



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
Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:
BENDEBKA Mebarka
LAMOURI Siham

Thème

*Évaluation de l'activité antioxydant des
nanoparticules de ZnO préparées par la
synthèse verte*

Soutenu le /06/2019

Devant le Jury:

Mr Mme. K. Ahmouda	Président	Université d'El Oued.
Mr Dr. LAOUINI Salaheddine	Examineur	Université d'El Oued.
Mr GURRAM Abdelmadjid	Rapporteur	Université d'El Oued

2018/2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



RESUME

Dans ce travail, nous avons préparé des nanoparticules (NPs) de ZnO à partir des concentrations massiques de l'acétate de zinc (0,2g, 0,4g, 0,6g, 0,8g et 1,0g) réagissant avec le l'extrait de Phoenix dactylifera L qui est une technique de chimie verte. Les (NPs) de ZnO sont recuit à 500 °C pendant 3 heures. Les caractéristiques structurales des spécimens que nous avons ensuite analysés par diffraction des rayons X et UV-visible et IR montrent que .Les caractéristiques structurales des spécimens analysés par diffraction des rayons X confirment la formation d'une structure hexagonale de ZnO de type (würtzite) avec une direction préférentielle pour (101). L'activité antioxydant des NPs de ZnO synthétisés par l'extrait de Phoenix dactylifera L traduit leur aptitude à piège les radicaux libres de l'organisme. Deux méthodes ont été utilisées pour évaluer l'activité antioxydant des NPs :

- Test d'évaluation de l'activité antioxydant totale (PPM), et Test d'évaluation d'activité antioxydant DPPH.

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

ملخص :

في هذا العمل, قمنا بإعداد مسحوق جسيمات النانوية لـ ZnO انطلاقاً من تراكيز كتلية لأسيتات الزنك (0.2 غ, 0.4 غ, 0.6 غ, 0.8 غ و 1.0 غ) تتفاعل مع مستخلص أوراق النخيل بتقنية الكيمياء الخضراء. يتم صلب (NPs) ZnO عند 500 درجة مئوية لمدة 3 ساعات. توضح الخصائص الهيكلية للعينات التي قمنا بتحليلها بعد ذلك بواسطة حيود الأشعة السينية, الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء. تؤكد الخصائص الهيكلية للعينات انكسار الأشعة السينية على تكوين بنية سداسية من ZnO من النوع (Wurtzite). مع اتجاه تفضيلي لـ (101). إن نشاط مضادات الأكسدة في (NPs) ZnO الذي تم توليفه بواسطة مستخلص أوراق النخيل يعكس قدرتهم على حبس الجذور الحرة في الجسم. تم استخدام طريقتين لتقييم نشاط مضادات الأكسدة لـ NPs:

- اختبار تقييم النشاط الكلي للأكسدة PPM , و اختبار تقييم النشاط المضاد للأكسدة DPPH.

الكلمات المفتاحية: الزنك, الجسيمات النانوية, التوليف الأخضر, مضاد الأكسدة, Phoenix Dactylifera. L.

Remerciement

Nous devons faire nos derniers pas dans la vie universitaire, d'une pause aux années que nous avons passées à l'université avec nos professeurs distingués, qui nous ont fourni beaucoup d'efforts pour former la future génération du pays.

Avant de continuer, je remercie et remercie ceux qui ont reçu le message le plus sacré de la vie.

A ceux qui ont pavé la voie de la science et de la connaissance.

A tous nos distingués professeurs

"Soyez un scientifique ... Si vous ne pouvez pas aimer les scientifiques, si vous ne pouvez pas ne pas les détester"

Et une reconnaissance spéciale et merci

BEN HAOUA Boubaker

Dr Abdelmadjid GURRAM

Ce que nous lui disons avec les paroles du Messenger d'Allah, que la paix soit sur lui "La baleine à la mer et l'oiseau au ciel pour atteindre l'instructeur des braves gens"

Je voudrais également adresser mes sincères remerciements à *Monsieur le Professeur Ben Hou Boubaker* ainsi qu'aux responsables du laboratoire,

Salmi Saaide BERRADjamila.

Et Département de science de matière et en particulier Kenza, Mouna,
et à nous tous qui avons enseigné l'optimisme et l'illumination à notre peuple et à ceux qui nous ont accompagnés lorsque nous avons perdu la route. En particulier à la beauté du pays.

En fine, nous n'oserions oublier de remercier tout le corps professoral de la faculté des sciences et technologies à l'Université Echahide Hamma Lakhadar Eloued, pour le travail énorme qu'il effectue pour nous créer les conditions les plus favorables pour le déroulement de nos études.

Dédicace

لو كان الوفاء يعبر و لو بجزء من الوفاء , فالإهداء إلى التي على بساط الأوجاع ولدتني و بأيدي
الآلام ربتني و بعيون التعب رعتني و بصدر المشقات حمتني , إلى من كان دعائها سر نجاحي

أمي أمي أمي .

إلى من كلله الله بالهيبة و الوقار و علمني العطاء دون انتظار , إلى الذي أحمل اسمه بكل افتخار إلى
قدوتي في الحياة إلى الذي لم يشهد على هذه اللحظة **والدي** رحمه الله واسكنه فسيح جناته ..

إلى من قال فيهم الشاعر

أخاك أخاك فمن لا أخا له *** كساع إلى الهيجاء بغير سلاح

إلى الدين من تربطني بهم أسمى علاقات الوجود , إخوتي الأعزاء , **نعيم**, **يوسف**, **ياسين**, **أكرم**.

إلى رفيق دربي و ملهمي من كان بجانبني في كل دقيقة **خطيبي** حفظه الله

إلى كل الأهل و الأقارب فردا فردا و صديقتي وابنة عمي بدرة.

إلى رفيقتي و زميلتي التي تقاسمت معي جهود انجاز هذه المذكرة سهام.

إلى الأصدقاء الأوفياء الأعزاء أخواني التي رزقني بهم الحياة نسرين بريزة صفية مدينة مروة وهيبة

حدة ياسمين فاطمة خلود إلى الزملاء الأعزاء فاطمة مسعودة رميصاء.

إلى كل من جال مفكرتي و سقط سهوا من قلمي و لم تكتبهم مذكري إلى كل من تصفح هذه المذكرة

وانتفع بها و تذكرنا بدعائهم إلى كل من يعرفني و لا اعرفه.

اهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

" قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون "

صدق الله العظيم

السمي لا يطيب الليل الا بشكرك ولا يطيب النهار الا بطاعتك ولا تطيب اللحظة الا بذكرك ولا تطيب الجنة الا

الى من بلغ الرسالة وادى الامانة الى نبي الرحمة ونور العالمين سيدنا محمد صلى الله عليه و سلم

الى من جرع كأس فارنا لستقيني قطرة حب الى من حصد الاهواء عن دربي ليمس لي طريق العلم الى

القلوب الصبيرة الى السراج الذي لا ينطفئ نوره ابدا والذي بذل جهد الصنيين من اجل ان اغتلي سلاله النجاج

والذي العزيز يحسى

حبيب لنا خيرا

الى ينبوع الحنان والتفاؤل والامل الى كل من في الوجود بعد الله ورسوله الى ملائكي وبسمه في الحياة الى

من دعائنا سر نجاني وحناننا بلس جرائي الى اغلى الحبايب امي الغالية عيضة

" كن عالما فان لم تستطع فكن متعلما فان لم فاحب العلماء فان لم تستطع فلا تبغضهم "

الى الذين كانوا عوننا وسندا في بحثنا هذا ونورا يضيء الظلمة التي كادته نقض احبانا في طريقنا الى من

زرعوا التفاؤل في دربنا وقدموا لنا النصح والارشاد الدكتور " بن حوة بوبكر ' سالمى ' السعيد "

الى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة الى رباحين حياتي اخوتي واخواتي " عبد السلام ' زين الدين '

عبد اللطيف ' عماد ' منصف وكذا نور الصدى ' الخنساء ' خريمان ' زبيدة ' بدر البدور "

الى اهل عرائس العائلة " سومية ' فاطمة " والى اغلى براعم العائلة " سراج عبد الرشيد ' ميسم ' عبد البديع '

محمد عبد الكافي "

الى من خافقه السطور عن ذكرهم فوسعه قلبي الى من تذوقه معصو اجمل اللحظات الى من جعلهم الله

اخوتي حديقاتي " امال ' مباركة ' ايمان ' بريزة ' حابرين ' سناء ' منال ' حولة ' خرفية ' مليكة "

الحمد لله الذي تم بنعمته الساعات في مضمار الحياة التي بذلنا فيها جهدا وسبرا وتلك اللهاى الطوال

ممنونا للوصول الى هذا اليوم والحمد لله تحقق الحلم المنفود

الحموري سهام

Sommaire

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Sommaire

List de figure

List de tableau

List de symboles

Introduction générale.....1

Chapitre I : Généralités sur les nanoparticules et les polyphénols

I.1.Introduction.....5

I.2.L’histoire de la nanotechnologie.....5

I.3.Définition de nanoparticule.....7

I.4.Classification des nanoparticules.....7

I.4.1.Classification de nanomatériaux selon leurs formes d’utilisation.....7

I.4.2.Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant /objet
/produit considéré.....8

I.4.3.Classification des nanoparticules en fonction de leur composition chimique.8

I.4.3.1.Origine naturelle.....8

I.4.3.2.Origine humaine.....9

I.5.Propriétés des nanomatériaux.....9

I.5.1.Propriétés mécaniques.....9

I.5.2.Propriétés électroniques.....9

I.5.3.Propriétés optiques.10

I.5.4.Propriétés de transfert thermique.....10

Sommaire

I.5.5. Propriétés de barrière.....	10
I.5.6. Inflammabilité.....	10
I.5.7. Propriétés magnétiques.....	10
I.5.8. Propriétés catalytiques.....	10
I.6. Procédés de fabrication de nano-objets et de nanomatériaux.....	10
I.7. Les oxydes métalliques	11
I.8. L'oxyde de zinc	11
I.8.1. Propriétés des nanoparticules ZnO	12
I.8.1.1. Propriétés structurales	12
I.8.1.2. Propriétés optiques	13
I.8.1.3. Propriétés électrique et électronique.....	14
I.9. Méthode de synthèse de nanoparticule.....	14
I.9.1. La méthode sol-gel	14
I.9.2. Synthèse par processus hydrothermal.....	15
I.9.3. Méthodes chimiques de synthèse de nanoparticules en solution	15
I.9.4. Synthèse par chimie verte.....	15
I.10. Le mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques	16
I.11. Domaines d'applications.....	17
I.11.1. Aéronautique et espace.....	17
I.11.2. Electronique et communication.	18
I.11.3. Chimie et matériaux.....	18
I.11.4. Pharmacie, biomédicale et biotechnologie.....	18
I.11.5. Cosmétique.....	18
I.11.6. Santé.....	18
I.11.7. Energie.....	18
I.11.8. Environnement et écologie.....	18
I.11.9. Défense.....	18
I.11.10. Secteur manufacturier.....	18

Sommaire

I.12.Présentation générale sur les polyphénols	19
I.12.1.Généralité	19
I.12.2.Principales classes des composés phénoliques	19
I.12.2.1. Polyphénols simples.....	19
I.12.2.2. Polyphénols complexes (tannins).....	24
I.12.3. Activités biologiques des polyphénols.....	25
I.12.3.1. Activité antioxydant.....	25
I.12.3.1.1. Définition d'un radical libre.....	26
I.12.3.1.2. Antioxydants.....	26
I.12.3.1.3. Les sources des antioxydants.....	27
I.12.3.4. Mécanismes d'action des antioxydants.....	28

Chapitre II : synthèse et caractérisation

II.1. Introduction.....	30
II.2. la Synthèse des nanoparticules par chimie verte	30
II.3. Phoenix dactylifera. L	30
II.3.1. Définition	30
II.3.2. Description	31
II.3.3. Pourquoi les feuilles de Phoenix ?	32
II.4.La synthèse verte des NPs de ZnO.....	32
II.4.1. Procédure de synthèse des ZnO de NPs par la chimie verte	32
II.5. Techniques de caractérisation	34
II.5.1.caractérisation des propriétés structurales diffraction de rayons X.....	35
II.5.1.1.Principe de la diffraction des rayons X(DRX).....	35
II.5.1.2.Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille.....	36
II.5.1.3.Détermination de taille de grains.....	37
II.5.1.4.Principe de fonctionnement du diffractomètre.....	37
II.5.2.La spectroscopie UV-Visible.....	38

Sommaire

II.5.2.1.Caractérisation de la qualité et de la quantité des produits en utilisant l'UV.....	38
II.5.2.2. Principe d'un spectromètre à ultraviolet	39
II.5.3.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	40
II.5.3.1.Principe du fonctionnement.....	40
II.5.3.2.Caractérisation des groupements chimiques fonctionnels en utilisant l'IR	41
II.5.3.3.Principe de la spectroscopie infrarouge.....	41
II.5.4.Principe du spectrophotomètre infrarouge.....	41
II.6. Evaluation de l'activité antioxydant	42
II.6.1. Test d'évaluation de l'activité antioxydant totale de (PPM).....	42
II. 6. 2. Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH)	43

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.Résultat et discussion	46
III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	46
III.1.1.1.La formule de Scherrer pour calculer la taille de la particule	47
III.1.1.2. Exemple de calcul de la taille d'une particule Dans le cas de 0.6g/100mL.	47
III.1.1.3.Calcul de la taille moyenne	48
III.1.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge	49
III.1.3. Caractérisation par spectroscopie ultra-violet	50
III.1.4. Evaluation de l'activité antioxydante.....	51
III.1.4.1. Méthode de la Capacité antioxydant totale (CAT)	51
III.1.4.2. Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH).....	53
Conclusion générale.....	58
Référence bibliographique.....	59

Sommaire

Annexe I : Domaine d'application et le risque de nanoparticule.....	I
I.1. Domaine d'application.....	I
I.2.Les risques de nanoparticule.....	I
I.2.1. Risques pour la santé	I
I.2.2. Risque environnementaux	II
I.3. Effets toxiques potentiels.....	III
Annexe II : L'oxyde de zinc.....	III
II.1.Oxyde de Zinc	III
Annexe III : Partie expérimentale.....	IV
III.1. la méthode de synthèse.....	IV
III.2. Les échantillons finals.....	VI
III.3. Le test de PPM.....	VI
III.4.Le test de DPPH.....	VII

List De Figure

Chapitre I

Figure I.1 : Gamme de taille des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.....	7
Figure I.2 : La classification de nano-objets de dimension nanométrique.....	8
Figure I.3 : Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant/objets/ produit considéré.....	8
Figure. I.4 : Classification des nanomatériaux manufacturés.....	9
Figure I.5 : les deux approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés.....	11
Figure I.6 : A gauche sont illustrés différents types des nanostructures (a: Tétrapodes, b : nano-aiguilles, c : nano-piliers, d : coques, e : nano-piliers facettés, f : rubans /peigne).....	12
Figure I.7 : Différentes formes de nanostructures du ZnO. Nano-fils ; nanotubes ; nanopunaie ; nano-pointes ; nano-hélices et nano-anneau.....	13
Figure I.8 : Variation de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation.....	14
Figure I.9 : Une représentation schématique de la synthèse des nanoparticules métalliques dans un extrait végétal.....	17
Figure I.10 : Squelette de base des flavonoïdes.....	21
Figure I.11 : Structure chimique des flavanones.....	21
Figure I.12 : Structures chimiques de flavonols.....	22
Figure I.13: Structures chimiques de certains flavan-3-ols.....	22
Figure I.14 : Des exemples des structures chimiques des flavones.....	23
Figure I.15: Deux exemples des structures chimiques des isoflavones.....	23
Figure I.16: Deux exemples des structures chimiques des anthocyanes.....	24
Figure I.17: Structures de l'hydroxytyrosol (a) et du tyrosol (b).....	24

Chapitre II

Figure II.1 : Phoenix Dactylifera.L.....	31
Figure II.2 : Structure chimique des molécules majoritairement présente dans les feuilles de Phoenix.....	32
Figure II.3 : les étapes de la synthèse verte en utilisant les feuilles de Dactyliféra. L.....	34
Figure II.4 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.....	35
Figure II.5 : Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	36
Figure II.6: Image d'un diffractomètre de type (D8 ADVANCE).....	38
Figure II.7: Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.....	39
Figure II.8: Schéma principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	42
Figure II.9: Piégeage du radical libre DPPH.....	43

Chapitre III

Figure III.1 : diffraction d'oxyde de zinc en poudre (JCPDS N° : 36-145).....	46
Figure III.2 : Diagramme DRX de la poudre vertement synthétisée respectivement : de 0.2 jusqu'à 1.0g d'acétate de zinc dans 100 mL d'extrait.....	47
Figure III.3: Illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic le plus grand (pour la concentration 0.6g/100mL d'extrait).....	48
Figure III.4: Spectre FTIR des NPs synthétisés à 75 °C pour 0.2g jusqu'à 1.0 d'acétate de zinc dans 100mL de l'extrait.....	50
Figure III.5 : Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs de ZnO synthétisées par l'extrait de Phoenix Dactylifera. L. synthétisée à 75 °C pour différentes concentrations.....	50
Figure III.6: Courbe d'étalonnage d'acide ascorbique.....	52

List de figure

Figure III.7: Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO de concentration (0.2g).....	53
Figure III.8 : Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO d'échantillon (0.4g).....	53
Figure III.9: Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO d'échantillon (0.6g).....	54
Figure III.10 : Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO d'échantillon (0.8g).....	55
Figure III.11 : Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO d'échantillon (0.6g).....	55

List de Tableau

List de Tableau

Chapitre II

Tableau. II.1 : Classification de l'espèce de Phoenix Dactylifera. L.....	31
--	----

Chapitre III

Tableau III.1 : les résultats de la taille des particules de l'oxyde de zinc synthétisé à partir de l'extrait de feuilles de Phoenix Dactylifera. L avec différentes concentrations en masse d'acétate de zinc dans un volume fixe de l'extrait.....	48
Tableau III.2 : La capacité antioxydant totale des différents échantillons.....	52
Tableau III.3 : Valeur des IC 50 du DPPH pour les NPs.....	56

Liste des symboles

ZnO	Oxyde de zinc
STM	Microscope à effet tunnel
AFM	Microscope à force atomique
RMNT	Réseau de recherche en micro et nanotechnologies
MIT	Massachusetts Institute of Technology
ISN	L'Institut for soliders nanotechnologies
EPA	L'agence américaine pour la protection de l'environnement
NTC	Nanotube de carbone
m	Mètre
μm	Micromètre ($1\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$)
nm	Nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)
$\text{\AA}$	Ångström ($1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$)
D	Dimension
λ	Longueur d'onde
RX	Rayon X
UV	Ultra-violet
IR	Infrarouge
TGA	analyse thermogravimétrique
OH	Hydroxyde
DRX	Diffraction Des Rayons X
NPs	Nanoparticules
CuO	Oxyde de cuivre

Liste de symbole

PPM	PhosPho-Molybdate
DPPH	2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
H	l'élément d' Hydrogène
C	L'élément de carbone
Fe ₃ O ₄	Le Tétraoxyde de trifer

Introduction générale

Les nanomatériaux, avec une dimension caractéristique de l'ordre de 1 à 100 nanomètres (nm), sont à la fine pointe des nanosciences et des nanotechnologies. Comme il est connu les premières synthèses et utilisations des nanoparticules datent des années 1990, ce n'est que dans les années 2010 qu'a eu lieu une véritable explosion du développement des nanotechnologies. Les nanomatériaux et les nanoparticules métalliques en particulier ont reçu un intérêt particulier dans divers domaines allant de la science des matériaux à la biotechnologie [1]

Les nanoparticules de métaux nobles tels que or, argent, fer, zinc, carbone, cuivre, palladium et platine sont largement appliqués dans les produits qui sont directement en contact avec le corps humaine tels que les shampooings, les savons, les détergents, les chaussures, les produits cosmétiques, et la pâte dentifrice, en plus des applications médicales et pharmaceutiques. Les nanoparticules peuvent être synthétisées en utilisant divers approches, y compris chimiques, physiques, et biologique. Bien que la méthode de synthèse chimique requiert peu de temps pour la synthèse de grande quantité de nanoparticules, cette méthode nécessite des agents de thermobrossage pour la stabilisation de la taille des nanoparticules. Les produits chimiques utilisés pour la synthèse de nanoparticules et leur stabilisation sont toxiques et conduisent à des sous-produits n'ayant pas des normes unon respectant l'environnement. La nécessité de développer un protocole de synthèse des nanoparticules non-toxique pour l'environnement à conduit à développer l'intérêt dans les approches biologiques qui n'utilise pas de produits chimiques toxiques comme sous-produits. Ainsi, il ya une demande croissante pour « la nanotechnologie verte ».

