implication de divers produits chimiques dangereux dans leur synthèse responsable de divers risques sanitaires[5].

Récemment, il est de plus en plus nécessaire de développer des méthodes de synthèse de nanoparticules respectueuses de l'environnement qui n'utilisent pas de matières toxiques dans les procédures de synthèse [6].

Il est important de préparer de nanoparticules de ZnO par un procédé simple, moins coût, respectueux de l'environnement et non toxiques.

Ce travail nous permet de connaître la méthode de synthèse appropriée pour obtenir des nanoparticules d'oxyde de zinc en utilisant les feuilles *Phoenix Dactylifera.L*, qui ont été proposées comme alternatives respectueuses de l'environnement.

Le plan de ce mémoire est divisé comme suit :

- Le Chapitre I :est divisé en deux parties, la première partie présente définition du palmier

dattier et sont situation de culture en Algérie, ainsi que, une classification et description de *phoenix Dactylifera .L.* La deuxième partie présentant généralités, Classification et propriétés chimiques des composés phénoliques.

- Le chapitre II : une première partie comporte des définitions, une étude sur les propriétés de l'oxyde de zinc, les méthodes de synthèse de ZnO et ses applications. La deuxième partie est consacrée à la description des techniques de caractérisation telle que (DRX, MEB, FTIR, UV-Vis).
- le chapitre III : est un état de l'art sur la synthèse verte de nanoparticules de ZnO. Ce chapitre est considéré comme une collection de plusieurs études faites sur la synthèse de nanoparticules de ZnO pour obtenir une aide générale sur les résultats obtenus et leurs discussions. En fin une conclusion générale.

Références Bibliographies

- [1] N. Mayedwa, A. T. Khalil, and N. Mongwaketsi, (2017), “iMedPub Journals The Study of Structural, Physical and Electrochemical Activity of ZnO Nanoparticles Synthesized by Green Natural Extracts of Sageretia Thea Abstract Synthesis of ZnO nanoparticles using green,” pp. 1-9, doi: 10.21767/2471-9838.100026.
- [2] J. Shah and R. K. Kotnala,(2017) “Author ’ s Accepted Manuscript,” J. Phys. Chem. Solids, , doi: 10.1016/j.jpics.2017.04.007.
- [3] S. G. Danjumma, (2019),“Effect of NiO Filler on the morphology , Dielectric Loss Factor and Loss Tangent of ZnO using Solid State Method at Microwave Frequency,” vol. 6, no. 6.
- [4] P. Vanathi, P. Rajiv, S. Narendhran, S. Rajeshwari, and P. K. S. M. Rahman, (2014),“Biosynthesis and characterization of phyto mediated zinc oxide nanoparticles : A green chemistry approach,” Mater. Lett., vol. 134, pp. 13–15, doi:10.1016/j.matlet.2014.07.029.
- [5] S. I. P. Shakeel Ahmed, Annu, Saif Ali Chaudhry,(2016), “PT NU,” A Rev. Biog. Synth. ZnO nanoparticles using plant Extr. microbes A Prospect Towar. green Chem., doi: 10.1016/j.jphotobiol.2016.12.011.
- [6] S. Azizi, M. B. Ahmad, F. Namvar, and R. Mohamad,(2014) “Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using brown marine macroalga Sargassum muticum aqueous extract,” Mater. Lett., vol. 116, pp. 275–277, doi:10.1016/j.matlet.2013.11.038.

CHAPITRE I
PALMIER DATTIER
ET COMPOSES
PHENOLIQUES

Chapitre I : palmier dattier et composés phénoliques

Partie A : Palmier dattier

I.1. Introduction

Le palmier dattier (*Phoenix Dactylifera.L*) est la principale culture du désert algérien, en particulier les oasis de palmier s'adaptent à l'environnement désertique.

Le palmier est bien adapté aux environnements désertiques caractérisés par des températures extrêmes et une pénurie d'eau, à la fois en qualité et en quantité, en raison de la rareté des précipitations[1].

L'Algérie est l'un des principaux producteurs de dattes. Il occupe la quatrième position avec 11,24% de la production mondiale, elle occupe le premier rang dans la production de *Deglet Nour*, que l'on ne trouve pas dans d'autres pays[2].

Ce chapitre est divisé en deux parties : une première partie présente une définition, situation de culture, classification du palmier dattier en Algérie et aussi une description de *phœnix Dactylifera .L*, Une deuxième partie présentant généralités et classification des composés phénoliques et aussi propriétés chimiques des polyphénols.

I.2. Définition du palmier dattier

Le palmier dattier *Phoenix Dactylifera. L*, provient du mot « *Phoenix* » qui signifie dattier chez les phéniciens, et *Dactylifera* dérive du terme grec « *dactulos* » signifiant doigt, allusion faite à la forme du fruit[3] est une plante monocotylédone angiosperme qui appartient à la famille des *Arecaceae* qui comprend 200 genres. Le genre *Phoenix* contient 12 des 1500 espèces appartenant à la famille des palmiers dattier.

Les palmiers *Phoenix* sont dioïques et se caractérisent par des feuilles pennées et en double feuillettes avec pointes aiguës

Le palmier dattier est une plante dual core, c'est-à-dire que les fleurs staminées (mâles) et pistillées (femelles) naissent sur deux palmes différentes, il y a des milliers de cultivars mâles et femelles (Figure I.1)[1].



Figure I.1 :Palmier dattier

I.3. Situation de culture du palmier dattier enAlgérie

Le palmier dattier est la principale culture de l'agriculture du désert algérien, en 2000 les palmeraies algériennes ont connu une nouvelle expansion qui a atteint 13,5 millions d'arbres occupant 120830 ha et actuellement 18 millions d'arbres sur 169380 ha[4]. La palmeraie est essentiellement concentrée dans le sud-est, Son importance est moindre dans la direction ouest et sud. Selon *Messar* (1996), la palmeraie algérienne est située comme suit : dans le Sud-est (El Oued, Ouargla et Biskra) qui possède 67% de la palmeraie , le Sud-ouest (Adrar et Bechar) avec 21% de palmeraie, l'extrême Sud(Ghardaïa, Tamanrasset, Illizi et Tindouf) avec 10% et d'autres régions qui représentent 2% de la palmeraie(Figure I.2)[5][6].

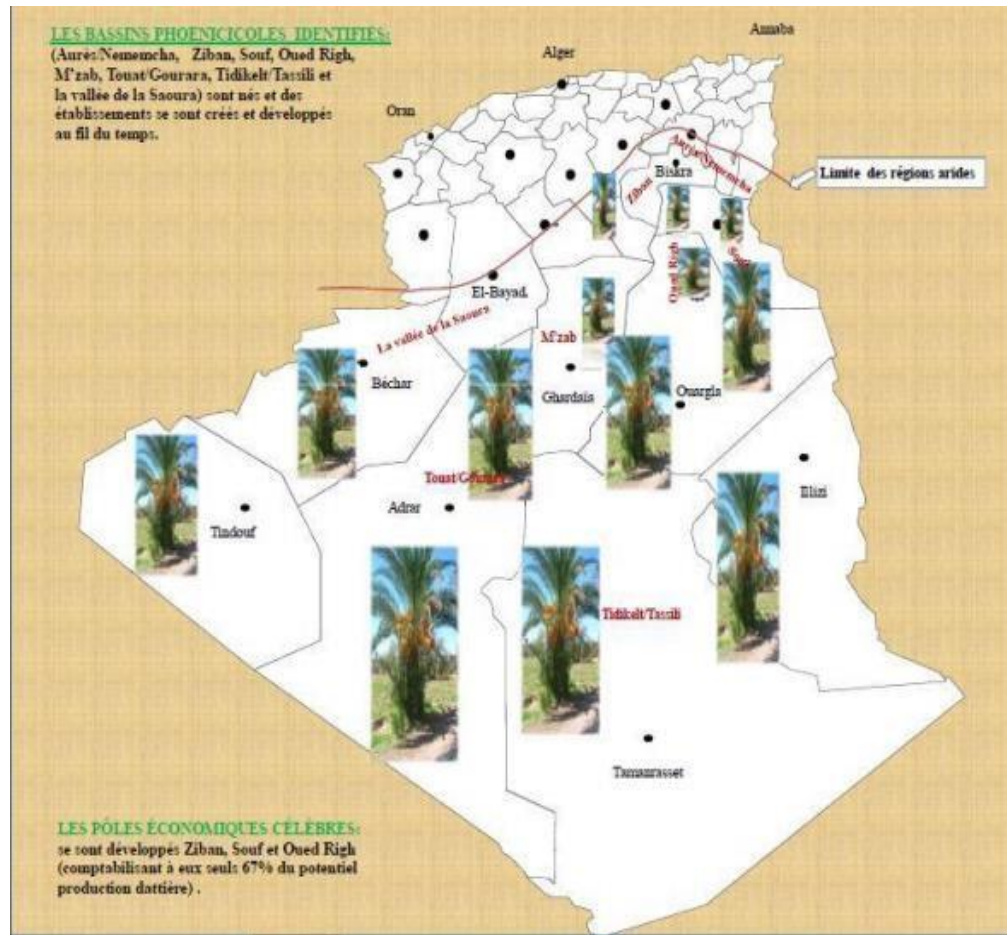


Figure I.2 : Situation de culture du palmier dattier en Algérie [7]

I.4. Classification de l'espèce *phœnix Dactylifera.L*

La classification du *phœnix Dactylifera .L* est présentée dans le tableau I.1 suivant :

