



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR, EL OUED

FACULTE DE LA TECHNOLOGIE



Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des Procédés/Industrie pétrochimique

Spécialité : Génie Chimique

Thème

Synthèse verte de nanoparticules de CuO

Présenté par :

-Ramdani Baraa

- Otmani Hadjer

-Fethiza Ammar Houda

Soutenu publiquement le : 13/06/2022

Devant le Jury composé de :

Dr.REDJEB Youcef

Président

Université d'El Oued

Dr.FODHEL Hanan

Examineur

Université d'El Oued

Dr. Barani Djamel

Encadreur

Université d'El Oued

2021 - 2022

Dédicace

À nos très cher père!

À cet source de tendresse, de patience et de générosité,

À nos mère!

À nos chers sœurs et frère!

À tous nos amis et collègues!

À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continue

Baraa Hadjer-Houda

Remerciements

Nous remercions tout d'abord le tout puissant Qui nous a donné le courage et la volante pour accomplir ce travail.

Nous sommes particulièrement reconnaissants a notre promoteur Dr BARANI DJAMEL de nous avoir fait bénéficier de ces remarque et son aide.

Notre remerciement s'adresse aussi au président et aux membres de jury qui ont accepté de juger notre travail.

Nous remercions également tout département de Génie Chimique - université d'El oued.

Sans oublier conseils et encouragements surtout sur le plan scientifique

Résumé

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO NPs) sont l'un des nanomatériaux les plus utilisés de nos jours. La synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre à l'aide de l'extrait de plantes est une alternative aux méthodes de synthèse chimique et physique. Ce travail est un état de l'art sur la synthèse verte de nanoparticules de CuO. Cette recherche est considérée comme une collection de plusieurs études faites sur la synthèse de nanoparticules de CuO pour obtenir une aide générale sur les résultats obtenus et leurs discussions.

L'étude des propriétés structurales, optiques et morphologiques des nanoparticules d'oxyde de cuivre a été mentionnée sur ce travail, les nanoparticules synthétisées ont été caractérisées par différentes techniques de caractérisation tels que : spectroscopie UV-Vis, DRX, FTIR et MEB.

Mots-clés:

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

Abstract

Copper oxide nanoparticles (CuO NPs) are one of the most widely used nanomaterials today. The green synthesis of copper oxide nanoparticles using plant extract is an alternative to chemical and physical synthesis methods. This work is a state of the art on green synthesis of CuO nanoparticles. This research is considered as a collection of several studies done on the synthesis of CuO nanoparticles to get a general help on the obtained results and their discussions.

The study of structural, optical and morphological properties of CuO nanoparticles has been mentioned on this work, the synthesized nanoparticles have been characterized by different characterization techniques such as: UV-Vis spectroscopy, DRX, FTIR and SEM.

Keywords

Green syntheses ; Nanoparticules ; copper oxide ; plant extract ; characterization.

الملخص

جسيمات أكسيد النحاس النانوية (CuO NPs) هي واحدة من أكثر المواد النانوية استخدامًا اليوم. يعد التخليق الأخضر لجسيمات أكسيد النحاس النانوية باستخدام مستخلص نباتي بديلاً لطرق التوليف الكيميائي والفيزيائي. هذا العمل هو حالة من الفن على التوليف الأخضر للجسيمات النانوية CuO. يعتبر هذا البحث بمثابة مجموعة من العديد من الدراسات التي أجريت على تخليق الجسيمات النانوية CuO للحصول على مساعدة عامة حول النتائج التي تم الحصول عليها ومناقشتها.

تم ذكر دراسة الخصائص الهيكلية والضوئية والمورفولوجية للجسيمات النانوية CuO في هذا العمل ، وقد تميزت الجسيمات النانوية المصنّعة بتقنيات توصيف مختلفة مثل: التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق

البنفسجية ، DRX ، FTIR و SEM.

الكلمات المفتاحية:

التوليفات الخضراء. الجسيمات النانوية. أكسيد النحاس ؛ مستخلصات نباتية ؛ التوصيف.

Sommaire

Introduction générale	11
Chapitre I: plantes et composés phénolique	
1. Introduction	14
2. Présentation de plantes	14
2.1 Plectranthus amboinicus	14
2.2 Cordia sebestena L	14
2.3 Carica papaya L	15
2.4 Calotropis gigantea L	16
2.5 Pelure de banane	16
2.6 Punica granatum L	17
2.7 Thymus vulgaris L	17
2.8 Allium sativum	18
3. Les composés phénoliques	18
3.1. Généralités	18
3.2. Définition de composés phénolique	19
3.3. Classification	19
3.3.1 Acides phénoliques	19
3.3.2 Flavonoïdes	20
3.4 Propriétés physico-chimique des composés phénoliques	20
3.4.1 La solubilité	20
3.4.2 Réactivité	21
Références bibliographiques	22
Chapitre II:Généralités et propretés de nanoparticules de CuO	
1. Introduction	28
2. Nanoparticules de CuO	28

Sommaire

3.2. Propriétés structurales	30
3.3. Propriétés électriques et magnétiques	30
4. Application de nanoparticules de CuO	31
4.1. Applications medical	31
4.2. Cellules solaires:	31
4.3. Matériaux de conversion pour les micros batteries au lithium	32
4.4. Application en catalyse	32
5. Methodes de synthèse de nanoparticules de CuO	32
5.1. Procédés par voie physique	32
5.2. Procédés par voie chimique	33
5.3. La synthèse verte	33
Chapitre III: Techniques de caractérisation	
1. Introduction	39
2. Spectroscopie UV-visible	39
2.1 Définition	39
2.2 Principe	39
3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	40
3.1 Définition	40
3.2 Principe	41
4. Diffraction des rayons X (DRX)	42
4.1 Définition ⁴⁶	42
4.2 Principe	43
5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	44
5.1 Définition	44
5.2 Principe	44
Références bibliographiques	46

Chapitre IV: Synthèse de nanoparticules de CuO	
1. Introduction	49
2. Synthèse verte de nanoparticules de CuO à l'aide de l'extrait de feuilles de <i>Plectranthus amboinicus</i>	49
2.1 Synthèse de nanoparticules de CuO	49
2.2 Résultats et caractérisation	50
3. Synthèse verte de nanoparticules de cuivre à partir d'extrait aqueux de <i>Cordia sebestina</i> (<i>C. sebestena</i>)	52
3.1 Synthèse de nanoparticules de CuO	52
3.2 Résultats et caractérisation	52
4. Synthèse verte de nanoparticules de cuivre à partir d'extrait de feuille de papaye <i>Carica</i>	55
4.1 Synthèse verte de CuO NPs	55
4.2 Résultats et caractérisations	56
5. Synthèse verte de nanoparticules de CuO avec extrait de feuille de <i>Calotropis gigantea</i>	58
5.1 Synthèse de nanoparticules de CuO	58
5.2 Résultats et caractérisation	59
6. Synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) à l'aide de l'extrait de peau de banane	61
6.1 Synthèse de nanoparticules de CuO	61
6.2 Résultats et caractérisations	61
7. Synthèse verte de nanoparticules de CuO en utilisant l'extrait de pelures de <i>Punicagranatum</i>	62
7.1 Synthèse de nanoparticules de CuO	62
7.2 Résultats et caractérisation	63
8. Synthèse verte de nanoparticules de CuO à l'aide de l'extrait aqueux de <i>Thymus vulgaris</i> L	65

Sommaire

8.1 Synthèse de nanoparticules de CuO	65
8.2 Résultats et caractérisations	66
9. Synthèse verte de nanoparticules de CuO à l'aide de l'extrait d'<i>Allium Sativum</i>	69
9.1 Synthèse de nanoparticules de CuO	69
9.2 Résultats et caractérisations	69
Références bibliographiques	72
Conclusion générale	74

Liste des figures

Chapitre I: plantes et composés phénolique	
Figure I . 1 : plante <i>Plectranthus amboinicus</i> [2]	14
Figure I . 2 :Fleurs de <i>Cordia sebestena</i>	15
Figure I . 3 :papiers et fruits <i>Carica papaya</i> [6]	15
Figure I . 4 : <i>Calotropis gigantea</i> L [9]	16
Figure I . 5 :fruit La banane	17
Figure I . 6 :fleurs et feuilles de <i>Punica granatum</i> L[15]	17
Figure I . 7 :Image de <i>Thymus vulgaris</i> L[17].	18
Figure I . 8 :Bulbe et gousses d' <i>Allium sativum</i> [19]	18
Figure I . 9 :Formule chimique du composé phénolique [24]	19
23	
Figure I . 10 :Squelette de base des sous classes de flavonoïdes [30]	20
Chapitre II:Généralités et propriétés de nanoparticules de CuO	
Figure II . 1 :Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [3]	29
Figure II . 2 :Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO [4]	31
Chapitre III:Techniques de caractérisation	
Figure III . 1 : Spectroscopie UV-visible [2]	40
Figure III . 2 :Schéma du principe d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau[2]	41
Figure III . 3 :Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)[5]	42
Figure III . 4 :Schéma de principe du spectromètre FTIR [5]	43
Figure III . 5 :Diffraction des rayons X[9]	44
Figure III . 6 :Microscopie électronique à balayage (MEB)[5]	45
Figure III . 7 :Principe d'un microscope électronique à balayage (MEB) [14]	46
Chapitre IV: Synthèse de nanoparticules de CuO	
Figure IV . 1 : Spectre UV-visible des nanoparticules de CuO bio synthétisées par l'extrait de feuilles de <i>Plectranthus amboinicus</i>	51
Figure IV . 2 :Spectre FTIR des nanoparticules de CuO bio synthétisées par l'extrait de feuilles de <i>Plectranthus amboinicus</i>	52

Figure IV . 3 :Spectre de DRX des nanoparticules de CuO bio synthétisées par l'extrait de feuilles de Plectranthus amboinicus	53
Figure IV . 4 :Spectre UV-Vis des NP de CuO	54
Figure IV . 5 :(a) Spectre FTIR de l'extrait aqueux de fleurs de C. sebestena et (b) CuO NPs58	55
Figure IV . 6 :Diagramme DRX des NP CuO synthétisés58	55
Figure IV . 7 :Images MEB de NP CuO synthétisées	56
Figure IV . 8 :Spectre UV-visible des CuO NP synthétisés à partir d'extrait de feuille de papaye Carica	57
Figure IV . 9 :Spectre FTIR des CuO NP synthétisés à partir de l'extrait de feuille de Carica papaya	58
Figure IV . 10 :Spectres de diffraction des rayons X des CuO NP synthétisés à partir d'extrait de feuille de papaye Carica	58
Figure IV . 11 :Images MEB (a) de CuO NP et (b) tissu de coton traité avec des CuO NP	59
Figure IV . 12 :montre le spectre UV-Vis des NP CuO biosynthétisées à partir des feuilles de Calotropis gigantesque	60
Figure IV . 13 :Spectre FTIR des NP CuO synthétisées à partir des feuilles de la plante Calotropis gigantea	61
Figure IV . 14 :Spectre DRX des NP CuO synthétisées à partir de feuilles de Calotropis gigantea	61
Figure IV . 15 :Spectre FTIR des NP CuO biosynthétisée	62
Figure IV . 16 :Spectre DRX des NP CuO	63
Figure IV . 17 :Spectre UV-vis montrant l'absorption d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre avec l'extrait de pelures de P. granatum en fonction du temps	64
Figure IV . 18 :Spectre FT-IR de CuO NP synthétisés à l'aide d'extrait de pelures de P. granatum	65
Figure IV . 19 :Spectre DRX des nanoparticules de CuO synthétisées à l'aide d'un extrait de peau de P. granatum	66
Figure IV . 20 :Spectre UV-vis de l'extrait de feuille de Thymus vulgaris L. et des NP CuO synthétisées à des moments allant 5 min à deux mois	67
Figure IV . 21 :Photographie (a) de l'extrait de feuille de Thymus vulgaris L et (b) des NP CuO synthétisées	68

Figure IV . 22 :Spectre FTIR (A) de l'extrait de feuille de Thymus vulgaris L et (B) des NP CuO synthétisées par l'extrait de feuille de Thymus vulgaris L	69
Figure IV . 23 :Modèle de poudre XRD de NP CuO vertes synthétisées par l'extrait de feuille de Thymus vulgaris L.	69
Figure IV . 24 :Spectre de diffraction des rayons X de nanoparticules de CuO	71
Figure IV . 25 :Spectre FTIR de nanoparticules de CuO	71
Figure IV . 26 :Spectre UV visible de nanoparticules de CuO	72

Liste des Tableau

Tableau II . 1 :Propriétés physiques de CuO [4].	29
--	----

Nomenclature

Å	Angstrom
E_V	Electronvolt
m_e	Masse d'électron
Nm	Nanomètre
$W\ k^{-1}m^{-1}$	Watt par Kelvin mètre
K	Kelvin
NPs	Nanoparticule
Cu ₂ O	Oxyde cuivreux
Ion	Un ion est un type chimique chargé électriquement
μAh	Microampere Hours
μm^{-1}	par micromètre
DRX	Diffraction Des Rayons X
FT-IR	Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier
MEB	Microscope Electronique A Balayage
UV	Ultraviole

Introduction générale

Introduction générale

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

Les nanoparticules d'oxyde métallique, en particulier le CuO à l'échelle nanométrique, a acquis une importance considérable au cours des dernières années en raison de leur vaste éventail d'applications dans divers domaines de la science [1].

Généralement, les nanoparticules ont synthétisées par diverses méthodes physiques ou chimiques. Les techniques conventionnelles utilisées pour la synthèse des nanoparticules métalliques sont assez coûteuses et dangereuses pour l'environnement, en raison de l'implication de divers produits chimiques dangereux dans leur synthèse responsable de divers risques sanitaires [2].

Récemment, il est de plus en plus nécessaire de développer des méthodes de synthèse de nanoparticules respectueuses de l'environnement qui n'utilisent pas de matières toxiques dans les procédures de synthèse [3].

Il est important de préparer de nanoparticules de CuO par un procédé simple, moins coût et non toxiques. Ce travail nous permet de connaître la méthode de synthèse appropriée pour obtenir des nanoparticules CuO en utilisant des sources végétales respectueuses de l'environnement.

Ce travail est organisé de la façon suivante:

- ❖ Le premier chapitre présente des généralités, classification et propriétés physico chimique des composés phénoliques et quelques plantes.
- ❖ Le deuxième chapitre comporte les propriétés physiques, structurales, optiques, électriques et magnétiques de nanoparticules de CuO, ainsi que les différentes applications de l'oxyde de cuivre et les méthodes de sa synthèse.
- ❖ le troisième chapitre est consacrée à la description des techniques de caractérisation diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et UV-Visible.
- ❖ Le quatrième chapitre présente une étude bibliographique sur la synthèse verte de nanoparticules de CuO à partir de diverse plantes élaboré par plusieurs chercheurs, ainsi que leurs résultats et discussions.
- ❖ Finalement une conclusion générale

Références

1. Shinwari, Z.K. and M. Maaza, The study of structural, physical and electrochemical activity of ZnO nanoparticles synthesized by green natural extracts of sageretia thea. Arch. Med, 2017. **3**: p. 9.
2. Ahmed, S., S.A. Chaudhry, and S. Ikram, A review on biogenic synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and microbes: a prospect towards green chemistry. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2017. **166**: p. 272-284.
3. Azizi, S., et al., Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using brown marine macroalga Sargassum muticum aqueous extract. Materials Letters, 2014. **116**: p. 275-277.

Chapitre I
plantes et composés
phénolique

1. Introduction

Les plantes sont considérées comme un groupe d'organismes vivants et elles produisent des centaines de milliers de composés phénoliques qui inhibent souvent la croissance des micro-organismes pathogènes. Parmi ces composés se trouvent en grande partie des métabolites secondaires tels que : les composés phénoliques [1].

Les plantes vertes sont l'un des groupes d'organismes les plus importants et dominants dans les écosystèmes scientifiques, inclure environ 500000 Plante.

2. Présentation de plantes

2.1 *Plectranthus amboinicus*

Plectranthus amboinicus est une plante vivace semi-succulente qui possède des propriétés horticoles en raison de sa nature aromatique et de sa capacité de production d'huiles essentielles. Les feuilles de la plante sont souvent consommées crues ou utilisées comme aromatisants [2]. On le trouve naturellement dans les tropiques et subtropicaux emplacements. les régions chaudes d'Afrique, d'Asie et d'Australie [3].



Figure I . 1 : plante *Plectranthus amboinicus*[2]

2.2 *Cordia sebestena* L

Cordia sebestena L est également connu sous le nom d'arbre Geiger, appartient à la famille des Boraginaceae. La famille des Boraginacées comprend environ 2 700 espèces réparties dans les régions tropicales, subtropicales et plus chaudes du monde. Il pousse jusqu'à 25 pieds dans les pays tropicaux et subtropicaux. Les Hawaïens appellent la plante *C. sebestena Kou Haole*, ce qui signifie une « plante étrangère ». Cette plante est un arbre à feuilles persistantes qui fleurit presque toute l'année [4].



Figure I . 2 :Fleurs de Cordia sebestena

2.3 Carica papaya L

Carica papaya L est un arbre fruitier populaire et économiquement important des pays tropicaux et subtropicaux. Le fruit est consommé dans le monde entier sous forme de fruit frais et de légume ou utilisé comme produit transformé [5]. Cependant, les feuilles de papaye ont été traditionnellement utilisées pour le traitement de la dengue, il est utilisé principalement pour traiter plusieurs conditions telles que les troubles de l'estomac, la diarrhée, les maladies de la peau [6]. Originnaire d'Amérique tropicale, la papaye est originaire du sud du Mexique et d'Amérique centrale. La papaye est également considérée comme originaire du sud de la Floride [7].



Figure I . 3 :papiers et fruits Carica papaya [6]

2.4 *Calotropis gigantea* L

Calotropis gigantea L appartient à la famille botanique Asclépiadacée. La plante se trouve couramment dans les zones rurales au bord des routes et est utilisée à la fois comme engrais médicamenteux et organique [8], est une mauvaise herbe commune des friches et connue pour diverses propriétés médicinales. Il était utilisé comme médecine populaire traditionnelle pour le traitement des anthelminthiques, des carminatifs, de la toux, de la lèpre et, il était utilisé comme médecine populaire traditionnelle pour le traitement des anthelminthiques, des carminatifs, de la toux, de la lèpre et de l'asthme. Il est originaire d'Inde, de Chine et de Malaisie et distribué dans les pays suivants : Afghanistan, Algérie, Tchad, Gambie, Ghana, Guinée-Bissau, Inde, République arabe syrienne [8].



Figure I . 4 :*Calotropis gigantea* L [9]

2.5 Pelure de banane

La banane est l'un des fruits les plus produits et l'un des aliments les plus consommés au monde [10]. Les bananiers ne produisent des fruits qu'une seule fois dans leur vie et prennent généralement dix à douze mois entre la plantation et la récolte [11]. Il a une valeur nutritionnelle avec sa faible teneur en matières grasses, en sucre mais plus élevée en minéraux, fibres et vitamines rend la banane populaire auprès des consommateurs [12]. Les bananiers sont cultivés dans plus de 120 pays de la zone intertropicale. Il pousse abondamment en Inde et en Chine 6, c'est l'une des cultures fruitières des régions tropicales et subtropicales.