L'utilisation des organismes biologiques, des extraits de plant ou de la biomasse végétale peuvent être une alternative aux méthodes chimiques et physiques pour la production de nanoparticules d'une manière respectueuse de l'environnement. Parfois, la synthèse de nanoparticules en utilisant diverses plantes et leurs extraits peuvent être un avantage par rapport à d'autres procédés de synthèse biologique. La synthèse de nanoparticules en utilisant des extraits de plantes est la méthode verte de production des nanoparticules la plus adoptée. Elle est non néfaste à l'environnement et présente plusieurs avantages comme la large distribution des plantes, et leur disponibilité, la facilité et sureté quand a leur manipulation de

Introduction générale

plus elles agissent en tant que source de plusieurs métabolites tels que les polyphénols, les antioxydants, les sucres, les tanins, les acides et bien d'autres. [1]

L'oxyde de zinc (ZnO) présente des propriétés très intéressantes. A l'état naturel, il est de couleur rouge rubis et se trouve abondamment dans les minerais, tandis que, celui préparé artificiellement est incolore ou blanc. Les propriétés de ZnO naturel sont connues depuis longtemps. Grâce à, ces propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc occupe une place important dans l'industrie, ZnO pouvant être utilisé comme détecteur de pression, ou dans dispositifs électroniques tels que redresseur, les filtres et dans la fabrication des varistances. Il possède un gap très large (3,37 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 MeV) à température ambiante. [2]

Dans ce travaille pour obtenir les nanoparticules de ZnO, Nous avons compté sur les feuilles de Phoenix Dactilifera. L en raison de leur disponibilité dans notre environnement et du fait qu'elles sont des fruits essentiels dans nos vies.et la méthode de synthèse est très simple, non couteuse, non toxique et non dangereuse.

Dans ce contexte, l'objectif global de ce travail est d'étudier la possibilité de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc à l'aide d'extrait des feuilles de Phœnix Dactylifera. L, et la caractérisation de ces nanoparticules par XRD, UV visible, FTIR. Comme second objectif c'est de connaitre «l'activité antioxydant des nanoparticules de ZnO préparés par la synthèse verte ». Ainsi que son importance des NPs de ZnO, qui peuvent être intégrées à une large gamme d'applications dans l'industrie les cosmétiques, l'environnement.

Le mémoire décrivant ce travail est entamé par une introduction générale qui donnée une idée sur l'importance de thème, suivie par une division des chapitres comme suit :

Le I chapitre, est consacrée à une étude bibliographique présentant une généralité sur les nanoparticules, histoire de nanotechnologie, définition des NPs et leur classification, leurs prospérités, et leurs procédés de fabrication. Le mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques en générale et l'oxyde de zinc en particulier. Les domaines d'application des nanoparticules et une généralité sur les poly phénols auront lieu dans ce chapitre.

Le chapitre II, traite la synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de zinc à partir de l'extrait des feuilles de Phœnix Dactylifera. L, les techniques des caractérisations et une aperçue sur l'évaluation d'activité antioxydant.

Introduction générale

Le Chapitre III, présente les résultats obtenus au cours de ce travail et l'application antioxydant.

Une conclusion générale récapitule les résultats obtenue au cours de travail aura lieu dans ce contexte.



Chapitre I : Généralité sur les nanoparticules et les polyphénols



I.1.Introduction

Les nanotechnologies sont un ensemble d'outils, d'instruments, de technique qui permettent aux nanosciences de progresser en offrant des moyens d'étudier, de manipuler de fabriquer et de mesurer les objets nanométrique. Ce sont aussi les applications issues des nanosciences, comme par exemple les nanomatériaux ou les nano-composant. [3]

I.2. L'histoire des nanotechnologies

Lors d'une conférence en 1959, le physicien Richard Feynman déclare : «Les principes de 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. 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 nanomonde s'ouvre réellement aux chercheurs. 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. [4]

Voici un historique de « l'histoire » des nanotechnologies qui permet d'observer l'évolution des recherches de leur importance dans notre société :

A: 1959: « There is plenty of room at the bottom » (IL y a plain de en bas). C'est ce qu'a declare Richard P. Feynman, lors de la conference annuelle de l'American Physical Society au Caltech. Par ces mots il invite la communauté scientifique à explorer le nanomonde.

B : 1974 : Eric Drexler popularise le terme de « nanotechnologie », après que le mot ait été forgé par Norioo Taniguchi, de l'université des Tokyo.

C : 1981 : mise au point du microscope à effet tunnel (STM) par Gerd Bining et Heinrich Rohrer, du laboratoire IBM de Zurich, pour « voir » la forme des atomes. Cette invention vaudra à ses inventeurs le prix Noble de physique en 1986.

D : 1989 : découverte des « fullerènes » (minuscules molécules de carbone pur composées de 60 atomes) par Richard Smalley, Robert Curl et Harold Kroto.

Chapitre I

E : 1990 : le chercheur d'IBM Donald Eigler parvient à déplacer un à 35 atomes de xénon et à dessiner les initiales d'IBM en utilisant la pointe ultrafine du microscope à effet tunnel.

F : 1991 : mise en évidence du nanotube de carbone par le physicien japonais Sumio Ijima, des Laboratoires NEC à Tusukube.

G : 1993 : Première nano-expérience réalisée par Donald Eigler. Assemblage de 48 atomes de fer en un tambour électronique.

H : 1996 : Premier transistor électronique unimoléculaire avec un nanotube de carbone.

K : 1997 : Premier amplificateur électromécanique à une seule molécule.

L : 1999 : Lancement en France du RMNT, Réseau de recherche en micro et nanotechnologies piloté par le Ministère de la recherche pour favoriser la coopération entre industrie et laboratoires publics.

M : 2000 : Bill Joy, l'inventeur du langage informatique Java, s'inquiète publiquement de l'effet vira des nanotechnologies dont l'homme pourrait perdre le contrôle.

N : 2001 : Bill Clinton¹¹ lance la National Nanosciences Initiative.

P : 2002 : lancement du grand programme « Converging Technologies » par la National Science Foundation. Elle ambitionne la convergence des biotechnologies, des technologies de l'information, des sciences cognitives.

Q : Mars 2002 : fondation par l'US army et le MIT de l'Institute for soliders nanotechnologies (ISN).

R : 9 mai 2005 : Motorola annonce un premier prototype d'écran fabriqué à partir de nanotubes de carbone. 2005 : l'Agence américaine pour la protection de l'environnement (EPA) décide de collecter toutes les informations nécessaires pour mieux définir les risques et établir des règles de sécurité.

S : 1^{er} Juin 2006 : inauguration du Pole Minatec, premier pôle européen pour les nanotechnologies. [4]

I.3.Définition de nanoparticule

Dans le mot particule le terme nano veut dire (1×10^{-9}) mètre, les nano particules sont constituées par pas plus de 10^6 atomes, leurs propriétés sont différentes à celles des mêmes atomes liées entre eux pour former des matériaux massifs.[5]

Une nanoparticule est assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (figure I.1). La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petite molécule d'atome.[3]

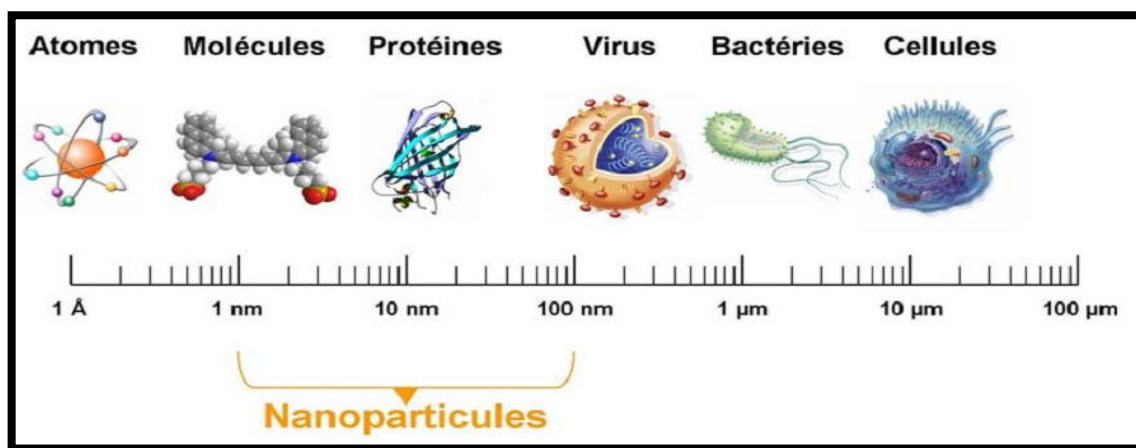


Figure I.1 : Gamme de taille des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques. [3]

I.4. Classification des nanoparticules

I.4.1. Classification de nanomatériaux selon leurs formes d'utilisation

Les nano-objets peuvent être classés selon le nombre dimensions:

I.4.1.1. Nanomatériau de dimension 0: matériau possédant une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique comme les matériaux nanoporeux avec des pores de taille nanométrique, les nanocomposites constitués de nano-objets dimension inférieure ou les solides nanocristallins contenant des nanocristaux. [6]

I.4.1.2. Nano-film de dimension 1: revêtement de surface d'épaisseur de quelques nanomètres. [6]

Chapitre I

I.4.1.3. Nano-fibre de dimension 2: nanotube, nanofilament ou nanobâtonnet. la longueur supérieure à 100nm est générale comprise entre 500 nm et 10µm et le rapport de cette longueur sur le diamètre à l'échelle nanométrique est supérieure à 3. [6]

I.4.1.4. Nano-poudre de dimension 3 : nanoparticule plus ou moins sphériques. [6]

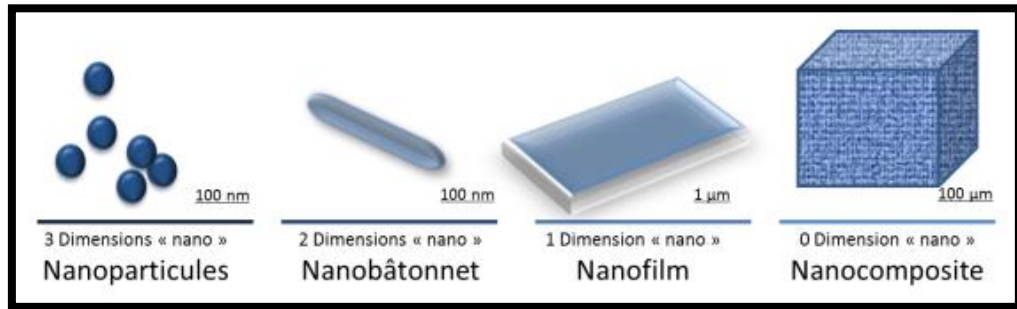


Figure I.2 : La classification de nano-objets de dimension nanométrique. [6]

I.4.2. Classification des matériaux selon leur localisation au sein du composant/objets/produit considéré

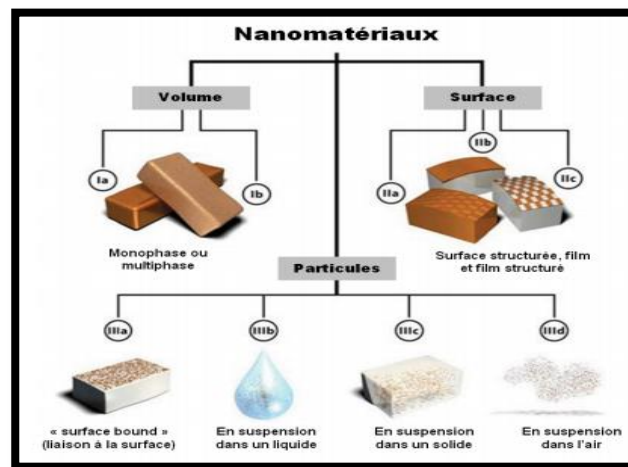


Figure I.3 : Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant/objets/ produit considéré. [7]

I.4.3. Classification des nanoparticules en fonction de leur composition chimique :

I.4.3.1. Origine naturelle

Les particules qui ne sont pas fabriquées [8]. Les nanoparticules d'origine naturelle résultent essentiellement des phénomènes de nucléation et de condensation des gaz et vapeur dans l'atmosphère comme les fumées volcanique, les incendies forêt. [6]

I.4.3.2. Origine humaine (anthropogénique)

Les particules « de fond », produites de façon involontaire ou des produits dérivés des processus industriels. [8]

I.4.3.2.1. Les nanoparticules d'origine anthropogénique non-intentionnelle : sont issues des procédés chauds tels que les fumées de soudage, la combustion des moteurs ou encore les activités industrielles.

I.4.3.2.2. Les nanoparticule d'origines anthropogénique intentionnelles :

Se retrouvent sous la dénomination de nanoparticules manufacturées. [6]

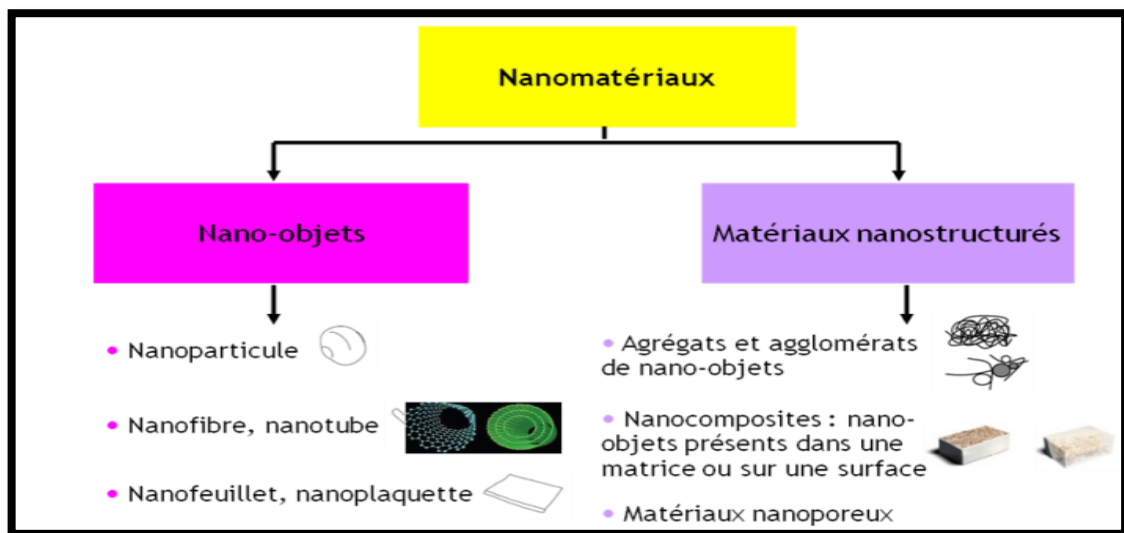


Figure. I.4 : Classification des nanomatériaux manufacturés. [9]

I.5. Propriétés des nanomatériaux

I.5.1. Propriétés mécaniques

Les nanomatériaux peuvent ainsi permettre d'améliorer la résistance des matériaux sans, car la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes. [7]

I.5.2. Propriétés électriques

Les NPs et/ou de nanotube peut modifier de façon drastique la conductivité électrique de matériaux réputés isolants. [7]

I.5.3. Propriétés optiques

Chapitre I

Les NPs améliorer les propriétés optiques de certains matériaux (transparence) lorsque : les dimensions des NPs inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380-780 nm). [7]

I.5.4. Propriétés de transfert thermique

L'ajout de nanoparticules peut permettre d'améliorer certaines propriétés (conductivité thermique) de matière. [10]

I.5.5. Propriétés barrière

Dans les nano-composites à matrice polymère, l'incorporation d'argile augmente les propriétés de barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz du fait de l'augmentation de la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent. [7]

I.5.6. Inflammabilité

L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas mais forme une nanostructure multicouche de silicate améliorant les propriétés de barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions de produits volatils issus de la combustion. [10]

I.5.7. Propriétés magnétiques

L'influence de la dimension des domaines cristallins (dimension 0) a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux. [7]

I.5.8. Propriétés catalytiques

La différence des propriétés catalytiques entre le matériel massif et le nano-manufacturé correspondant est illustrée par l'exemple des nanoparticules d'or. L'or massif n'a pas de propriétés catalytiques particulières. [7]

I.6. Procède de fabrication de nano-objet et de nanomatériaux

Les nanomatériaux manufacturés et destinés à des usages industriels peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. On différencie la méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) de la méthode dite « descendante » (top-down). [11]

I.6.1. L'approche « ascendante »

Chapitre I

Vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettent ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée. [11]

I.6.2. L'approche « descendante »

Est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. Le broyage à haute énergie est l'une des principales techniques utilisées dans cette approche actuellement. [11]

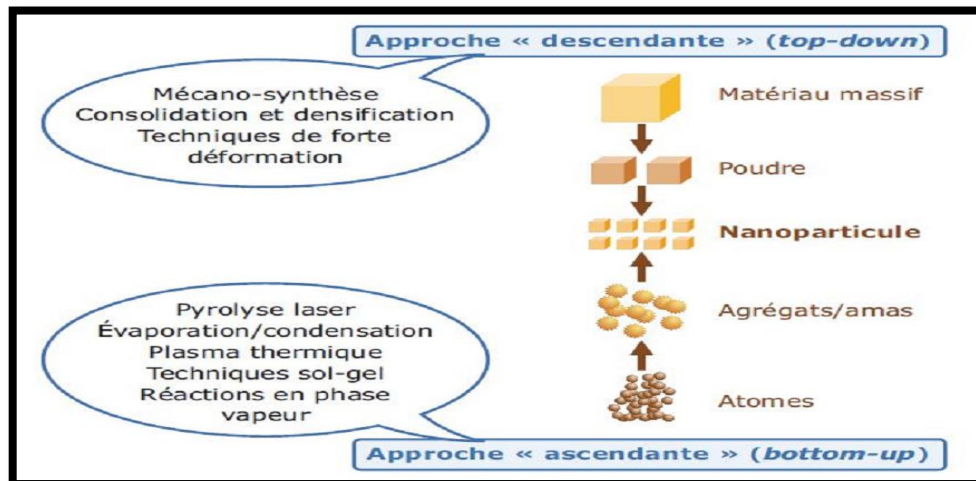


Figure I.5: les deux approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés. [11]

I.7. Les oxydes métalliques

Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été créés mais les plus courants, car produits à grande échelle, sont probablement la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc. Ils sont utilisés tel quels ou enrobés, principalement dans le domaine de la rhéologie, des plastiques et du caoutchouc en tant qu'agents actifs et d'additifs (SiO_2), des crèmes solaires et de pigments pour la peinture (TiO_2) [in modifie 2 termine] [1]

I.8. L'oxyde de zinc

Caractérisé par sa formule chimique ZnO , l'oxyde de zinc a pour propriété d'être insoluble dans l'eau. Cet oxyde amphotère n'est soluble que dans des solutions acides ou

Chapitre I

basiques. Il prend l'apparence d'une poudre blanchâtre qui est souvent appelée blanc de zinc ou zinc blanc.

L'oxyde de zinc est utilisé dans le cadre de nombreuses applications. Il intervient, notamment, dans la fabrication du verre ou de la céramique. On le retrouve également dans la composition de certaines crèmes solaires ou de certains produits alimentaires. [12]

I.8.1. Propriétés des nanoparticules ZnO

I.8.1.1. Propriétés structurales

Le ZnO constitue probablement la famille des nanostructures la plus riche de tous les matériaux.

