

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE 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

Spécialité : Génie Chimique

THEME

Applications des nanoparticules à base de ZnO
dans le domaine antibactérien

Presented by:

Manane Mahrez

Laib Ali

Bali Younes

Soutenu publiquement le:

Devant le Jury composé de :

Abd Elaziz Bouhrira Président

Université d'El Oued

Kawtar Ahmouda Examineur

Université d'El Oued

Moussa BOUDIAF Encadreur

Université d'El Oued

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

Dieu soit loué, Seigneur des mondes, Dieu soit loué qui nous a guidés vers cela, et nous n'aurions pas été guidés si Dieu ne nous avait pas guidés.

J'ai le plaisir d'exprimer mes sincères remerciements et ma gratitude au professeur superviseur, Moussa Boudiaf, pour son bon encadrement sur le sujet de la recherche et pour les soins, l'encadrement, le suivi, les conseils,

l'orientation et l'orientation qu'il m'a prodigués tout au long de l'étude période. Sans remercier spécifiquement les frères, les amis, la famille et tous ceux qui nous ont préférés pour leurs précieux conseils, je remercie

également le comité de discussion composé d'un président, d'un commentateur, d'un superviseur et d'un superviseur adjoint, en espérant que Dieu Tout-Puissant accepte leurs bonnes actions et leur fasse

équilibrer leurs Bonnes actions.

Dédicace

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

Dieu merci, merci beaucoup.

Nous adressons nos sincères remerciements, notre appréciation et notre gratitude aux parents vertueux, chers frères, famille et amis, car ils ont été le soutien et le soutien afin de mener à bien la recherche, et je ne dois pas oublier mes professeurs, le superviseur, le Dr Nous aussi adressons nos sincères remerciements aux membres du comité de discussion estimé et à tous ceux qui nous ont favorisés de près ou de loin, et nous n'oublions pas de présenter le formulaire généreux à tous les professeurs et professeurs respectés de l'Université du Martyr Hama Lakhdar.

Nous vous disons merci beaucoup pour tous vos efforts, nous demandons à Dieu Tout-Puissant de prolonger votre vie et de vous bénir.

Manane Mahrez

Labi Ali

Bali Younes

Liste des Figures

Figure I.1. Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a,b) et provenant de synthèse hydrothermale (c)	6
Figure I.2 –Évolution du nombre de publications et de brevets par année sur ZnO depuis 1920 jusqu'à 2011	6
Figure I.3. Schéma de la maille élémentaire de la structure wurtzite de ZnO	8
Figure I.4. Structure hexagonale compacte Würtzite	10
Figure I.5. Structure de bande de ZnO[19]	11
Figure I.6. Dispersion des indices de réfraction n_0 (a), n_e (b)	12
Figure I.7. Différents types de guides d'ondes	13
Figure I.8. Représentation graphique d'un guide planaire à couches diélectriques	14
Figure I.9: Nombre d'articles sur la base de recherche Science Direct	16
Les senseurs semiconducteurs comportent une couche sensible capable de détecter la présence de gaz. Le paramètre de détection principal est généralement la résistance électrique du capteur, affectée par la présence de gaz de l'atmosphère environnante [33]. Selon le procédé de fabrication, l'oxyde de zinc peut avoir une grande variété de nanostructures, dont la morphologie est appropriée pour la détection de gaz de surface. C'est pourquoi ce matériau est qualifié comme un candidat pour divers domaines de détection.	17
Figure II.1. Schéma d'un équipement typique de la méthode hydrothermale [64].....	27
Figure II.2. Réacteur autoclave de synthèse hydrothermale (a) : Teflon et (b) : autoclave.....	28
Figure II.3: schéma de principe du diffractomètre de rayons X[78]	32
FigII.4: Schéma illustrant la loi de Bragg.....	33
FigII.5: Particules émises lors de l'interaction électron-matière [75]	35
Figure III.1 a Structures cristallines du ZnO. Adapté de Ozgur et al [83]. b Structures de cellules bactériennes, réutilisées de EarthDoctor, Inc, anciennement AlkenMurray [81]. cS. Aureusplating pour le comptage des colonies [84].	39
Figure III. 2 Corrélation entre a l'influence des paramètres essentiels des ZnO-NPs sur la réponse antibactérienne et b les différents mécanismes possibles de l'activité antibactérienne des ZnO-NPs, incluant : La formation de ROS, la libération de Zn^{+2} , l'internalisation des ZnO-NPs dans les bactéries et les interactions électrostatiques.	40
Figure III.3 a Internalisation des NPs dans la cellule et translocation. Les NP pénètrent par des trous, des puits ou des protubérances dans la paroi cellulaire. b. Représentation schématique d'une cellule effondrée montrant la rupture de la paroi cellulaire et l'extrusion du contenu cytoplasmique. c. Cellule bactérienne montrant d'importantes	

variations dans la composition de l'enveloppe (légères invaginations et épaissement de la paroi cellulaire) et l'extrusion du cytoplasme. d. Mécanismes probables : absorption d'ions métalliques dans les cellules, épuisement intracellulaire et perturbation de la réplication de l'ADN, libération d'ions métalliques et génération de ROS, accumulation et dissolution des NPs dans la membrane bactérienne. Réutilisé de D'az-Visurraga et al. [140].....	46
---	----

Liste des tableaux

Tableau I.1 Caractéristiques cristallographiques expérimentales de ZnO[17].....	9
Tableau I.2 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite[31].	15
Tableau II.1. Cinétique de réaction et mécanisme de croissance de ZnO par la méthode hydrothermale	29

Liste des abréviations

ATCC: Association américaine des chimistes et coloristes textiles	MOCVD : CVD métal -organique
CBD : Dépôt en bain chimique	NA :Gélose nutritive
CMI :La concentration minimale inhibitrice .	Nm: Nanomètre
CVD : Dépôt chimique en phase vapeur	μm : Micromètre
DO: Densité Optique	A : absorbance
DC : dépôt chimique	T : transmission
ddp : différence de potentiel .	n : indice de réfraction
DRX : Diffraction des Rayons X	α : coefficient d 'adsorption
<i>E. coli</i> : Escherichia coli	β : largeur à mi-hauteur de la réflexion
EDX :Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie .	θ : l'angle de Bragg 2θ
FESEM :électronique à balayage à émission de champ .	λ : Longueur D'onde
FTIR : Spectroscopie Infrarouge	PECVD : Plasma – CVD amélioré
IV :Mesure courant-tension	ROS: Espèces réactives de l'oxygène .
MBC : Concentration minimale bactéricide	<i>S. aureus</i> : Staphylococcus aureus
MEB : Microscopie électronique à balayage	TOC: oxydes porteurs transparents
	UFC :Unité de formation de colonies
	UV : Ultraviolets
	ZNO: oxyde de zinc
	ZNO-NPS: Nanoparticules d'oxyde de zinc

Sommaire

Remercîments
Dédicace.....
Liste des Figures
Liste des tableaux
Liste des abréviations
Sommaire.....
Introduction générale **1**

Chapitre I: Généralités sur l'oxyde de zinc

I.1- Introduction..... 5
I.2- Surface spécifique des nanoparticules : 5
I.3- L'oxyde de zinc ZnO : 5
I.4- Propriétés des nanoparticules : 7
I.5- Propriétés de l'oxyde de zinc : 7
 I.5-1- Propriétés structurales..... 7
 I.5-2- Propriétés optiques 11
 I.5-3-Propriétés électriques : 14
 I.5.4 Propriétés physiques : 15
 I.5-5- Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO : 16
I.6 -Applications du ZnO : 16
 I.6 -1- Captures de gaz : 16
 I.6 -2- Cellules solaires 17
 I.6 -3 Diodes électroluminescentes : 17
 I.6 -4- Photo catalyseurs : 18
I.7- Utilisation de ZnO: 18
 I.7 -1- Utilisation de poudres de ZnO: 19
 I.7 -2- Utilisation de ZnO en couche mince : 19
Conclusion 20

Chapitre II: Méthodes de synthèse

II.2-Méthodes des nanostructures de ZnO 22
 II.2-1 Méthodes physiques 22
 II.2-2 Méthodes chimiques 24
II.3. La méthode hydrothermale 27

Sommaire

II.3.1. Définition	27
II.3.2. Réacteur autoclave de synthèse hydrothermale	27
II.3.3. Principe de la méthode hydrothermale	28
II.3.4. Cinétique de réaction et mécanisme de croissance de ZnO par la méthode Hydrothermale	29
II.5. Techniques de caractérisation	31
II.5.1. Spectroscopie UV-visible	31
II.5.2. Diffraction des RayonsX (DRX)	32
II.5.3. Principe de la diffraction des rayonsX	33
II.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	34
II.6.1. Définition	34
II.6.2. Principe	34
II.7. Microscopie électronique à balayage (MEB) :	34
II.7.1. Principe :	35
Conclusion :	36
Chapitre III: <u>Activité antibactérienne</u>	
III.1 Introduction :	38
III.2 Activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO :	38
III.3 Mécanisme de l'activité antibactérienne des ZnO-NPs :	41
III.3.1 Effet de l'illumination UV :	41
III.3.2 Impact de la morphologie du ZnO :	42
III.3.3 Influence de la température de recuit :	42
III.3.4 Influence de la taille et de la concentration des particules de ZnO :	43
III.3.5 Concentration minimale inhibitrice (CMI)	44
III.3.6 Défauts de surface :	44
III.4. Libération d'ions de zinc (Zn^{+2}) :	45
III.4.1 Différents mécanismes probables :	45
Conclusion :	47
Conclusion générale.....	48
Références	50
Résumé.....	63

Introduction générale

Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement important depuis le début du XXI^{ème} siècle. Les nanotechnologies reposent sur la capacité à manipuler la matière à l'échelle la plus petite possible, de l'ordre du milliardième de mètre soit 10^{-9} m. L'utilisation des nanoparticules à l'échelle mondiale est considérable et ne cesse de s'accroître notamment sur le plan médical, environnemental et industriel [1].

Nanoparticules de ZnO : L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur multivalent et important qui a trouvé des applications non seulement en optoélectronique [2, 3], mais également dans des applications biomédicales en raison de ses propriétés respectueuses de l'environnement [4, 5]. Les nanoparticules de ZnO ont été récemment étudiées et elles semblent avoir un effet antibactérien sans provoquer de réactions dans les cellules humaines [6].

ZnO est un matériau semi-conducteur avec un large direct énergie de bande interdite (3,37 eV) et une grande liaison d'excitons énergie (60 meV) à température ambiante. ZnO est également biocompatible, biodégradable et bio sûr pour les applications médicales et applications environnementales [7].

Diverses méthodes physiques et chimiques dominent la synthèse des nanoparticules de ZnO. Les méthodes physiques fournissent généralement des températures élevées et un équipement prévu, ce qui peut limiter les applications potentielles sur le plan industriel, notamment celles nécessitant une production à grande échelle. Les méthodes chimiques, en revanche, sont des méthodes de fabrication de masse coûteuses et dangereuses [8].