Figure I . 5 :fruit La banane

2.6 *Punica granatum L*

Punica granatum L appartenant au genre *Punica L*, famille des *Punicaceae*, est un fruit ancien originaire d'Asie centrale [13], le fruit de la grenade a des propriétés médicinales telles que les activités anti-inflammatoires et antibactériennes [14]. originaire du Moyen-Orient, s'étendant dans toute la Méditerranée, vers l'est jusqu'en Chine et en Inde, et jusqu'au sud-ouest américain, en Californie et au Mexique dans le Nouveau Monde [15].



Figure I . 6 :fleurs et feuilles de *Punica granatum L* [15]

2.7 *Thymus vulgaris L*

Thymus vulgaris L est une plante vivace, un petit arbuste de la région méditerranéenne et largement répandu dans d'autres parties du monde. Il est riche en huiles essentielles et en substances phénoliques antioxydantes. Il est largement utilisé en médecine traditionnelle pour le traitement de diverses maladies, notamment les troubles gastro-entériques et broncho pulmonaires, les anthelminthiques, les carminatifs, les sédatifs [16]. *Thymus vulgaris* est une plante herbacée vivace indigène d'Europe centrale et méridionale, d'Afrique et d'Asie. et une large diffusion dans les autres parties du monde [16].



Figure I . 7 :Image de *Thymus vulgaris* L[17].

2.8 *Allium sativum*

L'*Allium sativum* appartient au genre *Allium*, qui comprend plus de 750 espèces réparties en plus de 60 groupes taxonomiques. Il est cultivé dans de nombreux pays à travers le monde pour le bulbe et utilisé comme épice et aliment fonctionnel [18].



Figure I . 8 :Bulbe et gousses d'*Allium sativum* [19]

3. Les composés phénoliques

3.1. Généralités

Les composés phénoliques, ou les polyphénols sont des molécules organiques qui sont spécifique au règne végétal et ils sont largement présents dans les tissus forestiers. Les polyphénols sont les métabolites secondaires les plus répandus dans les plantes contribuant principalement à leur mécanisme de survie [20]. Ces produits, à structure chimique souvent complexe, sont très dispersés et très différents selon les espèces. Les polyphénols présentent des rôles défensifs contre les rayons ultraviolets, le stress oxydatif, les agents pathogènes et d'autres facteurs de stress. Ces

molécules jouent un rôle majeur au niveau de la croissance des végétaux et dans la lutte contre des infections. Ils sont responsables de la coloration du bois par la présence de groupements chromophores capables d'absorber la lumière du visible et ils procurent à l'arbre et à l'écorce une senteur caractéristique [21].

3.2. Définition de composés phénolique

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires qui constituent un des groupes le plus représenté et largement distribué dans le monde végétal avec plus de 8000 structures phénoliques. L'élément structural fondamental qui les caractérise est la présence d'au moins un noyau benzénique auquel est directement lié au moins un groupement hydroxyle, libre ou engagé dans une autre fonction: éther, ester, hétéroside [22]. Ils représentent une large gamme potentielle d'agents thérapeutiques largement exploitée par l'homme dans différents domaines comme la santé et l'alimentation [23].

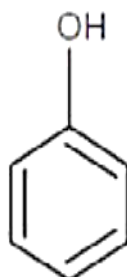


Figure I . 9 :Formule chimique du composé phénolique [24]

3.3. Classification

Les composés phénoliques sont l'un des plus grands groupes diversifiés de composés chimiques, et ils peuvent être classés par le nombre et l'arrangement des atomes de carbone les composant, en fonction de la nature de leur squelette carbone et en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique liée au noyau benzénique. Les composés phénoliques sont capables de se conjuguer à des oses ou à des acides organiques, Les composés phénoliques peuvent être répartis en deux grands groupes : les flavonoïdes et les non- flavonoïdes [25].

Selon leur structure de base, les composés phénoliques peuvent être regroupés en différentes classes, les plus importantes sont les acides phénoliques, les flavonoïdes [26].

3.3.1 Acides phénoliques

Ce sont les formes phénoliques les plus simples et ils incluent deux majors sous-groupes: les acides hydroxy benzoïques et les acides hydroxy cinnamiques, les acides phénoliques sont présents généralement sous forme libre ou liés [27].

3.3.2 Flavonoïdes

Le terme flavonoïde désigne une très large gamme de composés naturels appartenant à la famille des polyphénols. Ils sont considérés comme des pigments quasi universels des végétaux [28], Le monde animal est lui aussi concerné par les flavonoïdes. On trouve par exemple de la chrysin, de la quercétine, et de la galangine dans la propolis des abeilles [29].

Structuralement, les flavonoïdes ont un squelette de base commun constitué de 15 atomes de carbone assemblés en trois cycles nommés A, C et B. Selon la structure du cycle intermédiaire (cycle C), les flavonoïdes se répartissent en plusieurs classes de molécules :

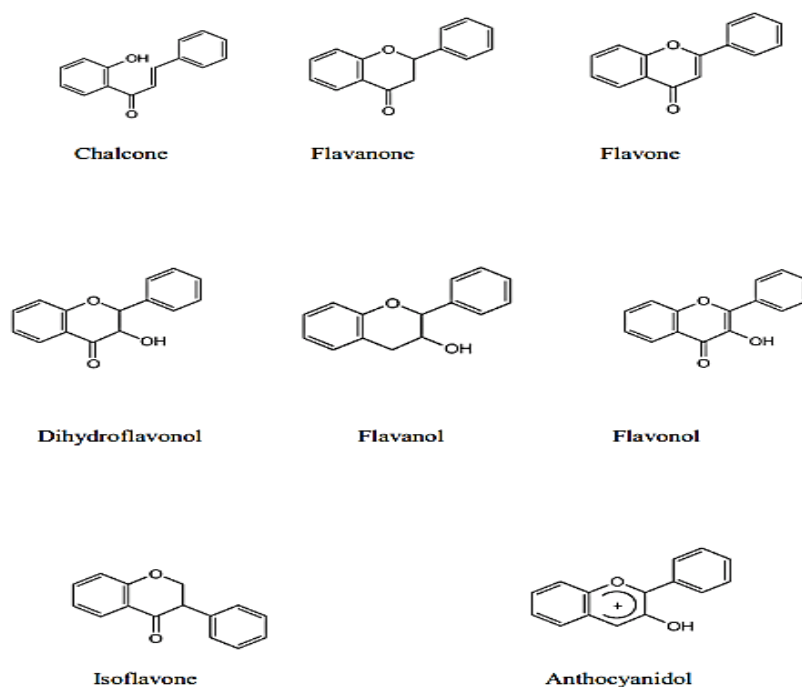


Figure I. 10 :Squelette de base des sous classes de flavonoïdes [30]

3.4 Propriétés physico-chimique des composés phénoliques

3.4.1 La solubilité

La solubilité des composés phénoliques dépend de leur nature chimique dans la plante, qui varie de composés simples comme les acides phénoliques, les phénols et les catéchol (ce sont des composés rares dans la nature) ont fortement polymérisés comme les tanins. Les matières végétales peuvent contenir des quantités variables d'acides phénoliques, anthocyanines, et tanins. Cette diversité structurale est responsable de la grande variabilité des propriétés physico-

chimiques influençant l'extraction des polyphénols. Entre autres, la solubilité des composés phénoliques est affectée par la polarité du solvant utilisé. Par conséquent, il est très difficile de développer un procédé d'extraction approprié à l'extraction de tous les composés phénoliques de la plante [31].

3.4.2 Réactivité

La réaction entre le phénol et le formaldéhyde en solution alcaline conduit à l'introduction d'un groupe hydroxy méthyle sur le noyau aromatique aux positions ortho et para du groupe phénolique. La réaction correspond à une substitution aromatique électrophile [32].

Références bibliographiques

1. Hamdi, I., F. Belkacem, and O. Fondougouma, *Evaluation de l'activité antifongique des extraits aqueux et méthanolique d'une plante endémique de la wilaya d'Adrar contre la maladie de Bayoud*. 2017, Université Ahmed Draia-ADRAR.
2. Arumugam, G., M.K. Swamy, and U.R. Sinniah, *Plectranthus amboinicus (Lour.) Spreng: botanical, phytochemical, pharmacological and nutritional significance*. *Molecules*, 2016. **21**(4): p. 369.
3. Ashaari, N.S., et al., *Chemical Composition of Hexane-Extracted Plectranthus amboinicus Leaf Essential Oil: Maximizing Contents on Harvested Plant Materials*. *Applied Sciences*, 2021. **11**(22): p. 10838.
4. Hanani, E., S.H.W. Soewandi, and N. Revita, *Pharmacognostical and Preliminary Phytochemical Evaluation of Cordia sebestena L.* *Pharmacognosy Journal*, 2019. **11**(5).
5. Silva, J.d., et al., *Papaya (Carica papaya L.) biology and biotechnology*. *Tree and Forestry science and biotechnology*, 2007. **1**(1): p. 47-73.
6. Sarker, M., et al., *Dengue Fever: Therapeutic Potential of Carica papaya L. Leaves*. *Frontiers in Pharmacology*, 2021: p. 577.
7. Wadekar, A.B., et al., *Morphology, phytochemistry and pharmacological aspects of Carica papaya, an review*. *GSC Biological and Pharmaceutical Sciences*, 2021. **14**(3): p. 234-248.
8. Kumar, P.S., E. Suresh, and S. Kalavathy, *Review on a potential herb Calotropis gigantea (L.) R. Br.* *Scholars Academic Journal of Pharmacy*, 2013. **2**(2): p. 135-143.
9. Sarkar, S., R. Chakraverty, and A. Ghosh, *Calotropis Gigantea Linn.-a complete basket of Indian traditional medicine*. *Int. J. Pharm. Res. Sci*, 2014. **2**(1): p. 7-17.
10. Campos, M.P., et al., *Economic analysis of fertilization management in 'Prata-Anã' Gorutuba banana plants*. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 2022. **44**.
11. Zolkhairi, N.A.M. and I.N.A. Ismail, *Soil Microbiome and Banana Plant Diseases: A Review*. *Malaysian Journal of Science Health & Technology*, 2022. **8**(1): p. 85-91.
12. Wang, Z., et al., *Linking growing conditions to stable isotope ratios and elemental compositions of Costa Rican bananas (Musa spp.)*. *Food Research International*, 2020. **129**: p. 108882.
13. Wang, D., et al., *Vasculoprotective effects of pomegranate (Punica granatum L.)*. *Frontiers in pharmacology*, 2018. **9**: p. 544.
14. Shaygannia, E., et al., *A review study on Punica granatum L.* *Journal of evidence-based complementary & alternative medicine*, 2016. **21**(3): p. 221-227.

15. Lansky, E.P. and R.A. Newman, *Punica granatum (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer*. Journal of ethnopharmacology, 2007. **109**(2): p. 177-206.
16. Nikolić, M., et al., *Chemical composition, antimicrobial, antioxidant and antitumor activity of Thymus serpyllum L., Thymus algeriensis Boiss. and Reut and Thymus vulgaris L. essential oils*. Industrial Crops and Products, 2014. **52**: p. 183-190.
17. Nasrollahzadeh, M., et al., *Green synthesis of CuO nanoparticles using aqueous extract of Thymus vulgaris L. leaves and their catalytic performance for N-arylation of indoles and amines*. Journal of colloid and interface science, 2016. **466**: p. 113-119.
18. So, T.K.A., et al., *Garlic (Allium sativum L.): Overview on its biology and genetic markers available for the analysis of its diversity in West Africa*. Asian Journal of Biochemistry, Genetics and Molecular Biology, 2021. **7**(3): p. 1-10.
19. Nasir, A., et al., *Pharmacological and therapeutic attributes of garlic (Allium sativum Linn.) with special reference to Unani medicine—A review*. J. Med. Plants Stud, 2020. **8**: p. 6-9.
20. Cheynier, V., et al., *Plant phenolics: recent advances on their biosynthesis, genetics, and ecophysiology*. Plant physiology and biochemistry, 2013. **72**: p. 1-20.
21. BARANI, D., *Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera. L.* 2020, Université Mohamed Khider-Biskra.
22. Sahli, R., *Etude phytochimique de quelques plantes extrêmophiles tunisiennes et exploration de leurs activités biologiques*. 2017, Université du Droit et de la Santé-Lille II; Université de Carthage (Tunisie).
23. AISSANI, F., *Caractérisation phytochimique, valorisation biologique et toxicologique des différents extraits d'une espèce Algérienne Sonchus oleraceus L.* 2022.
24. Vermerris, W. and R. Nicholson, *Phenolic compound biochemistry*. 2007: Springer Science & Business Media.
25. Cheynier, V., et al., *Application des techniques analytiques à l'étude des composés phénoliques et de leurs réactions au cours de la vinification*. Analusis, 1997. **3**(25): p. M14-M21.
26. El Gharras, H., *Polyphenols: food sources, properties and applications—a review*. International journal of food science & technology, 2009. **44**(12): p. 2512-2518.
27. Souilah, N. and K. Medjroubi, *Etude de la composition chimique et des propriétés thérapeutiques traditionnelles et modernes des huiles essentielles et des composés phénoliques de quelques espèces du Nord-est algérien*. 2018, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
28. Ghedira, K., *Les flavonoïdes: structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique*. Phytothérapie, 2005. **3**(4): p. 162-169.

29. Marfak, A., *Radiolyse gamma des flavonoïdes: étude de leur réactivité avec les radicaux issus des alcools: formation de depsides*. Université de LIMOGES, 2003.
30. Fiorucci, S., *Activités biologiques de composés de la famille des flavonoïdes: Approches par des méthodes de chimie quantique et de dynamique moléculaire*. 2006, Université de Nice Sophia-Antipolis (UNS).
31. Mahmoudi, S., M. Khali, and N. Mahmoudi, *Etude de l'extraction des composés phénoliques de différentes parties de la fleur d'artichaut (Cynara scolymus L.)*. Nature & Technology, 2013(9): p. 35.
32. Conner, A.H., *Predicting the reactivity of phenolic compounds with formaldehyde under basic conditions: An ab initio study*. Journal of applied polymer science, 2000. **78**(2): p. 355-363.
33. Cuong, H.N., et al., *New frontiers in the plant extract mediated biosynthesis of copper oxide (CuO) nanoparticles and their potential applications: A review*. Environmental Research, 2022. **203**: p. 111858.
34. BELFENACHE, D.E., *ELABORATION ET ETUDE DE NANOPARTICULES Au/TiO₂ ET Ag/TiO₂*. 2012, Université de Constantine 1.
35. Tomalia, D.A., *Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic organic chemistry*. Aldrichimica Acta, 2004. **37**(2): p. 39-57.
36. OUIS, D., *Nanocomposites hybrides à base de nanoparticules inorganiques greffées de polymère conducteur à base de l'aniline et de lap-benzoquinone: Élaboration, caractérisation et comportement électrochimique*. 2020.
37. Samiya, M.A., *Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Dy₂O₃ dispersées dans les matrices diélectriques KBr, KCl et NaCl*. 2015.
38. Altaweel, A., *Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique*. 2014, Université de Lorraine.
39. Kerour, A. and S. Boudjadar, *Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique*. 2018, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
40. Zhang, Q., et al., *CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications*. Progress in Materials Science, 2014. **60**: p. 208-337.
41. Narsinga Rao, G., Y. Yao, and J. Chen, *Evolution of size, morphology, and magnetic properties of CuO nanoparticles by thermal annealing*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(9): p. 093901.
42. Mecheter, I., *Physical Properties of Sol Gel Copper Oxide (CuO) Thin Films; Sol concentration effect*. 2019, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
43. Grigore, M.E., et al., *Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles*. Pharmaceuticals, 2016. **9**(4): p. 75.

44. Waris, A., et al., *A comprehensive review of green synthesis of copper oxide nanoparticles and their diverse biomedical applications*. Inorganic Chemistry Communications, 2021. **123**: p. 108369.
45. Mazloum-Ardakani, M. and R. Arazi, *Amélioration des performances photovoltaïques à l'aide d'une nouvelle photocathode à base de nanocomposite de poly (3, 4-éthylènedioxythiophène)/Ag-CuO dans des cellules solaires à colorant*. Comptes Rendus. Chimie, 2020. **23**(2): p. 105-115.
46. Tian, H.-f., et al., *Synthesis of hollow CuO/ZnO/Al₂O₃ composite microspheres for catalysing carbon dioxide hydrogenation*. Micro & Nano Letters, 2019. **14**(9): p. 932-936.
47. Letchumanan, D., et al., *Plant-based biosynthesis of copper/copper oxide nanoparticles: An update on their applications in biomedicine, mechanisms, and toxicity*. Biomolecules, 2021. **11**(4): p. 564.
48. Swihart, M.T., *Vapor-phase synthesis of nanoparticles*. Current opinion in colloid & interface science, 2003. **8**(1): p. 127-133.
49. Crisan, M.C., M. Teodora, and M. Lucian, *Copper nanoparticles: Synthesis and characterization, physiology, toxicity and antimicrobial applications*. Applied Sciences, 2021. **12**(1): p. 141.
50. Amendola, V. and M. Meneghetti, *What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?* Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(9): p. 3027-3046.
51. Akintelu, S.A., et al., *Green synthesis of copper oxide nanoparticles for biomedical application and environmental remediation*. Heliyon, 2020. **6**(7): p. e04508.
52. Shukla, A.K. and S. Iravani, *Green synthesis and spectroscopic characterization of nanoparticles*, in *Nanoscience in Food and Agriculture 1*. 2016, Springer. p. 65-99.
53. Iravani, S., *Green synthesis of metal nanoparticles using plants*. Green Chemistry, 2011. **13**(10): p. 2638-2650.
54. Wang, Y., et al., *Green synthesis of nanoparticles for the remediation of contaminated waters and soils: Constituents, synthesizing methods, and influencing factors*. Journal of Cleaner Production, 2019. **226**: p. 540-549.
55. Varghese, R.J., N. Zikalala, and O.S. Oluwafemi, *Green synthesis protocol on metal oxide nanoparticles using plant extracts*, in *Colloidal metal oxide nanoparticles*. 2020, Elsevier. p. 67-82.
56. Yahia, Y., et al., *Bioactive compounds, antioxidant and antimicrobial activities of extracts from different plant parts of two Ziziphus Mill. species*. PloS one, 2020. **15**(5): p. e0232599.
57. Kumar, H., et al., *Flower-based green synthesis of metallic nanoparticles: Applications beyond fragrance*. Nanomaterials, 2020. **10**(4): p. 766.