La croissance dépend de la composition du matériau source car tout changement entraîne la modification de la morphologie de la nanoparticule résultant. [13]

Lorsque la taille d'un matériau atteint les dimensions nanométriques, les propriétés physiques changent considérablement sous l'effet du confinement quantique induit par la diminution de taille. [14]

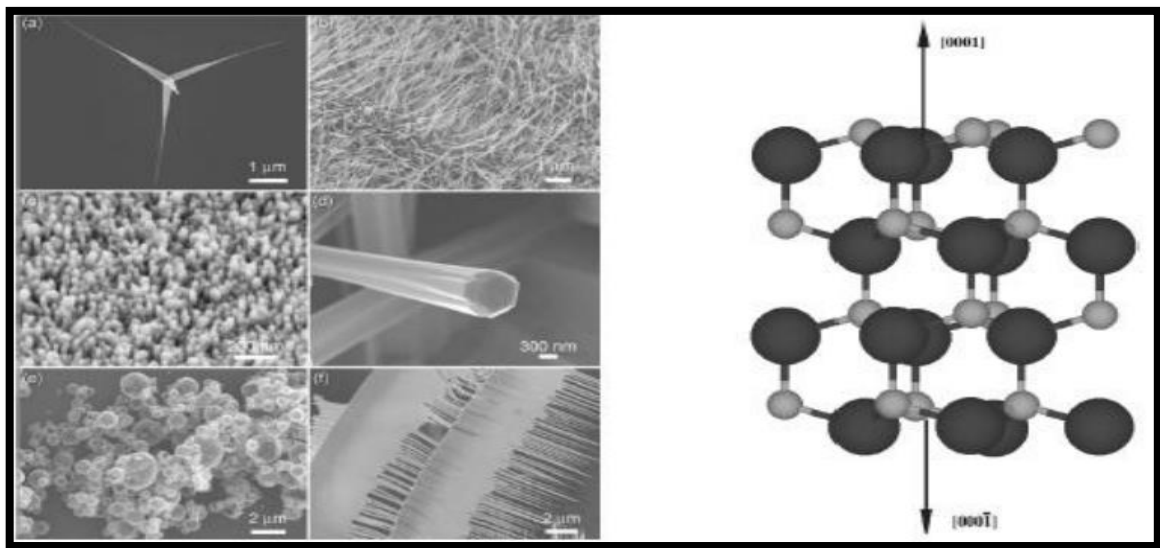


Figure I.6 : A gauche sont illustrés différents types des nanostructures (a: Tétrapodes, b : nano-aiguilles, c : nano-piliers, d : coques, e : nano-piliers facettés, f : rubans /peigne). [14]

Outre les couche minces 2D, les nano-piliers 1D et autres nanoparticules 0D, il existe un grand nombre de nanostructures de ZnO exotiques comme les nano-rubans, les nano-tétrapodes, les nano-roses des sables, nano-hélices, etc.... Ces structures peuvent être

Chapitre I

obtenues par voie physique grâce à différentes méthodes de synthèse telles la MOCVD, la MBE, la CVD etc....

Quelques exemples de nanostructures de ZnO sont présentés sur la figure il est intéressant de constater que la plupart de ces nanostructures sont fortement anisotropes. [14]

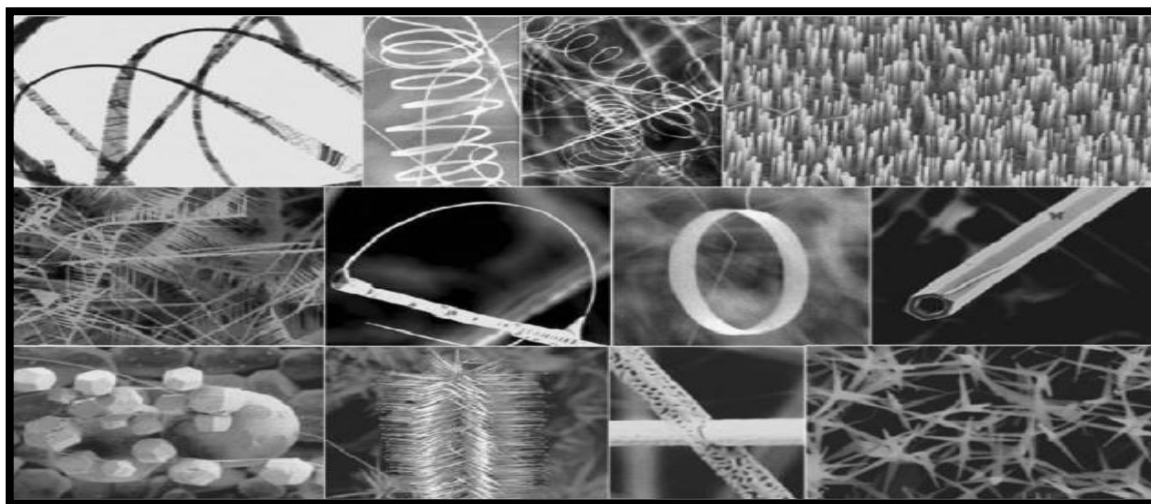


Figure I.7 : Différentes formes de nanostructures du ZnO. Nano-fils ; nanotubes ; nanopunaise ; nano-pointes ; nano-hélices et nano-anneau. [15]

I.8.1.2. Propriétés optiques

Les propriétés d'émission des nanoparticules de ZnO dépendent fortement de la méthode de synthèse employée. Car, ces propriétés sont associées à des défauts de surface.

Récemment, on a mis au point une nouvelle méthode de synthèse par voie organométallique pour la préparation à température ambiante, de nanoparticules de ZnO cristallines de taille et de forme contrôlées. C'est ce qui peut expliquer l'observation d'une émission soit jaune, bleu ou encore blanche. [13]



Figure I.8 : Variation de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation. [13]

Chapitre I

I.8.1.3. Propriétés électrique et électronique

Les propriétés électroniques des nanoparticules sont profondément modifiées et dépendent de la taille, la forme et de l'état de surface des nanomatériaux.

Les propriétés électroniques des nano-cristaux semi-conducteurs sont dues à leur très faible taille qui induit un effet de confinement des excitations optiques. [14]

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite directe ($E_g = 3.37$ eV à température ambiante), ce qui correspond à une transition dans le proche ultraviolet (UV) et les échantillons possèdent une résistance supérieure à $20\text{G}\Omega$. [13]

I.9. Méthode de synthèse de nanoparticule

Les nanoparticules ont été synthétisées avec un certain nombre de compositions et de structures différentes, y compris TiO_2 , ZnO , WO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ainsi que leur forme dopée. Leur processus de fabrication s'est basé sur des méthodes chimiques, physiques et mécaniques. [16]

I.9.1. La méthode sol-gel

Le sol-gel est une combinaison d'une suspension retenue dans un solide gélifié qui peut être soit un colloïde ou un polymère. La méthode de synthèse des nanoparticules d'oxyde par Sol Gel consiste à préparer une solution homogène de précurseurs métalliques puis un traitement thermique de ce dernier pour obtenir l'oxyde et la formation du cristal. Le choix du traitement thermique nous permet d'obtenir soit des poudres ou des xérogels. Les conditions et la nature de substances utilisées conditionnent les résultats voulus.

En plus de la pureté chimique des matériaux obtenus par Sol Gel qui est la propriété principale de son utilisation, cette voie se caractérise par sa simplicité, sa rapidité et sa facilité dans tous les types de revêtements, en dépit du coût très élevé des précurseurs alcoxydes et la manipulation d'une quantité importante de solvants

La synthèse par voie sol gel se fait par deux méthodes principales :

- * Voie métallo-organique

- * Voie de Pechini. [17]

I.9.2.Synthèse par processus hydrothermal

La méthode hydrothermale créée par Roderick Murchison (1792-1871), elle est définie comme une réaction hétérogène sous condition de pression et de température élevées. Son mécanisme de base est la dissolution et la précipitation des précurseurs qui sont insolubles dans les conditions ordinaires et favorise la cristallinité de particules solides formées par nucléation et croissance. [18]

Dans le processus de formation des phases stables seul les liaisons iono-covalentes fortes sont impliquées, par ailleurs, les interactions faibles quant à elles favorisent l'auto-assemblage des précurseurs moléculaires. Donc on peut dire que toutes les interactions interviennent dans la formation des cristaux. [19]

I.9.3.Méthodes chimiques de synthèse de nanoparticules en solution

Les méthodes chimiques de synthèse de nanoparticules en solution offrent une grande variété de conditions expérimentales. Une caractéristique commune aux voies de synthèse que nous allons présenter est l'utilisation de trois composants indispensables : un précurseur, un agent réducteur et un agent stabilisant. Le contrôle précis de la taille, de la distribution de taille, de la forme et de la composition des nanoparticules passe par le contrôle et l'ajustement des divers paramètres de réaction. La température, la nature et la concentration des réactifs et des agents stabilisants sont autant de paramètres modulables. Les systèmes pouvant être obtenus sont donc très variés.

*Transfert de phase liquide-liquide

*Voie micellaire inverse.

*Décomposition organométallique.

*Thermolyse.

*Réduction de sels métalliques et métallo-organiques. [20]

I.9.4. Synthèse par chimie verte

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 [19]. 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 [21].

I.10. Le mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques

Dans l'ensemble, le mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques dans les plantes et les extraits de plantes comprend trois phases principales:

❖ La phase d'activation

Pendant laquelle se produisent la réduction des ions métalliques et la nucléation des atomes métalliques réduits;

❖ La phase de croissance

Durant laquelle les petites nanoparticules adjacentes se fusionnent spontanément en particules de plus grande taille (formation directe de nanoparticules par nucléation et croissance hétérogènes et réduction supplémentaire des ions métalliques; Dénommée maturation Ostwald), qui s'accompagne d'une augmentation de la stabilité thermodynamique des nanoparticules;

❖ La phase de terminaison

Du processus déterminant la forme finale des nanoparticules. [22, 23]

Le procédé de formation de nanoparticules est représenté schématiquement sur la Figure I.9.

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,

Chapitre I

la croissance et la coalescence de petites particules séparées en particules 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.

À mesure que la durée de la phase de croissance augmente, les nanoparticules s'accumulent pour former des nanotubes, nano prismes, nano hexaèdres et une variété d'autres nanoparticules de forme irrégulière, ainsi. Par exemple, les nano triangles ont une énergie de surface très élevée, ce qui les rend moins stables, et si la stabilité des nanoparticules n'est pas supportée dans des extraits donnés, les nano triangle obtiendront une morphologie plus stable, comme un triangle tronqué, afin de minimiser L'énergie libre de Gibbs. [24]

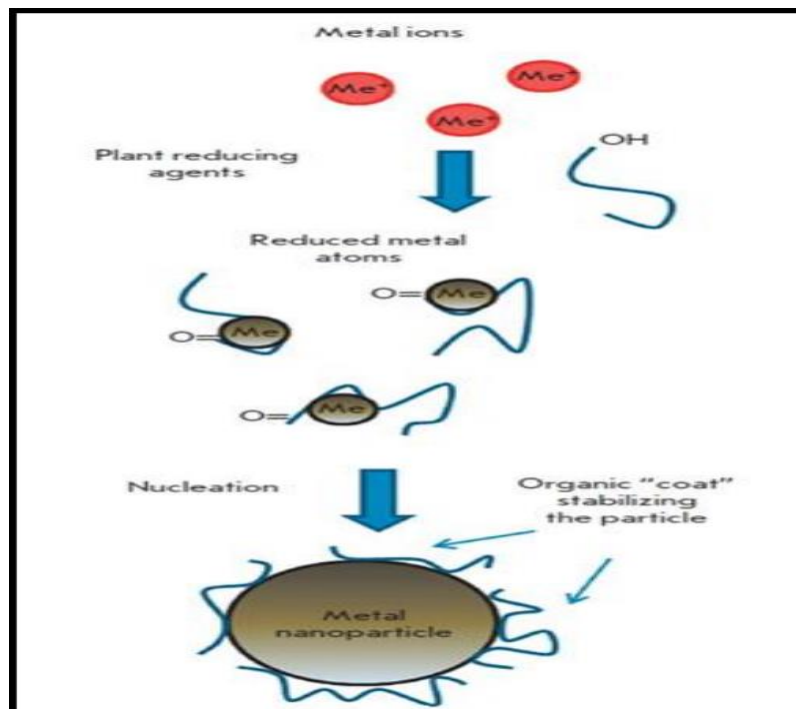


Figure I.9 : Une représentation schématique de la synthèse des nanoparticules métalliques dans un extrait végétal. [25]

I.11. Domaines d'application des nanoparticules

I.11.1. Aéronautique et espace : matériaux renforcés et plus légers [26], Matériaux composites haute performance, polymères conducteurs, pneus intelligents, plus brillantes, anti

Chapitre I

rayures, anticorrosion et anti salissures ; capteurs optimisant les performances des moteur, pneumatique plus durables et recyclable. [27]

I.11.2. Electronique et communication : processeurs miniaturisés [26], écrans plats [27], cellules solaires, mémoire et stockage de l'information à haute densité, catalyseurs multifonctionnels, inhibiteurs de corrosion. [28]

I.11.3. Chimie et matériaux : verres et ciments autonettoyants, textiles antibactériens. [26] poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; vitres anti-salissures et autonettoyantes ; textiles et revêtements antibactériens et ultra résistants ; couches ou multicouches fonctionnelles : isolation thermique. [27]

I.11.4. Pharmacie, biomédical et biotechnologie : médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles pour implants, vaccins oraux, régénération des os et des tissus. [27]

I.11.5. Cosmétique : crèmes solaires plus transparentes, pâte dentifrice plus abrasive, maquillage et notamment rouge à lèvres avec une meilleure [27], Shampoings, conditionneurs, sèche-cheveux, fers à cheveux. [28]

I.11.6. Santé : nano vecteurs pour transfert de gènes, microchirurgie et médecine réparatrice : nano-implants et prothèses [26], destruction sélective de cellules cancéreuses dans notre organisme, capteurs multifonctionnels ; analyses d'ADN ; membranes pour dialyse, thérapie génique. [28]

I.11.7. Energie : entreposage sécuritaire de l'hydrogène pour utilisation comme combustible propre [26], cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries, matériaux isolants plus efficaces. [27]

I.11.8. Environnement et écologie : diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer, couches non toxiques fonctionnelles de capteurs pour la dépollution environnementale, récupération et recyclage des ressources existantes. [27]

I.11.9. Défense : détecteurs et correcteurs d'agents chimiques et biologiques, systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes [27], tenue de combat pour les soldats, systèmes de surveillances médicale et de soins médicaux [28].

I.11.10. Secteur manufacturier : ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations de microscopes et d'instruments de mesure et de nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique. [27]

I.12.Présentation générale sur les polyphénols

I.12.1.Généralité

Les polyphénols constituent le groupe de métabolites le plus large et le plus répandu du règne végétal et font partie intégrante de l'alimentation humaine et animale avec ce qui avoisine les 8000 structures phénoliques connus. [29].

Les polyphénols sont présents dans de nombreux aliments d'origine végétale, tels que les légumes, les fruits, les céréales ou les fruits secs, ainsi que dans les boissons, comme le vin, le cidre, la bière ou le thé. [30]

Les composés phénoliques également dénommés les polyphénols, sont des métabolites secondaires présents chez toutes les plantes vasculaires [31], ce qui signifie qu'ils n'exercent pas de fonction directe au niveau des activités fondamentales de l'organisme végétal, comme la croissance ou la reproduction. [32]

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

La structure des composés phénoliques naturels varie depuis les molécules simples (acides phénoliques simples) vers les molécules les plus hautement polymérisées (tanins condensés). [33]

I.12.2. Principales classes des composés phénoliques

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

I.12.2.1. Polyphénols simples

I.12.2.1.1. Acides phénoliques

Cette vaste famille regroupe des composés présentant des cycles aromatiques le plus souvent soluble dans l'eau et présent sous forme de glycoconjugués [29], et ce sont des composés organiques possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique. [34].

- **Acides hydroxybenzoïques**

Chapitre I

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

- **Acides hydroxycinnamiques :**

Ces composés répondent à une représentation structurale de type (C6-C3), dont les plus abondants sont les acides caféique et coumarique. Ils sont à l'origine des voies de biosynthèse de nombreuses substances telles que les lignines, les flavonoïdes et les stilbènes. [b][35]

- **Coumarines**

Les coumarines dérivent des acides hydroxycinnamiques par cyclisation interne de la chaîne latérale. Les coumarines ont fréquemment un rôle écologique ou biologique. [35]

I.12.2.1.2. Les flavonoïdes

Les flavonoïdes ont tous la même structure chimique de base, ils possèdent un squelette carboné de quinze atomes de carbones constitué de deux cycles aromatiques (A) et (B) qui sont reliés entre eux par une chaîne en C3 en formant ainsi l'hétérocycle. Généralement, la structure des flavonoïdes est représentée selon le système C6-C3- C6.

En formant une structure de type diphenyle propane dont des groupements hydroxyles, oxygènes, méthyles, ou des sucres peuvent être attachés sur les noyaux de cette molécule Les flavonoïdes sont présents dans une grande variété d'aliments (fruits et légumes, céréales, jus de fruits, thé et vin...). [36]

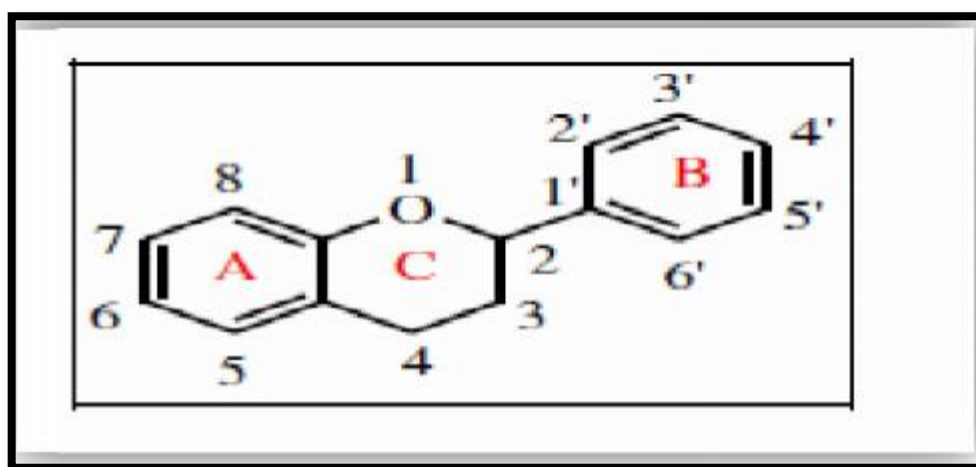


Figure I.10 : Squelette de base des flavonoïdes. [36]

Chapitre I

- Les Flavanones

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

Les agrumes constituent la principale source alimentaire de flavanones. Les principaux aglycones sont l'ériodictyol dans le citron, la naringénine dans le pamplemousse et l'hésperétine dans l'orange, un jus d'orange contient entre 200 et 600 mg d'hésperétine/L. [42][36]

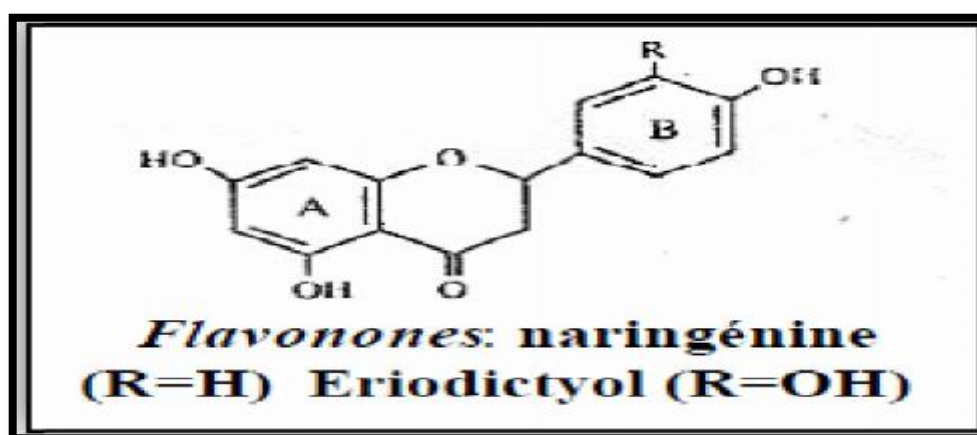


Figure I.11 : Structure chimique des flavanones. [36]

- Flavanols

Les flavanols se distinguent par la présence d'un groupement OH en position C₃ et d'une double-liaison en C₂-C₃. Ils peuvent exister soit sous forme d'aglycones, soit sous forme d'hétérosides. Les trois principales structures sont la quercétine, le kaempférol et la rutine. Les sources les plus riches sont les oignons (350-1200mg/kg de matière fraîche)[37, 38], le poireau, le chou et les baies telles que le cassis (115 mg/kg de matière fraîche)[39].