Un antibactérien est une substance active utilisée pour lutter contre des bactéries, les gênantes, qui détruit les bactéries avec une action bactéricide.

C'est ce qui nous a amené à poser la problématique suivante : Quelles sont les applications des nanoparticules à base de zno dans le domaine antibactérien ?

Le premier chapitre s'intitulait " nanoparticules Oxyde de zinc", Nous avons traité une étude théorique particulière de l'oxyde de zinc, car nous avons appris à connaître ses propriétés (structurales, optiques, électriques, physiques, électromécaniques du cristal...) et sa composition, ainsi que ses applications et domaines d'utilisation.

Le deuxième chapitre s'intitulait "Méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc". Nous en citerons quelques-unes, notamment les méthodes de synthèse physique, c'est-à-dire évaporation/condensation/oxydation, dépôt chimique en phase vapeur (CVD), rayonnement moléculaire, ablation laser, dépôt par pulvérisation et autres méthodes Outre les méthodes de synthèse physique, il existe des méthodes chimiques, notamment la méthode sol-gel, la

méthode de dépôt, l'émulsion méthode Pyrolyse par pulvérisation et il y en a certaines que nous n'avons pas couvertes

Le troisième chapitre s'intitulait "Antibactériens à l'oxyde de zinc", ce qui nous a conduit à étudier les antibactériens à base d'oxyde de zinc et leur activité ainsi que les mécanismes proposés de l'activité antibactérienne chez *Escherichia coli* et d'autres antibactériens.

Chapitre I

Généralités sur l'oxyde de

zinc

I.1- Introduction

Ce chapitre traite des propriétés de l'oxyde de zinc en tant que matériau général (ZnO). Nous discuterons de sa structure cristallographique, de ses propriétés optiques et de ses propriétés chimiques. Nous résumons les utilisations technologiques les plus importantes du ZnO à la fin de ce chapitre.

Le préfixe nano signifie un milliardième 10^{-9} m. Donc, Un nanomètre (nm) équivaut à un millionième de mètre. Une nanoparticule est définie comme une particule dont le diamètre est inférieur à 100 nanomètres dans au moins une direction de l'espace. La particularité d'une nanoparticule réside dans le fait que la majorité des atomes qui la composent se retrouvent en surface. Les nanoparticules ont de grandes surfaces d'échange (surface spécifique) avec plusieurs centaines de mètres carrés par gramme de particule [9].

I.2- Surface spécifique des nanoparticules :

Les nanoparticules ont des diamètres inférieurs à 100 nanomètres. Une nanoparticule peut être composée de quelques dizaines à centaines d'atomes, la longueur d'onde typique d'un atome étant de l'ordre de 0,1 nm. Les nanoparticules les plus connues, les fullerènes par exemple, ne sont composées que de 60 ou 70 atomes de carbone. Les nanoparticules bénéficient de leur petite taille car elles ont des surfaces très spécifiques. Pour s'en convaincre, considérons une microparticule cubique d'une taille d'un micromètre, d'un volume de 1 m^3 et d'une surface spécifique de 6 m^2 .

Admettons encore que cette microparticule (de 1 m^3) soit assemblée de nanoparticules cubiques de 1 nm de côté (soit 10^9 nm^3), la surface spécifique globale de la totalité des nanoparticules atteindra $6 \cdot 10^9 \text{ nm}^2$, autrement dit $6 \cdot 10^3 \text{ m}^2$. En volume, la surface spécifique formée par les nanoparticules est 1000 fois plus élevée que celle d'une microparticule. De ce fait, lorsque la taille des nanoparticules décroît, le nombre d'atomes de surface croît, et comme les caractéristiques de surface sont fréquemment associées à l'activité, ceci justifie l'intérêt accru que suscitent les nanoparticules... [10].

I.3- L'oxyde de zinc ZnO :

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui se rencontre à l'état naturel sous la désignation de "Zincite" ; il peut également être synthétisé industriellement sous une forme massive. (**Figure I.1**). Ce dernier, qui se présente dans la forme solide comme une poudre inodorante de couleur blanc pâle à jaune clair. [11-12].

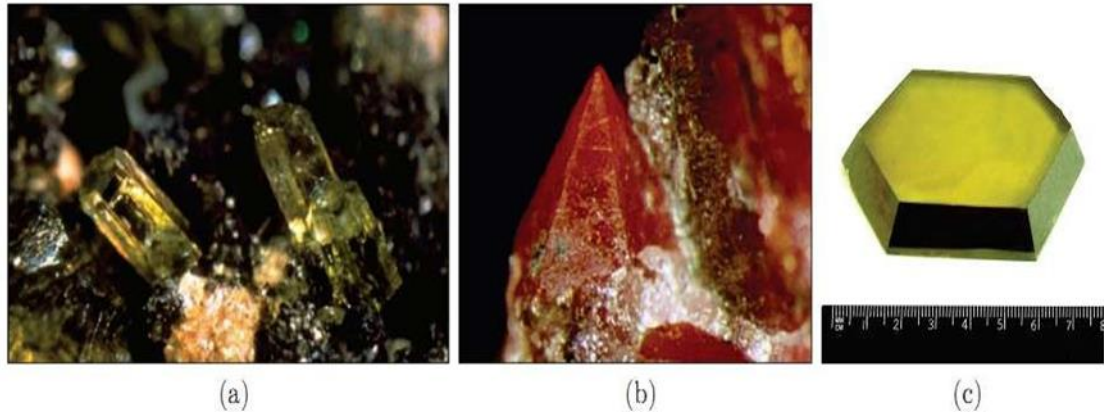


Figure I.1. Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a,b) et provenant de synthèse hydrothermale (c)

En outre, dès les années vingt, le ZnO a également été exploité comme transducteur dans les appareils récepteurs des anciennes radios hertziennes (effet piézoélectrique). Il a été étudié de façon considérable à partir du début des années cinquante puis relativement négligé au cours des années soixante-dix, pour ensuite bénéficier d'un important regain dans les années quatre-vingt-dix. (**Figure. I.2**)

En raison de ses propriétés intrinsèques très attrayantes, de nombreux chercheurs ont procédé à la synthèse de nanoparticules à base de ZnO, et cette compétition entre chercheurs a donné lieu à un grand nombre de publications et de brevets. La figure I.2 illustre les informations relatives aux publications recueillies auprès du moteur de recherche "Scopus" et aux brevets recueillis auprès de la base de données "Orbit") [13].

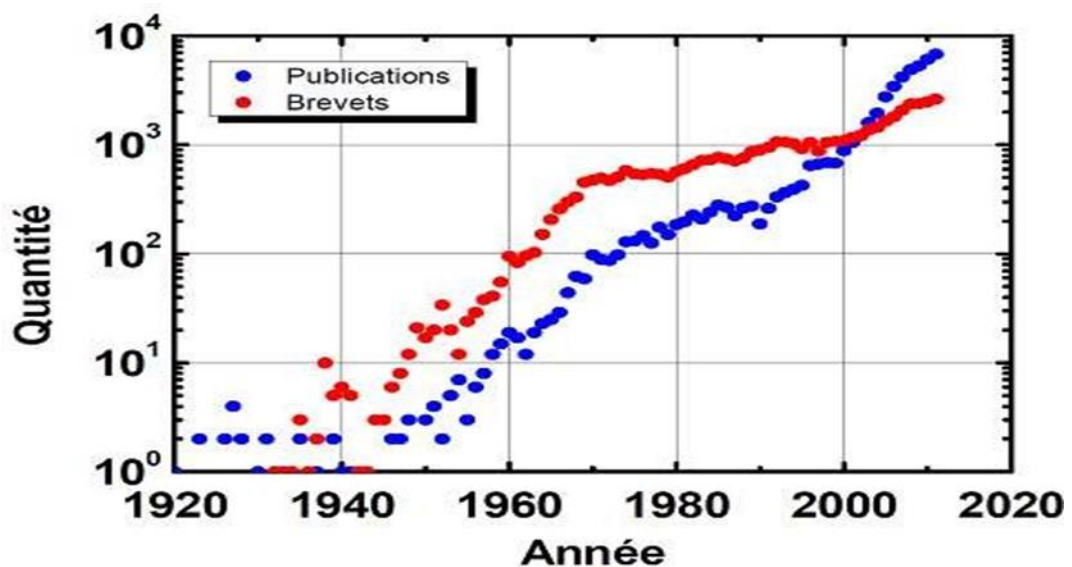


Figure I.2 –Évolution du nombre de publications et de brevets par année sur ZnO depuis 1920 jusqu'à 2011

I.4- Propriétés des nanoparticules :

Grâce aux grandes propriétés intrinsèques du ZnO, les chercheurs ont résumé les principaux domaines d'application à l'optique, l'électricité, la catalyse, la thermique, le magnétisme, la mécanique ou la biologie. Parmi les nanoparticules d'oxyde métallique qui ont la particularité d'absorber les UV, les nanoparticules de ZnO sont utilisées comme masques dans les différents produits cosmétiques (écrans solaires) dans la mesure où elles offrent une excellente protection contre les rayonnements UV tout en présentant également l'avantage de la transparence (car ces nanoparticules ont des tailles très faibles empêche ainsi la pénétration des rayons UV au détriment de la lumière visible 400 -700 nm). [10] .

I.5- Propriétés de l'oxyde de zinc :

Il est important de noter que l'oxyde de zinc, qui est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à température ambiante), possède une énergie de couplage des excitons élevée (60 meV) et possède une conductivité naturelle de type n. Ces trois propriétés font du ZnO un candidat parfait pour une grande variété d'applications technologiques. En outre, le ZnO constitue un matériau piézoélectrique transparent à l'œil nu, possédant une importante mobilité électrique et produisant une lumière vive à température ambiante. Grâce à ces trois caractéristiques, le ZnO est un très bon candidat pour de nombreuses applications technologiques.

Notez que les propriétés du ZnO à un niveau nanométrique (quelques dizaines d'atomes ou plus) sont nettement plus intéressantes que les propriétés du ZnO massif. Quand on réduit sa taille à cette échelle, on modifie certainement ses propriétés physiques. [14] .

I.5-1- Propriétés structurales

I.5-1-1-Structure cristalline

L'oxyde de zinc fait partie de la famille des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI. On distingue désormais 3 phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (oxyde de zinc) (Rocksalt). Ce matériau se cristallise dans un groupe d'espace P6₃mc wurtzite de symétrie hexagonale dans les conditions thermodynamiques ordinaires. [15]

En effet, chaque atome de zinc est encerclé par quatre atomes d'oxygène aux extrémités d'un tétraèdre. En réalité, l'atome de zinc ne se situe pas précisément au centre du tétraèdre, mais est décentré de 0,11 dans une orientation parallèle à la direction de l'axe C. Contrairement à ce qui pourrait être envisagé pour un cristal pur ionisé, les molécules

d'oxygène retiennent une partie de leur caractère individuel. L'homopolarité $Zn^{\cdot}O$ [16] est la cause de ce phénomène .