Tableau I.1 Classification de l'espèce *phœnix Dactylifera. L* [8]

| | |
|---------------------|-----------------------|
| Groupe | Spadiciflores |
| Ordre | Palmales |
| Famille | Palmacées |
| Sous-famille | Coryphoïdées |
| Tribu | Phoenicées |
| Genre | Phoenix |
| Espèce | Phoenix dactyliferaL. |

I.5. Description de *phœnix Dactylifera.L*

Le palmier dattier atteint une hauteur de 30 mètres a une seule tige, les feuilles (4 m de long) peuvent vivre jusqu'à 7 ans, selon les conditions du site. Au stade jeune de la paume, des pousses se développent à partir des bourgeons de la feuille aisselles. Les pousses sont utilisées pour la multiplication végétative. L'inflorescence, enveloppée dans une gaine ou une croupe, pousse à travers la fibre sur la base de la feuille dont elle est longueur de 25 à 100 cm. il y a 12 inflorescences chaque année Le palmier est à double cœur, ce qui signifie qu'il y a des plantes mâles et femelles Le fleurs jaunes polies, directement attachées aux ongles; fleurs mâles Parfumée et possède six étamines, les fleurs femelles se composent de trois Carpates ovules, qui ne se développent généralement qu'un en fruit pour le groupe fruitier, il faut fertiliser les fleurs femelles avec du pollen, dans le palmier dattier Le développement des baies ne prend pas plus de cinq mois La couleur de Les baies mûres sont brun-jaune et rougeâtres selon la variété il peut y avoir plus 200 baies en floraison. Le palmier dattier peut durer plus de 100 ans étant donné que la période de rendement élevé varie de 40 à 80 ans, les palmiers sont abattusPrécédemment[9].

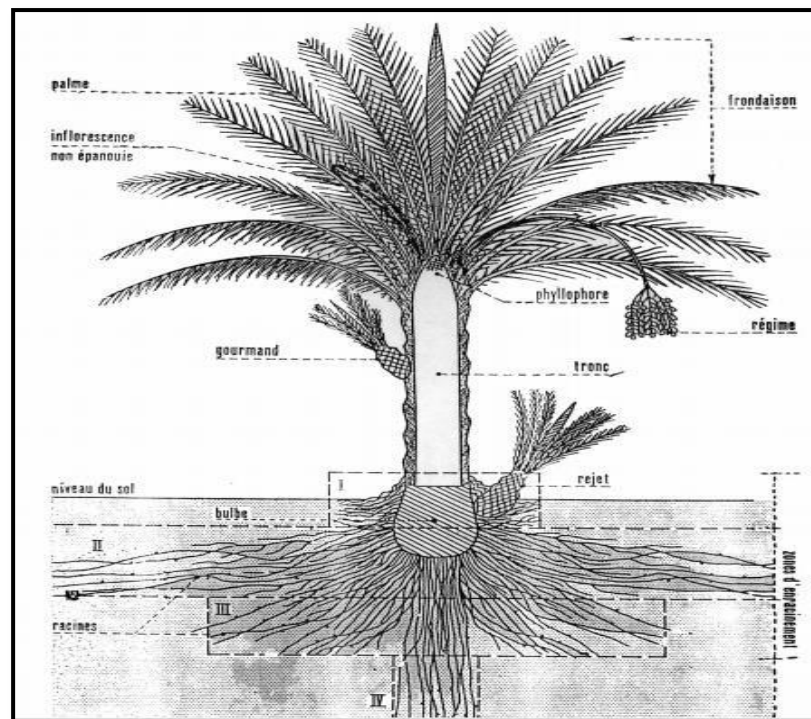


Figure I.3 : Figuration schématique du palmier dattier[10]

I.5.1. Feuilles depalmier

Palmier dattier a des feuilles allongées qui sont pennées divisées et aiguille pointue frondes ces feuilles sont sous-tendues par une gaine cylindrique de masse réticulée rugueuse et fibreuse matériau à sa base qui forme un revêtement protecteur ferme pour le bourgeon. Elles produisent environ 10 à 20 nouvelles feuilles annuellement et sont adaptées aux conditions chaudes et sèches (Figure I.4) [11].



Figure I.4 :Feuilles de palmier

Partie B : Les composés phénoliques

II.1. Généralités

Les composés phénoliques ou polyphénols sont des métabolites secondaires synthétisés par végétaux. Les polyphénols forment une grande famille comporte plus de 8000 composés naturels, et le principal élément structurel qui distingue les composés phénoliques est la présence au moins un noyau benzénique directement lié au moins d'un groupe hydroxyle, en plus des groupes fonctionnels (ester, méthyle, glycoside). La fonction principale des composés phénoliques dans les plantes est de protéger contre les agents pathogènes et de réduire les dommages causés par les radiations[12].

II.2. Classification des composés phénoliques

II.2.1. Flavonoïdes

Les flavonoïdes sont des molécules très répandues dans le règne végétal, les flavonoïdes sont des composés à deux cycles benzoïques reliés par un cycle pyrone (oxygène contenu au niveau d'une pyrane).

A l'état naturel, les flavonoïdes se trouvent généralement sous forme de glycosides(Figure I.5)[13].

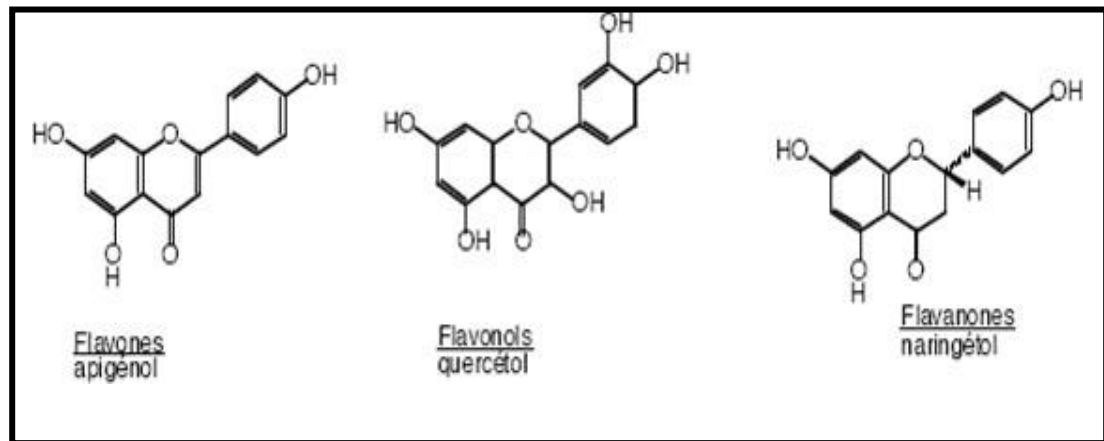


Figure I.5 : Quelques exemples de flavonoïdes[13]

II.2.2. Non-Flavonoïdes

Les composés non-flavonoïdes regroupent les acides phénoliques et les stilbènes ; Ils ne possèdent pas de squelette « flavone »[14].

II.2.2.1. Les acides phénoliques

On distingue deux types principales classes d'acide phénolique ; les dérivés de l'acide benzoïque et les dérivés de l'acide cinnamique[15] et possèdent une structure en C₆-C₁[15].

Les composés les plus fréquents sont :

- les acides hydroxy cinnamiques, (l'acide p-coumarique, l'acide caféique, l'acide vanillique).
- les acides hydroxy benzoïques , (l'acide gallique)[14].

II.2.2.2. Les Stilbènes

Les stilbènes sont des composés phénoliques contenant au minimum deux noyaux aromatiques reliés par un groupe éthylénique (C₆-C₂-C₆), formant un système conjugué. Le plus connu d'entre eux est le resvératrol[14].

II.3. Propriétés chimiques des polyphénols

Les propriétés chimiques des polyphénols sont essentiellement liées à celles des noyaux phénoliques, particulièrement des substituants à effet mésomère attracteur d'électrons (-M) et substituants à effet mésomère donneur (+M). La conjugaison d'une des deux paires libres de l'atome O avec le cycle traduit l'effet (+M) du groupe OH. Ce phénomène augmente la délocalisation électronique et produit une charge négative partielle sur les atomes C₂, C₄, C₆. A cet effet, les polyphénols possèdent les propriétés : Nucléophilie –propriétés réductrices - polarisabilité -Liaison hydrogène - Acidité- Chélation des ions métalliques[16].

Conclusion

Nous avons conclu que le palmier dattier est une immense richesse en Algérie et ses feuilles sont une bonne source de polyphénols. Les composés phénoliques sont caractérisés par la présence d'au moins un cycle benzénique directement lié à au moins un groupe hydroxyle en plus des groupes fonctionnels, parmi les variétés les plus importantes les flavonoïdes et les non flavonoïdes ... etc. Parmi les propriétés chimiques des composés phénoliques : propriétés réductrices, polarisabilité, Chélation des ions métalliques ... etc.