58. Sarkar, J., et al., *Green synthesized copper oxide nanoparticles ameliorate defence and antioxidant enzymes in Lens culinaris*. *Nanomaterials*, 2020. **10**(2): p. 312.
59. Srikar, S.K., et al., *Green synthesis of silver nanoparticles: a review*. *Green and Sustainable Chemistry*, 2016. **6**(1): p. 34-56.
60. Si, S. and T.K. Mandal, *Tryptophan-based peptides to synthesize gold and silver nanoparticles: a mechanistic and kinetic study*. *Chemistry—A European Journal*, 2007. **13**(11): p. 3160-3168.

Chapitre II:
Généralités et propriétés de
nanoparticules de CuO

1. Introduction

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO NPs) sont l'un des nanomatériaux les plus largement utilisés de nos jours. Les NPs CuO ont de nombreuses applications dans les processus biologiques, la médecine, les dispositifs énergétiques, l'assainissement de l'environnement et les domaines industriels de la nanotechnologie [1].

2. Nanoparticules de CuO

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension inférieure à 100 nm. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (figure II.1). La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites écues ou d'atomes [2].

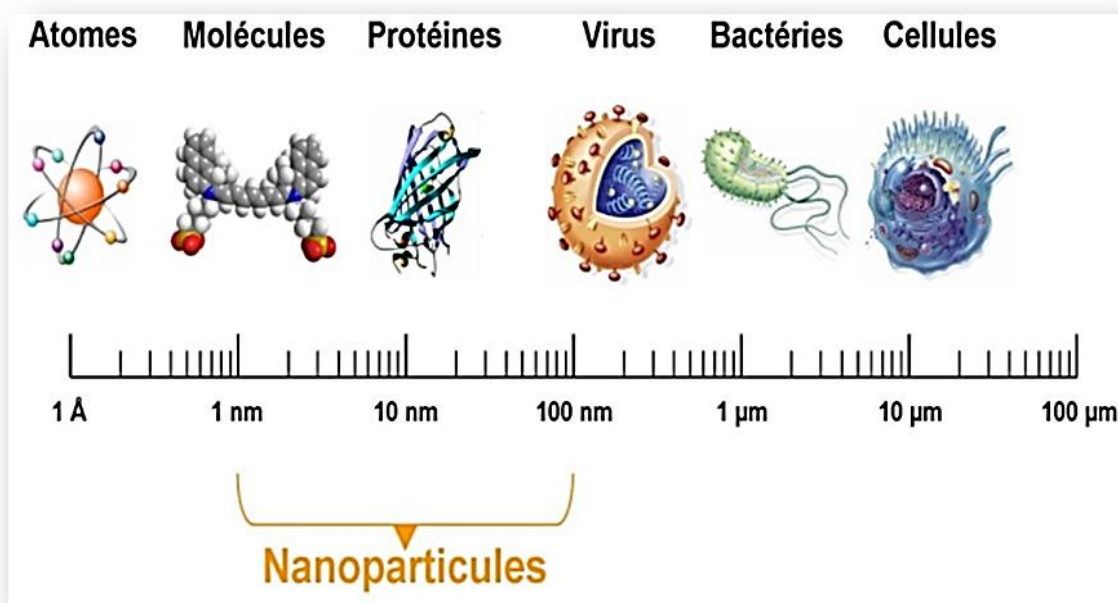


Figure II . 1 :Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [3]

L'oxyde de cuivre

Le cuivre est un élément de transition de numéro atomique $Z = 29$, de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal caractérisé par deux degrés d'oxydation stables $+I$ et $+II$, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages, les cupro-alliages[4]

3. Propriétés des nanoparticules CuO:

3.1. Propriétés Physique:

L'Oxyde de cuivre pur CuO est un solide noir. Il est insoluble dans l'eau et est non dangereux. De même que pour l'oxyde cuivreux Cu₂O, la vacance du CuO rend le semi-conducteur de type p[5], certaines des propriétés physiques du CuO sont listées dans le (Tableau II.1).

Tableau II . 1 :Propriétés physiques de CuO [4].

Masse volumique	6,32 g cm ⁻³
Masse molaire	79,55g mol ⁻¹
Paramètre maille à la température ambiante	Monoclinique a = 4,68 Å, b = 3,42 Å, c = 5,12 Å, β = 99,54°
Point de fusion	1599 K
Constante diélectrique relative	12,0
Masse d'un électron de la bande de conduction	0,16-0,46 m _e
Masse d'un trou de la bande de valence	0,54-3,7 m _e
Longueur de la liaison Cu-O	1,95 Å
Longueur de la liaison O-O	2,62 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	2,90 Å
Capacité de chaleur spécifique (Cp)	460 ± 10 J kg ⁻¹ k ⁻¹
Coefficient thermique d'expansion	12,5 × 10 ⁻⁶ k ⁻¹
Conductivité thermique (k)	17 W k ⁻¹ m ⁻¹

3.2. Propriétés structurales:

L'oxyde cuivrique CuO est désigné sous le nom de ténorite, il présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace $C2/c$, la maille monoclinique contient quatre molécules CuO, ses constantes de réseau sont : $a = 0,47$ nm, $b = 0,34$ nm, $c = 0,51$ nm et $\beta = 99,54^\circ$. Chaque atome de cuivre (ou bien d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (ou bien de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (figure II.2) [6].

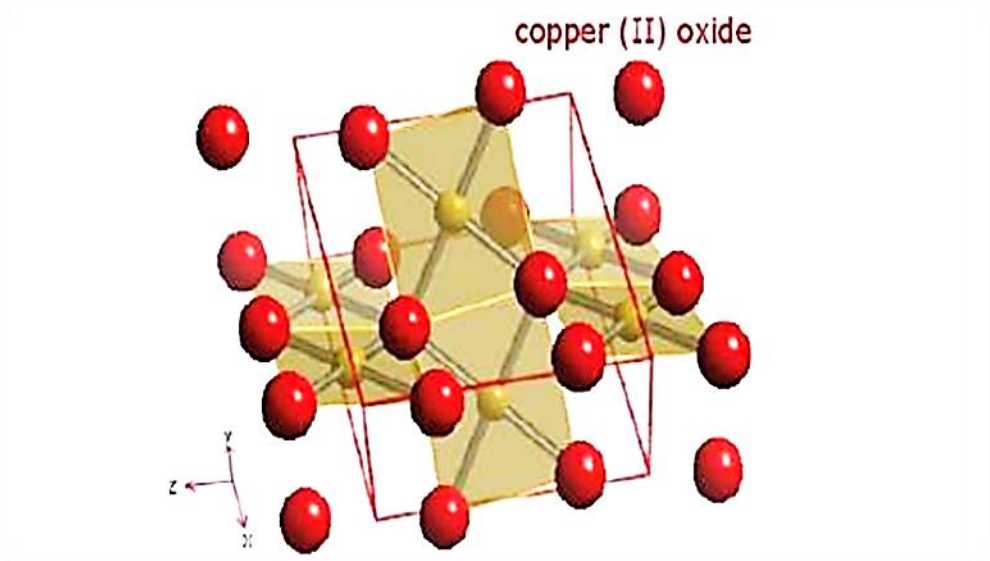


Figure II . 2 :Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO [4]

3.3. Propriétés électriques et magnétiques:

Les propriétés électriques des oxydes métalliques sont généralement associées à des défauts dans le réseau cristallin. Un semi-conducteur parfait exempt d'impuretés ou de défauts est caractérisé par sa structure de bande [7], les nanoparticules de CuO est un semi-conducteur naturellement de type p avec une bande interdite de 1,4 eV [6].

Les propriétés magnétiques des NPs CuO sont également influencées par leurs dimensions [8], de plus, les propriétés magnétiques des NPs CuO dépendent strictement de leur morphologie [9]. Dans une étude portant sur les propriétés des nanoparticules, les auteurs ont obtenu des NP CuO de dimensions 13 nm à 33 nm et ils ont confirmé une faible interaction ferromagnétique, le processus étant légèrement influencé par la taille des particules [8].

3.4. Propriétés optiques:

Les propriétés optiques du CuO varient en fonction de divers facteurs tels que: la taille des grains, la température du substrat, l'épaisseur, la concentration de dopage, la déformation, les paramètres structuraux, les défauts et les troubles, ainsi que les techniques et les conditions de dépôt. Les défauts ponctuels natifs sont intrinsèques aux semi-conducteurs, ils jouent un rôle important dans les propriétés électroniques des semi-conducteurs. Les couches minces de CuO ont une transparence entre 0 et 80% dans la région visible et un indice de réfraction varie dans la plage de 1,5 à 3,5 [10].

4. Application de nanoparticules de CuO:

Les nanoparticules de CuO peuvent avoir différentes applications, cette différence est due aux propriétés qu'elles présentent, qui sont fortement influencées par leur taille, leurs propriétés de surface, leurs propriétés optiques et magnétiques. Par conséquent, il comprend de nombreuses applications tels que les agents antimicrobiens, les catalyseurs chimiques, les formulations anticancéreuses, les matériaux de revêtement etc. [11].

4.1. Applications médical

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre ont attiré l'intention particulière en raison de leurs propriétés et applications multiples dans divers domaines, notamment en nanomédecine et en sciences biomédicales [12], et pourrait offrir des applications potentielles dans de nombreux autres domaines, par exemple, dans la détection de virus dans le corps humain [11].

4.2. Cellules solaires:

Les oxydes métalliques ont gagné en intérêt en raison de leurs énormes avantages tels que les capacités de transfert d'électrons, une bonne activité électrocatalytique, de grandes surfaces et une accessibilité facile, Parmi ces oxydes, les matériaux à base de CuO en tant que semi-conducteur de type p ont été largement explorés en raison de leur bande interdite (1,2–2,1 eV) et de leur facilité de sensibilisation [13], il est largement étudiés pour les applications photovoltaïques en raison de son faible coût, absorbance solaire élevée, faible émittance thermique, non toxicité et de simple procédé de fabrication. De plus, le CuO est un très prometteur solaire photovoltaïque en raison de son excellente stabilité, de ses bonnes propriétés électriques et la concentration de porteurs élevée en CuO [4].

4.3. Matériaux de conversion pour les micros batteries au lithium:

Parmi ces matériaux de conversion on trouve l'oxyde de cuivre CuO, ce dernier possède une capacité volumique supérieure à $(100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1})$, qui est à égale ($Qv_{théo}(\text{CuO}) = 426 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) et un potentiel de réduction voisin de 1,4V vs Li^+/Li . Le CuO peut être employé tant qu'électrode positive au sein d'une micro batterie au Lithium et peut être envisagé pour une utilisation tant qu'électrode négative dans une micro batterie lithium-ion (Li-ion)[7].

4.4. Application en catalyse:

Les nanocatalyseurs à base de cuivre ont connu un grand intérêt pour une utilisation dans des applications synthétiques, le cuivre est un métal abondant sur terre avec une faible toxicité, conduisant à des matériaux catalytiques peu coûteux et respectueux de l'environnement [14]. Le CuO est l'un des catalyseurs les plus importants et les plus largement utilisés dans la catalyse. Les nanostructures CuO ont généralement une activité catalytique supérieure à celle de CuO massif à cause de sa surface spécifique [4].

5. Méthodes de synthèse de nanoparticules de CuO:

5.1. Procédés par voie physique:

Généralement, les méthodes physiques sont utilisées commercialement pour la synthèse des NPs[15], La synthèse par voie physique est basée sur une nucléation homogène de vapeur sursaturée suivie d'une croissance des particules par condensation. Ainsi, en fonction de la nature chimique du matériau[16], les vapeurs saturées peuvent être générées de diverses manières.

La synthèse des nanoparticules par voie physique peut s'effectuer partant de précurseurs solides, liquides ou gazeux[17], Les nanoparticules obtenues par synthèse physique ne présentent aucune contamination par des solvants et ont une distribution uniforme, ce qui constitue une amélioration par rapport à la synthèse chimique. De très petites nanoparticules peuvent être obtenues par évaporation-condensation (6,2-21,5 nm et 1,23-1,88 nm)[17].

Les avantages de la méthode physique sont la production de CuO NP avec une pureté uniforme, de taille contrôlée. Malgré les avantages évidents, le coût élevé, les compétences opérationnelles, la puissance et l'énergie élevées requises offrent un grand recul à la méthode physique de synthèse des CuO NPs[18].

Les méthodes de synthèse physique les plus utilisées sont l'évaporation, la condensation, l'ablation au laser et le broyage mécanique[17].

5.2. Procédés par voie chimique:

Les méthodes chimiques sont les plus utilisées pour obtenir des nanoparticules de cuivre, considérant que les nanoparticules sont de plus en plus utilisées et de contacts humains, il est essentiel de développer des procédés respectueux de l'environnement. Diverses méthodes chimiques sont utilisées pour obtenir des nanoparticules, telles que la réduction sonochimique, la synthèse hydrothermale, l'électrochimie, la réduction chimique et sol-gel [17].

Un inconvénient majeur est l'utilisation de matériaux toxiques lors de la phase de synthèse, plusieurs rapports ont montré qu'une grande consommation d'énergie et la pollution de l'environnement, l'utilisation de produits chimiques à haute pression et à haute température, coûteux et toxiques constituaient d'énormes limitations de la méthode chimique de synthèse des nanoparticules de CuO et d'autres nanoparticules d'oxyde de métal de transition [19].

5.3. La synthèse verte:

La synthèse verte de nanoparticules à l'aide de matériaux biodégradables naturels tels que des enzymes, des vitamines, des polysaccharides, des extraits de plantes, des polymères biodégradables et des micro-organismes est un domaine très prometteur en nano biotechnologie et en nanotechnologie verte [20].

La biosynthèse des nanoparticules métalliques est une méthode respectueuse de l'environnement sans recours à des produits chimiques toxiques et coûteux [21].

La synthèse verte de nanoparticules offrent des avantages distincts, en raison de l'utilisation directe des ressources naturelles et biologiques par des voies de synthèse plus simples, non toxiques, biocompatibles et peu coûteuses [22], la synthèse verte de nanoparticules d'oxydes métalliques à partir d'extraits végétaux par exemple peut être mise en avant comme une méthode simple, économique et écologique [23], les extraits de plantes contiennent des composés bioactifs tels que les polyphénols, l'acide ascorbique, les flavonoïdes, les polyphénols, l'acide citrique, les alcaloïdes, terpènes et réductase [24], ces composés biologiquement actifs agissent comme des agents réducteurs et stabilisants, qui contribuent à la réduction des précurseurs d'ions métalliques et à la formation des structures de nanoparticules souhaitées [25].

La synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques attire l'attention en raison de la possibilité de passer à l'utilisation de sources vertes et durables [26].

6.Mécanisme de la synthèse des nanoparticules de CuO:

Le processus de synthèse des nanoparticules en solution est si complexe que la formation de nanoparticules métalliques dans les plantes et les extraits des plantes se déroule en trois étapes principales et de nombreux paramètres peuvent interagir avec la formation des nanoparticules : température, concentration et nature des réactifs et agent réducteur[27].

❖ Nucléation

la nucléation c'est une étape d'activation au cours de laquelle se produit la réduction des ions métalliques et la nucléation des atomes métalliques réducteurs. elle correspond à la formation in situ d'une nouvelle phase solide thermodynamiquement stable au sein de la phase liquide. La formation de noyaux après un certain intervalle de temps entraîne une diminution de la sursaturation. Ainsi, la vitesse de nucléation diminue et le nombre de particules dans le système devient constant [27].

❖ La croissance

Les nuclei ayant atteint un rayon critique vont pouvoir croître par consommation des monomères se trouvant en solution [27], de petites nanoparticules adjacentes fusionnent spontanément en particules plus grosses, cette étape de croissance est thermodynamiquement favorisée. Plus la concentration en atomes est importante plus les particules vont croître rapidement [28].

❖ Le murissement

Le murissement Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le taux de sursaturation continu à diminuer, la croissance ne peut plus se poursuivre, et une dernière étape peut intervenir : C'est le phénomène de murissement d'Oswald, le processus déterminant la forme finale des nanoparticules [27].

Références bibliographiques

1. Cuong, H.N., et al., New frontiers in the plant extract mediated biosynthesis of copper oxide (CuO) nanoparticles and their potential applications: A review. *Environmental Research*, 2022. **203**: p. 111858.
2. BELFENACHE, D.E., ELABORATION ET ETUDE DE NANOPARTICULES Au/TiO 2 ET Ag/TiO 2. 2012, Université de Constantine 1.
3. Tomalia, D.A., Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic organic chemistry. *Aldrichimica Acta*, 2004. **37**(2): p. 39-57.
4. OUIS, D., Nanocomposites hybrides à base de nanoparticules inorganiques greffées de polymère conducteur à base de l'aniline et de lap-benzoquinone: Élaboration, caractérisation et comportement électrochimique. 2020.
5. Samiya, M.A., Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Dy₂O₃ dispersées dans les matrices diélectriques KBr, KCl et NaCl. 2015.
6. Altaweel, A., Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique. 2014, Université de Lorraine.
7. Kerour, A. and S. Boudjadar, Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique. 2018, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
8. Zhang, Q., et al., CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 2014. **60**: p. 208-337.
9. Narsinga Rao, G., Y. Yao, and J. Chen, Evolution of size, morphology, and magnetic properties of CuO nanoparticles by thermal annealing. *Journal of Applied Physics*, 2009. **105**(9): p. 093901.
10. Mecheter, I., Physical Properties of Sol Gel Copper Oxide (CuO) Thin Films; Sol concentration effect. 2019, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
11. Grigore, M.E., et al., Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles. *Pharmaceuticals*, 2016. **9**(4): p. 75.
12. Waris, A., et al., A comprehensive review of green synthesis of copper oxide nanoparticles and their diverse biomedical applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021. **123**: p. 108369.

13. Mazloum-Ardakani, M. and R. Arazi, Amélioration des performances photovoltaïques à l'aide d'une nouvelle photocathode à base de nanocomposite de poly (3, 4-éthylènedioxythiophène)/Ag-CuO dans des cellules solaires à colorant. *Comptes Rendus. Chimie*, 2020. **23**(2): p. 105-115.
14. Tian, H.-f., et al., Synthesis of hollow CuO/ZnO/Al₂O₃ composite microspheres for catalysing carbon dioxide hydrogenation. *Micro & Nano Letters*, 2019. **14**(9): p. 932-936.
15. Letchumanan, D., et al., Plant-based biosynthesis of copper/copper oxide nanoparticles: An update on their applications in biomedicine, mechanisms, and toxicity. *Biomolecules*, 2021. **11**(4): p. 564.
16. Swihart, M.T., Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current opinion in colloid & interface science*, 2003. **8**(1): p. 127-133.
17. Crisan, M.C., M. Teodora, and M. Lucian, Copper nanoparticles: Synthesis and characterization, physiology, toxicity and antimicrobial applications. *Applied Sciences*, 2021. **12**(1): p. 141.
18. Amendola, V. and M. Meneghetti, What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. **15**(9): p. 3027-3046.
19. Akintelu, S.A., et al., Green synthesis of copper oxide nanoparticles for biomedical application and environmental remediation. *Heliyon*, 2020. **6**(7): p. e04508.
20. Shukla, A.K. and S. Iravani, Green synthesis and spectroscopic characterization of nanoparticles, in *Nanoscience in Food and Agriculture 1*. 2016, Springer. p. 65-99.
21. Iravani, S., Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 2011. **13**(10): p. 2638-2650.
22. Wang, Y., et al., Green synthesis of nanoparticles for the remediation of contaminated waters and soils: Constituents, synthesizing methods, and influencing factors. *Journal of Cleaner Production*, 2019. **226**: p. 540-549.
23. Varghese, R.J., N. Zikalala, and O.S. Oluwafemi, Green synthesis protocol on metal oxide nanoparticles using plant extracts, in *Colloidal metal oxide nanoparticles*. 2020, Elsevier. p. 67-82.
24. Yahia, Y., et al., Bioactive compounds, antioxidant and antimicrobial activities of extracts from different plant parts of two *Ziziphus* Mill. species. *PloS one*, 2020. **15**(5): p. e0232599.
25. Kumar, H., et al., Flower-based green synthesis of metallic nanoparticles: Applications beyond fragrance. *Nanomaterials*, 2020. **10**(4): p. 766.