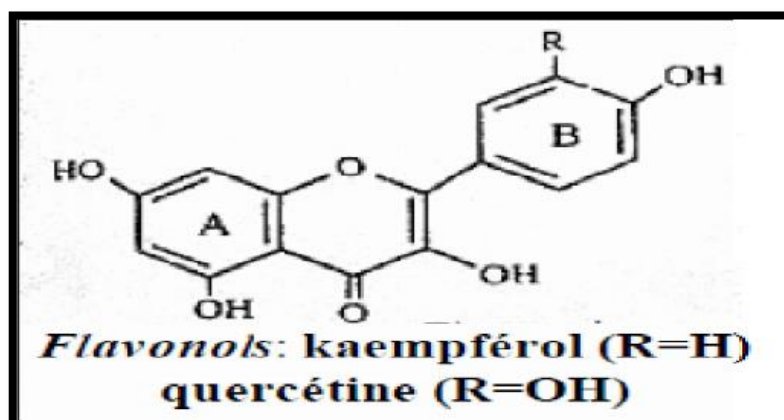


Figure I.12 : Structures chimiques de flavonol. [40]

- **Les Flavan-3-ols**

Les flavan-3-ols ou dérivés de catéchine sont la catégorie de flavonoïdes la plus complexe. De plus, les flavan-3-ols peuvent être estérifiés par l'acide gallique ou hydroxylés pour former les gallocatéchines (épicatechine gallate, épigallocatechine, épigallocatechine gallate) [41]. Les catéchines sont présentes dans le chocolat (jusqu'à 132,4 mg/kg de matière fraîche de chocolat noir) le thé (jusqu'à 120 mg du thé noir de Chine) et dans les fruits comme l'abricot [42, 43]

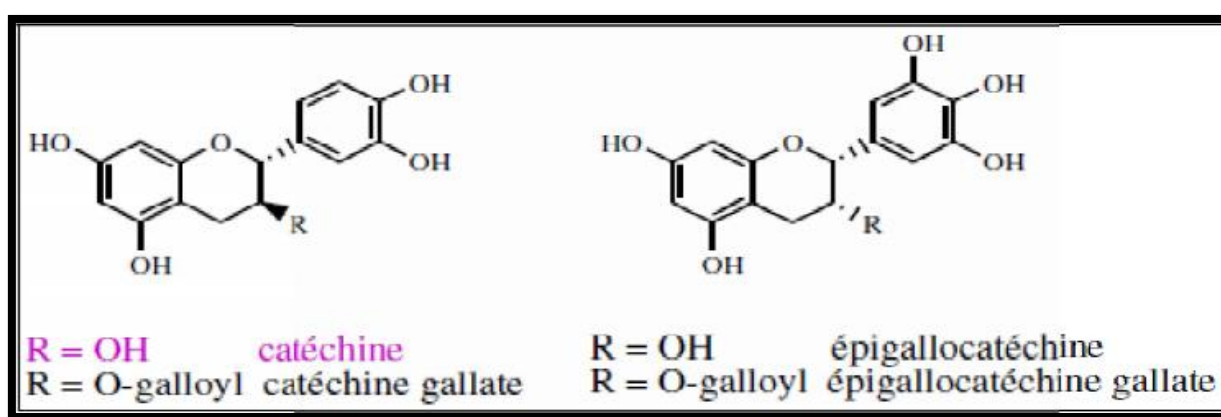


Figure I.13: Structures chimiques de certains flavan-3-ols. [41]

- **Les Flavones**

Les flavones sont structurellement très similaires aux flavonols et ne diffèrent que par l'absence d'hydroxylation en position 3 sur le cycle C (figure I.14). Elles sont principalement représentées dans l'alimentation par l'apigénine et la lutéoline. Contrairement aux flavonols, elles sont moins répandues dans les fruits et les légumes. Par conséquent, leur apport alimentaire est très faible. [44]

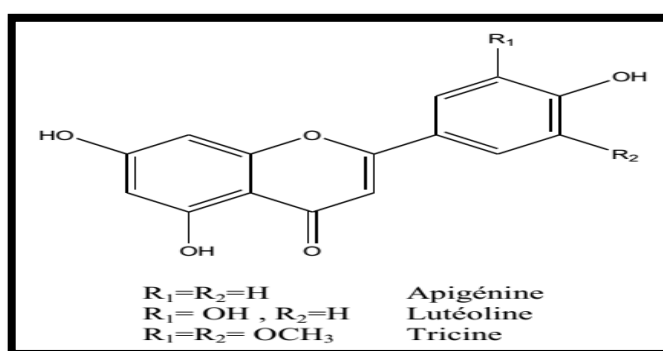


Figure I.14 : Des exemples des structures chimiques des flavones. [45]

Chapitre I

- **Les Isoflavones**

Les isoflavones sont considérées comme des dérivés des flavones, elles représentent une sous-classe importante et très distinctive des flavonoïdes [46].

Contrairement à la plupart des autres flavonoïdes, les isoflavones sont caractérisées par la présence d'un cycle B fixé à C3 plutôt que la position C2 (figure I.15). Ils ont une distribution très limitée dans le règne végétal. [44]

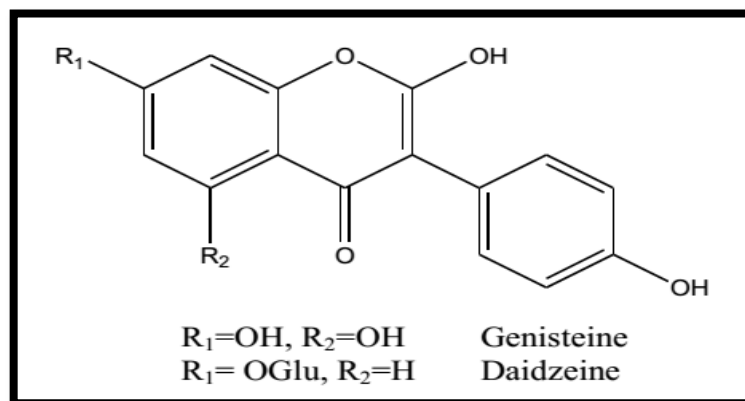


Figure I.15: Deux exemples des structures chimiques des isoflavones. [45]

- **Les Anthocyanes**

Les anthocyanes (en grec Anthos signifie fleur, et kyanos signifie bleu) sont des pigments hydrosolubles présents dans la plupart des espèces [38]. [47]

Ces pigments sont des dérivés du cation 2-phénylbenzopyrylium plus communément appelé cation flavylum (figure I.16). Ils sont accumulés dans les vacuoles cellulaires [98] [48] et ils sont responsable des couleurs rouges, violettes et bleues dans les fruits, les légumes, les fleurs et les graines, mais aussi jouent un rôle important dans la physiologie végétale comme attracteurs des insectes et dans la dispersion des graines. [49]

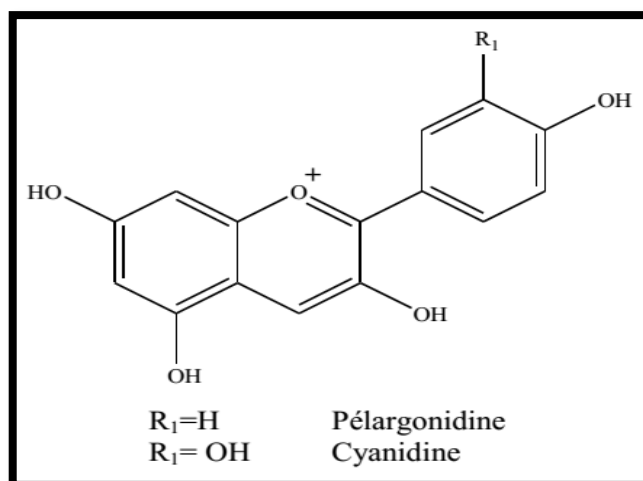


Figure II.16: Deux exemples des structures chimiques des anthocyanes. [45]

- **Alcools phénoliques**

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

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

Ces composés sont très abondants dans l'olive (fruit et feuille), libres ou associés à l'acide élénolique. [50, 51]

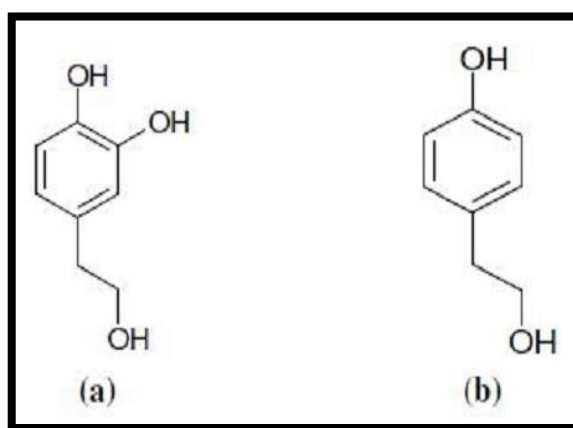


Figure I.17: Structures de l'hydroxytyrosol (a) et du tyrosol (b). [52]

I.12.2.2. Polyphénols complexes (tannins)

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

Chapitre I

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

Ils peuvent être liés à la cellulose et aux nombreux éléments minéraux. [53]

- **Les tanins hydrolysables**

Ces tanins sont des dimères d'acide gallique condensés sur un dérivé glycosyle, Ils comprennent l'acide gallique et les produits de condensation de son dimère, l'acide

hexahydroxydiphénique (1,2). Comme leur nom l'indique, ces tanins subissent facilement une hydrolyse acide et basique, ils s'hydrolysent sous l'action enzymatique et de l'eau chaude. [54]

- **Tanins condensés**

Appelés aussi proanthocyanidines ou procyanidines. Les tanins condensés sont des polyphénols de masse molaire élevée. Ils résultent de la polymérisation auto-oxydative ou enzymatique des unités de flavan-3,4-diol liées majoritairement par les liaisons C4-C8 (parfois C4-C6) des unités adjacentes, et se nomment ainsi proanthocyanidines de type B. Lorsque la condensation se produit entre les unités adjacentes par la liaison C4-C8 et par une liaison d'éther additionnelle entre C2 et C7, les proanthocyanidines sont dits de types A. [55, 56]

I.12.3. Activités biologiques des polyphénols

I.12.3.1.L' activité antioxydant

De nos jours, Il existe un intérêt croissant vis-à-vis de la biologie des radicaux libres, Ce n'est pas seulement dû à leur rôle dans des phénomènes aigus tels que le traumatisme ou l'ischémie, mais aussi à leur implication dans de nombreuses pathologies chroniques associées au vieillissement tels que le cancer, les maladies cardiovasculaires et inflammatoires et la dégénérescence du système immunitaire. [57]

Dans ce cas, la protection contre les effets délétères induits par les radicaux oxygénés s'effectue à l'aide de trois types d'agents différents : les protéines non enzymatiques, Les enzymes tels que les superoxyde-dismutases et les glutathion-peroxydases et enfin les antioxydants d'origine nutritionnelle tels que les caroténoïdes, les tocophérols (vitamine E),

Chapitre I

l'acide ascorbique (vitamine C) et les polyphénols qui sont des antioxydants essentiels pour l'homme. [58]

I.12.3.1.1. Définition des radicaux libre

Les radicaux libres sont des atomes ou des molécules portant un électron non apparié. Cette propriété rend ces éléments très réactifs du fait de la tendance de cet électron à se rapparer, déstabilisant ainsi d'autres molécules. Les molécules ainsi transformées deviennent à leur tour d'autres radicaux libres et initient ainsi une réaction en chaîne. C'est typiquement ce qui se passe lors de la peroxydation lipidique. [59, 60]

Parmi toutes les espèces radicalaires susceptibles de se former dans les cellules, il convient de distinguer un ensemble restreint de composés radicalaires qui jouent un rôle particulier en physiologie et que nous appellerons radicaux libres primaires, qui dérivent directement de l'oxygène. Les autres radicaux libres, dits radicaux secondaires (radical peroxy $\text{ROO}\bullet$, radical alkoxy $\text{RO}\bullet$), se forment par réaction de ces radicaux primaires sur les composés biochimiques de la cellule. [61].

L'ensemble des radicaux libres primaires est souvent appelé "espèces réactives de l'oxygène" (ROS). Cette appellation n'est pas restrictive. Elle inclut les radicaux libres de l'oxygène proprement dit : radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$, radical hydroxyl $\text{OH}\bullet$, monoxyde d'azote $\text{NO}\bullet$, mais aussi certains dérivés oxygénés réactifs non radicalaires dont la toxicité est importante : l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$, peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , peroxynitrite ONOO^- .

[59, 62]

I.12.3.1.2. Antioxydants

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

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

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

Ces propriétés se trouvent beaucoup dans les familles des thiols et des phénols. [58]

I.12.3.1.2.1. Définition

Chapitre I

Les antioxydants sont des substances capables de neutraliser ou de réduire les dommages causés par les radicaux libres dans l'organisme et permettent de maintenir au niveau de la cellule des concentrations non cytotoxiques de ROS. [60]

Notre organisme réagit donc de façon constante à cette production permanente de radicaux libres et on distingue au niveau des cellules deux lignes de défense inégalement puissantes pour détoxifier la cellule. [62]

I.12.3.1.3. Les sources des antioxydants

I.12.3.1.3.1. Les antioxydants synthétisés

Les antioxydants de synthèse sont introduits dans toutes les formulations contenant des corps gras insaturés et parfois aussi dans des phases aqueuses où se trouvent des extraits végétaux riches en oxydases. [63]

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

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

[64]

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

- *le butylhydroxytoluène (BHT)
- * le butylhydroxyanisole (BHA)
- * les gallates de propyle, octyle et de dodécyle.[65]

I.12.3.1.3.2. Les antioxydants naturels

L'utilisation empirique d'antioxydants naturels est une pratique très ancienne pour la conservation des vivres. la recherche de nouveaux antioxydants naturels, connaît depuis ces dernières années un regain d'intérêt, car les antioxydants synthétique actuellement utilisés, notamment le B.H.T et le BHA ne seraient pas dépourvus de toxicité. [66]

❖ **La vitamine C ou l'acide ascorbique**

Chapitre I

Est une espèce chimique hydrosoluble, c'est-à-dire soluble dans l'eau il s'agit d'un antioxydant particulièrement efficace contre les dommages créés dans l'organisme par les radicaux libres. [67]

Est largement répandue dans les fruits comme : les légumes, les choux, le poivron, le persil, les agrumes et le kiwi. Elle joue un rôle important dans la régénération de la vitamine E. [68]

- **La vitamine E**

Elle semble devoir fixer le radical hydroxyle avec formation d'une molécule d'ouverture de cycle.

On la retrouve dans les huiles végétales (arachides, soja, chardon, tournesol, olive pressé à froid), les amandes, les graines, le lait, les œufs, les légumes à feuilles vertes. [68]

- **Le β carotène**

Il est présent dans les légumes vertes, la salade, les carottes, l'abricot, le melon, les épinards, la papaye. [68]

I.12.3.1.4. Mécanismes d'action des antioxydants

Les mécanismes d'action des antioxydants sont divers, incluant le captage de l'oxygène singulier, la désactivation des radicaux par réaction d'addition covalente, la réduction de radicaux ou de peroxydes, la chélation des métaux de transition. [62]



Chapitre II : Synthèse et caractérisation



II.1.Introduction

Durant les dernières années, les nanoparticules de ZnO se sont devenues très importantes dans la technologie des NPs. Le ZnO comme matériau est le plus étudié. Il existe plusieurs techniques de préparation des nanoparticules ZnO, mais ces techniques sont plus coûteuses. Dans ce chapitre nous allons donner une méthode simple de préparation des nanoparticules de ZnO, à partir de la synthèse verte. La synthèse verte des nanoparticules métalliques a attiré une attention considérable ces dernières années, car ce protocole est peu coûteux et attentif à normes environnementales 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 bio-réducteur où médiateur.

La synthèse verte de NPs de l'oxyde de zinc en utilisant une solution aqueuse d'extrait de plante Phoenix Dactylifera. L. (le palmier). Pour ceci on a fait appel à quelles que techniques de caractérisations.

Pour étudier et noter toutes les caractéristiques et les propriétés de NPs de ZnO nous avons utilisé : une spectrophotomètre ultraviolet visible model Shimadzu 1800 opérant dans la gamme 200-900nm, Un diffractomètre des rayons X de marque Mini Flex 600 Rigaku de radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) dans la gamme 2θ de $20-90^\circ$ sur des rayons X sur poudres et une spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (Thermo scientific-Nicolet iS5 Total Attenuated Reflectivity (ATR) opérant dans la gamme $4000-400 \text{ cm}^{-1}$. En plus nous avons étudiée les applications biologiques (antioxydant) des NPs de ZnO.

II.2.La synthèse de nanoparticules par la chimie verte

Pour un meilleur développement de l'environnement, il est primordial d'exploiter les ressources naturelles pour la production de nanoparticules afin de minimiser l'utilisation des réactifs toxiques. Nous présentons dans ce travail une méthode de synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer en utilisant l'extrait des feuilles des Phoenix Dactylifera. L.

II.3.Phoenix Dactylifera. L

II.3.1.Définition de Phoenix Dactylifera. L

Le palmier-dattier ou Dattier (Phoenix Dactylifera) 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.

Chapitre. II

Dans l'agriculture d'oasis saharienne, c'est la plante qui constitue la strate arborée et domine les arbres fruitiers qui poussent à son ombre et qui, eux-mêmes, couvrent cultures maraichères, fourragères, et dans le système traditionnel, cultures céréalières. On ne connaît pas cette espèce à l'état spontané (sauvage). [69]

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

Règne	Plante
Oivision	Magnoliophyta
Classe	Liliopsida
Ordre	Arecales
Famille	Arecaceae
Genre	Phoenix
Espèce	<i>Phoenix Dactylifera</i>

II.3.2. Description

C'est un grande Phoenix 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 males ou femelles, appelées spadices, enveloppées 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. [69]



Figure II.1 : *Phoenix Dactylifera*.L. [69]

Chapitre. II

II.3.3. Pourquoi les feuille de Phoenix

Le palmier-dattier (Phoenix Dactylifera. L) fournit des fruits, très énergétiques, mais bien d'autres choses.

Plus de 130 usages sont identifiés auprès des populations oasiennes :

- Elle est utilisées pour couvrir les toits ou fixer les dunes (afreg). Le rachis sert pour la confection des articles de meubles. [69]

Parallèlement à l'huile, les feuilles de Phoenix contiennent les mêmes antioxydants qui appartiennent à différentes 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'alphatocophérol, plus connu sous le nom de vitamine E. [70]
- Le plante de palmier dattier est disponible au niveau local.

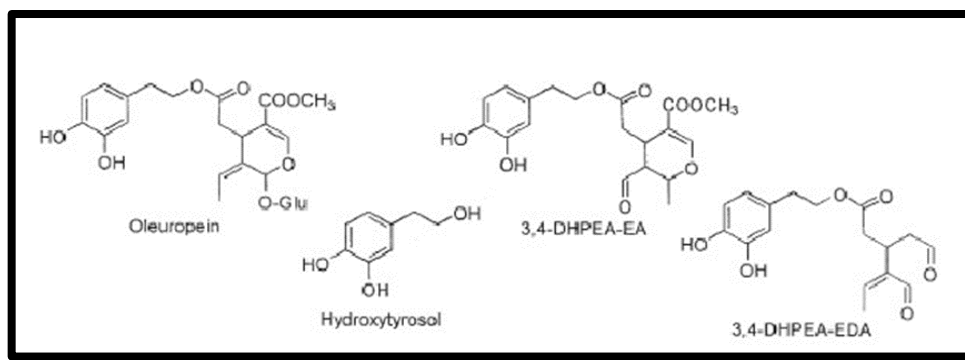


Figure II.2 : Structure chimique des molécules majoritairement présente dans les feuilles de Phoenix. [69]

II.4.La synthèse verte des NPs de ZnO

II.4.1. Procédure de synthèse des ZnO de NPs par la chimie verte

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

- **Protocoles d'extraction**

Chapitre. II

On lave les feuilles de Phoenix Dactylifera L à l'eau puis à l'eau distillée. On broye (100g) découpées en petites morceaux puis on les trempe dans l'eau distillée (1L). On fait une agitation de 350 tr/min pendant un jour. On filtre le liquide à partir du coton en utilisant une pompe TC 501 v (SPARK MAX).

- **Préparation des NPs de ZnO**

On prépare des échantillons de concentrations massiques différentes 0.2g, 0.4g, 0.6g, 0.8g et 1.0g d'acétates de Zinc /100 mL d'extrait chaque fois, puis on les chauffe (75 °C) avec une agitation (350 tr/min) pendant 1 heure et on les sèche (100°C) pendant un jour dans un étuve de température réglable. Pour rincer les NPs de ZnO formées, on ajoute à l'échantillon de l'eau distillée et le pose dans une machine de centrifugation EZ Swing 3K (2800 tr/5 mn) pendant 5mn trois fois en renouvelant le liquide par l'eau distillée et récupérant les résidus à chaque fois. On les sèche pendant 1 jour. On les pose à 500°C pendant 03 heures. La décomposition d'acétate de Zinc donne les nanoparticules de ZnO et par le traitement thermique on abouti à des nanoparticules de ZnO qui seront prêtes pour la caractérisation. La figure ci-dessous représente les différentes étapes de préparation des nanoparticules de ZnO.