Cependant, la distance entre les 3 atomes adjacents les plus proches dans l'orientation de c est plus petite que la distance entre les 3 autres voisins. Ceci est la provenance de la pyroélectricité du ZnO. En effet, chaque atome de Zn est encerclé par 4 atomes d'oxygène, et réciproquement. Il est précisé que le nombre de coordination est de 4:4.

Ces emplacements spécifiques nous permettent de reproduire toutes les autres positionnements atomiques à partir de deux modèles de ZnO et ainsi aboutir à une structure cristallographique illustrée par la **figure I.3**.

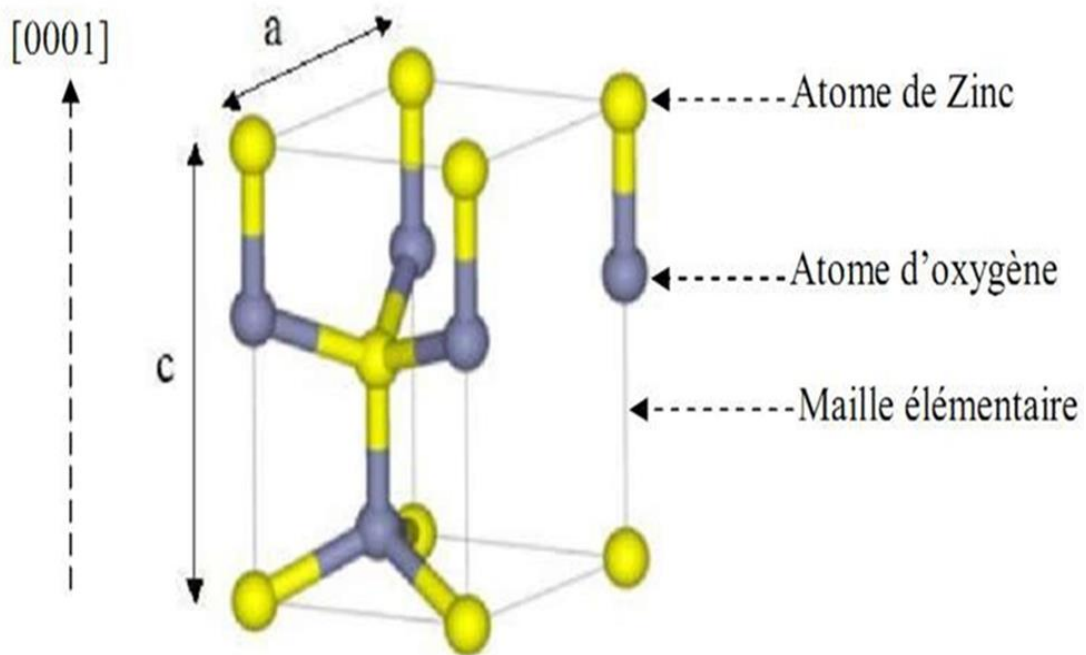


Figure I.3. Schéma de la maille élémentaire de la structure wurtzite de ZnO .

En effet, le rapport c/a (de valeur proche de 1, $\sqrt{8/3} \approx 1$) pour une structure wurtzite parfaite correspond à une valeur que l'on observe de manière expérimentale est attribuable à une nature ionique de la liaison qui lie les atomes d'oxygène à celle de zinc.

Selon la classification de Wyckoff, les positions respectives des atomes de Zn et de O au sein de la maille sont mentionnées ci-dessous :

Zn : 0,0,0 ; 1/3, 2/3, 1/2

O : 0,0,u ; 1/3, 2/3, u+1/2 avec $u = 0,375$

Tableau I.1 Caractéristiques cristallographiques expérimentales de ZnO[17].

a (Å)	c (Å)	c/a	ρ (g/cm ³)
3.24982	5.20661	1.602	5.675

De plus, la maille hexagonale de cette structure wurtzite est déterminée par 3 constantes de réseau a, c et u où a représente le côté du losange qui en constitue la base, c représente son côté parallèle à l'axe (oz) et u représente une coordonnée interne le long de ce même axe. Ce sont ces constantes qui permettent de déterminer de la position respective des sous-réseaux de l'anion O²⁻ et du cation Zn²⁺. D'autre part, la coordonnée u peut être définie selon la formule suivante :

$$U = 1/4 + c^2/3 a^2 \quad I.1$$

Du fait de cette relation, on peut constater que le paramètre u est sans dimension et la distance dhkl entre les plans d'indices miller (h,k,l) est donnée par la relation suivante:

$$d^2_{hkl} = 4/3a^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2/c^2 \quad I.2$$

Aussi, la condition de la stabilité de cette structure peut être donnée par la formule suivante :

$$R_a / R_c \leq 0,414225 \leq 0 \quad I.3$$

Dans laquelle Ra et Rc correspondent aux rayons de l'anion et du cation, respectivement.

Le principe de base de cette condition repose sur les constatations suivantes :

$$Ra + Rc = (3/8)c \quad I.4$$

Avec

$$a = 2\sqrt{2/3} \text{ et } 2R_a < a / c \quad I.5$$

c et a correspondant aux paramètres de la maille.

- La structure H.C. provient de la structure cubique à faces centrées (F.C.C.) de la blende, et on a par ailleurs :

$$R_a / R_c = 0,414 \quad I.6$$

En revanche, la structure wurtzite fait partie du groupe d'espace P63mc (C46v) et se compose de deux sous-réseaux hexagonaux massifs comprenant des atomes de deux colonnes

(III-V ou II-VI) qui sont séparés par $(3/8)c$ (**Figure I.4**). Ils forment un assemblage ABAB reposant sur l'axe de la structure wurtzite [0001], également connu comme étant l'axe c.

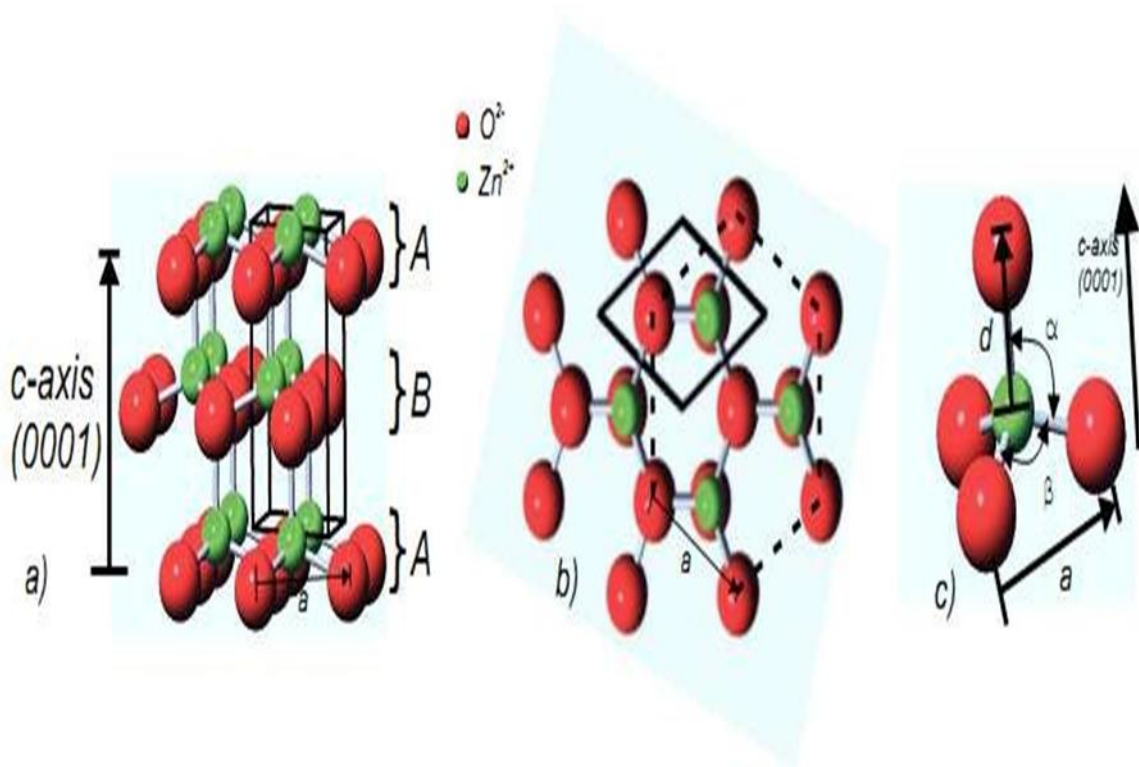
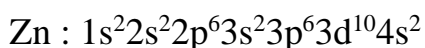
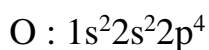


Figure I.4. Structure hexagonale compacte Wurtzite .

I.5-1-2-Structure électronique de bande

Les oxydes de zinc wurtzite présentent pour leur part une structure hexagonale dense et se décrivent par la succession de 2 réseaux hexagonaux denses, chaque réseau étant composé de Zn^{2+} et de O^{2-} . Tous les cations de (Zn^{2+}) sont encadrés par 4 anions (O^{2-}) formant une structure tétraédrique, et inversement. Cette coordination tétraédrique correspond à une forme de liaison covalente sp^3 .

Il faut savoir que les structures électroniques relatives aux bandes de l'oxygène et du zinc sont :



Ainsi, la bande de valence est constituée par les états 2p de l'oxygène, tandis que la bande de conduction du semiconducteur ZnO est formée à partir des états 4s du zinc. La **figure I.5** illustre la structure de bande de ZnO ainsi que la distance entre ces deux bandes. Les courbes de ce schéma révèlent que le ZnO est un semiconducteur à gap direct dont l'énergie est minimale dans sa bande de conduction mais maximale en sa bande de valence

située dans un espace réciproque de la zone de Brillouin correspondant au point ($k = 0$). À la température de 300 K, cette bande interdite a atteint une valeur d'environ 3,37 eV [18], qui équivaut à un segment d'absorption dans le proche ultraviolet dont la longueur d'onde est d'environ 380 nm.

Cette distance entre les deux niveaux d'énergie correspondant à la bande interdite, soit la quantité d'énergie permettant le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, est primordiale pour la détermination des caractéristiques optiques et électroniques de ZnO.