26. Sarkar, J., et al., Green synthesized copper oxide nanoparticles ameliorate defence and antioxidant enzymes in *Lens culinaris*. *Nanomaterials*, 2020. **10**(2): p. 312.
27. Srikar, S.K., et al., Green synthesis of silver nanoparticles: a review. *Green and Sustainable Chemistry*, 2016. **6**(1): p. 34-56.
28. Si, S. and T.K. Mandal, Tryptophan-based peptides to synthesize gold and silver nanoparticles: a mechanistic and kinetic study. *Chemistry—A European Journal*, 2007. **13**(11): p. 3160-3168.

Chapitre III

Techniques de caractérisation

1.Introduction:

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

2. Spectroscopie UV-visible:

2.1 Définition

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique[1], La spectroscopie d'absorption optique dans la gamme spectrale de l'ultraviolet et du visible est une méthode très utilisée pour déterminer le gap optique des matériaux et pour mettre en évidence les longueurs d'onde absorbées par les matériaux [2].

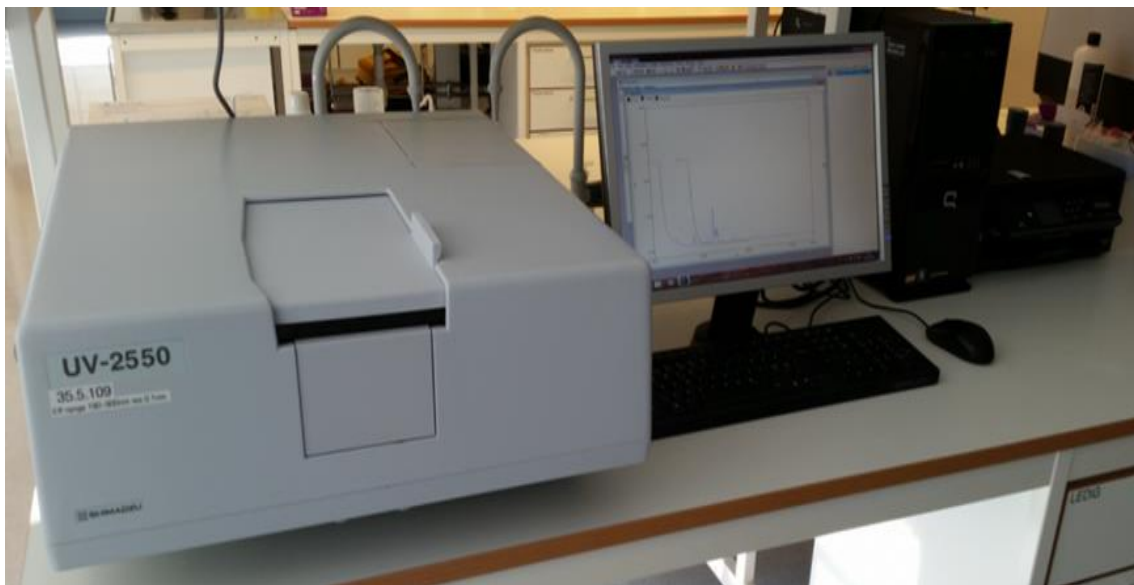


Figure III . 1 : Spectroscopie UV-visible [2]

2.2 Principe

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale [2].

- ❖ Une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV).
- ❖ Une lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (Vis).
- ❖ Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'onde et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur et le détecteur permet de comparer l'intensité à la sortie de l'échantillon par rapport à celle de l'émission, le principe du spectrophotomètre est schématisé sur (figure III.1) [2].

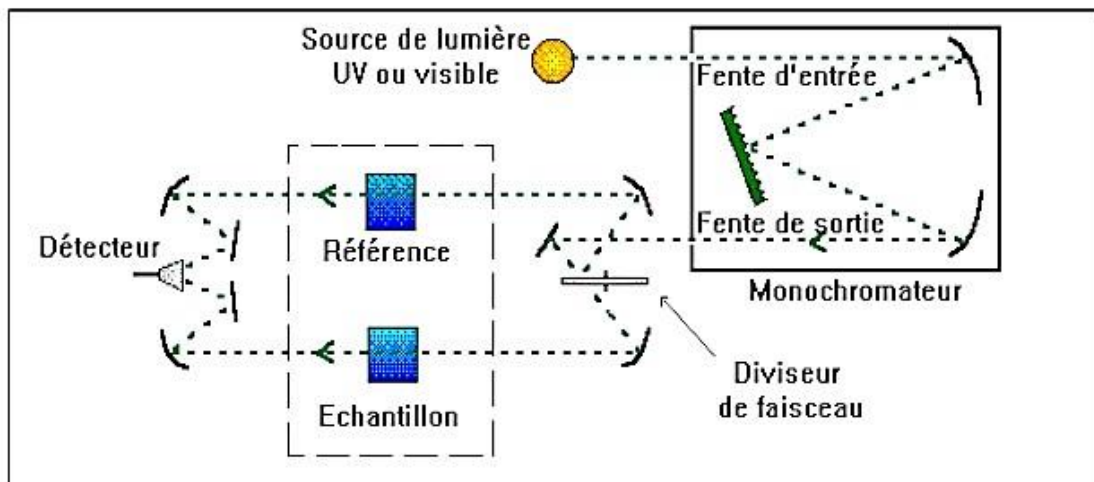


Figure III . 2 :Schéma du principe d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau[2]

3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

3.1 Définition

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé [3], est une méthode d'analyse non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (IR) par le matériau analysé, elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [4].



Figure III . 3 :Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)[5]

3.2 Principe

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 [3], La spectroscopie FTIR permet l'analyse précise de la composition chimique d'un matériau ou d'une surface par l'étude de son absorbance du rayonnement Infra-Rouge, le principe de base repose sur l'existence d'une fréquence spécifique à laquelle des atomes liés peuvent effectuer des mouvements couplés, fréquence dépendant de la masse des atomes et de la force de liaison, chaque liaison possède un mode vibratoire propre, dépendant de la nature des atomes en jeu et de leur environnement proche (nombre et nature des liaisons, symétries du groupe d'atomes) [6].

Le rayonnement infrarouge émis par une source continue traverse un diaphragme avant d'être dévié vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente, dans l'interféromètre, le faisceau arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigé sur le miroir fixe, tandis que le reste du faisceau passe à travers la séparatrice et est dirigé vers le miroir mobile. quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile, le faisceau modulé est alors réfléchi depuis les deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent, le faisceau parvient ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique, le signal électrique du détecteur apparaît sous la forme d'interféro gramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Ce dernier est finalement converti en un spectre infrarouge grâce à une transformée de Fourier [5].

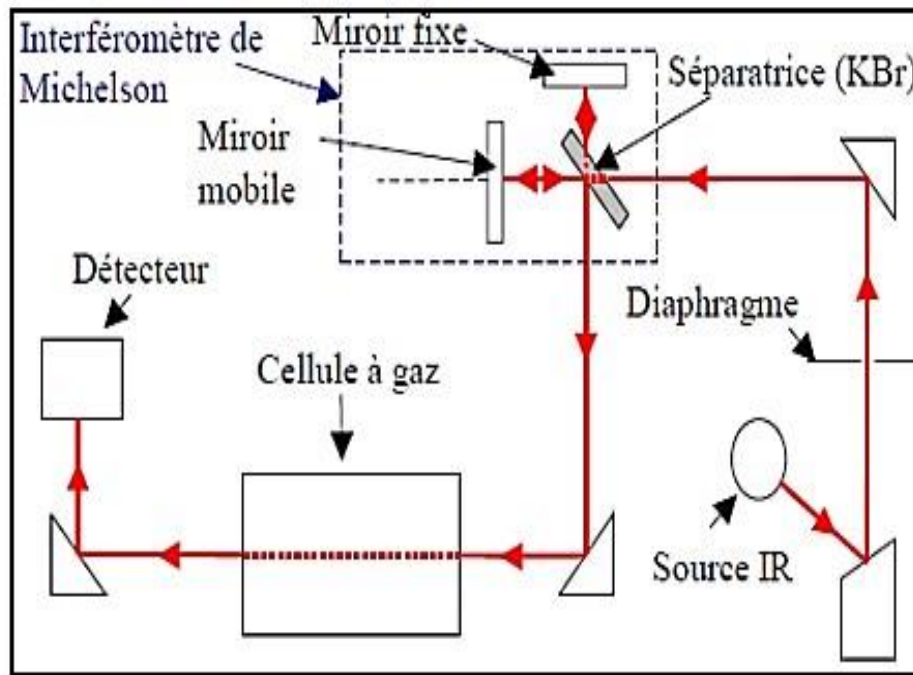


Figure III . 4 :Schéma de principe du spectromètre FTIR [5]

4. Diffraction des rayons X (DRX)

4.1 Définition

La diffraction des rayons X est une technique puissante, utilisée depuis près d'un siècle pour mesurer l'orientation et la déformation des grains, ainsi que pour l'identification de la phase cristalline et l'affinement de la structure. Par rapport à la microscopie électronique, les rayons X ont les avantages d'une profondeur de pénétration plus élevée (rendant possible le balayage d'échantillons en vrac et enfouis), ne nécessitent aucune préparation particulière de l'échantillon et peuvent être utilisés dans différentes conditions (dans l'air, le liquide, le vide ou le gaz, à différentes températures et pressions) [7]. La DRX est une méthode d'analyse fondée sur la détermination des déformations élastiques du réseau cristallin, cette technique de caractérisation non destructive fournit de nombreuses informations sur la structure cristalline et par conséquent sur le comportement mécanique du matériau [8].



Figure III . 5 :Diffractomètre des rayons X[9]

4.2 Principe

La DRX est largement utilisé pour l'analyse de phase et de structure cristalline des matériaux, Le principe de fonctionnement consiste à utiliser des rayons X monochromatiques incidents à la surface du matériau pour obtenir une diffraction des rayons X dans différentes directions et intensités. Selon sa direction et son intensité de diffraction, différents diagrammes de diffraction sont obtenus, en fonction des différentes composantes de phase et de la structure cristalline [9]. Lorsqu'un faisceau de rayons X irradie la surface d'un matériau, les plans cristallins de ce matériau diffractent le faisceau électromagnétique, les atomes d'un réseau doivent être réguliers et bien répartis [10]. Les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller.

Le principe de cette méthode de caractérisation est basé sur un faisceau de rayons X monochromatique (de longueur d'onde λ) et parallèle bombarde l'échantillon à analyser, par suite un faisceau diffracté va détecter par un détecteur ; lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. Les pics de diffraction ce sont les directions ou en les interactions constructives, peuvent être montrées par la loi de Bragg suivantes [11] :

$$2d_{h,k,l} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{III. 1})$$

Où:

λ : est la longueur d'onde utilisée.

θ : l'angle d'incidence des rayons X (angle de Bragg).

n: est l'ordre de la diffraction.

d: la distance inter réticulaire.

5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

5.1 Définition

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante, qui permet l'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon, sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface [12]. Le MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la matière utilisant un faisceau d'électrons après avoir mis sous vide l'échantillon. Les électrons primaires, issus du canon à électron, frappent la surface de l'échantillon [2].

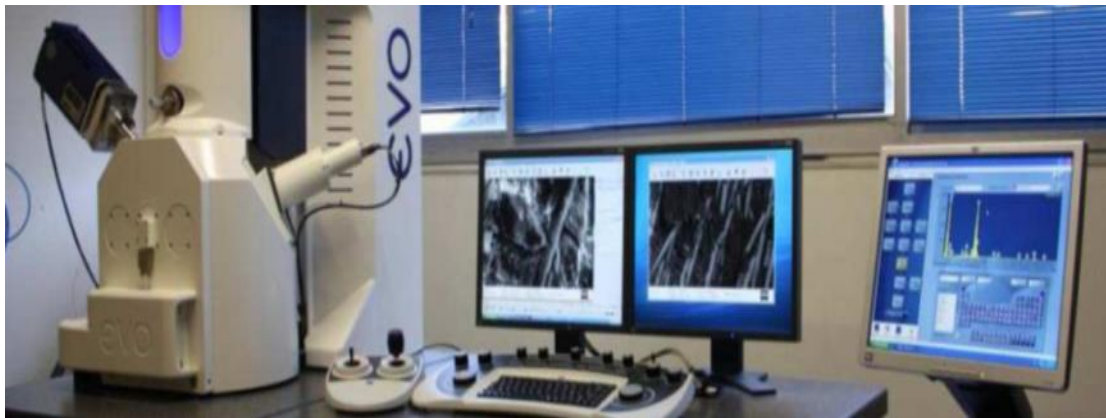


Figure III . 6 :Microscopie électronique à balayage (MEB)[5]

5.2 Principe

Le principe de balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident, le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électrode. Le MEB utilise un filament en tungstène, composé d'une colonne à électrons, d'un circuit à vide et de la partie électronique, l'ensemble est commandé par un micro-ordinateur. Le canon installé toute en haut de la colonne, produit un faisceau d'électron qui est focalisé en une fine sonde, de moins de 5nm, sur l'échantillon avec un balayage, les électrons émis par l'échantillon sont collectés par n détecteur et convertis en un signal qui est amplifié [13].

Les images obtenues à partir des électrons secondaires, émis par interaction entre le faisceau incident et la zone observée, donnent des informations sur la topographie de l'échantillon. Les

interactions entre le faisceau d'électrons et la matière génèrent également des rayons X dont l'analyse, par un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX), permet d'accéder à la composition élémentaire de la zone analysée (éléments de numéro atomique supérieur à celui du béryllium), le plus petit volume analysable est approximativement une poire de 5 µm de diamètre à partir de la surface de l'échantillon [5].

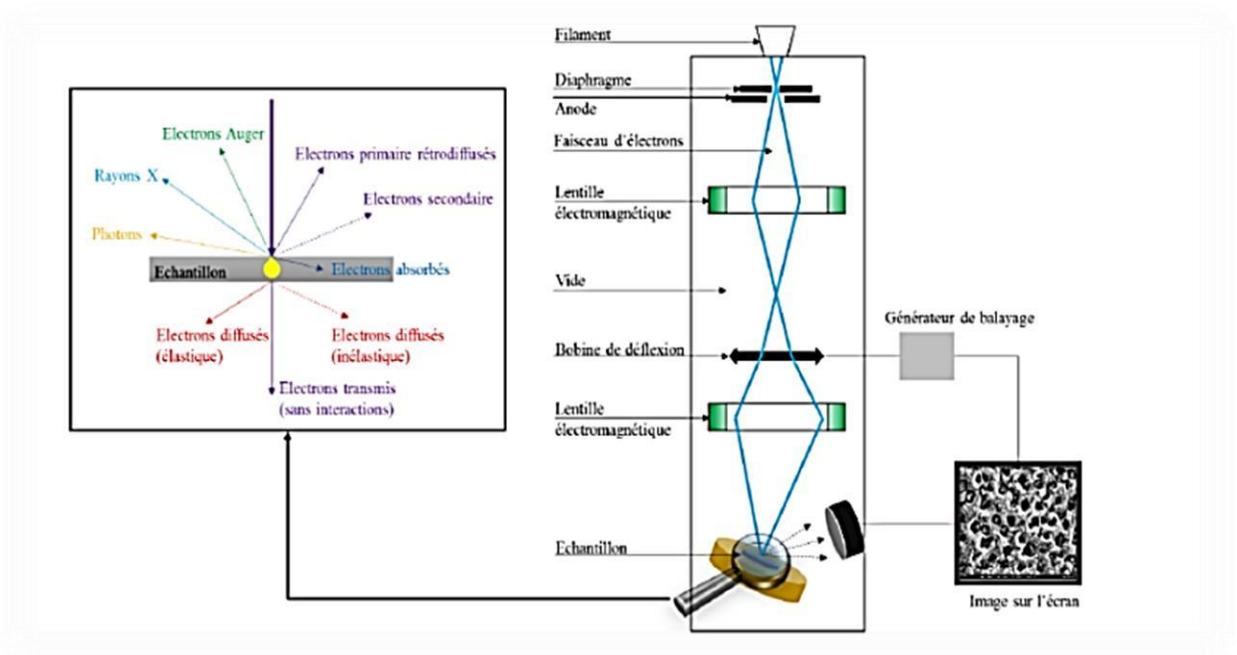


Figure III . 7 :Principe d'un microscope électronique à balayage (MEB) [14]

Références bibliographiques

1. Kermiche, F., Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique. 2015.
2. Samiya, M.A., Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Dy₂O₃ dispersées dans les matrices diélectriques KBr, KCl et NaCl. 2015.
3. Benyahia, E.-H., Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO. 2012.
4. OUIS, D., Nanocomposites hybrides à base de nanoparticules inorganiques greffées de polymère conducteur à base de l'aniline et de lap-benzoquinone: Élaboration, caractérisation et comportement électrochimique. 2020.
5. Jouili, M., Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenus par MOCVD et Sol-Gel. 2011, Université Paris Sud-Paris XI.
6. Palussière, S., De la synthèse de nanoparticules de CuO par voie organométallique à l'assemblage de matériaux énergétiques Al/CuO. 2019, Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier).
7. Tamura, N., et al., Submicron x-ray diffraction and its applications to problems in materials and environmental science. Review of scientific instruments, 2002. 73(3): p. 1369-1372.
8. Hfaiedh, N., et al. Mesure des microdéformations dans les tôles minces en cuivre par DRX. in CFM 2007-18ème Congrès Français de Mécanique. 2007. AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc-92400 Courbevoie.
9. Li, M., Préparation de matériaux composites pour supercondensateurs à hautes performances. 2020.
10. Zhang, Y., Développement de nouveaux matériaux de protection pour outils de coupe lors d'usinage cryogénique d'alliages pour l'aéronautique. 2022, Paris, HESAM.
11. Sassane, N., et al. Analyse par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier et diffraction des rayons X d'un matériau composite. in 6 èmes Journées Scientifiques Franco-Maghrébines. 2019.
12. BELGHERBI, O., Electrodeposition et caractérisation des films minces de polyaniline dopés par des métaux de transition et leurs applications. 2020.
13. Laidoudi, S., Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre (Cu₂O). 2016, Université Ferhat Abbas-Sétif 1.