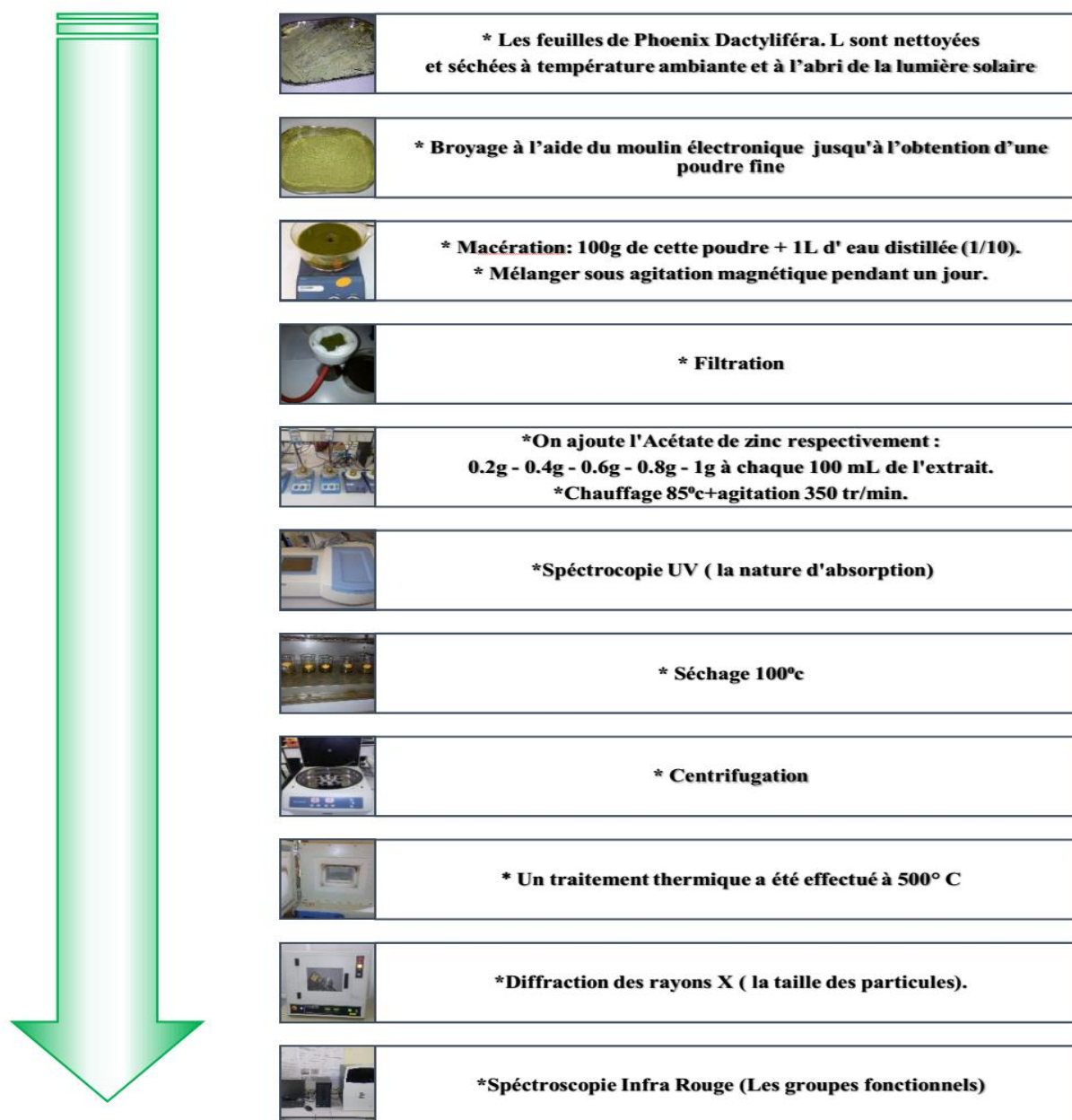


Figure II.3 : les étapes de la synthèse verte en utilisant les feuilles de *Dactylifera. L.*

On détermine les propriétés des échantillons à l'aide des spectroscopies DRX, IR et UV.

II.5. Technique de Caractérisation

La synthèse verte des NPs d'oxyde de Zinc en utilisant une solution aqueuse d'extrait de plante *Phoenix Dactylifera. L.* en tant que bio-réducteur ou médiateur. Les NPs d'Oxyde de Zinc préparés ont été caractérisées en utilisant une diffraction des rayons X sur poudre, une spectroscopie ultraviolette visible, et une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Chapitre. II

II.5.1. Caractérisation des propriétés structurales de diffraction des rayons X

La diffraction des RX qui est une méthode d'analyse des structures basée sur la diffusion élastique des RX par les structures cristallisées.

L'appareillage utilisé est un diffractomètre de marque :< PROTO AXRD Benchtop diffractomètre >. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie K_α du cuivre de valeur $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. [14]

II.5.1.1. Principe la diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction X permet la caractérisation fine des matériaux cristallisés massif ou sous forme de poudres. Elle est utilisée pour déterminer la structure, la phase et les orientations cristallographiques des matériaux mono ou polycristallins.

Un faisceau incident de rayons X monochromatique est focalisé sur l'échantillon à caractériser et interagit avec le nuage électronique de ces atomes. Le principe de cette technique repose donc sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (figure II.4). La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée. [70]

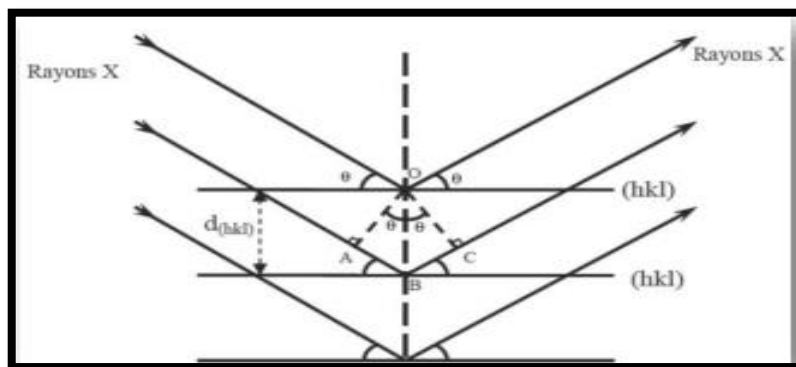
$$2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

* $d_{(hkl)}$: Distance inter-réticulaire.

* θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).

* n : Ordre de la réfraction.

* λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.



Chapitre. II

Figure II.4 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l . [70]

Les expériences de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffraction, chaque pic correspond à une famille de plans réticulaire d'indice (hkl).

L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données répertoriées sur les fichiers J.C.P.D. [70]

Le dispositif expérimental figure II.5 contient :

- * une source de rayon X qui envoie les rayons X sur l'échantillon.
- * une cercle goniométrique à l'intérieur du quel se trouve l'échantillon.
- * un détecteur. [72]

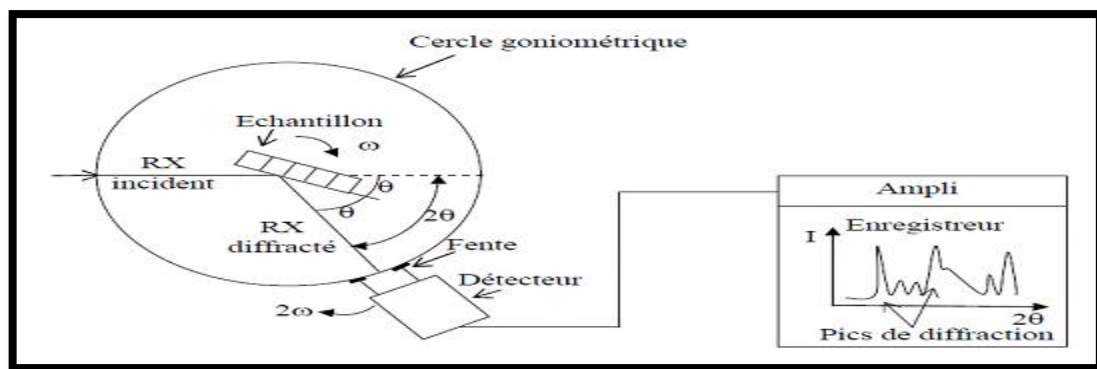


Figure II.5: Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X. [71]

II.5.1.2.Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille

A partir de la position angulaire des raies dans le diagramme expérimental de diffraction et par comparaison avec des abaques théoriques traçant la fonction $\log(d_{hkl}) = f \frac{c}{a}$ les différentes plans de diffraction (hkl) sont identifiées ceci permet alors d'identifier la nature du réseau de BRAVAISE, de calculez les paramètres a , b et c du réseau et des les comparaisons avec les valeurs théoriques répertoriées dans l base de donnée ASTM. Dans notre cas ou le réseau est de type hexagonal. [14]

La relation entre les distances inter-réticulaires d_{hkl} et la paramètres du réseau est la suivante :

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{I^2 \frac{a^2}{c^2} + \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}} \quad (\text{II.2})$$

II.5.1.3. Détermination de la taille de graine

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres des diffractions. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de gains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer :

$$D = (0.9.\lambda)/\beta.\cos \theta_{hkl} \quad (\text{II.3})$$

Ou : D : est la taille des gains ([D]=nm).

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

θ_{hkl} : est l'angle de diffraction.

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian. [71]

II.5.1.4.Principe de fonctionnement du diffractomètre

Comme tout 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.6 représente un diffractomètre Bruker D8Advance.

Dans ce type de diffractomètre la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est anime d'un mouvement de rotation de vitesse :

$$2\omega = 2d\theta/dt. \quad (\text{II.4})$$

Le détecteur donc tourne d'un angle 2θ tandis que le goniomètre qui l'échantillon tourne d'un angle θ . Un balayage des angles est alors effectuée. Lorsqu'un angle θ correspondant à une famille de plans (hkl) ou la relation de Bragg est satisfait, 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.

Chapitre. II

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 (h'k'l') ce qui est le cas dans un assemblage de cristaux fins ou dans un échantillon poly-cristallin. [19] [13]

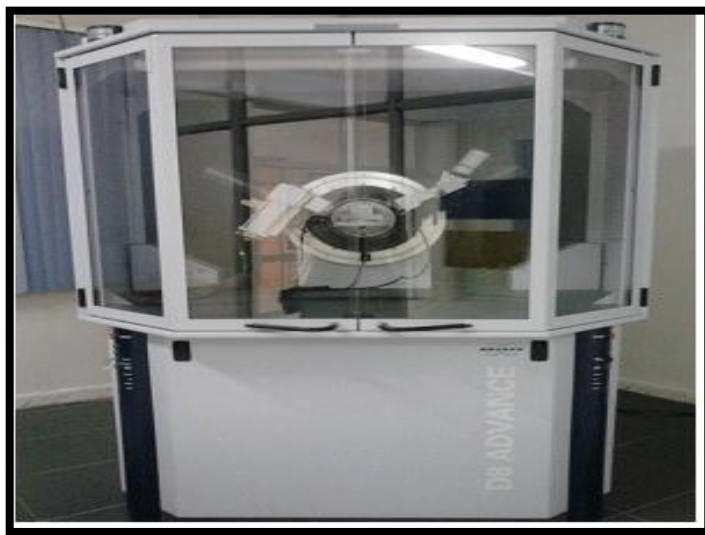


Figure II.6 : Image d'un diffractomètre de type (D8 ADVANCE). [13]

II.5.2. La spectroscopie UV-Visible

II.5.2.1. Caractérisation de la qualité 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).

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. [70]

$$T = I/I_0 \quad (II.5)$$

Chapitre. II

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 :

$$\varepsilon l C = \log (I/I_0) = -\log T \quad (\text{II.6})$$

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 ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-Visible de type Variant 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. [70]

II.5.2.2. Principe d'un spectromètre à ultraviolet

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. Chaque chromophore se caractérise par un spectre de transmittance T (ratio entre l'intensité du faisceau transmis par un échantillon I et l'intensité initiale I_0) ou d'absorbance A qui vaut $\log(T)$ comme il est représenté dans la figure II.7.

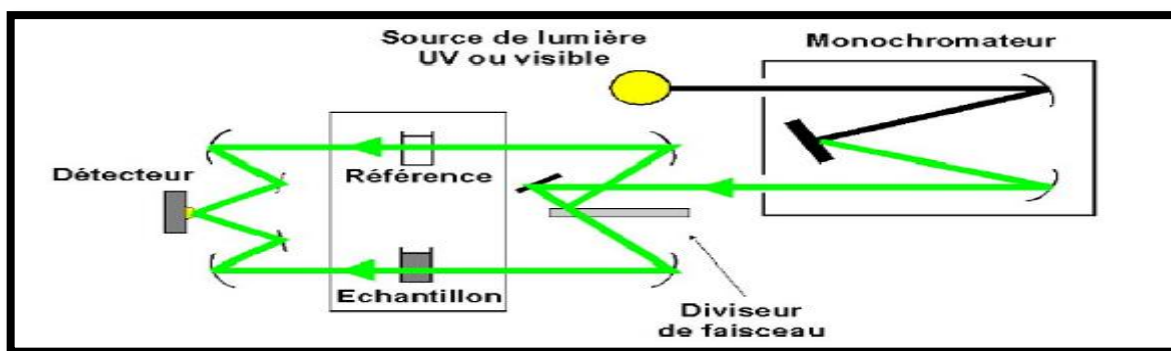


Figure II.7 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre. [71]

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A_λ est en fonction de C , ϵ_λ et de la longueur l :

$$A_\lambda = -\log I/I_0 = \epsilon_\lambda l c \quad (\text{II.7})$$

* A_λ = Absorbance (sans unité).

* C : Concentration de la substance absorbante ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

* l : Longueur de trajet optique (cm).

* ϵ_λ : Coefficient d'absorption molaire ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). [72]

II.5.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

II.5.3.1. Principe du fonctionnement

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans molécule [73]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [74]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions. [75]

Chapitre. II

II.5.3.2. Caractérisation des groupements chimiques fonctionnels en utilisant l'IR

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR est une technique d'analyse non destructive, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet de détecter des vibrations caractéristiques des liaisons et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie 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 des molécules. [70]

II.5.3.3. 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. [2]

II.5.3.4. 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 enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur.

Chapitre. II

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. [2]

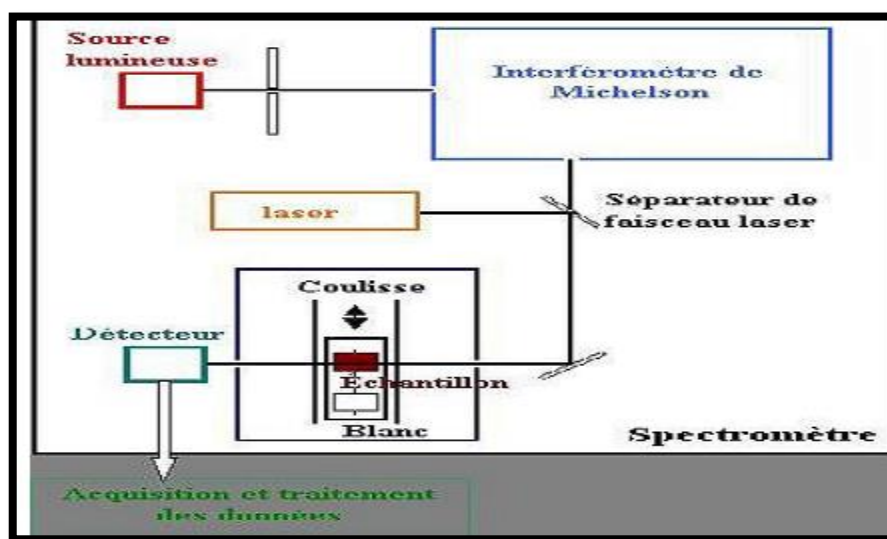


Figure II.8: Schéma principe d'un spectromètre à transformée de Fourier. [13]

II.6. Evaluation de l'activité antioxydant

L'activité antioxydant des NPs synthétisées par l'extrait de Phoenix dactylifera L traduit leur aptitude à piéger les radicaux libres de l'organisme. Deux méthodes ont été utilisées pour évaluer l'activité antioxydant de ces NPs dans ce contexte:

- **Test d'évaluation de l'activité antioxydant totale PhosPho-Molybdate (PPM)**
- **Test d'évaluation d'activité antioxydant 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH)**

II.6.1. Test d'évaluation de l'activité antioxydant totale de (PPM)

Le test du PPM (PhosPho-Molybdate) est une variante du test DPPH. Au cours de ce test, l'hydrogène et l'électron sont transférés du composé réducteur (extrait-antioxydant) vers le complexe oxydant (PPM). Ce transfert dépend du potentiel redox, du pH du milieu et de la structure du composé antioxydant (ici l'antioxydant est les nanoparticules de ZnO vertement synthétisées). [76]

❖ Mode opératoire

Chapitre. II

Un volume de 0.1 ml de chaque solution (2mg de chaque échantillon dispersé dans 1ml eau distillé) (NPs de ZnO) de chaque échantillons (0.2g, 0.4g, 0.6g, 0.8g, 1g) est mélangé avec 1 ml de solution du réactif (0.6 M acide sulfurique, 28 mM phosphate de sodium et 4 mM molybdate d'ammonium). Les tubes sont vissés et incubés à 95°C pendant 90 min et placé dans un bain marie. Après refroidissement, l'absorbance des solutions est mesurée à 695nm contre le blanc qui contient 1 ml de la solution du réactif et 0.1 ml du solvant utilise et il est incubé dans les mêmes conditions que le mélange. La capacité antioxydante totale est exprimée en milligramme équivalents d'acide ascorbique (EAA) par gramme de la matière sèche (MS) c'est à dire (mg EAA/ g MS). [76]

II. 6. 2. Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH)

La réduction du radical libre DPPH par un antioxydant peut être suivi par spectrophotométrie UV-visible, en mesurant la diminution de l'absorbance à 517 nm provoquées par la présence des extraits phénoliques.

En effet, le DPPH se caractérise par sa capacité à produire des radicaux libres stables. Cette stabilité est due à la décoloration des électrons libre au sien de la molécule. La présence de ces radicaux DPPH• donne lieu à une coloration violette foncée de la solution, qui absorbe aux environs de 517 nm la réduction des radicaux DPPH• par un agent antioxydant entraîne une décoloration de la solution à examiner. [77]

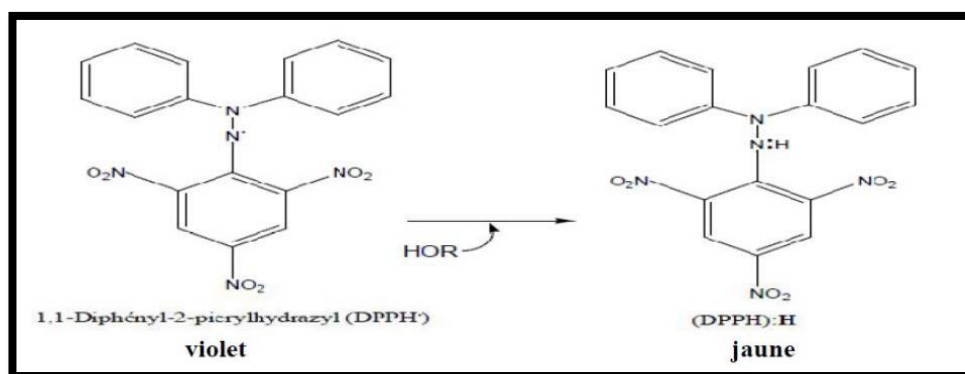


Figure II.9: Piégeage du radical libre DPPH. [78]

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

Chapitre. II

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

Où :

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

A_c et A_s sont l'intensité du pic à 517 nm pour le solvant témoin (DPPH) et le solvant surnageant du DPPH respectivement. [79]

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



Chapitre III : Résultats et discussions



III.1.Résultats et discussion

On détermine les propriétés des échantillons à l'aide des spectroscopies DRX, IR et UV.

III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'objectif est de vérifier au point de vue structurale que la poudre résultante ou bien formée est constituée des NPs 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 $\lambda=1.5418\text{\AA}$. Pour ceci on se référera à la carte JCPDS (Joint Comity powder Diffraction System de ZnO (JCPDS 36-1451)) dont leur diagramme est le suivant.