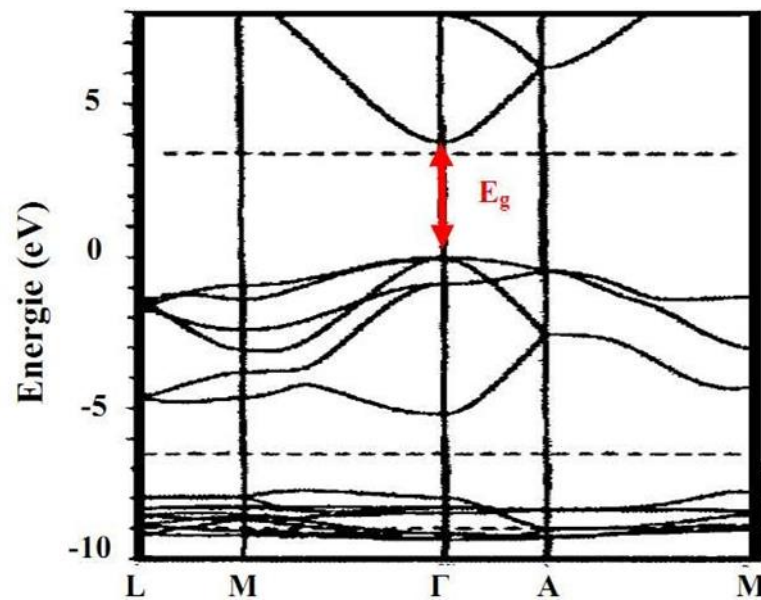


Figure I.5. Structure de bande de ZnO[19] .

I.5-2- Propriétés optiques

En raison de sa grande lacune, le ZnO présente une grande transparence dans le domaine visible, ce qui explique sa classification avec le TCO (oxyde conducteur transparent). Ce matériau favorise le passage de quasiment 90% de la lumière.

En raison de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la propagation de la lumière dans un cristal de ZnO se heurte au phénomène optique de la bi-réfraction. La diffusion de la lumière se fait dans les deux directions concernées. Par conséquent, la lumière sera propagée dans un sens dont la polarisation est parallèle à l'axe optique du cristal (axe c) avec un indice de réfraction de valeur normale n_o . En revanche, la lumière se diffuse dans la seconde voie selon une polarisation perpendiculaire à son axe optique avec un indice de réfraction de notation extrême n_e .

La **figure I.6** illustre la dispersion des indices de réfraction de la lumière par rapport aux longueurs d'onde.[18]

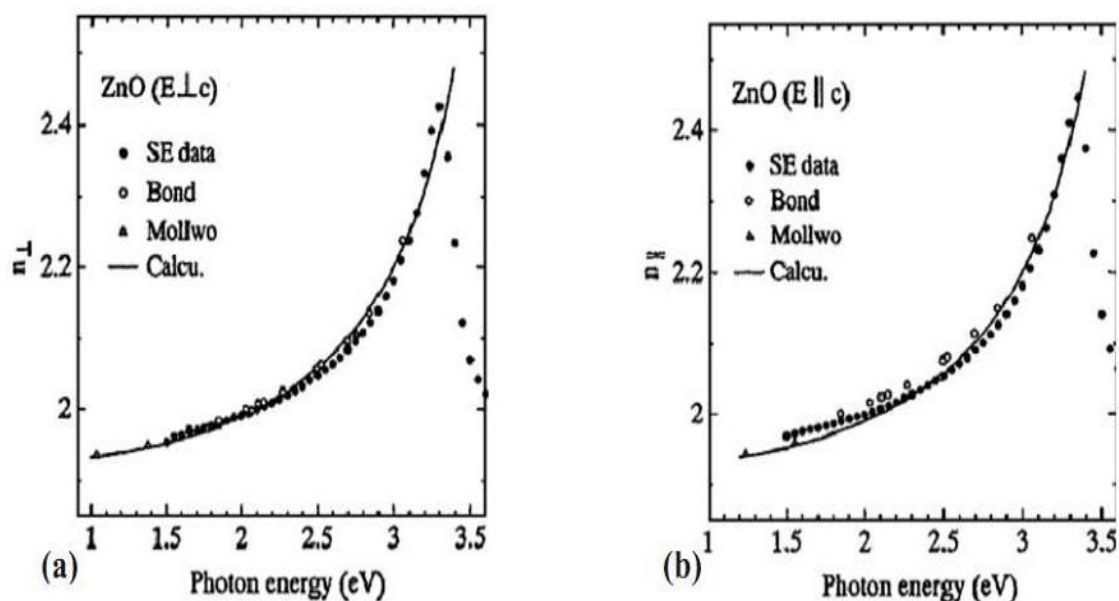


Figure I.6. Dispersion des indices de réfraction n_0 (a), n_e (b) .

L'oxyde de zinc sous forme massive a un indice de réfraction de 2,0 [20]. Ainsi, en fonction des conditions de transformation, ces paramètres physiques (indices de réfraction et coefficients d'absorption) des petits agglomérés varient, par exemple l'indice de réfraction évolue entre 1,7 et 2,2.[21,22]

En revanche, la luminescence de l'oxyde de zinc s'observe principalement dans deux domaines, en fonction des conditions de fabrication et des traitements ultérieurs : l'ultraviolet et la lumière visible (vert). D'autres bandes visibles sont également observées en de rares occasions. Le bleu (2,88 eV - 430 nm) [23], le jaune (2,2 eV - 564 nm) [24] et le rouge (1,9 eV - 640 nm) [25] sont quelques exceptions.

Le domaine UV du spectre de luminescence (environ 3,36 eV - 369 nm) correspondant à la présence de l'exciton [26,27], alors que celui de la luminescence visible provient des défauts liés à l'émission profonde, notamment les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène. [28,29] .

I.5-2-1 - Guide d'onde optique

La fibre optique est l'un des piliers du progrès dans le domaine optique et elle est employée dans de multiples domaines dont le traitement du signal, la communication ainsi que les télécommunications. Elle permet d'assurer des fonctions de couplage, d'amplification, de multiplexage et de modulation. [41]

I.5-2-2-Différents types de Guide d'ondes optiques:

Un guide d'ondes photonique peut être défini comme étant une structure pouvant confiner et orienter la lumière.

Deux grandes voies sont désormais envisageables pour évaluer la diffusion de la lumière au sein d'un guide d'ondes :

- Une représentation géométrique fondée sur le théorème des rayons lumineux.
- Une approche plus stricte fondée sur la résolution des équations de Maxwell.

Ces deux méthodes démontrent que lorsque certaines circonstances sont respectées, il est possible de diffuser la lumière au sein d'un guide optique par le biais du processus de réflexion.

On distingue plusieurs modèles de géométries de guides optiques :

Guides d'ondes à une dimension (planaires)

Guides d'ondes à deux dimensions (bidimensionnelles)

Ces guides sont schématiquement illustrés dans la **figure I.7**. On utilise les guides à sauts d'indice quand la variation de l'indice de réfraction en fonction de la profondeur est importante. Si cette variation évolue en fonction de la profondeur, on parle de guide à gradient d'indice .

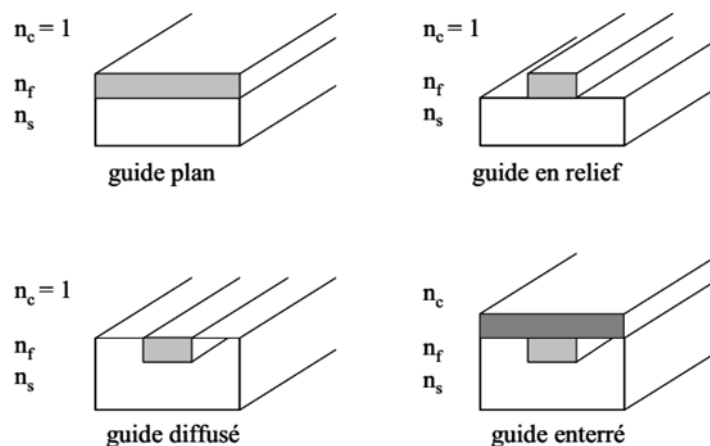


Figure I.7. Différents types de guides d'ondes

I.5-2-3- Guides d'ondes planaires :

Les guides planaires sont habituellement caractérisés par un support diélectrique dont l'épaisseur est e et qui a un indice n_f , séparé de deux côtés par un matériau de base et un milieu de surface (généralement de l'air), chacun présentant des indices n_s et n_c , inférieurs à n_f . Ce genre de guide peut posséder diverses géométries : on peut le trouver plat, en surface, diffus ou interactif. (**Figure I.8**).

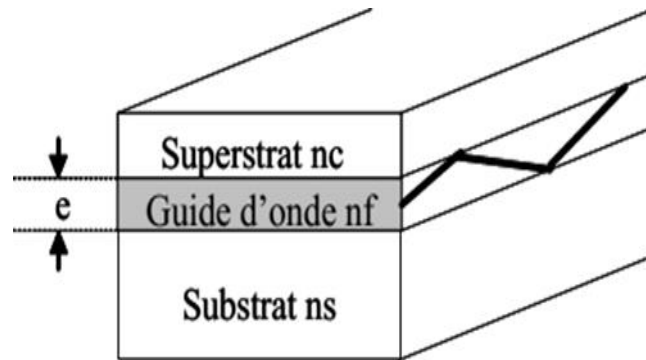


Figure I.8. Représentation graphique d'un guide planaire à couches diélectriques

I.5-2-4-Guides d'ondes à largeur limitée (bidimensionnels) :

Étant donné que la lumière dévie de manière transversale pendant sa propagation, un guide de type plan ne présente généralement pas beaucoup d'intérêt en optique intégrée. Cela nécessite donc la mise en œuvre de guides bidimensionnels (guides à section inchangée de longueur fixe en z et guides de dimension limitée en y). Ce mode de guidage permet de mettre en place un confinement latéral. La conception des guides d'ondes à dimension réduite est compliquée, rendant ainsi la résolution des équations de Maxwell impossible afin de définir les profils des modes. De ce fait, une multitude de méthodes numériques ont été développées.

Il est important de noter la disponibilité d'une méthode analytique basique dénommée méthode de l'indice effectif. Toutefois, cette méthode devrait être employée avec discernement dans la mesure où elle ne concerne que les guides à petite hauteur d'arête. Dans le cas d'une faible hauteur des bords, le champ $E(x,y)$ pourra être interprété comme étant le résultat du produit de deux champs séparés $F(x)$ et $H(y)$, orientés respectivement vers Ox et Oy .

Compte tenu de ses caractéristiques ferroélectriques, magnétoélectriques et piézo-électriques, l'oxyde de zinc peut être employé dans de nombreux secteurs en développement.

I.5-3-Propriétés électriques :

Au cours des recherches sur les caractéristiques du transport électrique, la méthode de mesure par effet Hall a souvent été utilisée. Ce type de mesure électrique est réalisé à basse tension pour ne pas perturber la répartition de l'énergie fournie par les électrons, qui est dominée par le phénomène d'agitation thermique. Dans ce cas, la mise en œuvre d'un champ à basse tension permet de préserver la mobilisation des électrons vis-à-vis du champ tout en respectant la loi d'Ohm. Cette démarche permettant de connaître la quantité de porteurs libres (électrons ou trous), leur nature (n ou p), leur résistance et leur mobilité.