14. Merakchi, A.N.S., Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre. 2021, Faculté des Sciences et Technologies.

Chapitre IV:
Synthèse de nanoparticules de
CuO

1. Introduction

La toxicité des produits chimiques utilisés pour fabriquer les nanoparticules conduit à des sous-produits qui peuvent avoir des effets nocifs sur l'environnement. La biosynthèse des nanoparticules est une méthode prometteuse qui utilise des extraits de plantes pour synthétiser des nanoparticules d'oxydes de cuivre. En effet, il a été démontré que la biosynthèse est une technique efficace et respectueuse de l'environnement pour la synthèse des particules d'oxyde de cuivre. Par conséquent, les nanoparticules sont intéressantes en raison de leurs propriétés biologiques, chimiques, physiques, uniques dans divers champs, le présent travail est une étude bibliographique sur la synthèse de l'oxyde de cuivre à partir de l'extrait de différentes plantes.

2. Synthèse verte de nanoparticules de CuO à l'aide de l'extrait de feuilles de *Plectranthus amboinicus*

La synthèse verte des nanoparticules de CuO a été réalisée dans ce travail, avec des extraits de feuilles de *Plectranthus amboinicus*. La biosynthèse offre une efficacité élevée par rapport aux méthodes synthétiques. Elle établit une approche respectueuse de l'environnement et sans pollution.

2.1 Synthèse de nanoparticules de CuO

0.1 M de nitrate cuivrique ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) a été pris et bien combiné avec 80 ml d'eau désionisée en agitant. Plus tard, 20 ml d'extrait de feuille de *Plectranthus amboinicus* ont été inclus dans la solution. À ce moment-là, la solution a été chauffée à 70 °C pendant 3-4 h sous agitation. Ensuite, l'altération de la couleur a été détectée du bleu au vert bleuté, puis au vert foncé. Ensuite, le mélange réactionnel a été centrifugé et nettoyé avec de l'eau désionisée et de l'éthanol trois ou quatre fois. À partir de ce mélange réactionnel, les particules solides précipitées ont été recueillies et déshydratées à 80 °C pendant une nuit dans un four à air chaud. Ensuite, à 450 °C, elles ont été calcinées dans un four pendant 3 à 4 heures. Ensuite, elles ont été granulées pour obtenir des nanoparticules de poudre solide fine. En outre, les nanoparticules de CuO synthétisées à partir d'extraits de feuilles de *Plectranthus amboinicus* ont été conservées pour l'analyse de leurs caractéristiques [1].

2.2 Résultats et caractérisation

2.2.1 Analyse UV-visible

La figure IV.1 montre le spectre UV-Visible des nanoparticules de CuO formées par les extraits de feuilles de *Plectranthus amboinicus* avec une bande à 398 nm. L'apparition de cette bande peut être due à la petite taille des nanoparticules de CuO.

De plus, elle a été causée par les transitions inter bandes des électrons centraux du métal Cu dans les nanoparticules de CuO. Avec cette bande, l'énergie du band gap de CuO a été déterminée à 3.11 eV [1].

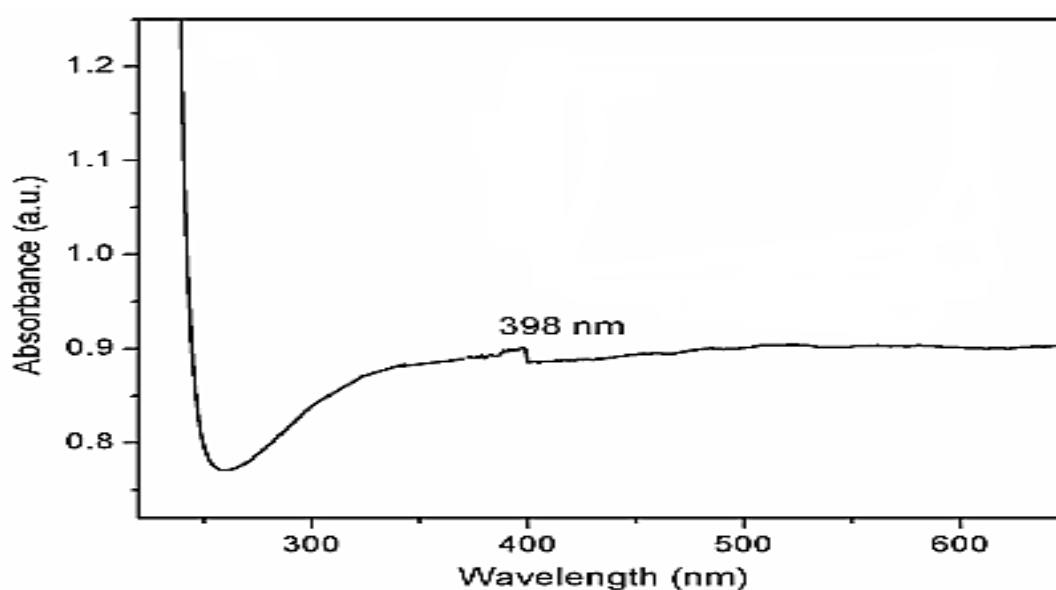


Figure IV. 1 : Spectre UV-visible des nanoparticules de CuO bio synthétisées par l'extrait de feuilles de *Plectranthus amboinicus*

2.2.2 Analyse par FTIR

Le spectre FTIR des nanoparticules de CuO formées est présenté dans la Figure IV.2. Les bandes notées étaient à 3467, 1694, 1100, 1471, 850, 582, 529, et 691 cm^{-1} . La bande observée à 3467 cm^{-1} est principalement liée à la bande du groupe hydroxyle OH. Cela décrit que la surface des nanoparticules a absorbé les molécules d'eau de l'environnement. La bande a été dénotée à 1694 cm^{-1} en raison du groupe amide I des protéines/enzymes.

La bande marquée à 1471 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement du groupe amine CN. La bande à 1100 cm^{-1} était liée aux vibrations d'étirement du groupe carboxylique. Les bandes atteintes en dessous de 1000 cm^{-1} sont principalement corrélées à la liaison métal-oxygène. La

bande intense, forte et pointue a été observée à 582 et 529 cm^{-1} en raison de l'existence de la liaison Cu-O. L'absence de bandes Cu_2O , c'est-à-dire à 605 et 660 cm^{-1} , illustre la formation de nanoparticules CuO [1].

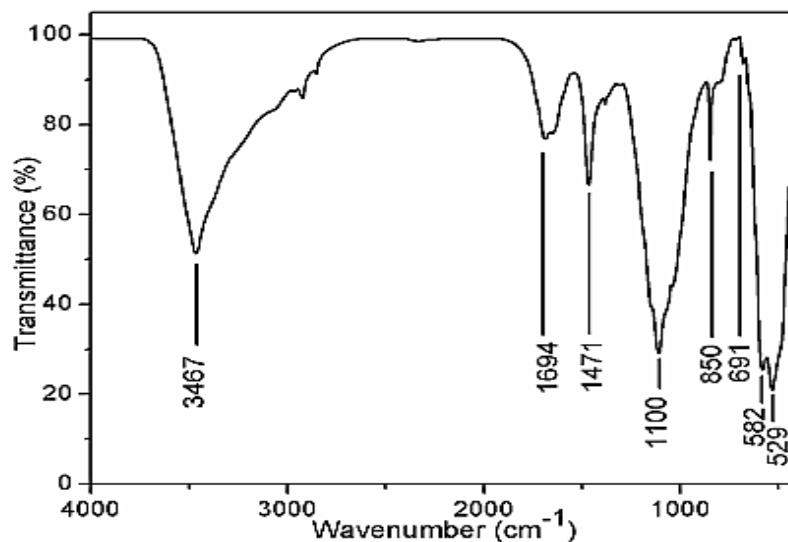


Figure IV . 2 :Spectre FTIR des nanoparticules de CuO bio synthétisées par l'extrait de feuilles de *Plectranthus amboinicus*

2.2.3 Analyse par DRX

Le spectre DRX des nanoparticules de CuO formées par les extraits de feuilles de *Plectranthus amboinicus* est présenté dans la Figure IV.3. Les pics repérés étaient à 32,22°, 35,42°, 38,64°, 48,60°, 53,20°, 56,67°, 58,02°, 61,32°, 66,10°, 68,05°, 71,96° et 74,80° et étaient bien harmonisés avec les plans (110), (002), (111), 202, (020), (021), (202), (113), (311), (220), (312) et (044), respectivement. Le motif obtenu correspond simplement au JCPDS N° : 80-1917. Il indique que les nanoparticules de CuO formées ont une structure cristalline monoclinique avec $a = 4,689 \text{ \AA}$, $b = 3,426 \text{ \AA}$, $c = 5,132 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,653^\circ$. La taille moyenne des cristallites atteinte était de 20-35 nm calculer par la formule de Scherrer [1].

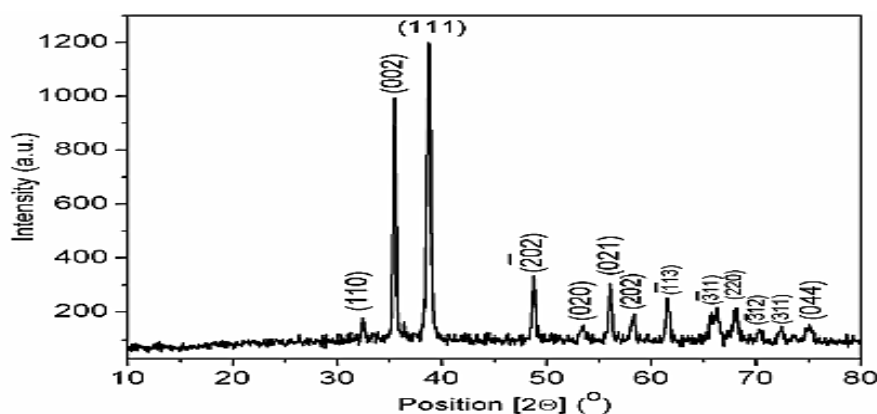


Figure IV . 3 :Spectre de DRX des nanoparticules de CuO bio synthétisées par l'extrait de feuilles de *Plectranthus amboinicus*

3. Synthèse verte de nanoparticules de cuivre à partir d'extrait aqueux de *Cordia sebestena* (*C. sebestena*).

Des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO NPs) ont été synthétisées par une voie verte en utilisant l'extrait aqueux de fleur de *Cordia sebestena* (*C. sebestena*).

3.1 Synthèse de nanoparticules de CuO

La synthèse verte des NP de CuO a été mise en œuvre en suivant 80 ml de solution tri hydratée de nitrate de cuivre (II) (0,1 M) agitée pendant 15 min pour obtenir une solution homogène limpide. Ensuite, 20 ml d'extrait aqueux de fleurs de *C. sebestena* ont été mélangés dans un mélange homogène. Solution de précurseur de cuivre métallique sous agitation vigoureuse à 80 C pendant 4 h jusqu'à ce que la pâte de couleur bleu verdâtre change, puis refroidie pour atteindre la température ambiante. La pâte obtenue ressemble à un produit gratté et transféré dans un creuset en silice, calciné dans un four à moufle à 400 C pendant 2 h, puis un matériau nano poudre de couleur noire obtenu [2].

3.2 Résultats et caractérisation

3.2.1 Analyse UV-visible

Les NP CuO vertes synthétisées par l'extrait aqueux de *C. sebestena* ont été caractérisées par spectroscopie UV-Visible. Les propriétés optiques des NP CuO ont été analysées en mesurant l'absorbance dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm à température ambiante. La bande d'absorbance à 267 nm a révélé des NP CuO synthétisées mono dispersées qui a confirmé les particules, sont de taille nanométrique (Figure IV.4). La bande d'absorbance à une longueur

d'onde inférieure est significative dans les spectres UV-Vis pour les nanoparticules, qui absorbent la lumière à une longueur d'onde inférieure [2].

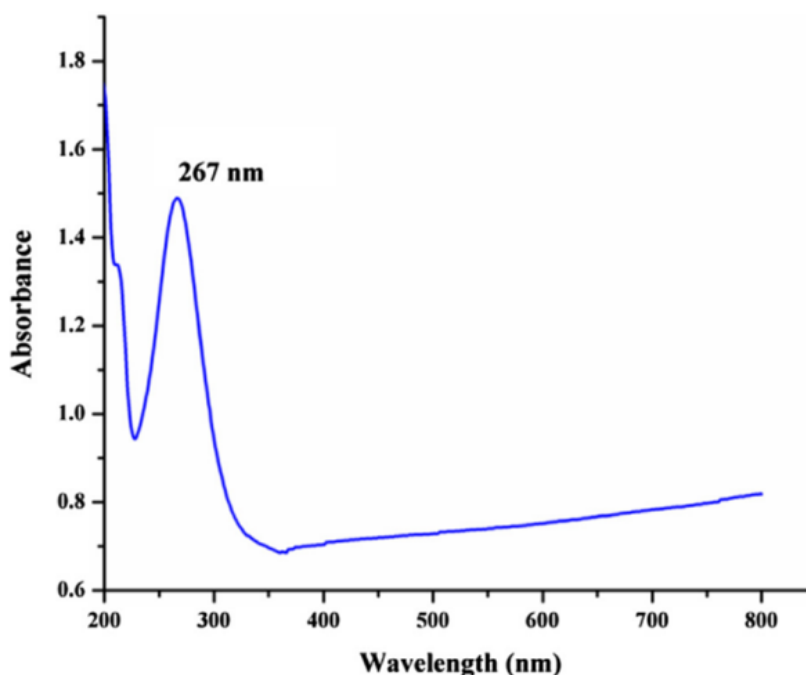


Figure IV . 4 :Spectre UV-Vis des NP de CuO

3.2.2 Analyse par FTIR

L'analyse FTIR a exploré la présence de biomolécules impliquées dans la formation et la stabilisation des NP CuO. Le spectre FTIR de l'extrait aqueux de fleurs de *C. sebestena* a montré le nombre de phyto constitués possibles (Figure IV.5), le large pic à 3354 cm^{-1} représente la vibration d'étirement O-H pour les groupes eau, alcool et phénols. Les pics à 1602 et 1403 cm^{-1} sont apparus en raison de l'étirement du C=C aromatique. Les pics pointus 1265 , 1180 et 1072 cm^{-1} observés pour l'étirement C-O du groupe carboxylique et la vibration de flexion de l'alcène =C-H notés à partir des pics à 816 , 624 cm^{-1} . Analyse FTIR des NP CuO sert de preuve solide pour la formation de nanoparticules.

Sur la figure IV.4, le pic pointu 431 cm^{-1} révèle la vibration d'étirement de la liaison Cu-O dans la structure monoclinique des NP CuO 542 cm^{-1} pic attribué à la vibration d'étirement de l'oxygène métallique pour les NP CuO. Le pic caractéristique IR dans la plage de 400 à 60 cm^{-1} a confirmé la formation de CuO NPs en utilisant l'extrait de fleur de *C. sebestena*

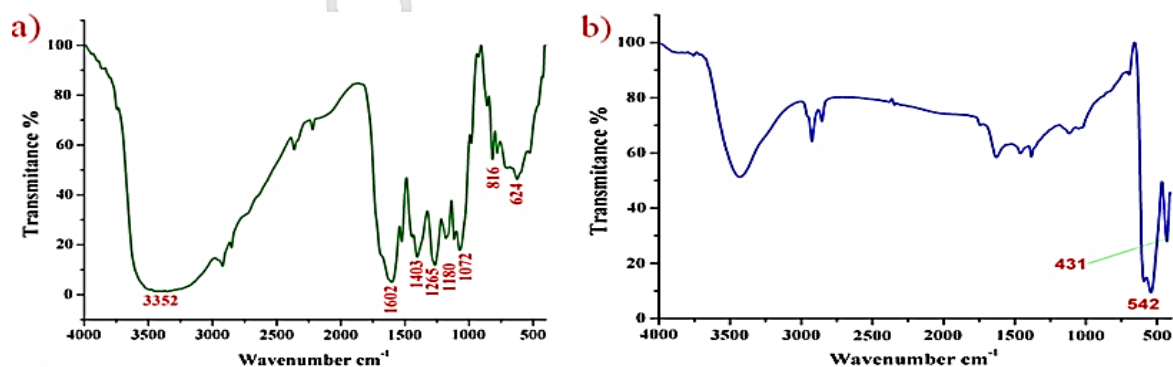


Figure IV. 5 : (a) Spectre FTIR de l'extrait aqueux de fleurs de *C. sebestena* et (b) CuO NPs

3.2.3 Analyse par DRX

L'analyse DRX de l'extrait aqueux de fleurs de *C. sebestena* à médiation par des NP CuO a confirmé la structure cristalline des nanoparticules. La figure IV.6 montre le diagramme DRX typique des pics de diffraction des NP CuO synthétisés à 2θ de $32,22^\circ$, $35,42^\circ$, $38,64^\circ$, $48,60^\circ$, $53,20^\circ$, $58,02^\circ$, $61,32^\circ$, $66,10^\circ$, $71,96^\circ$ et $74,80^\circ$ ont été appariés à (1 1 0), (0 0 2), (1 1 1), (2 0 2), (0 2 0), (2 0 2), (1 1 3), (3 1 0), (3 1 1) et (2 2 2) respectivement. Les pics de diffraction sont bien synchronisés avec la carte JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards N° 89-2529), ce qui indique clairement que les NP CuO synthétisées sont de nature cristalline et présentent une structure monoclinique, constante de réseau $a = 4,683$, $b = 3,428$, $c = 5,129$, $\beta = 99,309$. Les pics DRX résultants ne montrent aucune autre phase observée, ce qui suggère que les NP CuO synthétisés sont élevés pureté des phases [2].

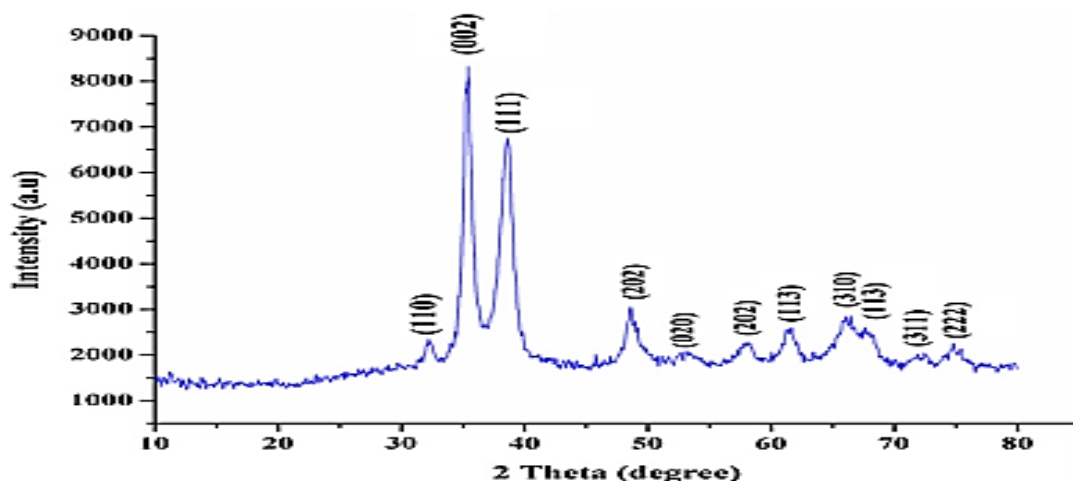


Figure IV. 6 :Diagramme DRX des NP CuO synthétisés

3.2.4 Analyse par MEB

L'étude morphologique des NP CuO vertes synthétisées a été examinée par microscopie électronique à balayage par canon à émission de champ (FE-MEB). La figure IV.7 montre des images morphologiques de NP CuO synthétisées, les particules apparaissent comme des agglomérats de forme sphérique vus comme des amas dispersés. La taille des particules est très petite dans la gamme de 20 à 35 nm et elle est remarquablement supportée par le spectre DRX [2].