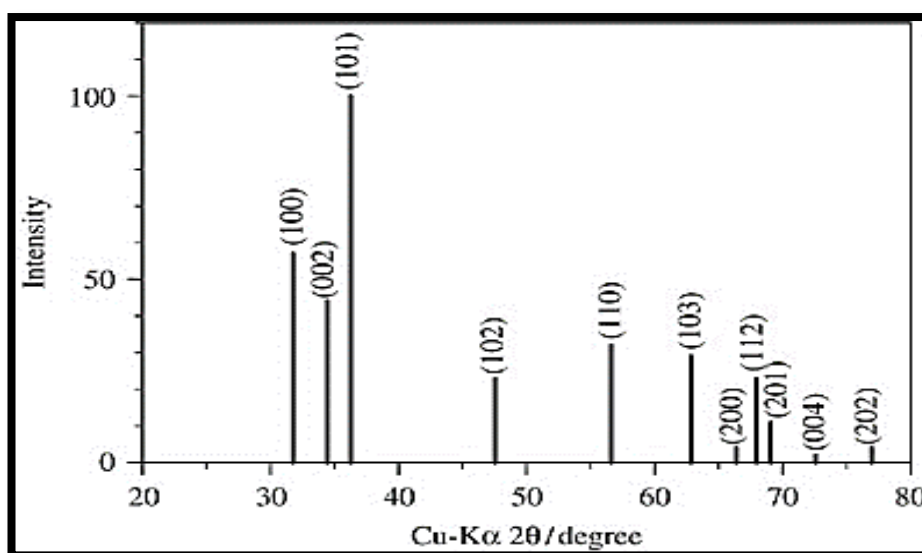


Figure III.1 : diffraction d'oxyde de zinc en poudre (JCPDS N°: 36-145).

❖ On remarque :

La figure III.1 présente le diagramme DRX des nanoparticules de ZnO synthétisées en utilisant l'extrait de feuilles de Phoenix Dactylifera. L avec différentes concentrations en masse d'acétate de zinc dans un volume fixe de l'extrait. Comme note, nous voyons que les pics de diffraction sont présents dans tous les diagrammes des échantillons. Différents plans cristallins tels que (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) et (202) correspondent à la structure hexagonale de ZnO wurtzite ayant la carte JCPDS n° 36-1451. Les intensités maximales des (100), (002) et (101) augmentent légèrement avec l'augmentation de la concentration en masse d'acétate de zinc dans l'extrait. De plus, aucun pic n'a été observé correspondant à d'autres impuretés.

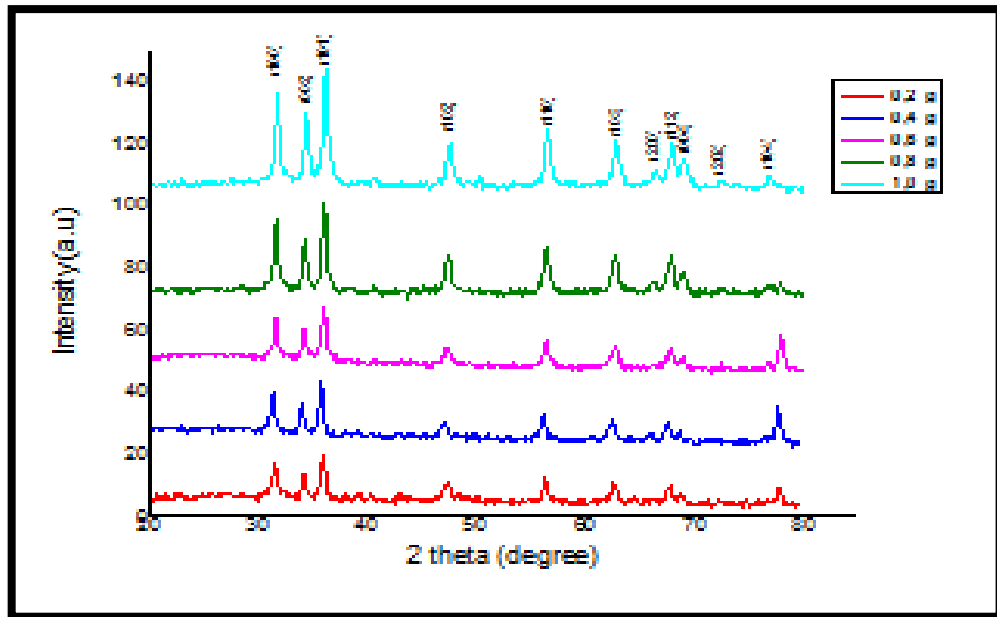


Figure III.2 : Diagramme DRX de la poudre vertement synthétisée respectivement : de 0.2 jusqu'à 1.0g d'acétate de zinc dans 100 mL d'extrait.

III.1.1.1. 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 $K\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$.
- **K** : Coefficient de correction pris égale à 0,9.
- **θ** : Position de pic XRD, la moitié de 2θ .
- **B** : FWHM (pleine largeur à mi-hauteur) du pic XRD.

III.1.1.2. Exemple de calcul de la taille d'une particule Dans le cas de 0.6g/100mL

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 'Origine 2017' comme il est mentionné dans la figure III.3:

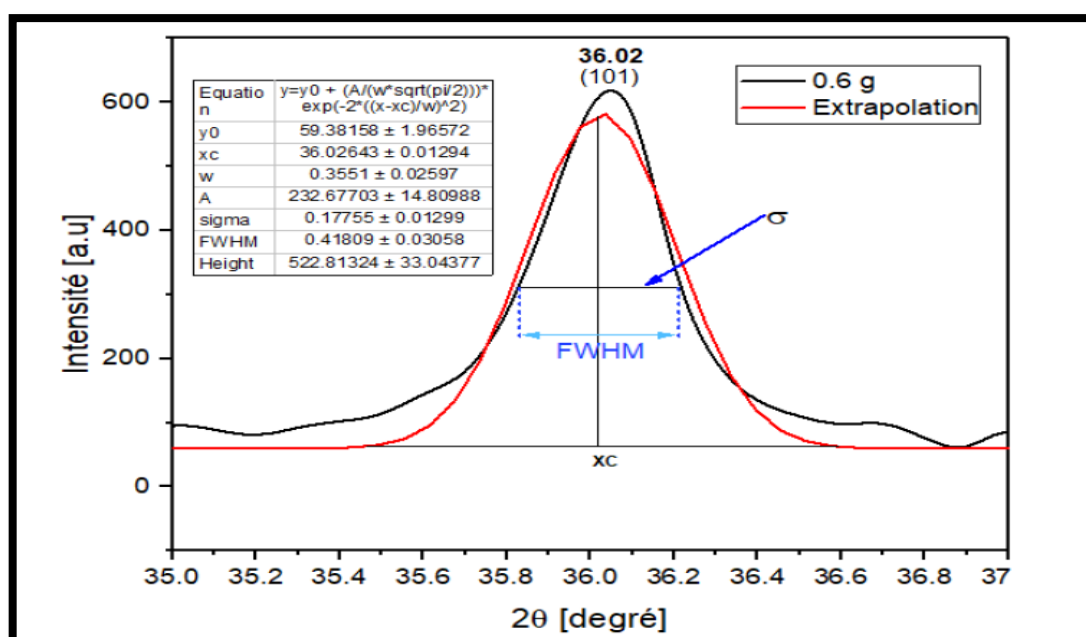


Figure III.3: Illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic le plus grand (pour la concentration 0.6g/100mL d'extrait).

D'après la figure III.3 on applique la formule précédente en prenant FWHM=017755, $\theta=36.02^\circ$, $\lambda = 1,54178\text{\AA}$ et K égale à 0,9 on détermine aisément $D_p = 15.4938\text{nm}$ cas de 0.6g/100mL d'extrait. Les résultats sont résumés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : les résultats de la taille des particules de l'oxyde de zinc synthétisé à partir de l'extrait de feuilles de *Phoenix Dactylifera. L* avec différentes concentrations en masse d'acétate de zinc dans un volume fixe de l'extrait.

Concentration massique d'acétate de Zinc (g) dans 100ml de l'extrait	La taille de la particule D_p (nm)
0,2	13.5861
0,4	13.7082
0,6	15.4938
0,8	16.2526
1,0	16.0660

III.1.1.3.Calcul de la taille moyenne

$D_p \text{ moy} = (13.5861+13.7082+15.4938+16.2526+16.0660) / 5 = 15.02134 \text{ nm}.$

On remarque bien que les particules synthétisées sont les nanoparticules.

III.1.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) permet d'obtenir des informations sur le groupement fonctionnel dans la couche d'organique de surface dans l'extrait et aussi les modes de vibration des liaisons Zn-O en présence des nanoparticules dans l'oxyde de zinc élaboré. La figure III.4 regroupe les spectres IR des échantillons avec différentes concentrations d'acétate de zinc dans l'extrait (0.2g jusqu'à 1.0 d'acétate de zinc dans 100mL d'extrait). Les spectres FT-IR montrent des pics forts, autour de la bande à 3280 cm^{-1} qui est due à l'étirement des vibrations des groupes O-H dans l'eau et des phénols et aussi, cette bande peut être révélée à l'étirement N-H dans les amines. Les vibrations 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 aux vibrations 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} . Quant aux spectres FT-IR des NPs de ZnO, pics caractéristiques des molécules de ZnO qui sont localisés autour de 500 cm^{-1} sont liées au ZnO. On peut en conclure que la présence d'un pourcentage plus élevé de groupes de molécules phénoliques est responsable du processus de formation et que les acides aminés et l'amide sont responsables de la stabilisation des nanoparticules de ZnO.

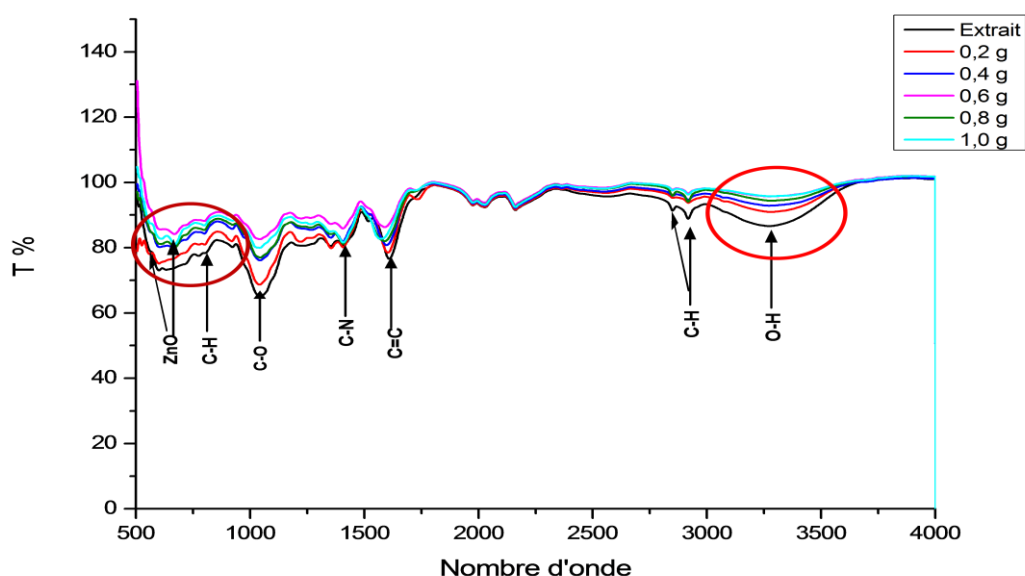


Figure III.4: Spectre FTIR des NPs synthétisés à 75 °C pour 0.2g jusqu'à 1.0 d'acétate de zinc dans 100mL de l'extrait.

III.1.3. Caractérisation par spectroscopie ultra-violet

Le spectre d'absorption des nanoparticules dans l'UV-Vis donne une grandeur physique caractéristique du produit synthétisé qui son absorption à une longueur d'onde caractéristique autour de 375nm pour le ZnO. Les propriétés optiques dans le domaine UV-Vis des nanoparticules de ZnO synthétisées en utilisant l'extrait de feuilles de Phoenix Dactylifera à 75 °C sont représentées par la figure III.5 suivante.

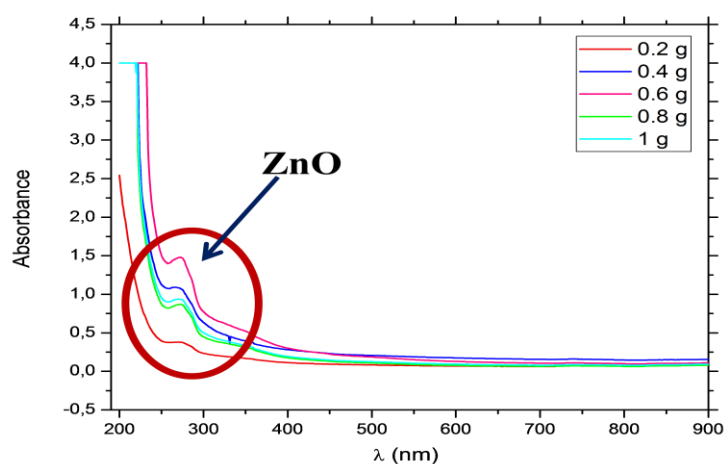


Figure III.5 : *Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs de ZnO synthétisées par l'extrait de Phoenix Dactylifera. L. synthétisée à 75 °C pour différentes concentrations.*

Sur la figure III.5 représentant le spectre d'absorption des nanoparticules dans l'UV-Vis, on remarque une large bande d'absorption dans toute la gamme spectrale spécialement entre 330 et 400nm. Cependant, les NPs de ZnO synthétisées révèlent une absorption continue dans la gamme visible de 300 à 800 nm sans aucun pic d'absorption fort.

En conclusion de ce travail de caractérisation des NPs de ZnO synthétisées en utilisant l'extrait de feuilles de Phoenix Dactylifera. L., révèle que l'élaboration et l'étude des propriétés structurales des nanoparticules de ZnO sont pures au point de vue structure d'après les résultats des DRX. L'analyse par la technique FT-IR montre bien la formation de la liaison Zn-O, alors que l'UV-Vis a montré l'absorbance de nanoparticules de ZnO autour de 375nm.

La diminution de la taille des particules jusqu'à l'échelle nanométrique des échantillons, qui ont été élaborés par la synthèse verte, présente des propriétés physiques nouvelles et ouvre des perspectives prometteuses en termes d'applications.

III.1.4. Evaluation de l'activité antioxydant

III.1.4.1. Méthode de la Capacité antioxydante totale (CAT)

L'acide ascorbique a été utilisé comme étalon à différentes concentrations, La teneur en capacité antioxydante totale est exprimée en milligramme d'équivalent d'acide ascorbique par (2mg de chaque échantillon dispersée dans 1 ml d'eau distillé) (mg ER /g des NPs dispersée dans 1 ml de l'eau distillé). Le taux de capacité antioxydante totale des solutions des NPs dispersée ont été obtenus à partir d'une courbe d'étalonnage d'acide ascorbique figure III.6 :

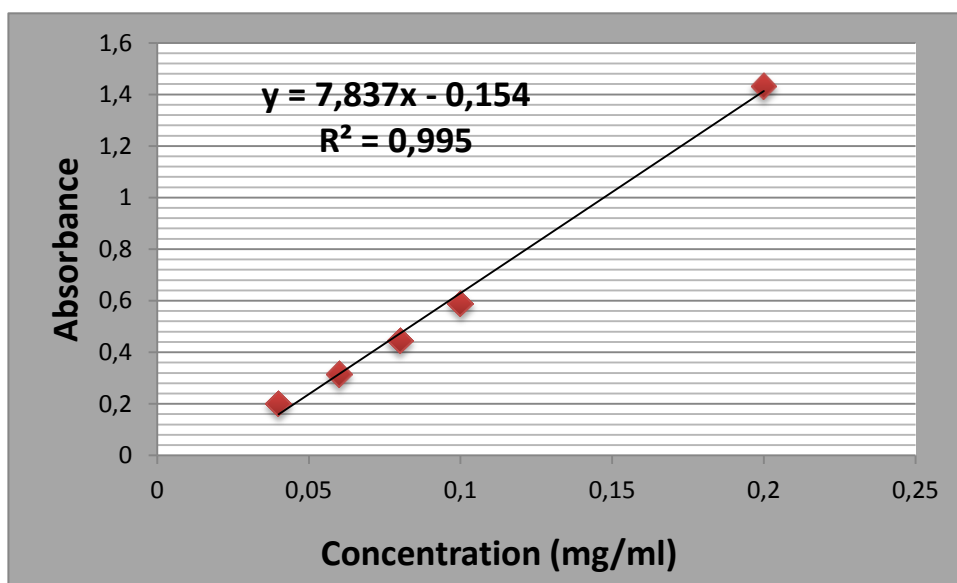


Figure III.6: Courbe d'étalonnage d'acide ascorbique

Tableau III.2 : La capacité antioxydante totale des différents échantillons.

Les échantillons (g/ml)	La taille de la particule Dp (nm)	Les absorbance (nm)	La capacité antioxydante totale PPM (mg EAA/g ZnO)
0.2	13.5861	0.68	53.209
0.4	13.7082	0.37	33.43
0.6	15.4938	0.36	32.79
0.8	16.2526	0.74	57.03
1	16.0660	0.6	48.0

❖ Méthode de calcul

L'équation de la courbe $Y = 7.837 X - 0.154$

$\Rightarrow A = 7.837 X - 0.154$

Exemple pour le échenillons 0.2 (g/ml) :

$$X = (0.68 + 0.154) / 7.837 = 0.10641$$

$$X/C (\text{ZnO}) = 0.10641/2(\text{mg/ml}) = 0.053209$$

$$0.053209 * 1000 = 53.209 (\text{mg EAA/ g ZnO})$$

❖ On remarque

Chapitre. III

Les résultats montrent que tous les solutions présentent des activités antioxydants différentes. L'échantillon (0.8 g) possède la meilleure capacité antioxydante totale 57.03 mg EAA/g ZnO, suivi l'échantillon par (0.2 g) avec 53.209 mg EAA/g ZnO et par l'échantillon (1 g) avec une capacité 48.0 mg EAA/g. les deux échantillons (0.4-0.6 g) révèlent une activité critique 33.43 mg EAA/g ZnO et 32.79 mg EAA/g ZnO respectivement.

❖ On conclure :

Grâce à ces résultats, nous concluons que l'activité antioxydant était dépendante des différentes concentrations des NPs de ZnO. L'activité antioxydant maximale est observée avec l'échantillon (0.8 g des NPs dispersés) et diminué lorsque la concentration des NPs de ZnO est réduite ou augmentée.

III.1.4.2. Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH)

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

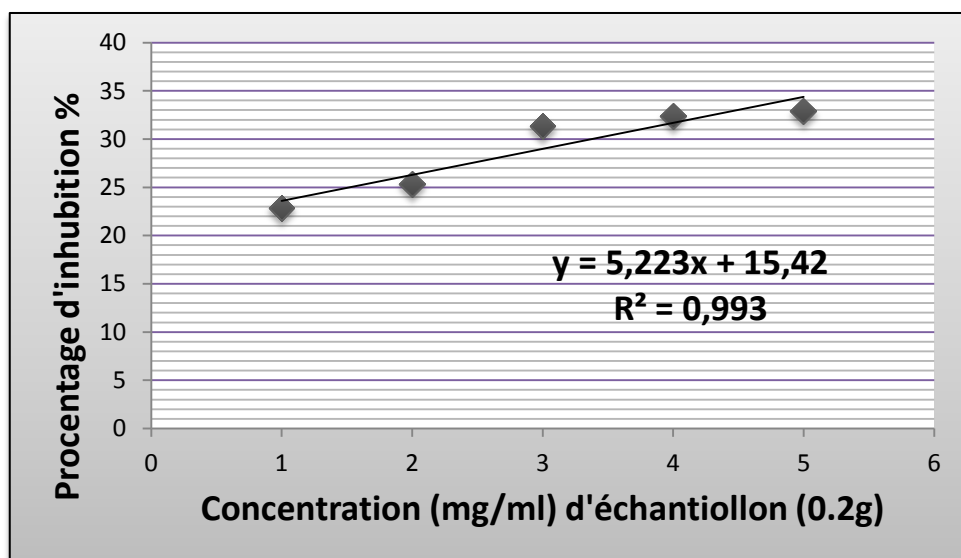


Figure III.7: Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO de concentration (0.2g).