Notons que, concernant l'oxyde de zinc, deux catégories d'impuretés interviennent dans le réseau cristallin du ZnO qui sont à l'origine du phénomène de conduction de type n constaté dans ce matériau. Le premier de ces défauts est intrinsèque (présence d'un atome de Zn dans un endroit intercalaire et manque d'oxygène O (VO)). Le deuxième défaut est facultatif (dopage). [30].

I.5.4 Propriétés physiques :

Le **tableau I.3** décrit les caractéristiques physiques de ZnO à configuration hexagonale. [31]

Tableau I.2 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite[31].

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K	0,325 nm
a_0	0,521 nm
c_0	1.633 pour la structure 1.602
c_0/a_0	(hexagonale idéale)
Masse volumique	5, 606 g.cm ⁻³
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	M ⁻¹ .k ⁻¹ .w ^{1-1,2}
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	$a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}, c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	656,8
Indice de réfraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,3eV (direct)
Concentration de porteurs Intrinsèques	$>10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 s ⁻¹ .V ⁻¹ . cm ²
Masse effective du trou	0,59
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5- 50 cm ² .V ⁻¹ . s ⁻¹

I.5-5- Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO :

Sous l'influence d'une contrainte mécanique, le cristal d'oxyde de zinc se polarise (action directe), tandis que sous l'action d'un champ électrique, le cristal subit une déformation (action inverse). Du fait de l'anisotropie, les coefficients de piézoélectricité évoluent en rapport avec la direction. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} sont respectivement déterminés à $-0,52 \text{ C/m}^2$ et $+1,20 \text{ C/m}^2$. [32].

❖ Quelques propriétés générales de ZnO :

Densité (g/cm^3) $\rightarrow 5,67$

Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow 1975$

Enthalpie de formation (Kcal/ mol) $\rightarrow 83,17$

Solubilité dans H_2O à 29°C (g/100ml) $\rightarrow -0,00016$

I.6 -Applications du ZnO :

Il existe de nombreuses applications faisant appel au ZnO dans de nombreux domaines, parmi lesquelles on citera :

I.6 -1- Captures de gaz :

Les préoccupations environnementales actuelles portent sur les nouvelles recommandations environnementales, ainsi que sur la sécurité et la qualité de l'air dans l'industrie. Depuis l'an 2000, comme le montre **la figure I.9**, les capteurs de gaz ont fait l'objet de projets de recherche au fur et à mesure de la croissance de l'industrie.

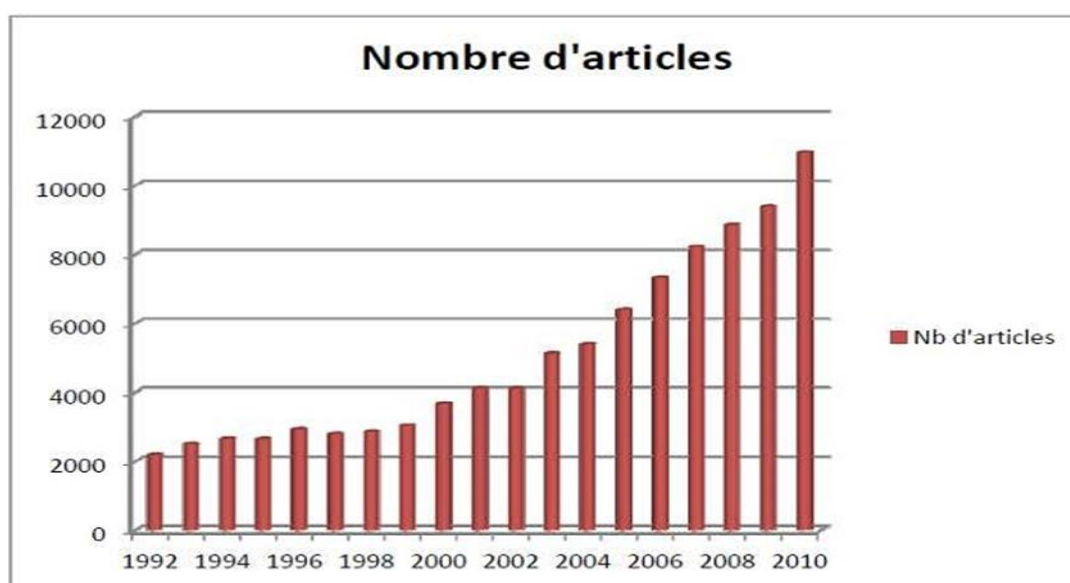


Figure I.9: Nombre d'articles sur la base de recherche Science Direct.

Les senseurs semiconducteurs comportent une couche sensible capable de détecter la présence de gaz. Le paramètre de détection principal est généralement la résistance électrique du capteur, affectée par la présence de gaz de l'atmosphère environnante [33]. Selon le procédé de fabrication, l'oxyde de zinc peut avoir une grande variété de nanostructures, dont la morphologie est appropriée pour la détection de gaz de surface. C'est pourquoi ce matériau est qualifié comme un candidat pour divers domaines de détection.

Les semi-conducteurs à base d'oxyde sont ceux les plus couramment employés dans la détection des gaz étant donné que les phénomènes d'oxydation et de réduction entre les molécules d'oxygène et les molécules de gaz entraînent une évolution de la résistance électrique de ces matériaux. La détection par un senseur d'un gaz survient quand le gaz réagit avec un matériau sensible, ce qui entraîne une mutation d'une ou de plusieurs caractéristiques physico-chimiques (masse, conductivité électrique, propriété optique, etc.). Plusieurs travaux de recherche ont permis de développer des matériaux à base d'oxydes métalliques pouvant être associés à des capteurs chimiques pour détecter l'hydrogène (H_2), le monoxyde de carbone (CO_2), l'oxygène (O_2), l'ozone (O_3), le monoxyde de carbone (CO), l'ammoniac (NH_3), l'éthanol (C_2H_5OH), l'hydrogène sulfuré (H_2S), le gaz de pétrole liquéfié (GPL), le chlore (Cl_2), le dioxyde d'azote (NO_2) [34-35].

I.6 -2- Cellules solaires

Les panneaux solaires sont des dispositifs à base de matériaux semi-conducteurs pouvant transformer l'énergie solaire en courant électrique. Cette conversion est attribuable à son effet photovoltaïque, qui lui permet de retenir l'énergie du rayonnement reçu et de dégager les porteurs de charge de la bande de valence à celle de conduction. Les rendements des cellules photovoltaïques peuvent être améliorés en intégrant de minces couches de ZnO comme semi-conducteur de type n pour accroître la surface efficace d'interaction lumineuse. De même, en dopant ces couches par des nanoparticules de colorant, on élargit leur spectre d'absorption de la lumière, augmentant ainsi le rendement de ces cellules. [36].

I.6 -3 Diodes électroluminescentes :

Les LED (diodes électroluminescentes) sont produites à base de différents matériaux, y compris les couches de TCO. Son principe est semblable à celui des cellules solaires, car elle transforme l'énergie électrique en énergie photonique. Le ZnO présente, comme le nitrure de gallium GaN, des caractéristiques intéressantes pour la conception de diodes électroluminescentes, en particulier dans le bleu, grâce à sa large bande interdite (3,37 eV). Malgré les caractéristiques analogues de ces deux matériaux, le ZnO possède quelques

avantages comparativement au GaN. À titre d'exemple, sa haute énergie de couplage électron-exciton (60 meV versus 21 meV dans le cas du GaN) permet d'obtenir de fortes capacités d'émission de lumière à une température ambiante. [33,37].

Néanmoins, il est extrêmement difficile de se servir de l'oxyde de zinc pour élaborer des couches stables de type p, essentielles à la conception des diodes électroluminescentes. [33].

I.6 -4- Photo catalyseurs :

Par ailleurs, la photocatalyse est largement sollicitée dans le domaine de la filtration de l'air et du recyclage de l'eau. Elle sert aussi à la décoloration des eaux usées colorées (industries textiles), à la désodorisation et au traitement auto-nettoyant des surfaces (verre, métaux, béton, ciment). La photo catalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes [40]:

Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayon de photons dont l'énergie est plus basse que sa bande interdite, un électron peut déplacer de la bande de valence vers un orbitale vide de la bande de conduction. Ceci provoque la naissance d'un trou dans la bande de valence et une libération d'un électron de la bande de conduction.

Séparation des électrons et La durée de vie des paires d'électrons est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. La recombinaison doit être évitée pour que la photocatalyse soit efficace. Ceci est rendu possible grâce à la transmission et à la superposition de charges gratuites à des niveaux d'énergie intermédiaires.

On distingue deux types de réactions : l'oxydation et la réduction. En effet, les charges produites se propagent à la surface du catalyseur et provoquent des réactions avec des molécules adsorbables susceptibles de capter ou de délivrer des électrons. Ces réactions d'oxydation ou de réduction représentent un enjeu majeur pour le contrôle de la pollution.

Le photocatalyseur se situe au centre du processus. Différents semi-conducteurs, tels que TiO_2 , ZnO, ZnS et SnO_2 , présentent une bande interdite suffisamment large pour pouvoir effectuer une photocatalyse. [38,39]

I.7- Utilisation de ZnO:

On retrouve l'oxyde de zinc en tant qu'additif dans divers matériaux et produits, dont les matières plastiques, les céramiques, le verre, le ciment, le caoutchouc (pneus d'automobile), les lubrifiants, les peintures, les teintures, les produits d'étanchéité, les pigments, les aliments (en tant que source de zinc) et les piles. Le ZnO existait déjà dans la croûte terrestre en tant que zincite, qui est de l'oxyde de zinc rouge, mais la majorité de l'oxyde de zinc vendu dans le commerce est artificiel. Sur le plan des nanostructures, le ZnO s'apparente à des cortozoïdes.

On utilise les nanostructures d'oxyde de zinc dans les dispositifs électroniques et comme senseurs de gaz.

I.7 -1- Utilisation de poudres de ZnO:

Avec 57 % du marché, l'industrie du caoutchouc est le plus gros consommateur d'oxyde de zinc. Le processus de vulcanisation peut être activé avec une petite quantité d'additif (3 à 5 %). Une concentration plus élevée, 20 à 30 %, améliore la conductivité thermique, la résistance aux chocs et la longévité du caoutchouc.

L'industrie de la peinture en fait un usage intensif puisqu'il permet un plus grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention des couleurs, une durabilité accrue et une protection contre les UV grâce à sa capacité à absorber ces rayons. Il travaille également dans l'industrie de la céramique, contribuant à la production de verre, au-delà de la porcelaine et des frittés, car cela permet un coefficient de dilatation plus faible et une stabilité de tension améliorée [42].

Il peut également être utilisé pour faire des variations car, en présence de faibles quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc possède d'excellentes propriétés de non-linéarité électrique. Cela lui permet d'être largement utilisé dans la protection des appareils électroniques, en particulier dans les centrales à haute tension [43].