Références bibliographiques

- [1] R. Al-Yahyai, A.Manickavasagan, E.Sukumar,(2012) Dates: Production, Processing, Food, and Medicinal Values,),pp.3.
- [2] H. Louaileche, D. Hammiche, and F. Hamoudi,(2015), “Total Phenolic , Flavonoid Contents and in Vitro Antioxidant Activity of Algerian Date Palm Varieties : A Comparative Study,” vol. 1, no. 3,pp. 63–68.
- [3] H. Meriem and K. Warda, (2016),“Caractérisation physico-chimique de fruits de variétés de dattes de la vallée de M’Zab et M’Zab et leurs potentiel antibactérien,”.
- [4] “(PDF) Date Palm Status and Perspective in Algeria.” .
- [5] E. M. Messar, “Le secteur phoenicicole algérien : Situation et perspectives à l ’ horizon201 O,”1985.
- [6] G. Freha,(2015), “Caractérisation physicochimique , phytochimique et biochimique decinq variétés de dattes d ’ Algérie , Phoenix dactylifera L . Effets de leur ingestion sur c.
- [7] A. K. B. Thoraia,(2018), “biodiversité de palmier dattier (Phoenix dactylifera L .) dans la région d ’ Ouargla (Cas du Chott),”.
- [8] A. Abdelkader,(2008), Etude de l ’évolution des infestations du palmier dattier (phoenixdactylifera Linné,1793) par parlatriablancharditarg . (Homoptreadiaspididae Targ) dans quelques biotopes de la région de Touggourt, Département des Sciences agronomiques, Institut NationalAgronomiques,El-HarrachAlger,p17
- [9] F. Augstburger, J. Berger, U. Censkowsky, P. Heid, J. Milz, and C. Streit,(2002), “Organic Farming in the Tropics and Subtropics Date Palm,”.
- [10]M.Hassan sedra,(2003),Le palmier Dattier base de la mise en valeur des oasis au maroc:techniques phoenicicoles et création d'oasis,pp27.
- [11] W. Ghori, S. Naheed, J. Mohammad, A.Mohammad, (2018),A review on date palm (phoenix dactylifera) fibers and its polymer composites , IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 368 , P.4

- [12] A. Meriem, R. Bichira, (2015), Optimisation des conditions d'extraction des composés phénoliques par ultrason des feuilles de *Phoenix dactylifera* L., Département Génie des procédés, Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued, p21
- [13] B. H. . H. Djamel, "Extraction et caractérisation des composés phénoliques de *Myrtus communis* L en vue de leur incorporation dans la margarine Proposé."
- [14] B. Saber, (2018), "Étude phytochimique et activités biologiques des extraits de feuilles et de fruits de *Chamaerops humilis* L .,".
- [15] C. LAMBERT, (2011), "Étude du rôle des stilbènes dans les défenses de la vigne contre les maladies du bois,"
- [16] L. Salah Eddine , (2014), Etude photochimique et activité biologique d'extrait de des feuilles de *Phoenix dactylifera* L dans la région du Sud d'Algérie (la région d'Oued Souf), Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, p41.

Chapitre II:

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

Chapitre II :L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

Partie A : L'oxyde de zinc

I.1. Introduction

La nanotechnologie est un domaine de recherche connu depuis le siècle dernier. il y a eu divers développements révolutionnaires dans le domaine de la nanotechnologie. La nanotechnologie a produit des matériaux de différents types à l'échelle nanométrique. Les nanoparticules (NPs) sont une large classe de matériaux qui comprennent des substances particulières, qui ont une dimension inférieure à 100 nm au moins grâce à ses propriétés exceptionnelles ces matériaux ont suscité un immense intérêt des chercheurs dans des domaines multidisciplinaires [1].ZnO peut être nommé comme l'un des nanomatériaux le plus utilisée [2]. Le ZnO est un oxyde métallique multifonctionnel hautement préféré avec une longue liste de fonctionnalités attrayantes [3] Les nanoparticule d'oxyde de zinc sont synthétisées de plusieurs manières.

Dans ce chapitre a première partie nous étudierons es propriétés de 'oxyde de zinc et ses applications. En plus, étudier les méthodes de synthèses telles que chimiques, physiques et verts. La deuxième partie décrit les techniques de caractérisation utilisées(DRX, MEB, FTIR, UV-Vis) pour connaitre mieux notre produit de synthèse.

I.2. DéfinitionNanomatériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués complètement ou en partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique:

1. Dimensions nanométriques:nanofeuillet
2. Dimensions nanométriques:nanotube
3. Dimensions nanométriques :nanoparticule[4]

I.3. Définition deNanoparticules

Une nanoparticule e est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension inférieure à 100 nm. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (**Figure II.1**)La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites o écu es ou d'atomes[4]

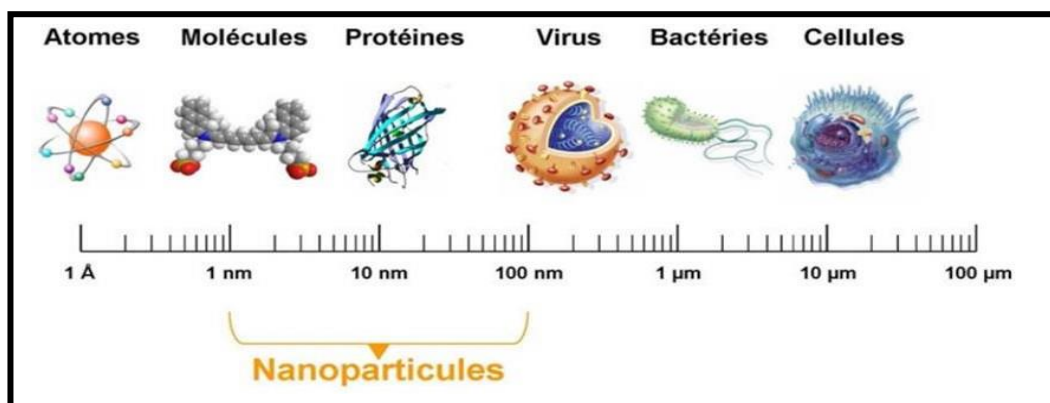


Figure II.1 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques[4]

I.4. L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un composé appartenant au groupe II-VI des semi-conducteurs ayant un gap optique d'environ 3,3 eV. Comme la plupart d'entre eux, celui-ci peut adopter plusieurs structures cristallines. Le tableau II.6 illustre quelques propriétés générales de ZnO[5].

Tableau II.1 : Quelques propriétés générales de ZnO[5]

| | |
|--|---------|
| Densité (g/cm ³) | 5.67 |
| Point de fusion (°c) | 1975 |
| Enthalpie de formation (kcal/mole) | 83.17 |
| Solubilité dans H ₂ O à 29°C (g/100 ml) | 0.00016 |

I.4.1. Propriétés de ZnO

I.4.1.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc se présente sous trois différentes formes cristallines : la structure Würtzite hexagonale (phase B4), la structure blende (phase B3), et la structure Rock Salt (phase B1) qui se forme à haute pression (10-15 GPa). A température et pression ambiante, le ZnO se cristallise suivant une structure Würtzite avec une maille hexagonale. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction [0002] appelé également l'axe C. Chaque atome de Zinc (en site

tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement (**Figure II.2**)[6]

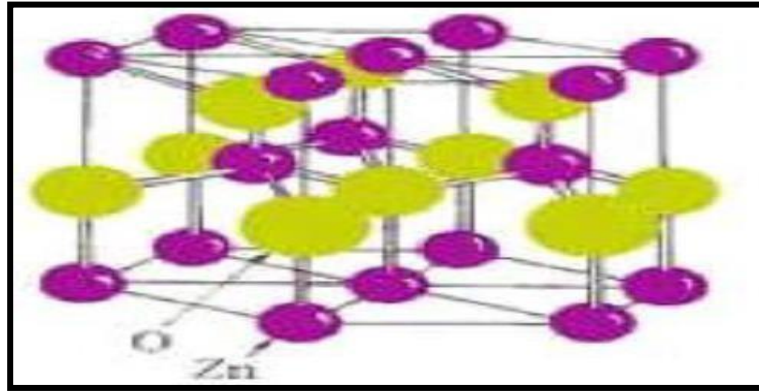
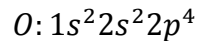
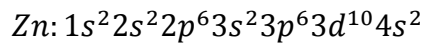


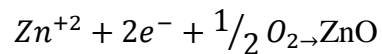
Figure II.2 : La structure cristallographique du ZnO (Wurtzite) [6]

I.4.1.2. Propriétés électroniques

La structure électronique de l'oxygène de zinc est la suivante :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent une zone de semi-conduction. Donc pour former une liaison ionique, l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbitale 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante:[6]



I.4.1.3. Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous le massif est égal à 2. Sous forme de couche, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1.70 et 2.20 suivant les auteurs. [7] Le coefficient d'absorption diminue et l'énergie de bande interdite augmente en raison d'une amélioration de la stœchiométrie du ZnO. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide) Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence[8].

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, le ZnO émet des photons ; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées[9]. Elles vont du proche UV (350nm), au visible (rayonnement de couleur verte longueurs d'onde proche de 550nm)[10]. Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, par exemple les interstitiels de Zn et les lacunes d'Oxygène ou des défauts "peu profonds"[9].

I.4.1.4. Propriétés chimiques et catalytiques

L'efficacité de l'oxyde de zinc comme catalyseur dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices.

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) En suspension Dans l'eau il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réaction comme l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, et aussi l'oxydation des phénols[6].

I.4.2. Applications de ZnO

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule « ZnO » Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée « zinc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, telle que la fabrication de verre, de céramiques, médecine, spécialités chimiques...etc.

I.4.2.1. Industrie de la céramique et verre

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule « ZnO » Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée « zinc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, telle que la fabrication de verre, de céramiques, médecine, spécialités chimiques...etc.[11].

I.4.2.2. Médecine

L'oxyde de zinc en mélange avec environ 0.5% d'oxyde de fer est appelée calamine. Quand on mélange l'eugénol au calamine, le mélange est appliqué en tant que restauratrice et prothétique en dentisterie. Reflétant les propriétés de ZnO qui ont des propriétés antibactériennes et désodorisantes, pour cette raison est ajoutés en matériaux contenant le tissu de coton, le caoutchouc, les produits d'hygiène buccale, et l'emballage alimentaire. L'oxyde de zinc est largement utilisé pour traiter une variété d'autres affection de la peau, dans des produits tels que la poudre de bébé et des crèmes protectrices pour traiter érythème fessier, crème de calamine, shampooings antipelliculaires, et pommades antiseptiques. L'oxyde de zinc peut être utilisé dans des crèmes, des lotions pour se protéger contre les coups de soleil et d'autres lésions cutanées provoquées par la lumière ultraviolette. Lorsqu'il est utilisé comme ingrédient dans la crème solaire[11].