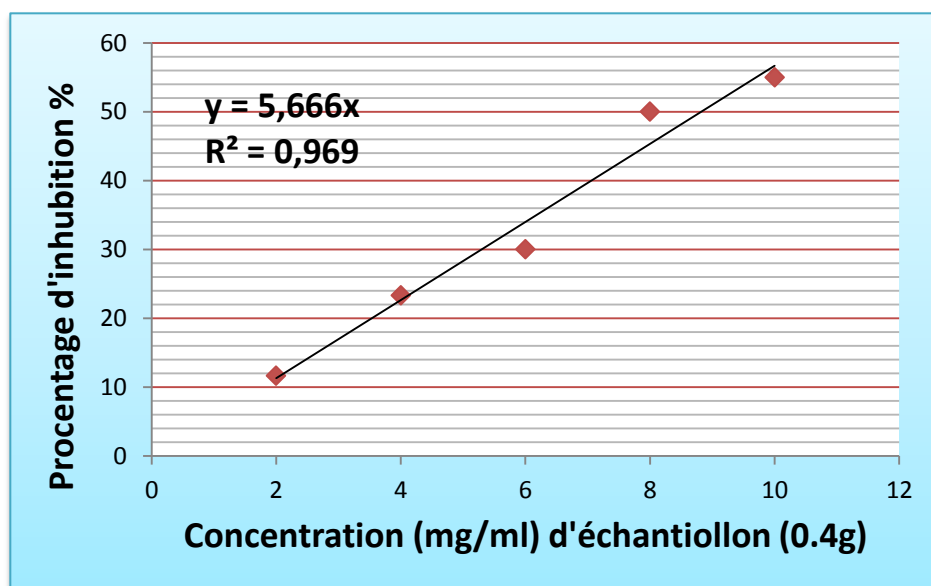


Figure III.8 : *Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO d'échantillon (0.4g).*

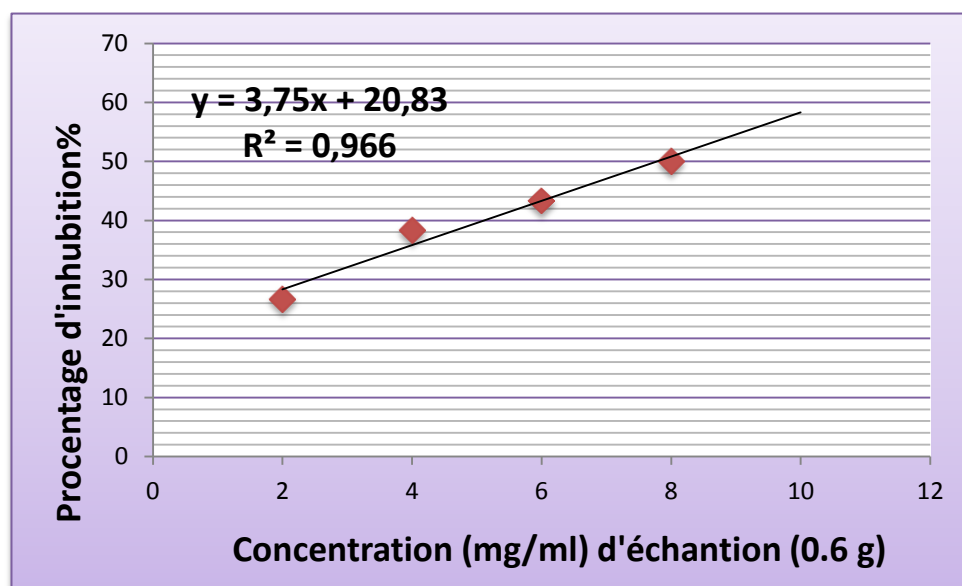


Figure III.9: *Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO d'échantillon (0.6g).*

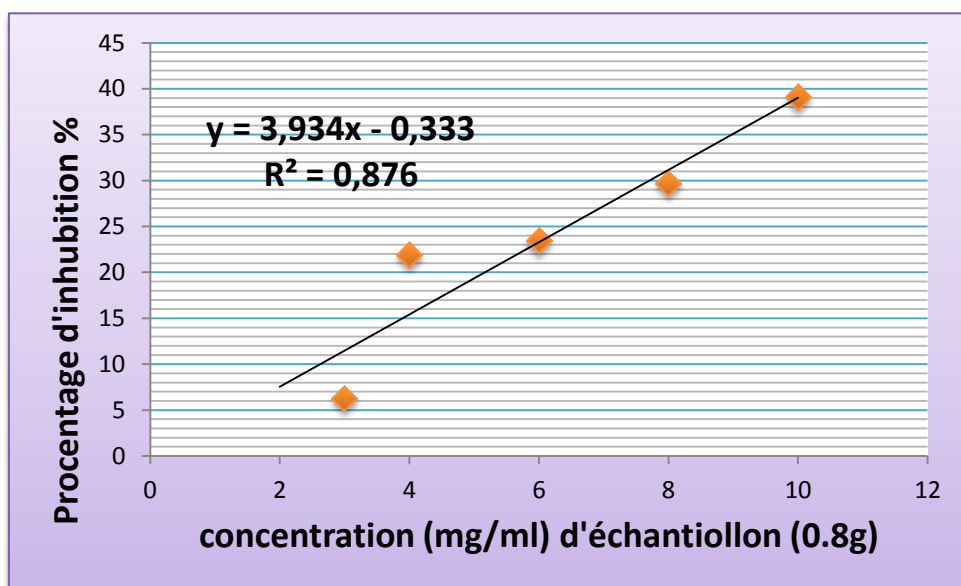


Figure III.10 : *Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO d'échantillon (0.8g).*

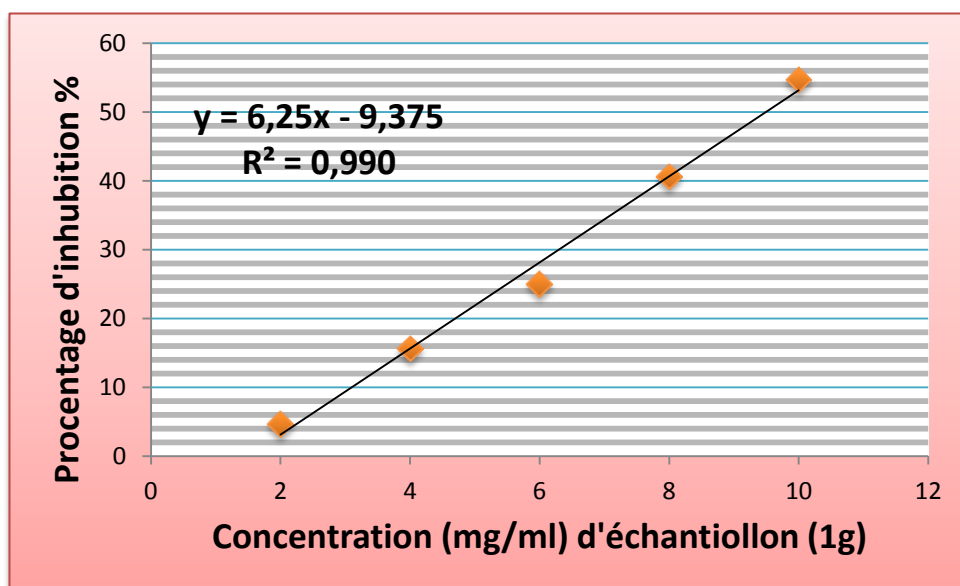


Figure III.11 : *Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO d'échantillon (0.6g).*

L'inhibition du radical DPPH est fonction de la concentration des différents NPS synthétisés (antioxydant), l'activité anti-radicalaire de nos NPs est exprimée en IC₅₀ déterminée :

Tableau III. 3 : Valeurs des IC₅₀ du DPPH pour les NPs.

NPS (g)	A ₀	Equation	R ²	IC ₅₀ (mg/ml)
0.2	0.67	5.223x+15.42	0.993	6.6207
0.4	0.6	5.666x	0.969	8.8245
0.6	0.6	3.75x+20.83	0.966	7.7786
0.8	0.64	3.934x-0.333	0.876	12.7943
1	0.64	6.25x-9.375	0.990	9.5

Le tableau ci-dessus montre que tous les échantillons ont une activité antiradicalaire. L'échantillon (0.2g) possède une activité antiradicalaire plus importante et plus considérable comme les autres résultats avec la valeur 6.6207 mg/ml, suivi par l'échantillon (0.6g) avec 7.7786 mg/ml et l'échantillon (0.4g) avec 8.8245 mg/ml, suivi l'échantillon (1g) avec 9.5 mg/ml ; et cette activité antiradicalaire est croissant en fonction de la quantité des NPs de ZnO plus importante en fin l'échantillon (0.8g) avec un grande IC₅₀ 12.7943 mg/ml.

❖ **On conclure :**

Les nanoparticules de ZnO dispersées dans l'eau distillée ont un effet direct sur l'activité antioxydante.

Certains travaux ont montré une bonne corrélation entre les IC₅₀ et la teneur en NPs de ZnO dispersées dans l'eau distillée pour l'échantillon (0.2 g), à l'opposé d'autre échantillons.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les résultats ont montré que les nanoparticules de ZnO pourraient être synthétisées aux conditions optimales qui conduisent à former des nanoparticules de ZnO ayant 15.02134 nm comme une taille moyenne. Ceci est obtenu à partir de condition expérimentale (action de l'extrait sur toutes les masses d'acétates de zinc de (0.2 jusqu'à 1.0g).

Deux méthodes ont été utilisées pour évaluer l'activité antioxydant des NPs synthétisés par l'extrait de Phoenix Dactylifera. L

Test d'évaluation de l'activité antioxydant totale (PPM)

Test d'évaluation d'activité antioxydant DPPH

L'activité antioxydant des NPs synthétisés par l'extrait de Phoenix Dactylifera. L traduit leur aptitude à piéger les radicaux libres de l'organisme.

D'après le test de capacité antioxydante totale (PPM) et de DPPH qui a été utilisé, il montré que les meilleurs résultats pour l'échantillon (0.8 g), (0.2 g) des NPs de ZnO dispersées dans l'eau distillée (57.03 ; 6.62) ont été obtenu respectivement.

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

Référence bibliographique

Référence bibliographique

[1] : Segnou. Marcelle Loretta, synthèse verte de nanoparticule d'argent par des extraits de plantes de consommation courante au Cameroun et leur activité anti-microbienne, la Faculté De médecine et des Sciences Pharmaceutiques Thèse de doctorat 2014-2015.

[2] : Khaled Zhour, Elaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnO par voie Chimique sol-gel, Département des sciences de la Matière, Université MED Khider Biskra, 2013-2014, pages 1-5 et 15.

[3] : Djamel. Eddine. Belfennache, Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂, Thèse Doctorat en Physique (semi conducteurs), Université Mentouri-Constantine, 2012, pages 1-6

[4] : Tout sur la Nanotechnologie, l'histoire de la nanotechnologie. [En Ling]

<<https://tout-sur-la-nanotechnologie.E-monisite.com/pages/l-histoire-de-la-nanotechnologie.html>, 21/01/2019, page.1-2.

[5] : Bouabdallah. Abdelghani, Caractérisation structurale et optique de nanocristaux de ZnO, Département de Physique, Université Constantine1, 18-12-2013, page.7.

[6]: Andréa. Kurtz-Chalot, Internalisation cellulaire et effets biologiques de nanoparticules fluorescentes de silice. « Influence de la taille et de la fonctionnalisation de surface », pour obtenir le grade de Docteur de l'école Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne (Génie de procédé), 7 octobre 2014, pages14-15

[7] : M. Mostafa, Ouldelhkim, Les Nanomatériaux : « Evaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et dans l'environnement », Saisine n° 2008/005, mars 2010, pages 34-35-37.

[8]: Nanoparticules fabriquées : Aspects liés à la santé et à la sécurité, Emploi et Développement Social Canada, 26/11/2018, page 5. [En ligne]

<https://www.canada.ca/fr/emploi-devveloppement-social/services/sante-securite/rapports/nanoparticules-fabriquees.html>.

[9]: M. Damien MONCOQ, Nanomatériaux état des connaissances ; risques et prévention, Diaporama réalisé par le chargé de mission « nanomatériaux » CNRS, 14/09/2017, pages 6-19 et 35.

Référence bibliographique

[10]: Etat de connaissances relatif aux nanoparticules de dioxyde de titane et d'oxyde de zinc dans les produits cosmétiques en termes de pénétration cutanée de génotoxicité et de cancérogenèse, Rapport relatif aux nanomatériaux dans les produits cosmétiques, Saisine 2008 BCT01, Rapport adopté par la commission de cosmétologie du 15 mars 2011, page 16

[11]: Nanomatériaux, nanoparticules, Terminologies et définitions – Risques -INRS, Santé et Risque de Travail, 21/01/2019, pages 1-2. [En ligne]

<https://www.inrs.fr/risques/nanomatériaux/terminologie-définition.html>

[12]: Ministère de l'écologie et du développement (MDE), 2006. Nanotechnologies et Nanoparticules quels dangers quels risques, p53.

[13]: BENYAHIA. EL-Hachmi, Caractérisation structurale et optique de couche mince formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, Département de physique, Université Mentouri Constantine, page 16.

[14]: ELKAIEM Abdellah, « Contribution au Développement des Matériaux nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique », Département de physique, Université des frères Mentouri Constantine, 27/05/2015, pages 11-13 -16.

[15]: BEDIA. Asma, « synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs à applications biomédicales », Thèse de docteur en physique, Département en Physique, 09/05 /2015, page 16.

[16]: L. Marusak, J. Phys. Chem. Solids 41, 981 (1980)

[17]: L. Marusak, J. Phys. Chem. Solids 41, 981 (1980)

[18]: K. Byrappa, N. Keerthiraj, and S. M. Byrappa, in Handb. Cryst. Growth Second.

[19]: S. Li, T., Gaowu W. Qin, W. Pei, Y. Ren, Y. Zhang, C. Esling, and L. Zuo, J. Am.Ceram. Soc.92, 631 (2009).

[20]: Amandine ANDRIEUX-LEDIER, Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques, Pour obtenir le grade de Docteur de l'université, L'université Paris VI- PARIS VI - PIERRE ET MARIE CURIE, 28 novembre 2012 p.13.

[21]: S. Kratochvil, E. Matijević, and D. M. Ozaki, ColloidPolym. Sci. 262, 804 (1984).

Référence bibliographique

[22]: J. Glusker, A. Katz, C. Bock // Rigaku J. 1999. V. 16. № 2. P. 8–16.

[23] : S. Si, T.K. Mandal // Chemistry. 2007. V. 13. № 11.P. 3160–3168

[24]:GUERRICHA.M, SELMANE .S, la synthèse verte des nanoparticules métallique de cuivre CuO par l'extrait Moringa, Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued, 04/06/2018

[25]: Green” Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants, VOL. 6 № 1 (20) 2014 Act NATURE.

[26]: M. Joanna, Q. Miriam, R. Miriam ; « les nanoparticules et leurs déchets », Project de 3^{ème} année, janvier 2009, page 11.

[27] : Rose FRAYSSINT, les nanotechnologies : intérêt ; risques ; et enjeux démocratiques, Transcription de la conférence du 14 janvier 2012 au GREP-Comminges, pages 5-6.

[28]: Nanotechnologies, source : Actu-Environnement :

<https://www.actu-environnement.com/ae/news/nanomatériaux-produitsconsommation-pen-19897.php4>.

[29] : Melle. DJEFFEL .Hana Latif, Contribution a l'étude phytochimique de quelques métabolites secondaires (tanins, flavonoïdes, alcaloïdes) du calice de *Carlina acaulis* de la région de Tlemcen, Département de Biologie et Environnement, Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, 2016-2017.

[30]: KADRI Fouzia, Effet de deux modes de cuisson et de la durée de stockage à température ambiante sur la teneur en polyphénols totaux de quatre espèces de légumes, Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister en Sciences Alimentaires, université CONSTANTINE -1, 2014-2015, p.23.

[31]: Lebham ,(2005) Mémoire du Laboratoire d'Ecophysiologie et de Biotechnologie des Halophytes et des Algues au sein de l'Institut Universitaire Européen de la Mer (IUEM) - Université de Bretagne Occidentale (UBO)

[32]: Veillet S, Tomao V, (2009), "Ultrasound Assisted Extraction of aromas and antioxidants in F. Chemat (Ed) Essential oil and aromas green extractions and applications. " Hand book New Delhi Inde.

Référence bibliographique

- [33]: Urquiaga I. N. E. S. and Leighton F. E. D. E,(2000) "Plant Polyphenol Antioxidants and Oxidative Stress." Biol. Res. 33: 55-64
- [34]: BERRA Djamil, Etude de l'effet du milieu d'extraction sur la composition des feuilles de *Matricaria Pubescens*, Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued, 2014-2015.
- [35] : Harrar Abd El Nacer , (2012) "Activités antioxydant et antimicrobienne d'extraits de *Rhamnus alaternus* L." Thèse de magister ,Universite Ferhat Abbas-Setif ,P 14
- [36] : Urquiaga I. N. E. S. and Leighton F. E. D. E,(2000) "Plant Polyphenol Antioxidants and Oxidative Stress." Biol. Res. 33: 55-64.
- [37]: Simic A, Manojlović D, Segan D, et Todorović M, (2007)" Electrochemical behavior and antioxidant and prooxidant activity of natural phenolics." *Molecules*. 12(10): 2327-2340.
- [38]: Malešev D et Kuntić V, (2007) "Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions." *Journal of the serbianchemical society*, 72 (10): 921-939
- [39]: Kostyuk , V.A , Potapovich A.I , Kostyuk T.V, Cherian M.G, (2007) "Metal complexes of dietary flavonoids: evaluation of radical scavenger properties and protective activity against oxidative stress in vivo." *Cell. Mol. Biol*. 53: 62–69
- [40]: Bellebcir Leila,(2008) ,"Etude des composés phénoliques en tant que marqueurs de biodiversité chez les céréales. "Thèse de magister Universite Mentouri de Constantine, p17, 21.
- [41]: Afanas'eva, I.B., Ostrakhovitch, E.A., Mikhal'chik, E.V., Ibragimova, G.A., Korkina, L.G. (2001)," Enhancement of antioxidant and anti-inflammatory activities of bioflavonoid rutin by complexation with transition metals. *Biochemical Pharmacology*. "61(6): 677-684.
- [42]: Harrar Abd El Nacer , (2012) "Activités antioxydant et antimicrobienne d'extraits de *Rhamnus alaternus* L." Thèse de magister ,Universite Ferhat Abbas-Setif ,P 14.
- [43]: Bessas .A, Benmoussa. L, Kerarma. M ,(2008)," Dosage biochimique des polyphénols dans les dattes et le miel récoltés dans le sud algérien ."Mémoire de fin d'étude .
- [44]: Fraga, C. G. (2009). Plant phenolics and human health : Biochemistry, Nutrition, and Pharmacology. John Wiley & Sons Edition, pp 5-13

Référence bibliographique

- [45] : Chérifa BOUBEKRI, Etude de l'activité antioxydant des polyphénols extraits de *Solanum melongena* par des techniques électrochimiques, Thèse pour l'obtention du diplôme de Doctorat en sciences, Département Sciences de la matière, Université Mohamed Khider – Biskra, 20 Mai 2014, p.35, 37, 38.
- [46] : BOUHEROUM, M. (2007). Etude phytochimique des plantes médicinales algériennes : *Rhanterium adpressum* et *Ononis angustissima*. Thèse de Doctorat , Université Mentouri de Constantine- Algérie
- [47]: Kong, J.-M., Chia, L.-S., Goh, N.-K., Chia, T.-F. & Brouillard, R. (2003). Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry* 64, 923–933.
- [48]: Kerio, L. C., Wachira, F. N., Wanyoko, J. K. & Rotich, M. K. (2012). Characterization of anthocyanins in Kenyan teas: Extraction and identification. *Food Chemistry* 131, 31–38.
- [49]: Shipp, J. & Abdel-Aal, El-S. M. (2010). Food Applications and Physiological Effects of Anthocyanins as Functional Food Ingredients. *The Open Food Science Journal* 4, 7-22.
- [50]: Moridani M.Y., Pourahmad J., Bui H., Siraki A., O'Brien P.J, (2003) "Dietary flavonoid iron complexes as cytoprotective superoxide radical scavengers. " *Free Radical Biology and Medicine*. 34(2): 243-253
- [51]: Fukuzawa K , Saitoh Y, Akai K , Kogure K , Ueno S , Tokumura A , Otagiri M , Shibata ,(2005)" Antioxidant effect of bovine serum albumin on membrane lipid peroxidation induced by iron chelate and superoxide." *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*. 1668(1): 145-155.
- [52]: Lu Q.h , Ba C.d , Chen D.Y, (2008) "Investigating noncovalent interactions of rutin - serum albumin by capillary electrophoresis - frontal analysis." *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 47: 888-891.
- [53]: Alkurd A., Hamed T. R., Al-Sayyed H., 2008. Tannin Contents of Selected Plants Used in Jordan. *Jordan Journal of Agricultural Sciences* 4: 265 - 274
- [54]: Conrad J; Vogler B.; Klaiber I.; Roos G., Walter U.; Kraus W., 1998. Two triterpene esters from *Terminalia macroptera* bark. *Phytochemistry* 48: 647 - 650.