I.7 -2- Utilisation de ZnO en couche mince :

Notons que le ZnO en couche mince possède une multitude de domaines d'application liés à leurs propriétés semiconductrices, piézoélectroniques, optiques et catalytiques[44] . Il possède également une importante place au sein du secteur de l'électronique. Grâce à leurs caractéristiques piézoélectriques, les couches de ZnO sont susceptibles d'être exploitées comme capteurs mécaniques [45] ou encore dans les appareils électroniques : redresseurs, filtres, résonateurs radiofréquence, traitement d'images, etc... [46].

Selon certaines recherches, les couches minces de ZnO possèdent des caractéristiques électrochromiques [47] susceptibles d'être exploitées dans le développement des fenêtres intelligentes modulant leur transmission lumineuse par rapport au rayonnement incident. Chen et al [48] ont mis en évidence la faisabilité de réaliser un effet laser avec des films minces de ZnO élaborés par des jets moléculaires activés par plasma et de les intégrer dans des appareils photoniques. Un procédé de fabrication d'électrodes ioniques a été développé récemment en vue de les utiliser dans des appareils photovoltaïques. [49].

Conclusion

Grâce à ce chapitre, nous pouvons constater que l'oxyde de zinc dispose de nombreuses propriétés particulières. Il est doté à la fois d'une énergie de liaison élevée de 60 meV ainsi que d'un large gap direct (3,3eV). Il est donc très largement exploité dans diverses applications, telles que l'industrie de la céramique et du verre, la médecine, les revêtements...etc. Cependant, ces propriétés qui démarquent l'oxyde de zinc par rapport aux autres matériaux offrent également de multiples méthodes de préparation que nous verrons ultérieurement.

Chapitre II
Méthodes de synthèse

II.1. Introduction

Dans le présent chapitre, nous évoquerons les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc, à savoir les méthodes physiques et chimiques. Il s'agit notamment des procédés de synthèse physiques (évaporation/condensation/oxydation, dépôt chimique en phase vapeur (CVD), épitaxie par jet moléculaire, ablation laser, dépôt par pulvérisation cathodique...) ainsi que des procédés de synthèse chimiques (méthode sol-gel, dépôt par précipitation, procédé d'émulsion, pyrolyse par pulvérisation...). En outre, les méthodes biologiques sont également connues en tant que (biosynthèse).

Différentes méthodes permettent de synthétiser des nanoparticules. Celles-ci peuvent être réparties en trois catégories : les procédés physiques, les procédés chimiques et les procédés biologiques.

II.2-Méthodes des nanostructures de ZnO

Les nano-structures à base de ZnO bénéficient d'un grand intérêt à l'heure actuelle. Cette évolution provient majoritairement de la maîtrise des différents procédés de fabrication des matériaux de synthèse. Ainsi, de nombreuses nanostructures à base de ZnO, notamment des bâtonnets, des tubes, des tétrapodes, des nanofils, des nanovésicules, ... pourront être élaborés via diverses voies de synthèse [50].

En règle générale, on distingue deux types d'approches de synthèse des oxydes de zinc nanostructurés (capsules microscopiques, nanofils, nanoparticules....) dans la littérature.

- Les approches physiques sont surnommées "méthodes descendantes" du fait qu'elles consistent à réduire la taille des particules à partir d'un grand échantillon. De ce fait, les particules résultantes offrent souvent une dispersion considérable quant à leur taille et à leur forme.

- Les approches chimiques sont qualifiées de "Bottom-Up" étant donné qu'elles débutent par des molécules et emploient des atomes métalliques pour construire des particules.

Le procédé chimique peut se révéler très avantageux pour répondre à divers objectifs technologiques et scientifiques, dans la mesure où il permet de contrôler la structure, où il est facile à réaliser et prend peu de temps.

II.2-1 Méthodes physiques

a) Evaporation /condensation/oxydation

Grâce à cette approche facile à employer, de nombreux types de nanostructures ont pu être élaborés par chauffage à ébullition d'un précurseur (poudre de zinc, composé de zinc). Les vapeurs de ce dernier sont alors dirigées vers des régions refroidies par un écoulement

Ar/H₂, où elles pourront être condensées. Les gouttelettes de zinc se déposent ensuite sur le substrat pour y être oxydées par un écoulement d'oxygène et se transformer en ZnO.

Ce procédé a permis la fabrication de nano-hexagones de ZnO cristallisés en phase wurzite en partant de ZnS [51,50].

b) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La voie CVD est très employée pour la préparation des nanostructures d'oxydes métalliques. Cette méthode est exploitée dans des applications très diverses, y compris dans le secteur de la synthèse électrophile. De plus, cette méthode offre la possibilité de réaliser des structures nanométriques de faibles dimensions. Ainsi, cette voie permet la fabrication de nanosticks ultrapurs à base de ZnO [50].

Le matériau qui sera déposé est soumis à une évaporation. Ses atomes sont véhiculés par un gaz vecteur vers la surface du substrat, sur laquelle ils réagissent. Dans cette approche, on fait appel à des réactifs comme les organométalliques MOCVD (Metal Organic CVD) et les plasmas (PECVD pour "Plasma-Enhanced CVD"). [52].

c) L'épitaxie par jets moléculaires

Ce procédé repose sur le dépôt par évaporation d'un matériau sur un substrat placé devant un jet d'atomes évaporés. Le phénomène d'évaporation est obtenu par un bombardement électronique, des radiations et des effets de joules au sein d'une enceinte d'aluminium.

Elle requiert une mise sous vide extrêmement étouffante. En effet, il convient de faire chauffer simultanément une source d'atomes à basse pression de vapeur (très peu de risque de dépôt) ainsi que le substrat à environ les mêmes conditions de température. La mobilité des atomes qui sont déposés est importante et ceux-ci se placeront préférentiellement en fonction du réseau cristallin superficiel du substrat, ce qui explique le mot "épitaxie". [52,50].

d) L'ablation laser

Cette technique est basée sur la projection d'un rayonnement laser sur une surface ("cible") sous forme d'une impulsion. La transformation de l'énergie de la lumière en énergie thermique à la surface de la cible entraîne la vaporisation d'une faible couche de cette dernière. Dans certains cas, la matière évaporée traverse un plasma avant de toucher le substrat. L'écoulement du matériau est alors quantifié grâce à un récepteur situé face à la cible. Ce procédé de dépôt est couramment employé pour les dépôts d'oxydes. [50].

e) Dépôt par pulvérisation cathodique

Cette technique repose sur la génération d'un plasma issu d'un gaz inerte via la mise en place d'un ddp entre la cathode, correspondant au matériau qu'il faut déposer, et l'anode, constituée d'un port de substrat. Le ddp provoque l'accélération des ions au sein du plasma. Ceux-ci sont prêts à attaquer la cible. Quand ils parviennent à la surface, ils transmettent une part de leurs énergies aux atomes voisins. Une succession de collisions entraîne ainsi l'éjection d'un atome visé qui est en train de se déposer par condensation à la surface du substrat. [50].

II.2-2 Méthodes chimiques

Compte tenu de la richesse considérable des voies de synthèse chimique, on détaillera les chemins qui nous paraissent être les plus pertinentes ainsi que les plus fréquemment évoqués dans la littérature. [53].

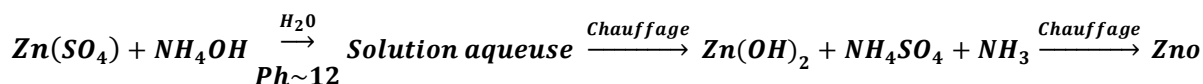
a) Méthode sol-gel

Le principe de la méthode sol-gel consiste à élaborer des nanoparticules métalliques déposées dans un environnement chimique doux et à basse température comparativement aux méthodes conventionnelles. Cette approche repose sur la mise en contact de précurseurs moléculaires avec une solution stable (le sol) et le déclenchement des réactions d'hydrolyse-condensation permettant de rigidifier une structure tridimensionnelle (le gel). [53].

b) Dépôt par précipitation

Elle est fondée sur le concept d'une saturation d'un liquide vis-à-vis de certaines entités chimiques. Une fois qu'une certaine proportion de la solubilité maximale est atteinte, cette espèce n'est pratiquement plus soluble et elle se précipite en suspension dans le solvant. Le précipité est ensuite filtré et collecté.

Il est possible de mettre en œuvre ce principe afin de provoquer la précipitation d'une poudre d'oxyde de zinc à partir d'un sel de zinc.



Il est important de mentionner que dans le cas du ZnO, divers précurseurs sont employés. L'acétate de zinc $\text{Zn}(\text{CHCOO})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ fait partie de ces précurseurs les plus couramment exploités. En fonction du sel de départ, on peut modifier la méthode [54,55].

L'utilisation de la technique de précipitation est nécessaire pour obtenir des nanostructures de ZnO de 2-3 nm. [53].

c) Procédé par émulsion

Pour obtenir une telle émulsion, il suffit de disperser dans un liquide gras (huile) une solution chargée d'espèces synthétiques. En ajoutant des agents stabilisateurs ou des émulsifiants, il est possible de disperser la solution aqueuse sous forme de gouttelettes fines au sein de la phase grasse. Des nanophases pourront être obtenues soit directement par évaporation puis séchage de l'émulsion afin d'éliminer la partie grasse, soit en ajoutant des agents de précipitation réagissant au contact des gouttelettes afin de générer un précipité qui est ensuite calciné. [56].

d) Spray pyrolyse

La méthode utilisée est basée sur la mise en place d'une solution comportant les ingrédients à déposer sur un support chauffé en milieu contrôlé. Elle permet la réalisation de films d'oxygène. Les avantages de cette approche résident dans leur simplicité et le faible coût de l'équipement, mais aussi dans le meilleur contrôle possible des conditions de dépôt [57].

e) Electrodéposition

La méthode de synthèse par voie électrochimique a été couramment adoptée afin de déployer des films d'oxyde de zinc nanostructurés. Cette méthode consiste à effectuer un revêtement d'oxyde de zinc en oxydant le zinc métallique.

En effet, dans un milieu aqueux, une anode de zinc métallique est oxydée en Zn^{2+} , lequel entre en réaction avec les ions hydroxyde formés au niveau de la cathode en platine, ce qui provoque la naissance d'un oxyde au sein de la cathode. [58].

f) Le dépôt en bain chimique CBD :

Le procédé de dépôt de film chimique (CD), également appelé dépôt de film en phase liquide, constitue une très ancienne technologie (dépôt en solution). Liebig a en effet exposé le premier film d'argent déposé (argent miroir) dès 1835 en appliquant un processus de chimie des solutions. C'est ainsi que le premier film d'un semi-conducteur formé par le DC, se traduit par la naissance de couleurs brillantes sur divers matériaux issus d'une solution de thiosulfate d'acétate de plomb $(CH_3COO)_2Pb$, de sulfate de cuivre $(CuSO_4)$, donnant naissance à des couches de PbS , $Cu-S$ ou $Sb-S$, présentant des couleurs " magnifiques " (couleurs provenant de cette interférence des épaisseurs variées des couches déposées). [59].