I.4.2.3. Les revêtements

La peinture contenant la poudre d'oxyde de zinc longtemps été utilisés comme revêtements anticorrosion pour les métaux. Ils sont particulièrement efficaces pour le fer galvanisé. Le fer est difficile à protéger, car sa réactivité avec les revêtements organiques conduit à la fragilité. Les peintures d'oxyde de zinc conservent leur flexibilité et l'adhérence sur cette surface pendant de nombreuses années [11].

I.4.2.4. Spécialités chimiques

L'oxyde de zinc entre dans la fabrication de matériaux anticorrosion comme le chromate de zinc et d'additive anti usure. L'oxyde de zinc peut être dissout dans l'acide phosphorique, pour utiliser dans l'industrie des revêtements et des apprêts à métal .Il peut aussi être dissout dans de l'acide sulfurique pour créer le sulfate de zinc utilisé par l'industrie de la galvanoplastie[11].

I.5. Méthodes desynthèse

I.5.1. Méthodes chimiques

On définit la synthèse chimique comme l'obtention d'une espèce chimique composée à partir des corps simples. Le composé obtenu peut être soumis, dans une étape ultérieure, à une autre réaction, pour obtenir une espèce chimique encore plus complexe [12].

Les méthodes chimiques ont été largement utilisées pour produire des matériaux nanostructures en raison de leur nature simple et leur potentiel à produire de grandes quantités du produit final cependant,

cette approche est faible en raisons suivants :Toxicité (solvant et catalyseur), faible sélectivité, température élevée, composition du produit non définie[13].

La synthèse de nanoparticules par les méthodes chimiques nécessite souvent l'utilisation de produits chimiques toxiques, tel que l'hydrazine et le Borhydrure de sodium comme agent réducteur[14] en effet, l'utilisation de certains agents réducteurs mène à la formation de sous-produits de réaction qui sont très difficilement purifiés et qui peuvent nuire pour certaines applications. Par exemple, l'utilisation de Borhydrure de sodium crée certains borures métalliques qui se retrouvent avec les nanoparticules en solution. De plus, leur utilisation peut parfois conduire à une contamination de la surface par des ions, qui réduisent l'activité de la surface et diminuent l'efficacité de bio conjugaison[15].Le développement et la recherche de nouvelles alternatives pour limiter l'utilisation de ces produits est devenue d'une importance primordiale.

I.5.2.Méthodes physiques

L'évaporation et la condensation sont parmi les méthodes physiques les plus utilisés pour fabriquer des nanoparticules, l'absence de contamination par solvants dans les couches minces préparées et l'uniformité de la distribution des NPs sont les avantages des méthodes de synthèse physique.

Généralement la préparation de nanoparticules par les méthodes physiques présente plusieurs inconvénients, par exemple, La synthèse physique des NPs d'argent à l'aide d'un four tubulaire à la pression atmosphérique présente certains inconvénients : le four tubulaire occupe un grand espace, consomme une grande quantité d'énergie tout en augmentant la température ambiante autour du matériau source et nécessite beaucoup de temps pour atteindre stabilité thermique. De plus, un four tubulaire typique nécessite une consommation électrique de plus de plusieurs kilowatts et un temps de préchauffage de plusieurs dizaines de minutes pour atteindre une température de fonctionnement stable [16].

I.5.3.Synthèse verte

La chimie verte est l'une des sciences les plus intéressées ces dernières années comme alternative à la chimie conventionnelle. La nanotechnologie verte a inclus l'utilisation de sources naturelles, biodégradables et des économies d'énergie pour synthétiser des nanoparticules.

La biosynthèse des nanoparticules à l'aide d'extraits végétaux est la production rapide de nanoparticules métalliques. Il contient de nombreuses structures cellulaires et processus physiologiques pour lutter contre la toxicité minérale.

En plus des composés organiques présents dans les plantes (polyphénols, acides, sucres ... etc.). Ils fonctionnent comme des usines biologiques pour réduire considérablement l'écologie et dispose d'une gamme de solutions dynamiques pour récupérer les minéraux des déchets industriels.

La synthèse verte des nanoparticules est en avance sur les méthodes d'assemblage chimique et physique car elle est simple et rentable, elle est relativement reproductible, respectueux de l'environnement d'une manière qui élimine les déchets et évite les réactifs toxiques et se traduit souvent par des matériaux plus stables [17][18].

I.5.3.1. Mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques [18]

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

➤ **Phase d'activation :**

Il contient des ions minéraux qui récupèrent des précurseurs de sel en fabriquant des récepteurs végétaux. En plus, les ions métalliques passent d'un état d'oxydation monovalent ou binaire à un état de valence, le noyau des atomes des minéraux réducteurs se produit.

➤ **Phase de croissance:**

En référence à la fusion spontanée de nanoparticules, dont les petites nanoparticules fusionnent en particules plus grosses. Elle s'accompagne d'une augmentation de la stabilité thermodynamique des particules.

➤ **Phase de terminaison :**

Les nanoparticules atteignent leur activité maximale possible. Ce processus est affecté par la capacité des extraits de plantes à stabiliser les nanoparticules métalliques. Le procédé de formation de nanoparticules est représenté schématiquement sur la (Figure II.3)

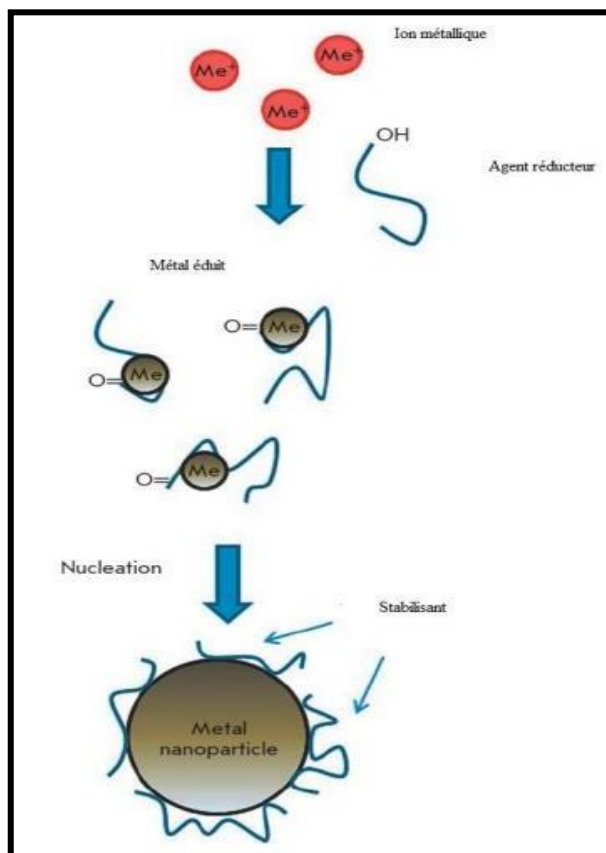


Figure II.3 : Une représentation schématique de la synthèse des nanoparticules métalliques dans un extrait végétal [19]

Les ions métalliques se lient aux métabolites réducteurs et aux agents stabilisants et sont réduits en atomes métalliques. Le complexe résultant de l'ion métallique et du métabolite interagit avec des complexes similaires formant une petite nanoparticule métallique. Ensuite, la croissance et la coalescence de petites particules séparées en particule plus grandes se produisent au cours du processus de grossissement. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que les particules prennent une forme et une taille stables [17].

Partie B : Techniques de caractérisation

II.1. Introduction

La caractérisation de nanoparticules synthétisées nécessite différents techniques généralement sont : la spectroscopie UV-Visible, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), Ces techniques sont décrites dans les paragraphes ci-dessous.

II.2. Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible (UV-Visible)

La spectrophotométrie d'absorption dans le domaine visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisée pour les substances minérales et organique. Les matériaux absorbent la lumière différemment selon la longueur d'onde de la lumière. Ce phénomène est souvent responsable de la couleur des matériaux quand les absorptions concernent des longueurs d'onde du domaine visible [20].

II.2.1. Principe d'un spectrophotomètre à ultraviolet [18]

La spectrophotométrie d'absorption UV-visible basé sur la transition des électrons de valence qui passent d'un état fondamental à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV-visible. Lorsque les électrons rencontrent une onde lumineuse d'une fréquence correspondant à leurs fréquences vibratoires, ces derniers absorbent l'énergie de l'onde lumineuse et acquièrent un mouvement vibratoire. L'électron vibrant interagit avec les électrons voisins et convertit la vibration en énergie thermique. La spectroscopie d'absorption fait donc référence à la mesure de l'absorption de la lumière par un matériau en fonction de la longueur d'onde. Plus le nombre de molécules qui absorbent la lumière d'une longueur d'onde donnée est élevé, plus l'absorption de lumière est importante et plus l'intensité maximale du spectre d'absorption est élevée.

Le spectrophotomètre fonctionne selon le principe de la Beer-Lambert qui indique que la fraction de rayonnement incident absorbée est proportionnelle au nombre de molécules absorbantes sur son trajet. Cette loi est donnée par la relation suivante [21] :

$$A = \log I/I_0 = \epsilon \times L \times C \dots\dots\dots (\text{éq II.1})$$

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).

C : Concentration de la solution (mol.L^{-1}).