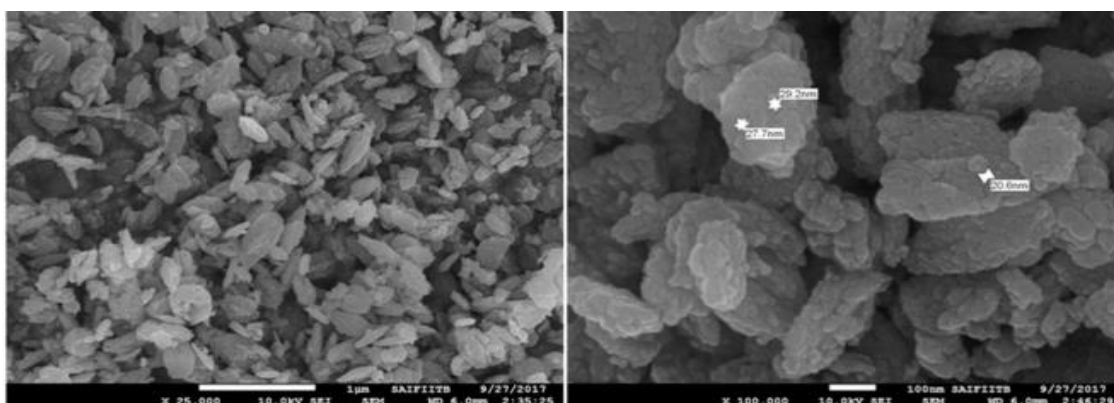


Figure IV . 7 :Images MEB de NP CuO synthétisées

4. Synthèse verte de nanoparticules de cuivre à partir d'extrait de feuille de papaye *Carica*

La synthèse verte des nanoparticules de CuO a été réalisée dans ce travail, avec l'extrait de feuilles de *papaye carica*.

4.1 Synthèse verte de CuO NPs

Les CuO NP ont été synthétisés en ajoutant 0,01 M Cu SO_4 solution à l'extrait de feuille de *papaye Carica* dans le volume ratio 95:5 par un processus de réduction. Ce mélange était agité pendant 15 min et laissé reposer à la pièce température pendant 5 à 10 min pour obtenir une suspension colloïdale qui vire du vert au bleu avec un précipité noir brunâtre. Le mélange a été centrifugé et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché à 50 C dans un four à air chaud pendant une journée pour obtenir les CuO NP. Les feuilles de papaye *Carica* ont la meilleure capacité de réduction contre le sulfate de cuivre par rapport à d'autres parties de les plantes (graines et fruits) qui a été observé par le changement de couleur externe [3].

4.2 Résultats et caractérisations

4.2.1 Analyse par spectre UV-visible

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour étudier les propriétés optiques des CuO NP. Il n'a jamais montre une absorption dans le domaine visible ; toutefois distinct de larges bandes sont observées à 264, 280, 288 et 295 nm, selon la théorie de Mie (oscillation dipolaire). L'augmentation de l'intensité du pic autour de la valeur maximale pourrait être attribuée à l'augmentation concentration de l'agent réducteur. Le type de solvant utilisé pour la préparation des nanoparticules, le pH, l'agent stabilisant utilisé et la taille des particules sont responsables de la position exacte du pic de l'absorption. Un pic net observé à 270 nm indique que les particules sont de plus petite taille [3].

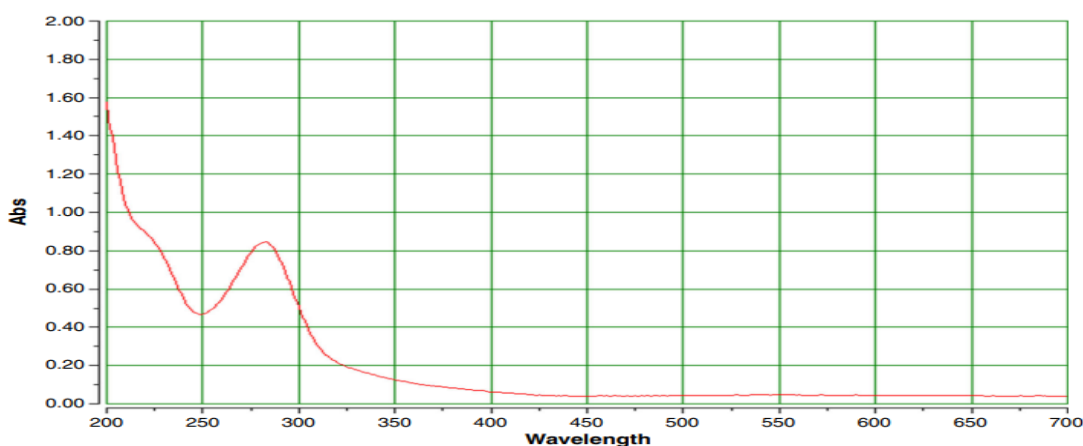


Figure IV . 8 :Spectre UV-visible des CuO NP synthétisés à partir d'extrait de feuille de papaye Carica

4.2.2 Analyse FTIR

Le spectre FTIR des CuO NP montre des pics à 1623cm^{-1} , 1382 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} et 2922 cm^{-1} (Figure IV.9). Ces pics peuvent être attribués à la liaison C=O (1382 cm^{-1}), à la flexion H–OH (1623 cm^{-1}) et étirement de la liaison OH (2922 cm^{-1}) [3].

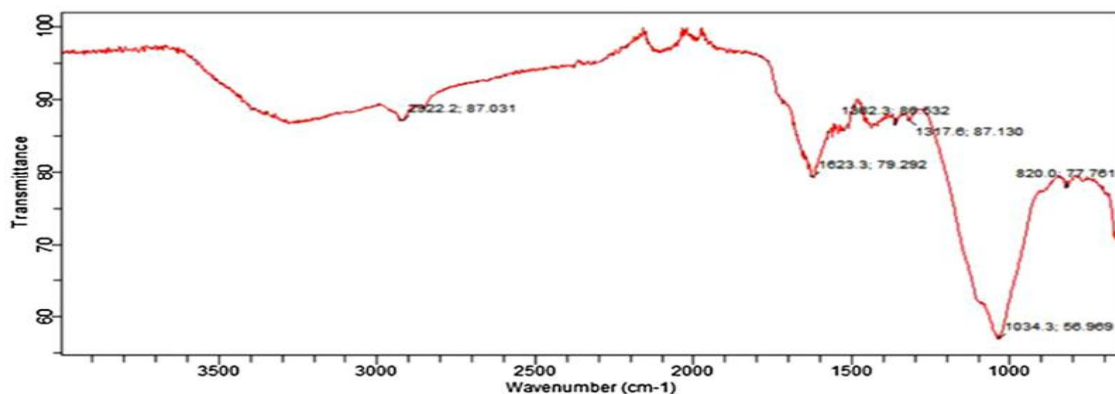


Figure IV . 9 :Spectre FTIR des CuO NP synthétisés à partir de l'extrait de feuille de Carica papaya

4.2.3 Analyse par DRX

La figure IV.10 montre les spectres de diffraction des rayons X de CuO NP. Le diagramme de diffraction des rayons X a été enregistré dans la gamme de deux téta 20° - 80° . Pics nets dans la diffraction des diagrammes indiquent la nature cristalline de l'échantillon. L'analyse des spectres indique que l'échantillon contient une certaine quantité de Cu_2O en raison de l'absorption de quantités excessives d'oxygène lors de la synthèse. Peu de réflexions cristallines intenses comme indiqué dans (110), (111), (020), (202) de CuO NPs (Figure IV.10). les résultats indique la formation de la phase mixte à partir de CuO NPs [3].

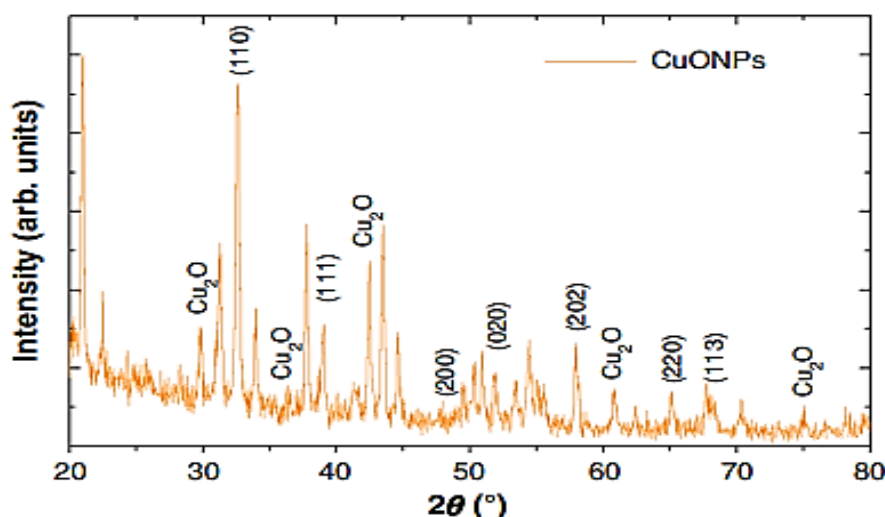


Figure IV . 10 :Spectres de diffraction des rayons X des CuO NP synthétisés à partir d'extrait de feuille de papaye Carica

4.2.4 Analyse par MEB

La morphologie et la taille des CuO NP ont été encore caractérisées en utilisant l'histogramme MEB. La taille des NP s'est avéré être inférieur à 100 nm, ce qui peut ont probablement contribué à leur activité antimicrobienne unique (Figure IV.11a). La morphologie de surface des CuO NP à partir de l'imagerie MEB révèle que la plupart des particules se présentent sous la forme d'un carré ou rectangle (figure IV.11a et 11b) [3].

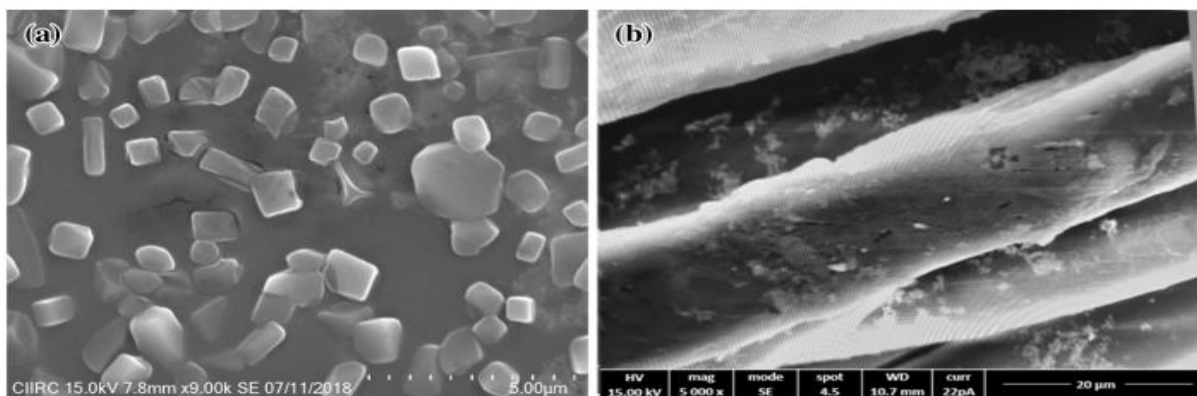


Figure IV . 11 :Images MEB (a) de CuO NP et (b) tissu de coton traité avec des CuO NP

5. Synthèse verte de nanoparticules de CuO avec extrait de feuille de *Calotropis gigantea*

Des NP CuO uniformes ont été synthétisées par l'extrait de feuilles de la plante *Calotropis gigantea* en milieu aqueux par synthèse verte. Les NP CuO synthétisées ont été largement caractérisées en termes de morphologie, de nature cristalline, de propriétés structurales, électrochimiques et photovoltaïques à l'aide de divers outils expérimentaux. Les NP CuO synthétisées possédaient une nature bien cristalline qui correspondait parfaitement à la structure monoclinique du CuO.

5.1 Synthèse de nanoparticules de CuO

Les feuilles fraîches de la plante *Calotropis gigantea* ont été lavées avec de l'eau bidistillée puis séchées au soleil pour éliminer l'humidité résiduelle. 50 g de feuilles lavées, séchées et finement coupées ont été ajoutés à 100 ml d'eau désionisée et bouillis pendant 60 min jusqu'à ce que la couleur de la solution aqueuse passe du jaune aqueux au jaune clair. Le mélange a ensuite été filtré pour obtenir un extrait aqueux de feuilles. 50 ml d'extrait de feuilles de *Calotropis gigantea* ont été prélevés et bouillis à 60-80°C à l'aide d'un agitateur chauffant. 5 g de nitrate cuivrique (Merck) ont été ajoutés à la solution, puis bouillis jusqu'à ce qu'elle réduit à une pâte de couleur jaune foncé. Cette pâte a ensuite été recueillie dans un creuset en céramique et chauffée dans un

four à air chaud à 400°C pendant 2 h. Une poudre de couleur noire a été obtenue et celle-ci a été soigneusement collectée et emballée à des fins de caractérisation [4].

5.2 Résultats et caractérisation:

5.2.1 Analyse UV-visible

La figure IV.12 montre le spectre UV-Vis des NP CuO biosynthétisées à partir des feuilles de *Calotropis gigantean*. CuO NPs affiche les deux bandes d'absorption à 291 et 355 nm, attribuant aux transitions inter-bandes des électrons du cœur du métal Cu et des nanocristaux CuO. l'énergie de gap (E_g) des NP CuO biosynthétisées est calculé à 1,86 eV [4].

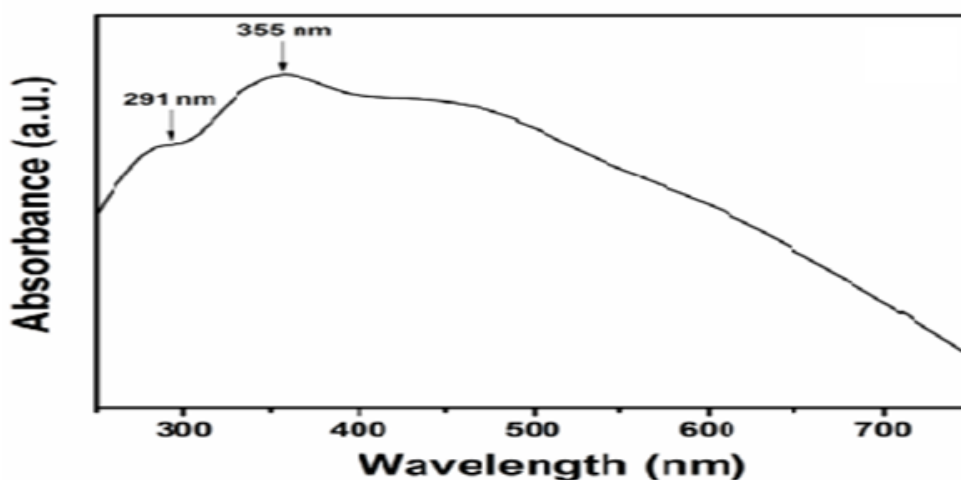


Figure IV . 12 :montre le spectre UV-Vis des NP CuO biosynthétisées à partir des feuilles de *Calotropis gigantesque*

5.2.2 Analyse par FTIR

La figure IV.13 représente le spectre FTIR des NP CuO synthétisées à partir des feuilles de la plante *Calotropis gigantea*. Les bandes de phonons à 506 et 603 cm^{-1} correspondent à la vibration d'étirement de la liaison Cu-O dans le CuO monoclinique. Le pic dans la gamme de 600 à 1000 cm^{-1} (à 850 et 875 cm^{-1}) est attribué à l'étirement M-O de CuO (M = Cu) . Le pic d'absorption apparaissant à 1591 et 3432 cm^{-1} de CuO pourrait être corrélé à la flexion et à l'étirement vibrations de l'eau adsorbée et des groupes hydroxyles de surface. L'existence de bandes IR proéminentes près de 400-600 cm^{-1} est conforme à la formation de CuO à partir de la synthèse verte de l'extrait de feuilles de la plante *Calotropis gigantea* [4].

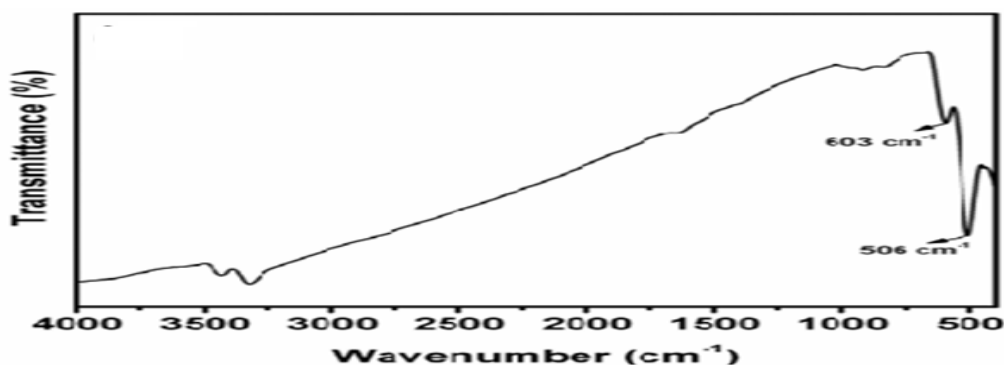


Figure IV . 13 :Spectre FTIR des NP CuO synthétisées à partir des feuilles de la plante *Calotropis gigantea*

5.2.3 Analyse par DRX

Les NP CuO biosynthétisées à partir de l'extrait de feuille de *Calotropis gigantea* ont été confirmées par les pics caractéristiques observés dans le spectre DRX, comme le montre la Figure IV.13 , 33° et 75.2° , correspondant à (110), (002), (111), (202), (020), (202), (113), (311), (113), (311) et (222) respectivement, le puits des réflexions CuO définies dans les modèles DRX observés vérifient la nature bien cristalline des NP CuO [4].