De plus, cette approche offre également l'avantage que la plupart des films DC comportent très peu de cristaux. Face à la popularité croissante des nanoparticules, le DC constitue une solution idéale pour le dépôt de nanocristaux. Plus précisément, si ces nanocristaux sont de taille assez petite, ils augmentent le gap optique, ce qui a été illustré dans

le cas du CdSe déposé par voie DC et un peu plus tard pour le PbSe élaboré par voie DC [59]. Les modifications des spectres optiques de ces films qui se manifestent selon la taille des nanocristaux servent à s'informer des différents aspects du processus de dépôt. [59].

✓ Principe de la méthode :

La déposition chimique de couches sur un support solide est provoquée par une série de réactions qui ont lieu au sein d'une solution aqueuse (bain chimique). Ainsi, la DBC est un procédé par lequel on dépose des nanostructures sur des supports plongés dans une solution très diluée comprenant des ions métalliques ainsi qu'une source de chalcogénure. [59].

✓ Paramètre de déposition dans le bain chimique

Afin de pouvoir déposer un revêtement non électrolytique, il faut d'abord bien connaître les différents facteurs qui interviennent et savoir comment les associer afin d'obtenir un revêtement de meilleure qualité (adhérent et transparent).

La température qui ne doit pas être ni trop faible pour que la réaction ne prenne pas beaucoup de temps, ni trop élevée pour que la solution ne s'évapore pas;

La durée de dépôt

Le pH de la solution, la plupart des réactions prend place dans des solutions basiques

La concentration du précurseur

L'état de surface de substrat.

✓ Avantage de la technique

Cette méthode a effectivement été employée pour réaliser des films de divers chalcogénures comme par exemple le CdS, le PbS, le ZnS, le Bi₂S₃, etc : CdS, PbS, ZnS, Bi₂S₃, etc.

Elle semble être une technique relativement :

Simple

Prometteuse et attrayante

Peu coûteuse (des équipements expérimentaux très économiques et non nombreux requis dans le dépôt de film)

Elle a la possibilité de déposer des films minces homogènes, adhérents et reproductibles sur une grande surface [60,61, 59]

Elle exige une basse température de dépôt par rapport à les méthodes physiques [61]

Elle est considérée comme une excellente technique pour déposer des Nanocristaux

Le choix de substrat n'est pas limité (on peut réaliser des couches minces sur des plaques de verre, sur le silicium ... etc.

II.3. La méthode hydrothermale

II.3.1. Définition

Le terme "hydrothermal" vient de la géologie, qui a commencé au milieu du XIXe siècle (19e siècle) lorsque les géologues ont commencé à simuler des conditions hydrothermales pour étudier la formation de certains minéraux et roches, et a été inventé par le géologue britannique Sir Roderick Murchison dans les années (1792-1871) [62]. Le procédé de synthèse hydrothermale est fondé sur des réactions hétérogènes de substances chimiques inorganiques dans un environnement aqueux, au sein d'un réacteur fermé (**figure II.1**), en vue de générer un milieu réactionnel à température et pression élevées (plus de 100°C et 1 bar). [63].

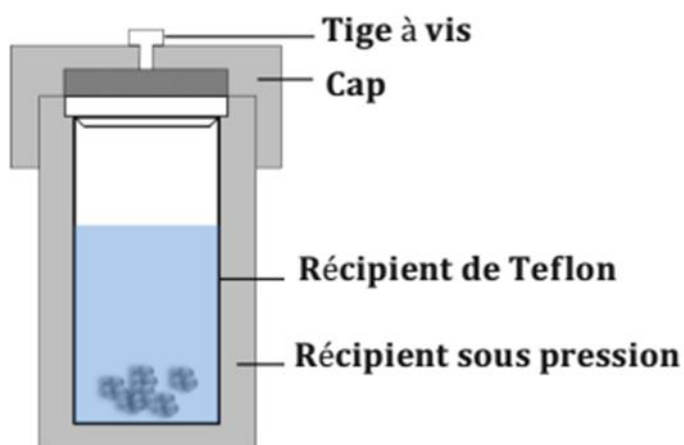


Figure II.1. Schéma d'un équipement typique de la méthode hydrothermale [64].

II.3.2. Réacteur autoclave de synthèse hydrothermale

Le réacteur est composé d'une armature inoxydable de haute qualité et d'une chambre intérieure en Téflon longue durée résistant à la chaleur (200°C), à la pression (3 MPa) et à la corrosion.

L'autoclave de synthèse hydrothermique utilisé dans cette étude est un réacteur Bioland de Chine (**Figure II.2**).

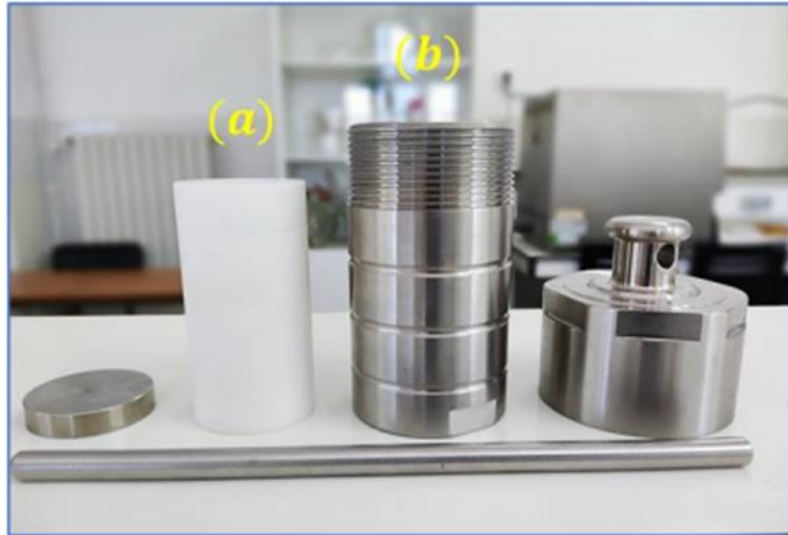


Figure II.2. Réacteur autoclave de synthèse hydrothermale (a) : Teflon et (b) : autoclave.

II.3.3. Principe de la méthode hydrothermale

Dans cette procédure, un mélange aqueux de précurseurs est chauffé dans un autoclave inoxydable placé au-dessus du point d'ébullition de l'eau, ce qui entraîne un gradient de température entre les extrémités opposées de la chambre de l'autoclave. Les matériaux se dissolvent à l'extrémité la plus chaude et déposent des germes cristallins à l'extrémité la plus froide, formant les cristaux souhaités [65]. En conséquence, la pression à l'intérieur de l'autoclave de réaction est nettement supérieure à la pression atmosphérique. Cet effet synergique de température et de pression élevées permet la dissolution de matériaux quelque peu insolubles dans des circonstances ordinaires, ainsi que la formation de matériaux hautement cristallins sans nécessiter de traitements post-recuit.

II.3.3.1 Avantages et inconvénients

a. Les avantages :

La méthode hydrothermale présente un certain nombre d'avantages par rapport aux autres méthodes traditionnelles de synthèse des nanomatériaux. [66],[67]

- Simplicité (disposition raisonnable, manoeuvre simple).
- Sans pollution (pas de déchets solides, liquides ou gazeux).
- Coûts raisonnables d'instrumentation, d'fidélité et de précaution du sel.
- Respectueux de l'environnement (les réactions sont contenues à cause un boîtier scellé).
- Synthèse de nanoparticules (NPs) de divergentes tailles et formes.

- Des NP de haute netteté et de haut attribut sont synthétisées (éloignement de solvants organiques).
- Synthèse de nanoparticules et nanomatériaux homogènes mono dispersés

b. Les inconvénients

- La rétroaction a consacré pendant un suramplificateur fermé, permettant un planning familial sur place.
- Le vaste numéro de facteurs qui entrent en jeu : les réactifs utilisés, les réglages d'instant et de pression, le date de rétroaction, le pH de la truanderie environnant.
- Les réactions sont de temps en temps non reproductibles et aboutissent obstinément à l'achèvement de produits polys phasiques.

II.3.4. Cinétique de réaction et mécanisme de croissance de **ZnO** par la méthode

Hydrothermale

En général, une solution de départ est constituée d'un ou plusieurs précurseurs, d'un solvant (souvent de l'eau) et d'un fond de teint. Dans notre cas, le précurseur est $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, la base est NaOH et le solvant est de l'eau distillée. La cinétique de réaction pour la croissance de ZnO est fréquemment décomposée en cinq étapes [68], qui sont présentées dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1. Cinétique de réaction et mécanisme de croissance de *ZnO* par la méthode hydrothermale

Cinétique de réaction et mécanisme de croissance de ZnO		
1/ Dissolution		
Dissolution des précurseurs dans l'eau $H_2O_{(l)}$	$Zn(NO_3)_2(s) \rightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + 2NO_3^-(aq)$	(II.1)
	$NaOH(s) \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$	(II.2)
2/ Hydroxylation		
Génération d'hydroxyde métallique de charge nul $Zn(OH)_2$	$Zn^{+2}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Zn(OH)_2(aq)$	(II.3)
3/ Condensation		
Génération des germes hydroxydes métalliques coordonnés par des ligands (OH^-) (Oxolation)	$Zn(NO)_2(aq) + 2OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq)$	(II.4)
	$Zn(NO)_2(aq) + 2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq) + 2H^+_{(aq)}$	(II.5)

ou par des ligands (H ₂ O) (Olation)		
4/ Croissance		
Condensation des hydroxydes métalliques sur les germes Zn(OH) ²⁻ ₄ par déshydratation, entraînant leur croissance et formation de cluster	$Zn(OH)_{4(aq)}^{2-} + nZn(OH)_{4(aq)}^{2-} \rightarrow$	(II.6)
	$Zn_xO_y(OH)_{z(s)}^{(z+2y-zx)-} + H_2O_{(l)}$	(II.7)
	$Zn_xO_y(OH)_{z(s)}^{(z+2y-zx)-} + H_2O_{(l)} \rightarrow ZnO_{(s)} + H_2O_{(l)}$	
5/ Vieillissement		
Evolution du matériau au cours du temps et L'augmentation de la taille moyenne des particules par l'agrégation.		
$Zn(NO_3)_2, 6H_2O_{(s)} + 2NaOH_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2nO_{(s)} 2NaNO_{3(aq)} + 8H_2O_{(l)}$ (II.8)		

II.4. Synthèse verte

En raison du coût élevé des processus physiques et chimiques, le besoin de biosynthèse des nanoparticules a augmenté. Les chercheurs ont utilisé des extraits de plantes et des micro-organismes pour synthétiser des nanoparticules afin d'économiser de l'argent. Les méthodes vertes permettent aux scientifiques d'utiliser des produits chimiques moins toxiques et de produire moins de déchets lors d'expériences en milieu aqueux [69]. La synthèse verte est une nouvelle approche pour lutter contre la pollution tout en prévenant les problèmes environnementaux.