\mathcal{E} : Coefficient d'absorption molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

I : Intensité de la lumière incidente.

I_0 : Intensité de la lumière transmise par la solution d'échantillon.

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

II.3. Diffraction des RayonsX(DRX)

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10 °Å. La technique de rayons X la plus courante consiste à connaître la nature cristalline des produits, elle permet d'identifier la cristallinité des matériaux, les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide ou de petites quantités de poudre spectrale [20].

II.3.1.Principe de la diffraction des rayonsX

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. 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 [18][22].

Loi de Bragg :

$$2d_{hkl}.\sin\theta=n\lambda \dots\dots\dots (\text{éqII.2})$$

Ou :

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

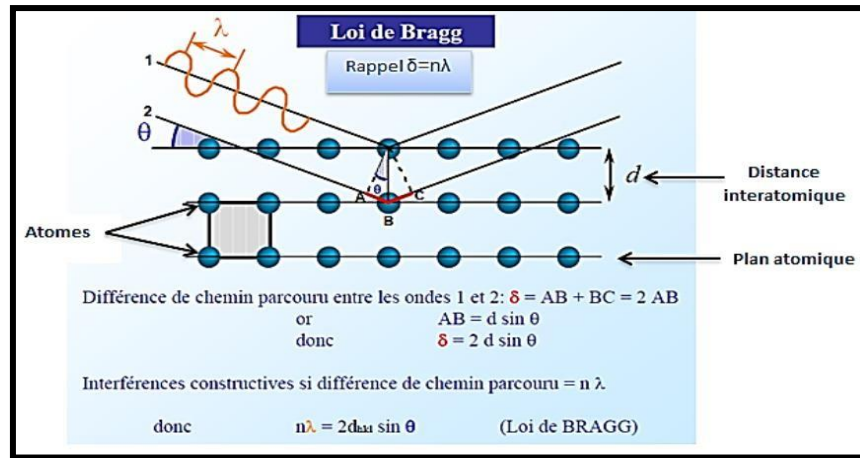


Figure II.4: schéma de principe du diffractomètre de rayons X[18]

II.3.2. Détermination de la taille des grains: [18]

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

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \dots\dots\dots (\text{éq II.3})$$

Où :

D : est la taille des grains en nm.

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

θ : est l'angle de diffraction en radian.

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

II.4. Microscopie électronique à balayage MEB

II.4.1. Définition

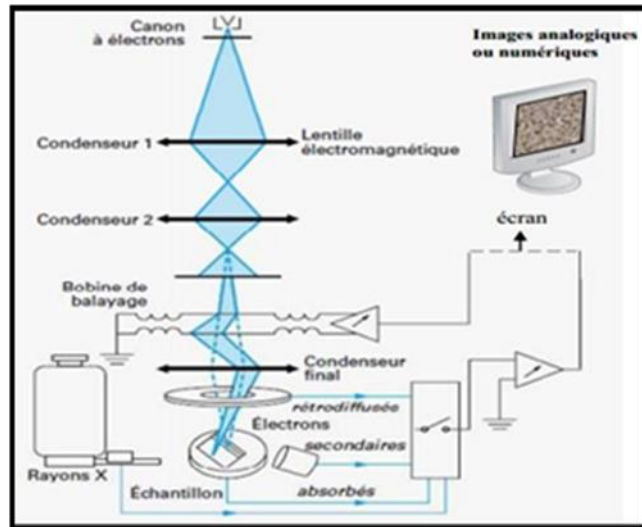
MEB ou SEM (Scanning Électron Microscopie) est une technique de microscopie électronique qui basé sur le principe des interactions électrons-matière pour produire une image haute résolution de la surface. Le MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface des particules à analyser. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface[8].



Figurier II.5 : Microscopie électronique à balayage MEB[23]

II.4.2. Principe

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage est de faire correspondre le déplacement d'un faisceau d'électrons un échantillon de façon synchrone avec le déplacement d'un faisceau d'électrons sur écran cathodique la brillance du spot est modulée par le signal provenant d'un détecteur spécifique résultant de l'interaction du faisceau primaire avec le matériau[23].



Figurier II.6 : principe de fonctionnement d'un MEB[23]

II.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(FTIR)

II.5.1. Définition

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR (Fourier Transforme Infrared Spectroscopy) est une technique d'analyse non destructive, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser[20]. Elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé[24].

II.5.2.Principe

Le principe du FTIR basé sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Son domaine qui s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} ($2,5\text{-}25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules[8].

Conclusion

L'étude de ce chapitre nous a permis de savoir que l'oxyde de zinc a des propriétés intéressantes. Ils procèdent une énergie de liaison élevée de 60 meV et un large gap directe (3.3eV) Il est utilisé dans de nombreuses applications, industrie de céramique et verre, médecine, es revêtements... etc. Nous avons également conclu que la synthèse verte est la meilleure méthode pour synthétiser des nanoparticules de ZnO, car elle est simple, rentable et respectueuse de l'environnement ces particules sont décrites par des différentes techniques de caractérisation telle que (DRX, SEM, FT- IR,UV-Vis).

Références bibliographies

- [1] K.H. Ibrahim, S. Khalid, K .H.(2019), Idrees, Nanoparticles: Properties,applications and Toxicities, Arabian Journal of Chemistry, Vol.12. Nov, P. 908-931.
- [2] R. P. Rupasinghe,(2011), "Dissolution and aggregation of zinc oxide nanoparticlesat circumneutral pH ; a study of size effects in the presence and absence of citric acid," .
- [3] S. Gunalan, R. Sivaraj, V. Rajendran,(2011), Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties, Materials Research Bulletin, 46 ,p.2560-2566.
- [4]D.E. Belfennache,(2012), Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂, Thèse de Doctorat, Département De Physique, Université MENTOURI, Constantine, pp.5-6.
- [5] K. Oumhani,(2008), "Étude des propriétés physico-chimiques des nanopoudres de ZnO:Al synthétisées par le procédé Sol-Gel, ",Université M.Boudiaf-M'sila, pp4-3..
- [6] L. Lamia,(2017), "Synthèse et caractérisation des nanoparticules hybrides à base de ZnO (Application en photocatalyse)," ,Université Mouloud mammeri deTizi-Ouzou,pp5-4.
- [7] A.Aidara Diouf,(2017), "Etude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de zno épitaxiées sous jets moléculaires et détermination à l'aide du modèle d'ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de zno dopés par des impuretés magnétiques",thèse de Doctorat,Uiniverset de L'INGENIEUR, pp20
- [8] H. Salim,(2015), "Étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par latechnique spray ultrasonique Remerciements,".
- [9] B. AMEL,(2017), "Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiquesdes nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique sol-gel .,".
- [10] A. Louiza,(2012), "Elaboration par différentes méthodes et étude optique depoudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes,".
- [11] F.BENSMAIN,(2015), "Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et lesdopages possibles sur ce matériau," UNIVERSITÉ ABOU BE BELKAIDTLEMCEN,pp26.
- [12] Jean-Marie SURZUR,(2020) « SYNTHÈSE CHIMIQUE », *Encyclopædia Universalis [en ligne]*, consulté le 31 mai. URL :<http://www.universalis.fr/encyclopedie/synthese-chimique/>.

- [13] S. Piccicuto et al.,(2001), “Les esters de sucres : voies de synthèse et potentialités d ’ utilisation,” vol. 5, no. 4, pp. 209–219.
- [14] T. Hyeon,(2003). “Chemical synthesis of magnetic nanoparticles,” no. November 2002, pp. 927–934.
- [15] E. Physique, B. Boudine, S. Boudjadar, S. Achour, Z. Takkouk, and K. Guergouri,(2015), “Synthèse des nanoparticules d’oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques,”.
- [16] S.Iravani.H.korbekandi.S.V.Mirmohmmadi and B.Zolfaghari, (2014)Nov-Dec, “_Synthesis of silver nanoparticles_ chemical, physical and biological methods.”,385-406.
- [17] G.Maroua.S.Sassia,(2018),“ la synthèse verte des nanoparticules métallique de cuivre CuO par l’ extrait Moringa,”Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued.
- [18] BERRA Djamila,(2020), “Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques verte et caractérisation de nanoparticules métalliques par l’extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera Let leur par l’extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L et leur activités biolog.”.
- [19] B. Mouhamed and Z. Ammar,(2017), “BIOSYNTHESE ET APPLICATION DES NANOPARTICULES D’ARGENT,”.
- [20] B. Examinatrice and B. Co-encadreur,(2015), “Synthèse chimique et caractérisation des nanoparticules Cu, Ag et Ag-Cu en présence de l’extrait de la plante de romarin : Application antibactérienne et à l’électrooxydation de l’hydrazine.,”.
- [21] H. Bozetine and B. Hakima,(2017), “Synthèse des nanostructures de ZnO par laméthode hydrothermale et leurs applications Devant,”.
- [22] U. Constantine and F. D. E. S ,(2013), Sciences-exactes, “Caractérisation structurale et optique De nanocristaux,”.
- [23] L. Maniguet et al.,(2013), Principes de base et évolution de la microscopie électronique à balayage.
- [24] F. Bouanaka,(2008), “Spectroscopie d’émission optique (SEO) par analyseur optiquemulticanaux d’’un plasma basse pression,”.

Chapitre III

Etat de l'art sur la synthèse vert de nanoparticules de ZnO

1. Introduction

Afin de mieux protéger l'environnement, il est nécessaire de faire un bon usage des ressources naturelles dans la production de nanoparticules. Il réduit l'utilisation de réactifs toxiques. Dans ce travail, nous avons proposés une étude bibliographique basée sur la synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide de l'extrait des feuilles *Phoenix Dactylifera.L*, et les résultats obtenus par cette étude et leurs discussions.