Référence bibliographique

- [55]: Wollgast, J. & Anklaam, E. (2000). Review on polyphenols in Theobroma cacao: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification. Food Research International 33, 423 -447.
- [56]: Dykes, L. & Rooney, L. W. (2006). Sorghum and millet phenols and antioxidants. Journal of cereal Sciences 44, 236 - 241
- [57] : E. Guinebert, P. Durand, M. Prost, R. Grinand, R. Bernigault (2005) Mesure de la résistance aux radicaux libres. Sixièmes Journées de la Recherche Avicole. Pp : 554-558.
- [58] : Kahina Bouhadjra,(2011) "Etude de l'effet des Antioxydants naturels et de Synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive Vierge. "Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou , p 42.
- [59] : Y. Dacosta, (2003) Les phytonutriments bioactifs. Ed Yves Dacosta. Paris. p 317.
- [60] : G. Vansant (2004) Radicaux libres et antioxydants : principes de base. Ed Institut Danone.
- [61]: G. P. Novelli (1997) Role of free radicals in septic shock. J Physiol Pharmacol. 48: 517-527.
- [62] : A. Favier (2003) Le stress oxydant. Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. L'actualité chimique. 108-115.
- [63] : [37] Perrin J. L, (1992)" Les composés mineurs et les antioxygènes naturels de l'olive et de son huile. "Revue française des corps gras. N° 39. P 25-32
- [64] : Lisu. W; Jui-Hung, Y; Hsiao-Ling, L; Ming-Jiuan, W. Antioxydant effect of methanol extracts from Lotus Plumule and Blossom (Nelumbo nucifera Gertn), Journal of food and drug analysis, 11(1): 60-66. (2003).
- [65]: Yu, R; Mandlekar, S; Tony Kong, A.N. "Molecular mechanisms of butylated hydroxyanisoleinduced toxicity: induction of apoptosis through direct release of cytochrome c". Molecular Pharmacology, 58(2000).
- [66] : Cuendet .M, recherche de nouveaux composés capturs de radicaux libres et antioxydants à partir d'un plant d'indonésie : thèse de doctorat ,24mars 2000

Référence bibliographique

- [67]: Drake .IM, Davies MJ, Mapstone NP, Dixon MF, Schorh CJ, White KL , Chames DM, Axon AT, Ascorbic acid may protect against human gastric cancer by scavenging mucorale oxygène radical , carcinogènes 1996, VOL 17 pp599-561
- [68] : Mogode Debeté Judith, (2005) "Etude phytochimique et pharmacologique de *Cassia nigricans* Vahl (Caesalpiniaceae) utilisé dans le traitement des dermatoses au Tchad." Université de Bamako.
- [69] : S. ALI HAIMOUD, « étude photochimique et rôle biologiques des variétés de *Phoenix dactylifera* (datte) de l'Algérie », thèse de doctorat, département de Nutrition et sciences des Aliments, Hassiba Benbouali, Chelf, 2017, page 4.
- [70] : BOZETINE. HAKIMA Ep l'HOCINE, « Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications », Thèse de doctorat, Département de chimie (chimie des matériaux), Université Mououd Mammeri, Tizi, 02/02/2017, page 49.
- [71] : Zouheyr MAZOUZEN et Nassim BENABDESLAM, « Synthèse de nanostructures de ZnO par voie chimique hydrothermale », Département de chimie (chimie des matériaux), Université de A.MIRA-Béjaia, 22/06/2014, pages 24-27.
- [72] : Zadi. Wassila et Yaiche. Hedjila. Ryma, Département de Chimie, Synthèse et étude de l'activité photocatalytique de nanostructure de stannate de zinc, Université A.MIR- Béjaïa, 25 juin 2015, pages 1 et 22-24.
- [73]: S. Benramache, B. Benhaoua, *super lattices and Microstructures* 52, 807-815, 2012.
- [74]: H. PARK, W. CHOI, J, *Phs Chem.* 109, 11674-11887, 2005.
- [75]: R. T. Conley, *Infrared Spectroscopy*, Alin and Bacon Inc 1966.
- [76]: P. Prieto, M. Pineda, and M. Aguilar, "Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphor molybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E," *Analytical Biochemistry*, vol. 269, no. 2, pp. 337–341, 1999.
- [77]: Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C: Use of free radical method to evaluate antioxidant activity, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technol.* 1995, pages 28: 25-30.

Référence bibliographique

[78]: H.Talbi, A.Boumaza, K. El-mostafa, J. Talbi, A. Hilali, « Evaluation de l'activité antioxydant et la composition physico-chimique des extraits méthanolique et aqueux de la *Nigella sativa* L ». 2028-2508, 6 (4) (2015), pages 111-117.

[79]: D. Das, B.C. Nath, P. Phukon, S.K. Dolui, « Synthesis of ZnO nanoparticles and evaluation of antioxidant and cytotoxic activity », *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 111 (2013), pages 556-560

ANNEXE I : Domaine d'application et le risque de nanoparticule.**I.1. Domaine d'application****Tableau I.1 : Domaines d'application en fonction du type de nanoparticules.**

Types de nanoparticules	Domaines d'application
Fullerènes	Electronique, piles, cellules solaires, stockage des données et des gaz, additifs dans les plastiques
Graphèmes	Télécommunication
Nanotubes de carbone	Application potentielles en composites polymériques, émetteurs d'électrons, blindage l'électromagnétique, stockage de gaz
Nano-fibres	Additifs dans les polymères, catalytique, stockage de gaz
Noir de carbone	Pigment, agents de remplacement des caoutchoucs (pneus)
Métaux	Marqueurs pour diagnostic médical, agent de traitement anticancéreux (Au), propriétés antimicrobiennes (Ag), convertisseurs catalytiques (Pt, Pd, Rh), combustible (Al)
Oxydes métalliques	Plastics et caoutchoucs (SiO2), crème solaire (TiO2, ZnO), pigments de peinture et cosmétiques (TiO2)
Polymères organiques et Dendrimères	Applications potentielles : biomédecine (régénération tissulaire et osseuse), Acheminement des médicaments, thérapies agents de contraste
Liposomes	Application médicales et pharmacologiques

I.2. Les risques de nanoparticule**I.2.1. Risques pour la santé**

En 2007 sur 428 études sur les NP, 85% démontrent une toxicité spécifique

I.2.1.1.Les nanoparticules pénètrent dans le corps

Par inhalation, contact avec la peau, par ingestion pour se retrouver finalement dans le sang, et le système immunitaire ainsi que les zones profondes du cerveau, elles franchissent la barrière hémato-encéphalique

I.2.1.2.Les nanomatériaux (nanoparticules nanotubes)

Peuvent provoquer des inflammations pulmonaires, des thromboses, des allergies, des lésions de l'ADN, troubles neuro-dégénératifs, cancers ...

I.2.1.3.Pour les nanotubes de carbone

Ont été mis en évidence des effets similaires à ceux de l'amiante, lésions d'ADN, aberrations chromosomiques, mésothéliomes ... (chaque taille ou forme les effets toxiques peuvent être différents il n'existe pas encore de protocole validé pour effectuer les études toxicologiques sur les nanomatériaux, ni de méthodes normalisées pour la détection des NPs.

« L'impact collectif, lié à l'ampleur de la population exposée, sera énorme par une démultiplication des risques possibles » Nano-forum du CNAM.

I.2.2. Risque environnementaux

I.2.2.1.Des dégâts repérés déjà sur la faune et la flore

On retrouve du TiO₂ dans le cerveau des poissons et de malformations. Toxicité pour les algues et les plantes (modification de l'expression des gènes donc du développement)

I.2.2.2.Des risques accrus par l'augmentation du « relargage »

En particulier le nano-argent utilisé comme biocide, est extrêmement toxique pour le milieu aquatique (poissons, algues et champignons) et les organismes humains ; risque d'accroître dangereusement la résistance aux antibiotiques (Nano-argent les chaussettes ...)

I.2.2.3.Forte capacité de dispersion des nanomatériaux

La encore le nano-argent que l'on retrouve dans les boues des stations d'épuration des eaux et épandues dans les champs peuvent perturber le fonctionnement d'éléments clés pour la vie microbienne des sols. Très utilisé dans le cadre hospitalier traitement des plaies ... dans les cosmétiques ... les vêtements ...

I.2.2.4.La récupération en fin de vie des produits

Comportent de graves risques toxiques par la présence d'argent, de cadmium, et autres métaux lourds.

I.2.2.5.Accumulation potentielle dans l'environnement et les organismes vivants

Toute la chaîne alimentaire est contaminée.

- ❖ Malgré ces premiers résultats préoccupants, les moyens d'action, pour identifier, prévenir et minimiser les risques sont très, rien n'est prévu pour les déchets (leur incinération ne résout rien) et la réglementation est inexistante au niveau international et à minima en Europe.

I.3. Effets toxiques potentiels

- Inflammations
- Toxicité, mutations et dommages génétiques
- Dépression du système immunitaire
- Dégradation des constituants cellulaires
- Perturbation de la circulation sanguine (oblitération des vaisseaux sanguins)
- Perturbations endocriniennes

Annexe II : L'oxyde de zinc

II.1.Oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc est connu sous trois formes cristallographiques : la forme cubique (Rocksalt), la forme blende, et la forme hexagonale (Würtzite). La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, appelée zincite, avec une structure de type Würtzite, représentée sur la Figure I.1, avec les paramètres de maille suivants

$$a = 3,25 \text{ \AA} \quad c = 5,12 \text{ \AA}.$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace $P6_3mc$ 5.

$$\text{Zn} : 0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

$$\text{O} : 0, 0, \mu ; 1/3, 2/3, \mu+1/2 \text{ avec } \mu=0,375$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène disposés aux sommets d'un tétraèdre. L'atome de zinc est situé à $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c du centre du tétraèdre. Les molécules d'oxyde maintiennent leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique

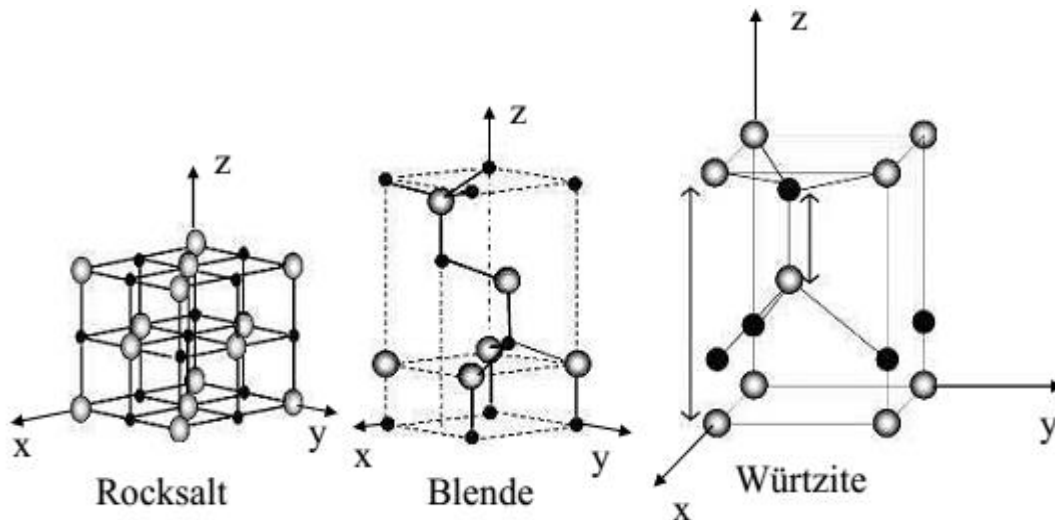


Figure II.1 : Représentation schématique des différentes structures cristallines du ZnO : cubique (Rocksalt), blende, et hexagonale (Würtzite).[6] Les atomes de couleur noire sont les atomes d'oxygène.

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le Tableau I.1, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å.[6]

Sous certaines conditions, des atomes de zinc en excès peuvent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de ZnO, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [7].

Tableau I.1 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling)
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith)
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) 10

Annexe III : Partie expérimentale.

III.1. la méthode de synthèse

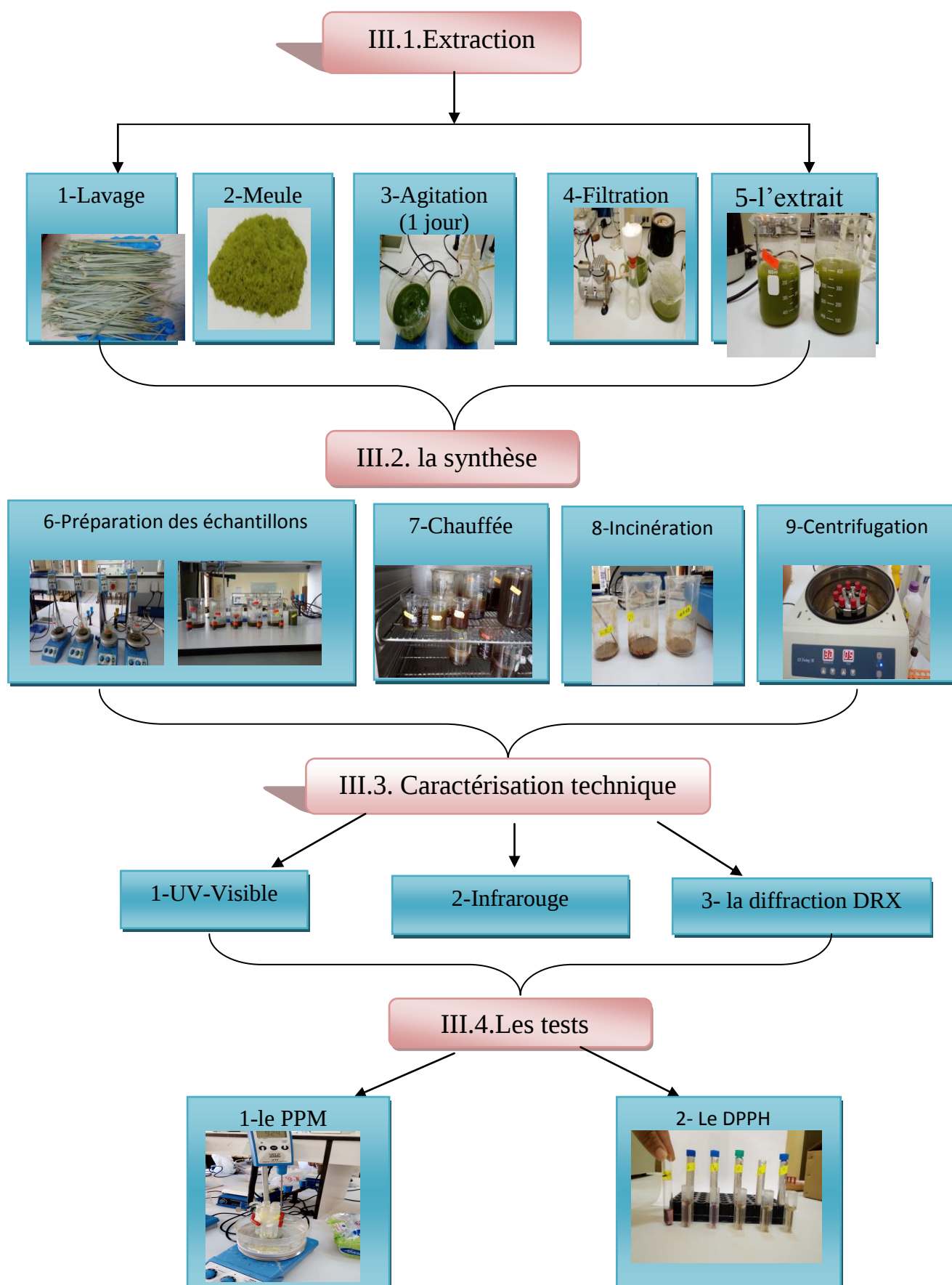


Figure III.1 : les étapes de travaille.

III.2. Les échantillons finals



Figure III.2 : Les échantillons finals de ZnO.

III.3. Le test de PPM

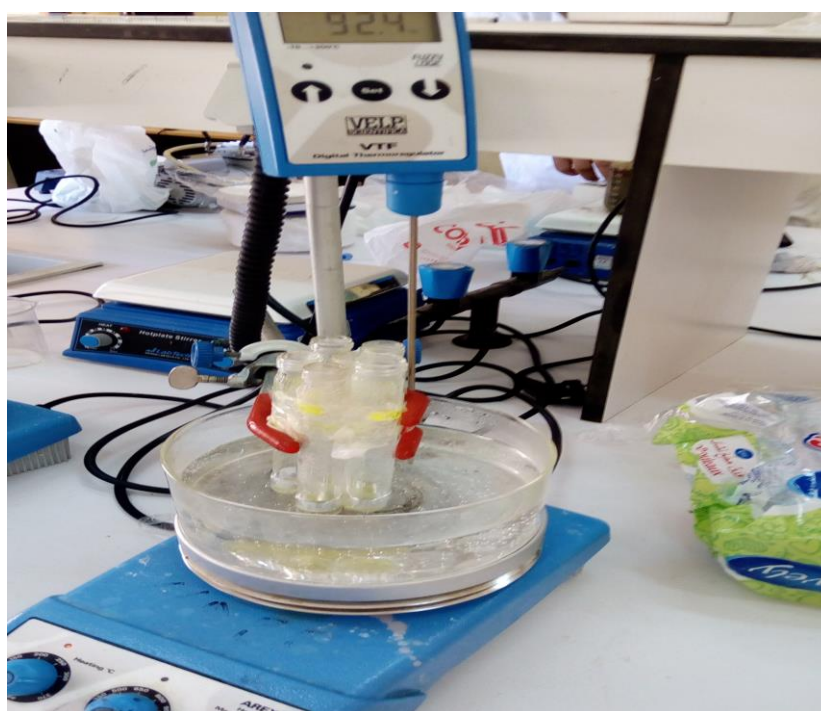


Figure III.3 : test PPM pour l'échantillons.

III.4. Le test de DPPH :

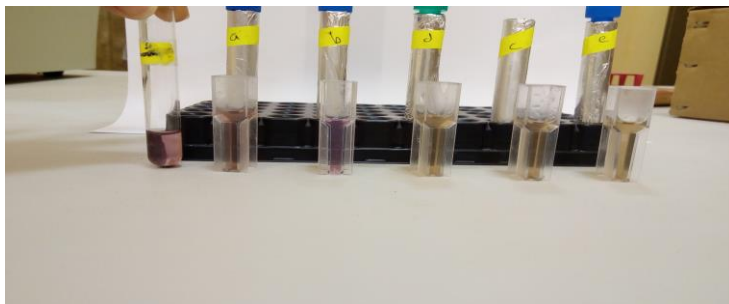


Figure III.4 : test de DPPH pour d'échantillon (0.2g).

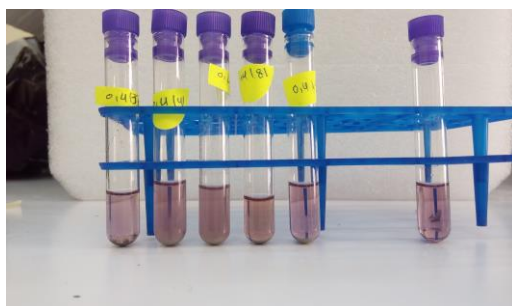


Figure III.5 : test de DPPH pour d'échantillon (0.4g, 0.6g).

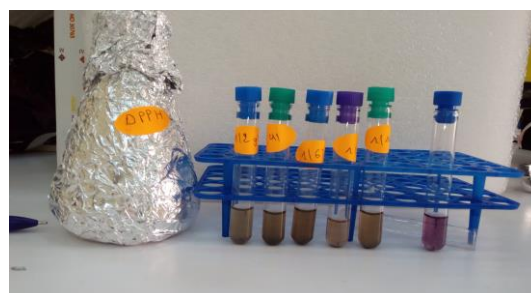
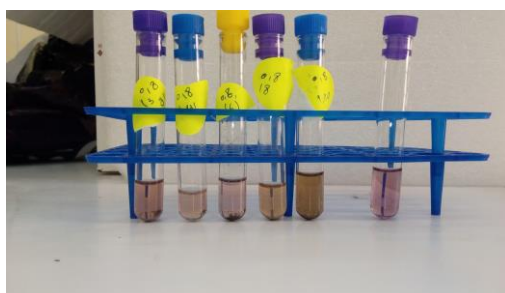


Figure III.6 : test de DPPH pour d'échantillon (0.8g, 1g).