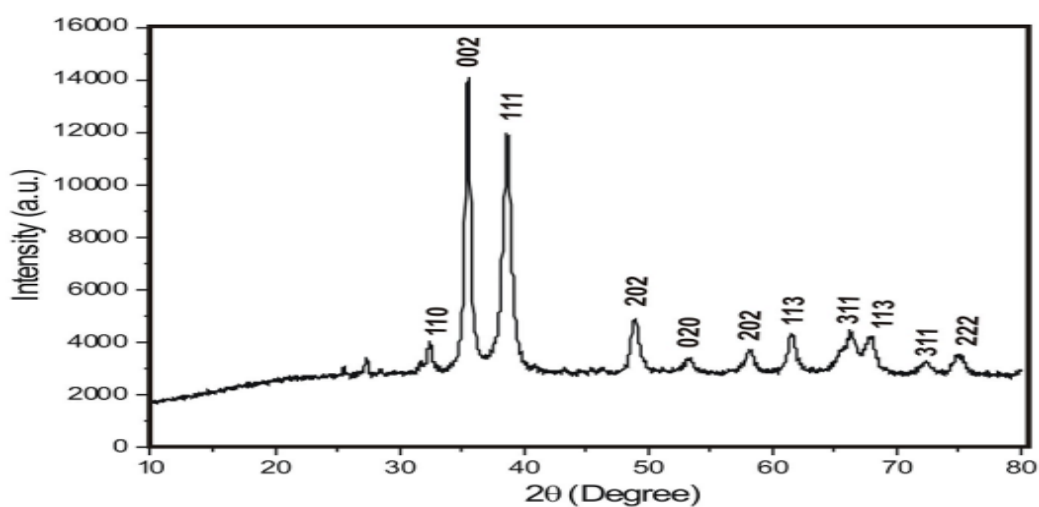


Figure IV . 14 :Spectre DRX des NP CuO synthétisées à partir de feuilles de *Calotropis gigantea*

6. Synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) à l'aide de l'extrait de peau de banane

La synthèse verte de nanoparticules de CuO a été réalisée dans ce travail, en utilisant l'extrait *de peau de banane*.

6.1 Synthèse de nanoparticules de CuO

Afin de synthétiser les NP CuO, 30 ml de l'extrait de peau de banane a été bouilli à 70-80°C en utilisant un agitateur magnétique. Plus tard, 1 g de nitrate de cuivre trihydraté $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ a été ajouté dans le un extrait chaud de peau de banane et une solution de couleur verte se sont formés immédiatement. Cette solution a été portée à ébullition jusqu'à formation d'une pâte de couleur brune. La pâte a été transférée dans un creuset en céramique puis chauffée dans un four à 400°C pendant 2 heures. La poudre de couleur noire a été utilisée pour d'autres études [5].

6.2 Résultats et caractérisations

6.2.1 Analyse par FTIR

Les spectres FTIR du vert synthétisé des NP CuO (Figure IV.15) ont montré des bandes d'absorption à 3761, 3421, 2926, 2858, 2373, 1119, 1054, 852 et 529 cm^{-1} respectivement. Les pics dans la région entre 600 et 400 cm^{-1} sont attribués à M-O (Cu-O). La bande à 529 cm^{-1} confirme la vibration d'étirement des NP CuO [5].

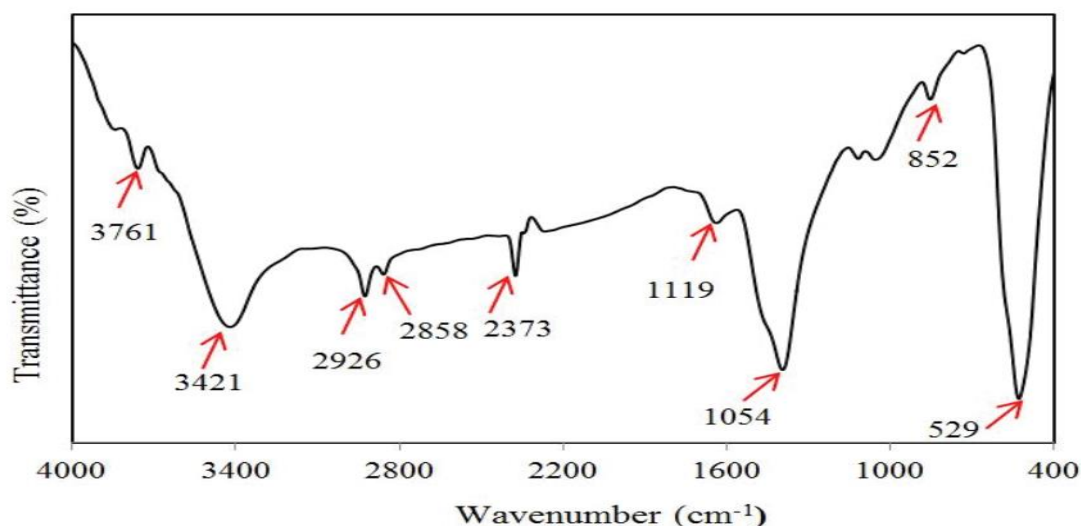


Figure IV . 15 :Spectre FTIR des NP CuO biosynthétisée

IV.6.2.2 Analyse par DRX

La figure IV.16 représente le spectre DRX des NP CuO biosynthétisées, les pics à $32,24^\circ$, $35,52^\circ$, $38,75^\circ$, $48,76^\circ$, $53,72^\circ$, $58,29^\circ$, $61,48^\circ$, $66,30^\circ$, $68,02^\circ$, $73,32^\circ$ et $75,36^\circ$ ont été attribués aux plans de (110), (-110), (-111), (-202), (022), (202), (-113), (-311), (113), (311) et (004) respectivement. Tous les pics sont confirmés en phase monoclinique CuO par comparaison avec la carte JCPDS N° 48-1548. Les pics de diffraction nets et étroits indiquent que le produit est de nature bien cristalline. De plus, aucun pic d'impureté autre que CuO n'a été observé dans le spectre DRX indiquant une pureté de phase élevée [5].

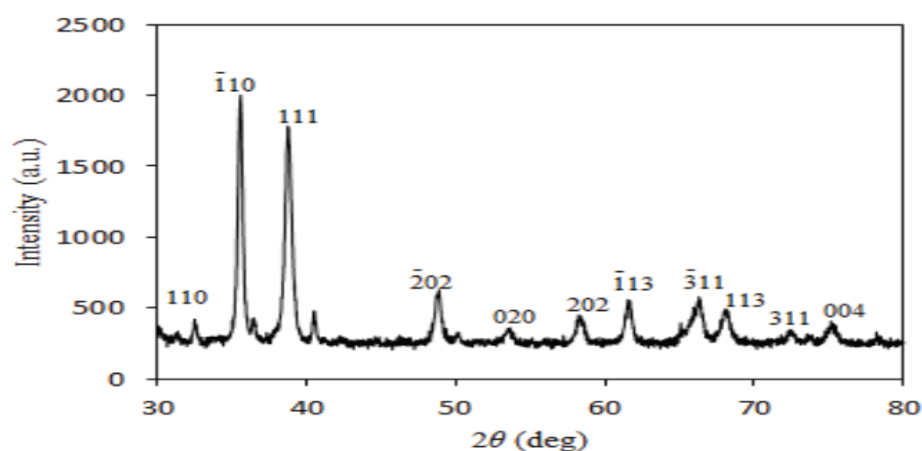


Figure IV . 16 :Spectre DRX des NP CuO

7. Synthèse verte de nanoparticules de CuO en utilisant l'extrait de pelures de Punicagranatum

La synthèse verte des nanoparticules de CuO a été réalisée, en utilisant l'extrait de pelures de *Punicagranatum*. ont été synthétisées par une méthode verte à température ambiante.

7.1 Synthèse de nanoparticules de CuO

2,8 g de monohydrate d'acétate de cuivre ont été dissous dans 500 ml d'eau désionisée et agités magnétiquement à température ambiante pendant 5 min. Ensuite, l'extrait aqueux de pelures de *P. granatum* a été ajouté goutte à goutte sous agitation, dès que l'extrait de pelures entre en contact avec des ions de cuivre spontanément changeant la couleur bleue des ions de cuivre en couleur verte. Le mélange vert obtenu est laissé sous agitation à température ambiante. Après 10 minutes, le mélange vert a commencé à se transformer en un mélange brun en suspension, indiquant la formation de nanoparticules d'oxyde de cuivre monodispersées solubles dans l'eau [6].

7.2 Résultats et caractérisation

7.2.1 Analyse UV-visible

L'ajout d'extrait de *P. granatum* à une solution d'acétate de cuivre monohydraté $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ a entraîné un changement de couleur de la solution du bleu au vert puis au brun en raison de la production de CuO NP. L'absorbance UV-vis du mélange réactionnel a été prise de 0 à 10 min (figure IV.17). Il a été observé que le pic d'absorbance était centré près de 282 nm, indiquant la réduction de l'acétate de cuivre monohydraté en CuO NP. Il a également été observé que la réduction des ions acétate de cuivre monohydraté en nanoparticules d'oxyde de cuivre commençait au début de la réaction et que la réduction était achevée à près de 10 min à température ambiante, indiquant une biosynthèse rapide des nanoparticules d'oxyde de cuivre [6].

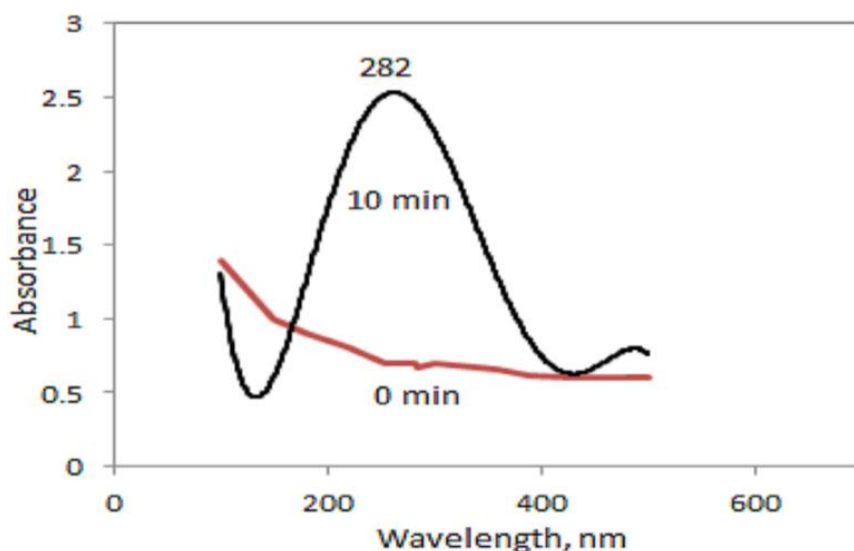


Figure IV . 17 :Spectre UV-vis montrant l'absorption d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre avec l'extrait de pelures de *P. granatum* en fonction du temps

7.2.2 Analyse par FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est utilisée pour identifier et obtenir une identification approximative des biomolécules possibles dans l'extrait de plante. Le spectre FTIR de l'extrait de pelures de *P. granatum* est illustré à la Figure IV.18. Le spectre FTIR affiche un certain nombre de pics d'absorption, reflétant sa nature complexe due aux biomolécules. Pic fort et large à 3379 cm^{-1} attribué aux groupes O-H liés à l'hydrogène des alcools et des phénols et également à la présence d'amines N-H d'amide. Les bandes à 2912 cm^{-1} sont attribuées au mode d'étirement -CH₂ et C-H dans les alcanes. Le fort pic à 1728 cm^{-1} pourrait être attribué aux vibrations d'étirement C=C autour de C=O amide conjugué C=O des protéines qui sont responsables du processus de réduction, de coiffage et de stabilisation. Les bandes à 1612 cm^{-1} peuvent être attribuées à l'étirement vibration de la liaison C-OH des protéines (amide I), alors que la bande à 1523 cm^{-1} est caractéristique de l'amide II. Le pic à 1446 cm^{-1} est caractéristique de l'étirement C-N des amines aliphatiques. Les pics dans la région 1323 cm^{-1} , 1227 cm^{-1} et 1018 cm^{-1} peuvent être attribués à la présence des vibrations d'étirement des acides carboxyliques et des groupes amino [6].

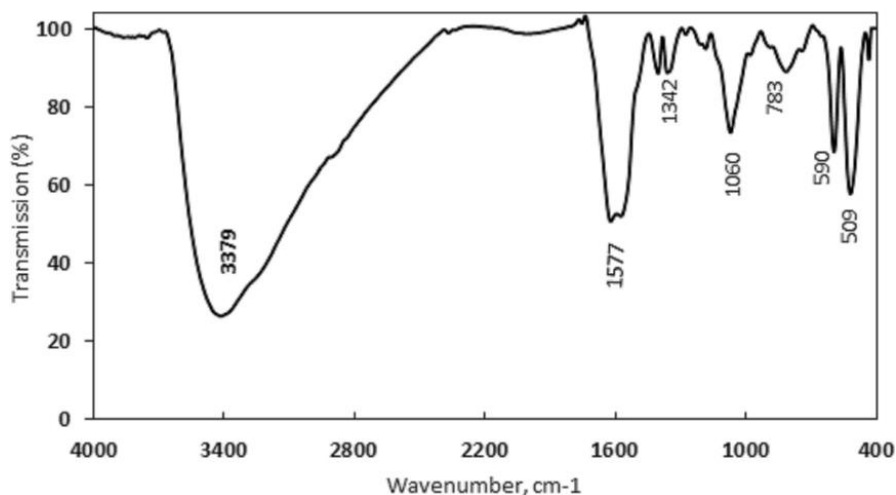


Figure IV . 18 :Spectre FT-IR de CuO NP synthétisés à l'aide d'extrait de pelures de *P. granatum*

7.2.3Analyse par DRX

Figure IV.19 montre le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de la poudre de CuO NPs synthétisée. Le diagramme DRX a révélé l'orientation et la nature cristalline des nanoparticules d'oxyde de cuivre. La position des pics avec 2θ valeurs de 35.22° , 38.36° , 48.05° , 52.4° , 56.56° ,

60.78°, 65.4° et 73.89° sont indexées comme (0 0 2), (1 1 1), (2 0 2), (0 2 0), (202), (113), (311), (113), plans, qui sont en bon accord avec ceux de la poudre CuO obtenus par la carte (JCPDS N° 45-0937) confirmant la formation d'une structure cristalline. Aucun pic de diffraction supplémentaire d'autres phases n'est détecté, indiquant la pureté de phase des CuONP [6].

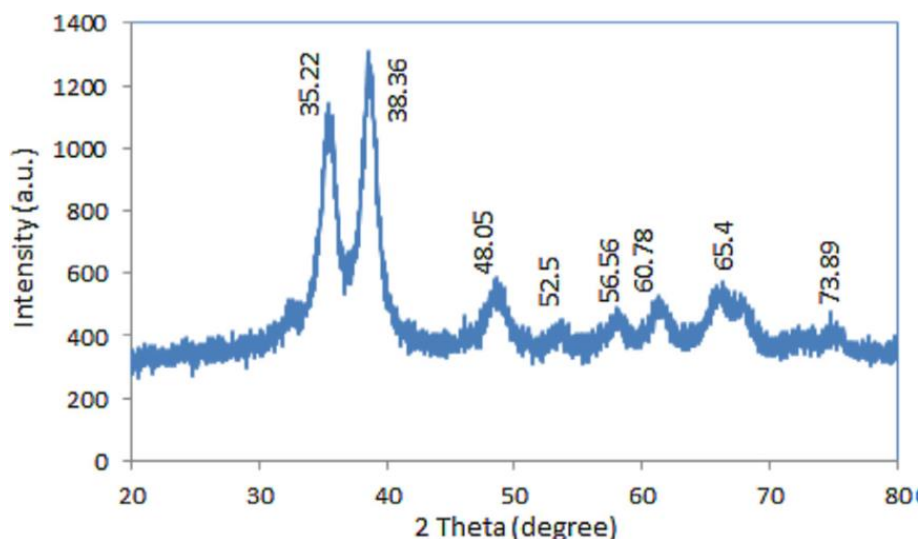


Figure IV . 19 : Spectre DRX des nanoparticules de CuO synthétisées à l'aide d'un extrait de peau de *P. granatum*

8. Synthèse verte de nanoparticules de CuO à l'aide de l'extrait aqueux de *Thymus vulgaris* L

Des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) ont été synthétisées à l'aide d'un extrait aqueux de *Thymus vulgare* L.

8.1 Synthèse de nanoparticules de CuO

50 mL d'extrait de feuille de *Thymus vulgaris* L. ont été ajoutés goutte à goutte à 50 mL d'une solution aqueuse 0,003 M bien mélangée de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous agitation constante à 60 °C. Après 5 min, la couleur de la solution est passée du jaune au brun foncé qui indique la formation de CuO NPs et l'activité de donneur d'hydrogène des antioxydants phénoliques à l'intérieur de la plante. De plus, la stabilité des NP CuO a été surveillée par spectroscopie UV-vis à des moments allant de 5 min à 20 jours. Le précipité résultant est ensuite lavé trois fois avec du chloroforme et de l'éthanol, respectivement, et séché à l'air pendant 24 h à température ambiante [7].

8.2 Résultats et caractérisations

8.2.1 Analyse UV-visible

La formation de CuO NPs a été contrôlée par spectroscopie UV-vis. La figure IV.20 montre le spectre UV-vis de la formation de CuO NPs. La réaction est terminée après 5 min. Les résultats ont montré que l'absorbance maximale des NP CuO vertes synthétisées était à 250 nm en raison de l'absorption des plasmons de surface des nanoparticules d'oxyde cuivrique. Le changement de la couleur de la réaction (Figure IV.21) et l'apparence des maximal à 250 nm indique le processus de réduction et la formation de nanoparticules. Comme surveillé par UV-vis, les nanoparticules synthétisées par cette méthode sont approximativement stables avec des variances relatives dans la forme, la position et la symétrie de la pic d'absorption après deux mois qui indique la stabilité temporelle et relative du produit [7].