2. Exemple de préparation de l'extrait des feuilles

1. Feuilles de palmier laver et séchées pendant 7 jours.
2. Broyage des feuilles pour obtenir une poudre.
3. 100 g de la poudre de feuilles + 1000 ml d'eau distillée mélangée sous agitation magnétique pendant 24h.
4. Filtration de l'extrait pour éliminer les fibres végétales.
5. Conservation de l'extrait dans un flacon au réfrigérateur à 6 °C pour d'autres expériences.

3. Exemple de la synthèse verte de nanoparticules de ZnO

1. Préparation d'une solution aqueuse de l'acétate de zinc avec une concentration de 0,4M.
2. 200 ml d'acétate de zinc + 100ml d'extrait sous une agitation magnétique pendant une heure à 60°C.
3. Séchage du mélange dans une étuve à 90°C.
4. Lavage de la poudre obtenu par l'eau distillé dans une centrifugeuse pour éliminer les impuretés.
5. Séchage de la poudre obtenu.
6. Calcination de la poudre dans un four à 450°C.



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

4. Synthèse verte des nanoparticules ZnO à l'aide de l'extrait de feuille Phoenix

Dactylifera.L :Effet de la concentration d' acétate de zinc sur le type de produit[2]

Barani Djamel en 2019 a été préparé avec succès des nanoparticules de ZnO et des cristaux simples à partir l'extrait de Phoenix Dactylifera.L. L'effet de la concentration d'acétate de zinc de 0,01 à 0,6 M sur les nanoparticules et la formation de cristaux simples ZnO a été étudié. Les spectres d'absorption UV-Vis présentaient un plateau d'absorption maximale à 350nm liée aux nanoparticules de ZnO.

4.1. Résultats et discussion

4.1.1. Spectroscopie UV-visible

Spectres UV-Vis de la solution NPs d'oxyde de zinc synthétisée, à l'aide de Phoenix Dactylifera. L, sont montré dans la figure III.6. L'absorption au plateau est exposée à environ 350nm, qui sont attribuée à la formation d'oxyde de zinc. Une augmentation de l'intensité du pic avec l'augmentation de la concentration d'acétate de zinc est observée. Cela peut être dû à un nombre croissant de nanoparticules formées en raison des transformations d'ions de zinc, qui peuvent être causées par l'enlacement complet d'entre eux (ions de zinc) par l'extrait.

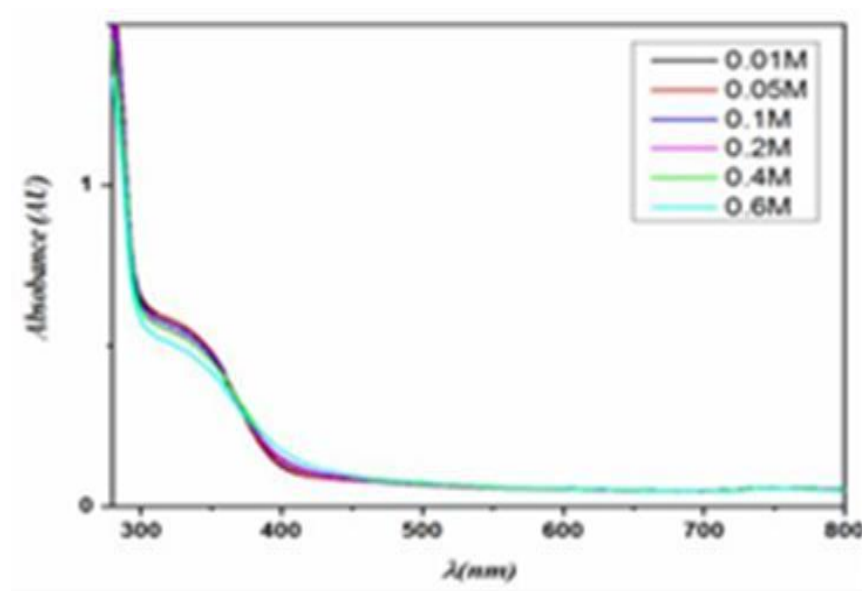


Figure III.2 : Absorption UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisée avec une concentration différente d'acétate de zinc

Ce qui est indiqué dans la figure III.7 sont les spectres de transmission UV-Vis des mêmes échantillons, qui pour tous étaient plus de 88% dans la région (400-900nm). Une diminution de cette transmission dans la région inférieure à 400nm a été observée, ce qui représente les bandes d'absorption fondamentales (bande de valence à la bande de conduction des nanoparticules ZnO). Il convient de noter que l'écart estimé de bande optique (E_g) des nanoparticules d'oxyde de zinc est généralement effectué à partir de cette diminution de la transmission à l'aide de la relation de Tauc.

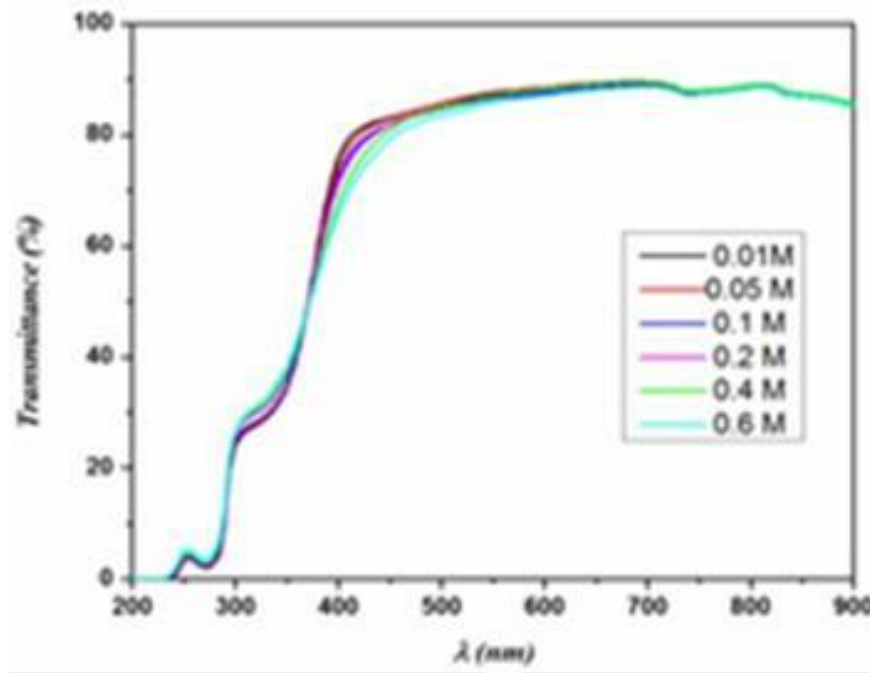


Figure III.3 : Spectres de transmission UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparée avec différentes concentrations

La figure III.4 montre l'écart estimé de bande optique des nanoparticules à l'aide de cette relation :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots \dots \dots \text{(éq III.2)}$$

où $h\nu$ est l'énergie photon, (E_g) est l'écart de bande optique, A est constante indépendante sur $h\nu$. Par exemple, les valeurs ont été déduites de l'extrapolation $(\alpha h\nu)^2 = 0$ et illustrées dans le tableau III.1, elles se sont avérées variant dans 3.20-3.27eV

En outre, l'énergie d'Urbach (E_u) a été estimée par la relation suivante :

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu / E_u) \dots \dots \dots \text{(éq III.3)}$$

où α , $h\nu$ et E_u sont respectivement le coefficient d'absorption, l'énergie du photon et l'énergie d'Urbach. Comme le montre la figure III.4, l'interpolation de $\ln \alpha$ sur l'énergie du photon ($h\nu$) a été utilisée pour déduire l'énergie d'Urbach. Les valeurs de l' E_u ont été indiquées dans le tableau III.1.

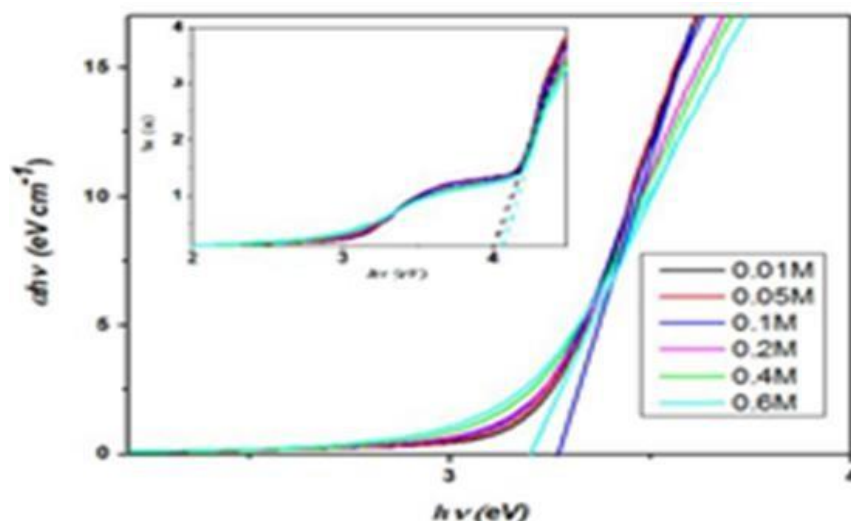


Figure III.4 : Écart de bande (E_g) estimation des nanoparticules ZnO préparées à partir de la relation de Tauc.

Tableau III.1 : Valeurs de paramètres optiques : écart optique E_g , Urbach énergie E_u , et transmission de ZnO vert s synthétisé avec une concentration différente.

| Concentrations (M) | E_g (eV) | E_u (meV) | T(%) | Taille deNPs de ZnO(nm) |
|-----------------------|------------|-------------|-------|----------------------------|
| 0.01 | 3,21 | 100 | 90 | 23.3632 |
| 0.05 | 3,22 | 108 | 88.88 | 19.7798 |
| 0.1 | 3,27 | 104 | 88.74 | 26.2841 |
| 0.2 | 3,23 | 117 | 88.50 | 24.4817 |
| 0.4 | 3,25 | 121 | 88.38 | 25.4999 |
| 0.6 | 3,20 | 135 | 88.14 | 25.9489 |

4.1.2. Spectroscopie FTIR

L'étude FTIR a été utilisée pour trouver les biomolécules possibles dans l'extrait de Phoenix Dactylifera. L'impliqué dans la formation et la stabilisation des NPs ZnO. Les groupes fonctionnels possibles de l'extrait avant son utilisation sont indiqués dans la figure III.5. les spectres d'absorption des NPs ZnO préparés et l'extrait après son utilisation dans la préparation des NPs ZnO (cas de

l'échantillon 0,4 M de Zn (CH_3COO)₂, 2H₂O ont été exposés. Pour les échantillons de ZnO NPs synthétisés et calcinés à 450°C, les pics d'adsorption à 593 et 674 cm^{-1} sont attribués aux NPs ZnO.

En outre, le spectre FTIR de l'extrait avant son utilisation montre des pics et des bandes forts à 3422, 2934, 1631, 1402, 1208, et 1070 cm^{-1} . La bande de vibrations d'étirement large la plus remarquable correspond à 3422 cm^{-1} est liée à l'O-H libre dans les liaisons de groupe de molécule et d'O-H. Les bandes de 2934, 1631, 1402 et vont de 1208 à 1070 cm^{-1} représentent les hydrocarbures saturés C-H (Csp³-H), le groupe carbonyle (C=O), l'étirement de l'anneau aromatique C=C et les liaisons C-OH, respectivement.

Alors que la bande autour de 2354 cm^{-1} correspond au mode de vibration du CO₂, qui peut être entré dans l'extrait, de son environnement environnant. Le spectre FTIR de l'extrait après son utilisation montre une diminution remarquable dans la bande de vibration d'étirement de 3422 cm^{-1} large qui est liée à des disparitions de liaisons O-H de l'extrait utilisé. Une diminution similaire dans les bandes à 2934, 1631, 1402 et 1208 à 1070 cm^{-1} représentant les obligations citées ci-dessus a été remarquée.

Comme il est bien connu composés phénoliques contiennent des liaisons telles que C=C, C-H, et C-OH avec bien sûr des radicaux et basé sur une étude précédente dans lequel il a été démontré que la disparition des bandes citées entre 3422 et 1070 cm^{-1} , sont créditées aux composés phénoliques, qui ont été impliqués dans la formation d'oxydes de cuivre NPs. De telles conceptions nous conduisent à proclamer que les agents responsables de la formation des NPs ZnO et du cristal unique sont les composés phénoliques. Il convient de noter qu'une apparition de pics à 593 et 674 cm^{-1} dans le spectre d'extraction après son utilisation peut être attribuée aux NPs ZnO résiduels dans l'extrait.

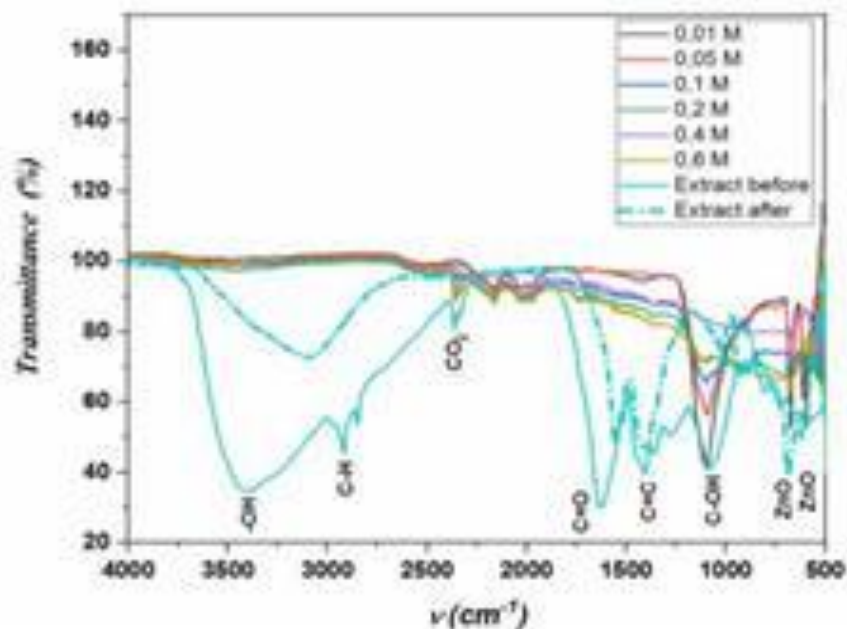


Figure III.5 : Spectre FTIR de Phoenix Dactylifera. L'extrait et les nanoparticules ZnO préparées en fonction de la concentration

4.1.3. Diffraction aux rayons X(DRX)

La figure III.6 présente des spectres DRX des nanoparticules ZnO synthétisées et annales à 450°C avec différentes concentrations d'acétate de zinc. Il est clairement évident que des pics de diffraction sont présents dans tous les échantillons. Divers plans en cristal tels que (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (202) (104) et (203) correspondent bien à la structure würtzite hexagonale ZnO ayant JCPDS No : 01.089-0510. (100), (002) et (101) pointes intensités augmentent légèrement avec l'augmentation de la concentration d'acétate de zinc dans la solution jusqu'à 0,4 M puis diminuer pour la dernière concentration. La présence de pics (100), (002) et (101) dans le spectre DRX indique la formation de la haute pureté de la cristallinité des nanoparticules ZnO. En outre, aucun pic n'a été observé en raison d'autres impuretés.

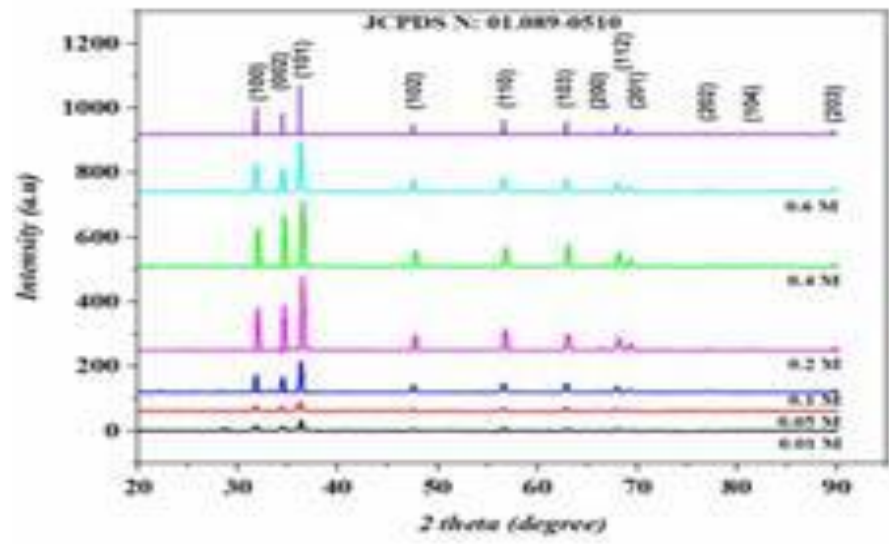
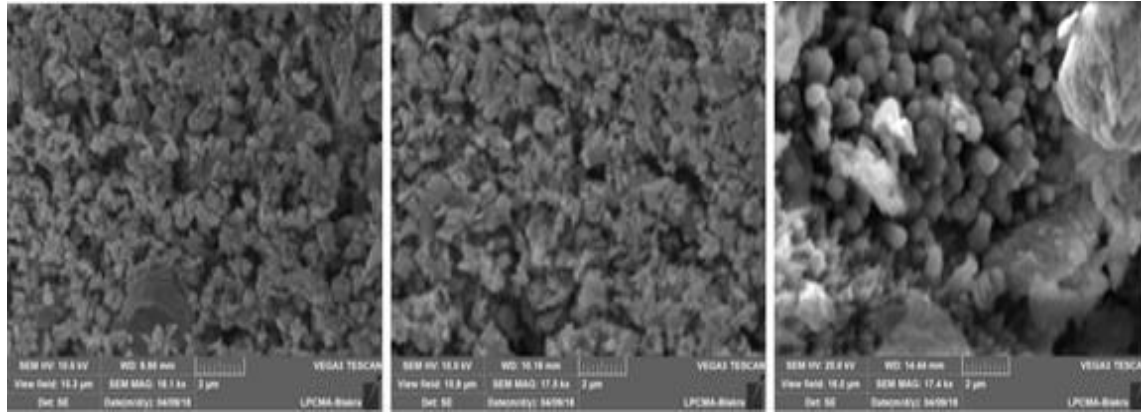


Figure III.6 : Modèles de diffraction des rayons X des nanoparticules ZnO en fonction de la concentration

La taille moyenne des cristallites a été estimée selon l'équation de Scherrer, la taille moyenne de cristallite a été et se trouve dans la gamme de 19,77-26,28nm.