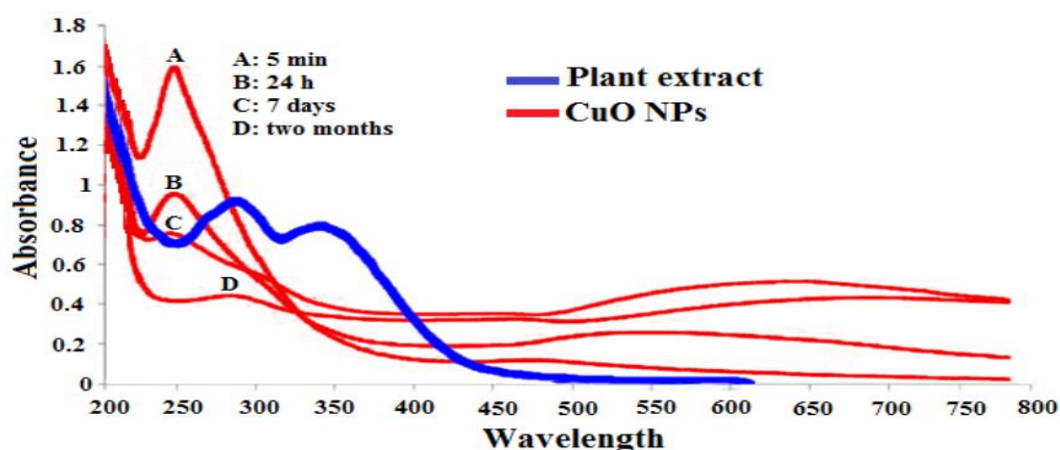


Figure IV . 20 :Spectre UV-vis de l'extrait de feuille de *Thymus vulgaris* L. et des NP CuO synthétisées à des moments allant 5 min à deux mois

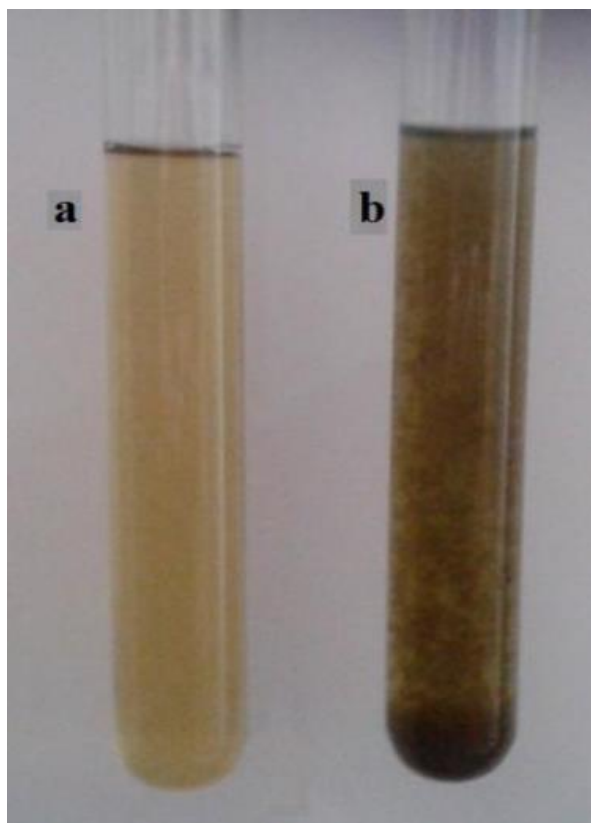


Figure IV . 21 :Photographie (a) de l'extrait de feuille de *Thymus vulgaris* L et (b) des NP CuO synthétisées

8.2.2 Analyse par FTIR

Une analyse FTIR a été réalisée pour identifier les biomolécules possibles responsables de la réduction des NP *Thymus vulgaris* L et CuO. Le spectre FTIR de l'extrait brut (Figure IV.22A) montre quelques pics à 3393, 2926, 1661, 1442, 1300 à 1000 cm^{-1} , qui représentent les OH libres dans la molécule et le groupement OH impliqué dans les liaisons hydrogène, hydrocarbures saturés (C_{sp^3} -H), groupe carbonyle (C = O), étirement du cycle aromatique C=C et vibrations d'étirement C-OH, respectivement. En raison de la présence des groupes fonctionnels mentionnés à l'intérieur de la structure des polyphénols, le spectre peut démontrer la présence de composés phénoliques dans l'extrait de feuille de plante. La présence de composés phénoliques dans l'extrait pourrait être probablement responsable de la réduction des ions métalliques et de la formation de nanoparticules. En outre, le spectre FT-IR des NP CuO est illustré à la figure IV.22B. Les bandes qui sont apparues sont des modes vibrationnels de réseau indiquant les groupes fonctionnels d'échantillons. La large bande en 3406 cm^{-1} est la liaison d'extension OH et également l'extension -OH du groupe fonctionnel hydroxyle. La bande autour de 1435 cm^{-1} est généralement attribuée à la vibration de flexion des groupements sp^2 -carbone pour les aromatiques et 1622 cm^{-1} pour la fonction carbonyle [7].

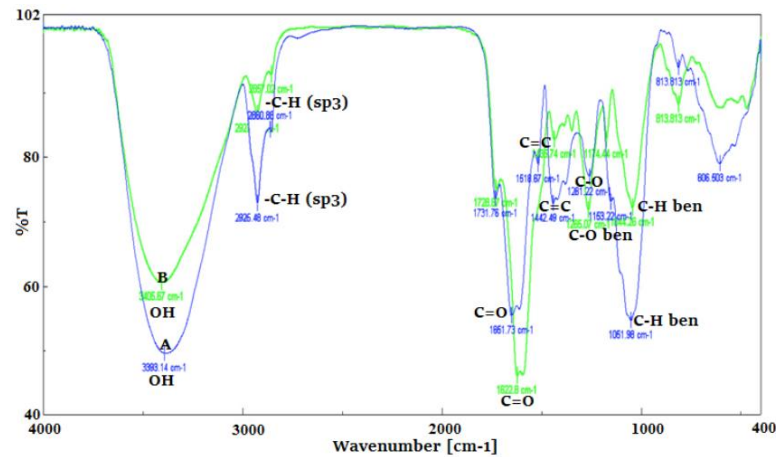


Figure IV . 22 :Spectre FTIR (A) de l'extrait de feuille de *Thymus vulgaris* L et (B) des NP CuO synthétisées par l'extrait de feuille de *Thymus vulgaris* L

8.2.3 Analyse par DRX

Les NP CuO synthétisées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX). Le spectre DRX des NP CuO est illustré à la figure IV.23. Tous les pics de diffraction sont indexés avec les plans correspondants d'oxyde de cuivre. La DRX indique que les nanoparticules avaient une structure cubique à faces centrées. Les pics DRX ont été obtenus à (110), (111), (200), (202), (020), (202), (113), (311), (220) et (400) réflexion de Bragg basée sur la cristal de CuO NPs [7].

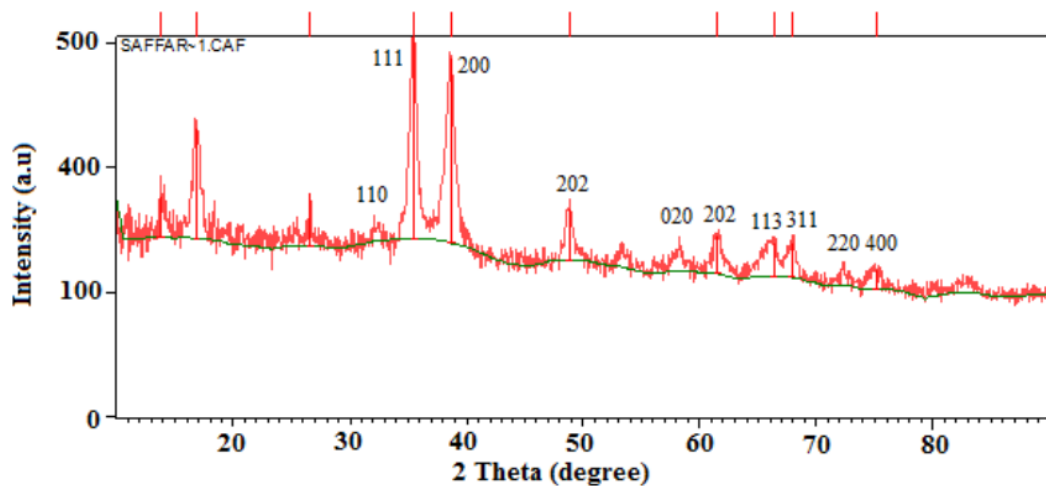


Figure IV . 23 :Modèle de poudre XRD de NP CuO vertes synthétisées par l'extrait de feuille de *Thymus vulgaris* L.

9. Synthèse verte de nanoparticules de CuO à l'aide de l'extrait d'*Allium Sativum*

La synthèse verte des nanoparticules de CuO a été synthétisée par l'extrait d'*Allium Sativum*. Les nanoparticules de CuO issues d'une synthèse respectueuse de l'environnement ont des applications efficaces spéciales dans les médicaments, l'optique, les batteries, les capteurs de gaz et les catalyseurs.

9.1 Synthèse de nanoparticules de CuO

Environ 0,1 M de nitrate cuivrique ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) a été liquéfié par 80 ml d'eau déionisée. Ensuite, environ 20 ml d'extrait d'*Allium Sativum* ont été ajoutés à la solution. Dans ces conditions, le mélange réactionnel a bouilli à 70 °C pendant 2-3 h. La solution de couleur bleuâtre s'est transformée en une couleur verdâtre foncée. Cela a proclamé la formation de nanoparticules de CuO en utilisant l'extrait d'*Allium Sativum*. Par la suite, le mélange réactionnel a subi une centrifugation et une purification à l'éthanol et eau déminéralisée. Par la suite, les nanoparticules de CuO ont été déshydratées à 80 °C dans un four à air chaud pendant une nuit pour éliminer l'humidité. Succédant, la calcination s'est effectuée à 400 °C dans le four pendant 3-4 h. Ensuite, les nanoparticules de CuO conservées pour d'autres caractérisations [8].

9.2 Résultats et caractérisations

9.2.1 Analyse par DRX

Le diagramme de diffraction des rayons X de la figure IV.24 a signalé la formation de nanoparticules de CuO en utilisant l'extrait d'*Allium Sativum*. Les pics obtenus étaient 32.22°, 35.42°, 38.64°, 48.60°, 53.20°, 56.67°, 58.02°, 61.32°, 66.10°, 68.05°, 71.96° et 74.80° plus loin, il a été coordonné avec (110), (002), (111), (-202), (020), (021), (202), (-113), (-311), (220), (-312) et (044). Ce schéma était similaire au JCPDS N° : 80-1917 et ont montré que les nanoparticules de CuO synthétisées étaient de nature cristalline avec une structure monoclinique avec des paramètres de réseau $a = 4,689 \text{ \AA}$, $b = 3,426 \text{ \AA}$, $c = 5,132 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,653^\circ$. Ceci, à son tour, exprimait la nature de haute pureté des nanoparticules de CuO formées. Selon l'équation de Scherrer, la taille moyenne des cristallites était de entre 25 -30 nm [8].

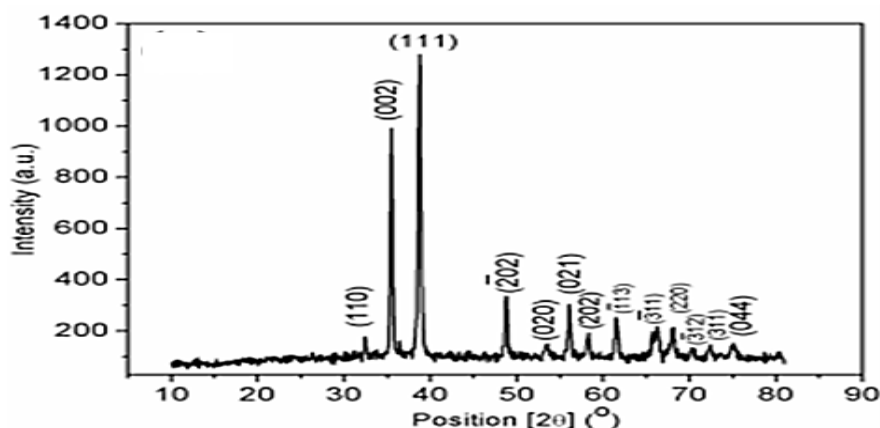


Figure IV . 24 :Spectre de diffraction des rayons X de nanoparticules de CuO

9.2.2 Analyse par FTIR

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier a examiné la présence de biomolécules dans l'extrait *d'Allium Sativum* pour la réduction et la liaison CuO via des bandes spécifiées à la figure IV.25. Le spectre infrarouge à transformée de Fourier de l'extrait *d'Allium Sativum* affiché à l'appui de la figure IV.25. La bande à 3465 cm^{-1} était liée à la liaison O-H des groupes hydroxyle. La bande à 2921 et 2851 cm^{-1} est liée aux vibrations d'étirement C-H et $-CH_2$ des alcanes primaires. La bande à 1689 cm^{-1} attribuée aux protéines/enzymes de la liaison amide I. Les bandes réalisées à 1466 et 1385 cm^{-1} se sont accompagnées de vibrations d'étirement des amines C-N aliphatiques et aromatiques. Les bandes à 1110 et 1043 cm^{-1} étaient dues aux groupements carboxyliques et phénoliques. La liaison Cu et O [8].

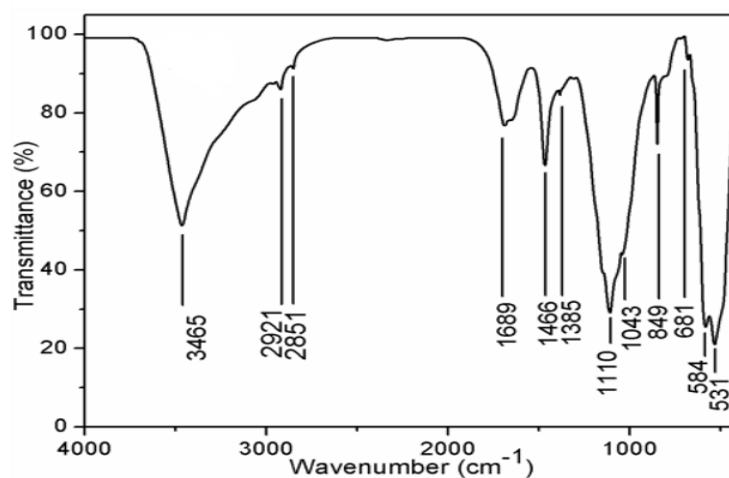


Figure IV . 25 :Spectre FTIR de nanoparticules de CuO

9.2.3 Analyse UV-visible

Les nanoparticules de CuO formées ont été confirmées par l'apparition de la résonance plasmonique de surface sur la figure IV.26. L'implication de l'extrait d'*Allium Sativum* dans la synthèse a évolué bleu couleur vert foncé en raison de la formation de nanoparticules de CuO. Cette action est due à l'excitation des vibrations plasmoniques de surface dans les nanoparticules de CuO. La bande à 398 nm peut être dû à la cause de particules de plus petite taille dans les nanoparticules de CuO. Cet événement était en outre dû aux transitions interbandes des électrons du noyau du cuivre métallique dans les nanoparticules de CuO [8].

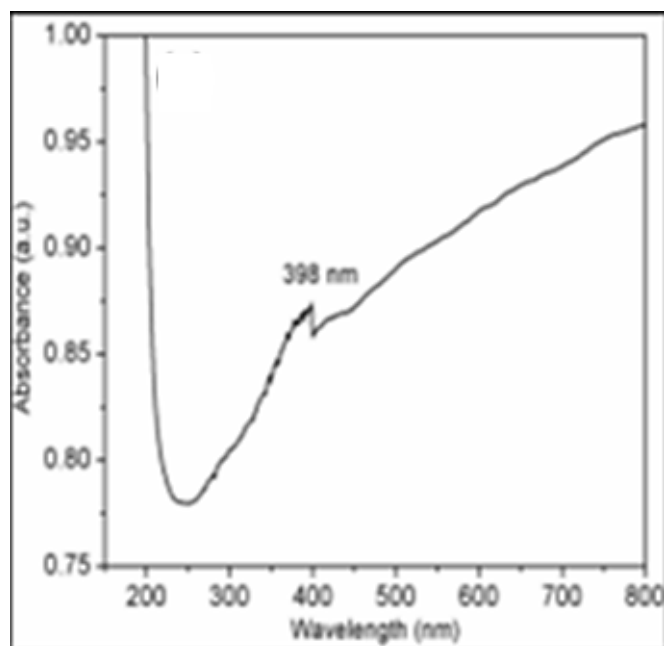


Figure IV . 26 :Spectre UV visible de nanoparticules de CuO

Références bibliographiques

1. Velsankar, K., et al., Green Synthesis of CuO nanoparticles via *Plectranthus amboinicus* leaves extract with its characterization on structural, morphological, and biological properties. *Applied Nanoscience*, 2020. 10(10): p. 3953-3971.
2. Prakash, S., et al., Green synthesis of copper oxide nanoparticles and its effective applications in Biginelli reaction, BTB photodegradation and antibacterial activity. *Advanced Powder Technology*, 2018. 29(12): p. 3315-3326.
3. Turakhia, B., et al., Green synthesis of copper oxide nanoparticles: a promising approach in the development of antibacterial textiles. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2020. 17(2): p. 531-540.
4. Sharma, J.K., et al., Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of *Calotropis gigantea* and its dye-sensitized solar cells applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. 632: p. 321-325.
5. Aminuzzaman, M., L.M. Kei, and W.H. Liang. Green synthesis of copper oxide (CuO) nanoparticles using banana peel extract and their photocatalytic activities. in *AIP Conference Proceedings*. 2017. AIP Publishing LLC.
6. Ghidan, A.Y., T.M. Al-Antary, and A.M. Awwad, Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Punica granatum* peels extract: Effect on green peach Aphid. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2016. 6: p. 95-98.
7. Nasrollahzadeh, M., et al., Green synthesis of CuO nanoparticles using aqueous extract of *Thymus vulgaris* L. leaves and their catalytic performance for N-arylation of indoles and amines. *Journal of colloid and interface science*, 2016. 466: p. 113-119.
8. Velsankar, K., et al., Green synthesis of CuO nanoparticles via *Allium sativum* extract and its characterizations on antimicrobial, antioxidant, antilarvicidal activities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020. 8(5): p. 104123.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les synthèses chimiques et physiques des nanoparticules ne peuvent pas être développées facilement à une production à grande échelle en raison de plusieurs inconvénients tels que la présence de solvants organiques toxiques, la production de sous-produits dangereux et des composés intermédiaires et une forte consommation d'énergie. Cela pourrait conduire à une augmentation de la réactivité et de la toxicité des particules, ce qui pourrait nuire à la santé humaine et à l'environnement en raison de la composition de l'ambiguïté et du manque de prévisibilité. Par conséquent, cela conduit à des méthodes biologiques qui pourraient être plus respectueuses de l'environnement et ne causent aucun dommage à la santé des animaux humains et domestiques.

L'extrait de diverses plantes telle que : *Plectranthus amboinicus*, *Cordia sebestena* L, *Carica papaya* L, *Calotropis gigantea* L, Pelure de banane, *Punica granatum* L, *Thymus vulgaris* L et *Allium sativum* ont été utilisés dans la synthèse verte de nanoparticules d'oxydes cuivrés avec succès. La caractérisation de nanoparticules d'oxydes cuivre par diffractomètre à rayons X, microscope électronique à balayage, spectroscopie infrarouge de Fourier et spectroscopie ultraviolet-visible est mentionnée dans cette étude.

La synthèse verte de nanoparticules d'oxydes cuivre par l'utilisation de l'extrait des plantes est une technique simple, peu coûteuse, respectueuse de l'environnement et ne causent aucun dommage à la santé des êtres humains. Ainsi, la technique nous permet de synthétiser des nanoparticules utilisées dans diverses applications chimiques, physiques, biomédicales, biologiques et pharmaceutiques.