4.1.4. Microscopie électronique à balayage MEB

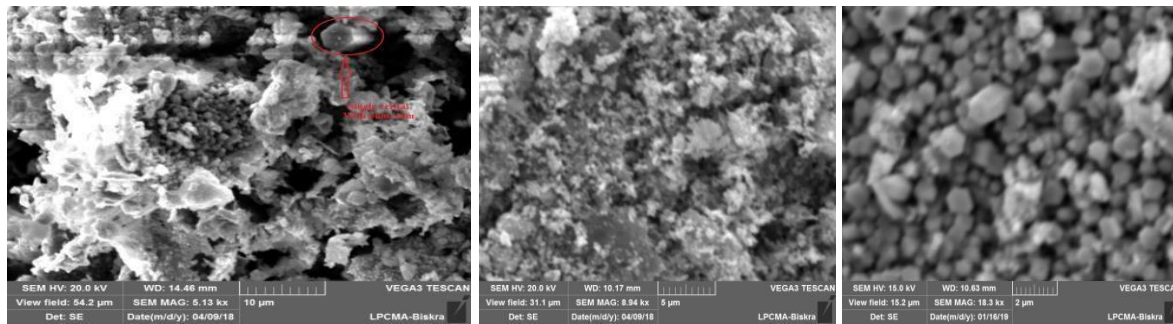
Figure III.7 (a-f) présente des images MEB des NPs ZnO. Il est clairement démontré que, les nanoparticules dépendent davantage de la concentration d'acétate de zinc. Différentes formes irrégulières sont observées; un mélange de coton séché et de feuilles (figure III.7a et b) dans les cas des concentrations (0,01 et 0,05 M). Alors que pour 0,2 et 0,6 M, les nanoparticules deviennent plus grandes et ont des formes de laine polaire comme on le voit dans (figure III.7d et f). Mais, pour la concentration de 0,1 et 0,4 M d'acétate de zinc, telle qu'elle est représentée dans leurs images MEB (figure III.7 c, c', e et e' (magnifiée)), on a observé qu'il y a plus d'une forme (long bâton forme des nanoparticules et n'ayant que la forme longitudinale) et même qu'elles deviennent plus grandes en dimension et contenant, parfois, des microcristaux simples (figure III.7 c'ete').



a)

b)

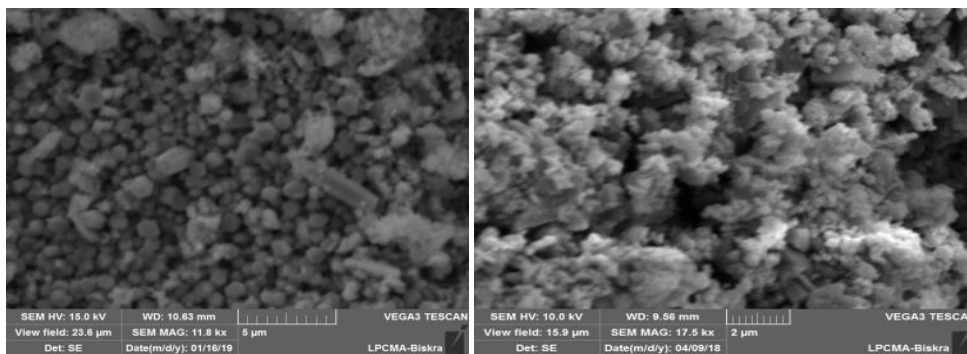
c)



c')

d)

e)



e')

f)

Figure III.7 : Images MEB et EDAX des nanoparticules ZnO synthétisées vertes : a) 0,01 M, b) 0,05 M, c) 0,1 M, c1) 0,1 M image focalisée, d) 0,2 M, e) 0,4 M, e') 0,4 M image focalisée, f) 0,6 M

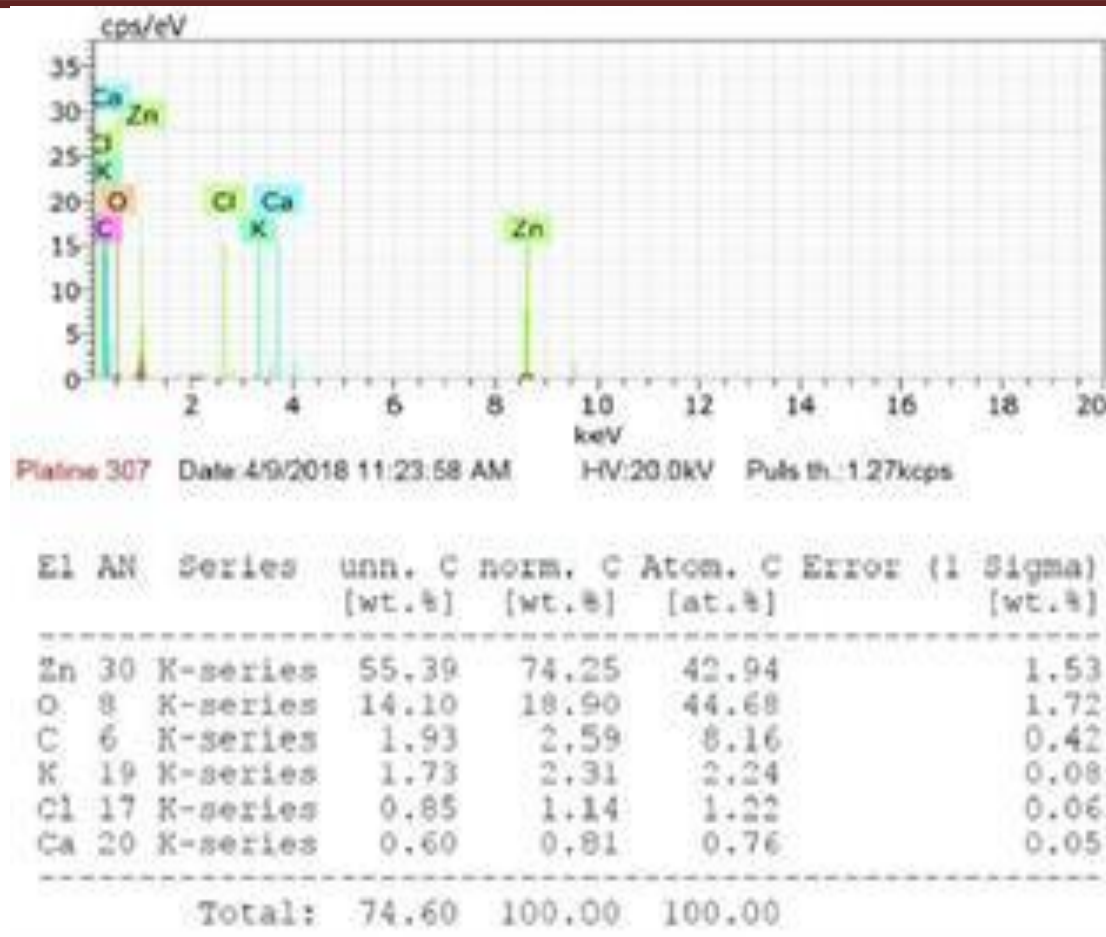


Figure III.8 : EDAX des nanoparticules ZnO

Une analyse plus poussée des nanoparticules d'oxyde de zinc, par EDAX comme le montre la figure III.8 et ses données associées, confirme la présence de zinc et d'oxygène, avec un pourcentage de poids d'environ 42,94 % Zn et 44,68 %O.

En conséquence de cette NPs d'oxyde de zinc synthétisée, il nous semble que la quantité d'acétate de zinc (rapport d'acétate/extrait de feuille) joue un rôle clé dans la production et la stabilisation des NPs d'oxyde de zinc.

Il a constaté qu'en augmentant la concentration, la forme et la taille des nanoparticules changent aussi; conduit parfois à la formation de cristal unique ZnO. Ce n'est qu'à titre d'information que la réduction verte des sels de zinc commence rapidement, et la formation de nanoparticules d'oxyde de zinc est indiquée par des changements dans la couleur de la solution de mélange du vert au brun foncé.

Référence bibliographique

- [1] D. Barani et al.,(2019), “GREEN SYNTHESIS OF ZnO NANOPARTICLES USING PHOENIX DACTYLIFERA . L LEAF EXTRACT : EFFECT OF ZINC ACETATE CONCENTRATIONON THE TYPE OF PRODUCT,” Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures vol. 14, no. 3, pp. 581–591.

Conclusion générale

Les méthodes physiques et chimiques de synthèse des nanoparticules sont extrêmement coûteuses. Il présente plusieurs inconvénients tels que la présence de solvants organiques toxiques, la production de sous-produits dangereux, des composés intermédiaires et une forte consommation d'énergie. Par conséquent, des méthodes biologiques ont été utilisées qui pourraient être plus respectueuses de l'environnement et ne causent aucun dommage à la santé des animaux et humains.

Nous avons soumis une étude faite sur la synthèse verte de nanoparticules de ZnO, des nanoparticules de ZnO ont été préparées avec succès à partir de l'extrait de Phoenix Dactylifera. L pour la première fois. L'effet de la concentration d'acétate de zinc dans le (0,01-0,6 M) sur la formation de nanoparticules a été étudié. L'écart de l'énergie de gap a été trouvé entre 3,20 et 3,27 eV. DRX montre le bon cristallin qualité du ZnO. La taille de nanoparticules ZnO est de l'ordre de 19,77 à 26,28 nm. Le MEB a montré que les nanoparticules synthétisées contiennent parfois des cristaux uniques de ZnO ayant une dimension supérieure à $4\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ obtenu avec une concentration d'acétate de zinc de 0,1 et 0,4 M. L'utilisation de l'extrait de Phoenix Dactylifera. L offre une synthèse de nanoparticules à faible coût et respectueuses de l'environnement. La variation de la concentration d'acétate de zinc nous permet de contrôler strictement la taille et la forme des nanoparticules ZnO.