La synthèse des nanoparticules de ZnO est dominée par une variété de méthodes physiques et chimiques qui nécessitent des pressions et des températures élevées. En général, les méthodes physiques consomment plus d'énergie et nécessitent l'utilisation d'air comprimé [70, 71], alors que les méthodes chimiques sont des méthodes de production de masse à la fois coûteuses et dangereuses [72, 73]. Par conséquent, les méthodes de chimiosynthèse entraînent fréquemment la présence d'espèces chimiques toxiques adsorbées sur la surface, ce qui pourrait avoir des conséquences négatives dans les applications médicales [74].

La synthèse de nanoparticules vertes surpasse les autres méthodes car elle est simple, rentable et relativement reproductible, et elle aboutit souvent à des matériaux plus stables. Les matériaux végétaux semblent être les candidats les plus adaptés. Il existe des nanoparticules produites à grande échelle, ainsi que des alternatives respectueuses de l'environnement aux méthodes physiques et chimiques [75].

Des techniques de synthèse de nanoparticules métalliques naturelles à l'aide de réactifs tels que des végétaux (feuilles, racines, latex, grains, tiges) et des microorganismes pourraient être envisagées.

L'utilisation de plantes pour synthétiser des nanoparticules de zinc présente plusieurs avantages, notamment la possibilité de les rendre facilement disponibles, de les manipuler en toute sécurité et d'avoir une grande capacité de modification métabolique lorsqu'elles peuvent aider à la réduction.

II.5. Techniques de caractérisation

Il est essentiel de passer en revue chaque échantillon avec une variété de techniques analytiques, telles que la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie DRX et la microscopie MEB, pour comprendre les différentes propriétés des nanoparticules produites, tirer des conclusions de la procédure utilisée et connaître les paramètres à produire pour de bons résultats. Nous donnerons un bref aperçu des différentes approches de caractérisation des nanoparticules.

II.5.1. Spectroscopie UV-visible

Pour étudier les propriétés optiques des échantillons dans les gammes UV et visible, la spectroscopie d'absorption UV-visible a été utilisée.

Principe : La spectroscopie électronique est une spectroscopie d'absorption qui étudie les transitions d'un état fondamental à un état excitable. Il faut calculer l'atténuation d'un incident lumineux (I_0) par rapport à la longueur de l'onde lorsqu'elle traverse une épaisseur homogène (I) contenant une tache absorbante [76]. La méthode consiste à détecter et à quantifier l'intensité d'un faisceau avec une longueur d'onde allant de 200 à 1400 nm. Les photons émis peuvent être absorbés, transmis ou réfléchis par l'échantillon.

L'absorption est régie par la loi de BEER, LAMBERT qui se lit comme suit :

$$\log I_0/I = \epsilon \cdot L \cdot c \quad (\text{Eq II.1})$$

I_0 et I sont les intensités lumineuses incidente et transmise, respectivement.

L : chemin ou trajet de moindre résistance (selon la taille de la cellule)

C : concentration de l'espèce absorbante en solution.

Molaire coefficient d'extinction

La mesure diffuse de la réflectance doit être utilisée dans le cas d'échantillons solides (poudre). Les valeurs de réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk [76] et l'expression :

$$\alpha = (1 - R)/2R \quad (\text{Eq II. 2})$$

Où α est le coefficient d'absorption.

L'énergie la plus faible provoquant le phénomène d'absorption des photons correspond à la plage interdite d'un semi-conducteur. La première étape de la procédure pour déterminer son extraction consiste à utiliser l'équation (Eq II.3) pour calculer le coefficient d'absorption, exprimé en cm^{-1} [76].

$$\alpha = (2,303 \cdot 10^3 \cdot A \cdot \rho)/L \cdot C \quad (\text{Eq II. 3})$$

Concernant l'absorbance, les facteurs à prendre en compte sont le volume de l'échantillon en g/cm^3 , L, la taille de la cuvette d'analyse en cm, et la concentration de l'échantillon dans le solvant en g/L. Avec l'utilisation de la relation Tauc, la valeur de l'énergie de gap (E_g) pour un semi-conducteur comme ZnO peut être calculée.

$$(ahv)^2 = A(hv - E_g) \quad (\text{Eq II.4})$$

Où : hv est l'énergie des photons en eV

(E_g) est l'énergie de gap

A est une constante indépendante a hv .

L'étape suivante de la méthode consiste à suivre la courbe $(h\nu)^2=f(h\nu)$. La valeur de la bande interdite est obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe à l'aide des axes des abscisses (E_g).

II.5.2. Diffraction des RayonsX (DRX)

Des ondes électromagnétiques avec des longueurs d'onde allant de 0,001 à 10 °Å constituent les rayons X. La méthode la plus populaire d'utilisation des rayons X consiste à déterminer la cristallinité des produits ; cela permet l'identification de la cristallinité dans les matériaux, et les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide ou d'une petite quantité de poudre spectrale [77].

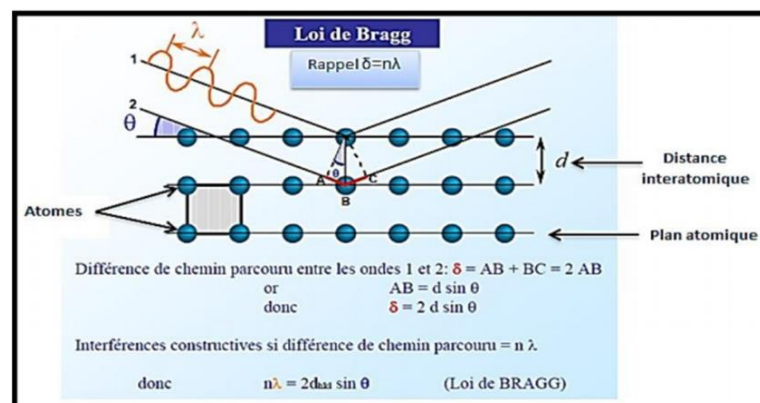


Figure II.3: schéma de principe du diffractomètre de rayons X[78]

II.5.3. Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée est produite par l'interférence des ondes émises par chaque atome. En conséquence, elle dépend de la structure cristallographique. Lorsqu'une incidence de rayons X monochromatique est focalisée sur l'échantillon à caractériser, elle interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon a une structure cristalline, un phénomène de diffraction peut se produire, selon la condition de Bragg. Ce besoin est déterminé par la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, et chaque famille de plans de distance inter-réticulaires, d_{hkl} , est le résultat d'une surface diffractée sous un angle d'incidence [78] [79].

Loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eq II.5})$$

Où :

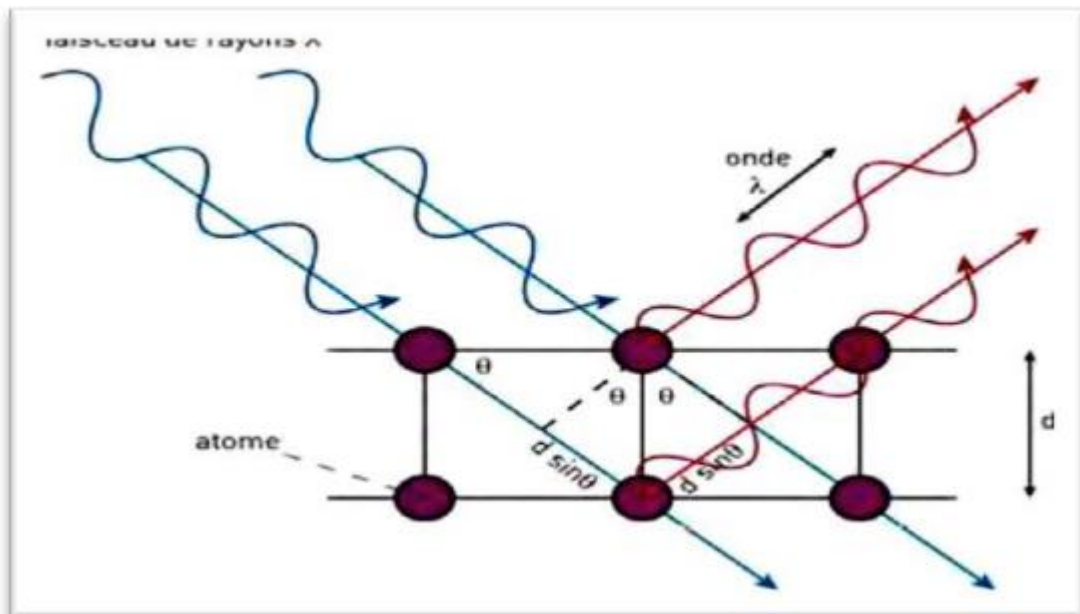
d_{hkl} est la distance inter-réticulaire du réseau de cristallines.

λ : est la longueur de l'onde du faisceau incident.

n : est un nombre entier qui représente l'ordre de diffraction.

θ : représente l'angle d'incidence du RX par rapport à la surface de l'échantillon.

La différence de marche entre deux rayons est égale à $2 d_{hkl} \sin$.



FigII.4: Schéma illustrant la loi de Bragg

II.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

II.6.1. Définition

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier peut être utilisée pour déterminer la nature des liaisons chimiques et pour identifier les composés. En effet, cette méthode permet de caractériser des transitions vibrationnelles à l'intérieur de molécules ou de cristaux, aboutissant à des spectres avec des bandes d'adsorption dont la localisation est déterminée par les liaisons vibrationnelles de la composition. L'allongement (symétrique ou antisymétrique), la déformation angulaire, l'équilibre, le mouvement hors du plan et la torsion sont quelques-uns des nombreux types de vibrations. La longévité, la déformation angulaire et le mouvement hors du plan sont les plus courants.

II.6.2. Principe

En y faisant passer un faisceau infrarouge, le spectre infrarouge d'un échantillon est établi. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond à l'énergie vibratoire de la molécule. Lorsque la longueur d'onde de la lumière émise est proche de l'énergie vibratoire de la molécule, celle-ci absorbe la lumière et diminue l'intensité de la lumière réfléchie ou transmise. De ce fait, après contact, l'énergie du rayonnement IR est réduite, entraînant l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Ce n'est pas une absorption symbiotique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. La différence d'électronégativité et de masse des atomes déterminera où se trouveront ces bandes d'absorption. De ce fait, cette approche a été utilisée pour identifier les fonctions des molécules présentes dans un échantillon, ainsi que celles des molécules éliminées par le procédé de synthèse, comme dans notre cas.

II.7. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode de microscopie qui permet de créer des photographies de la surface des particules avec une résolution nanométrique supérieure à celle de la microscopie optique. Elle peut également être en mesure de fournir des informations sur les particules. Dans le domaine de la science des matériaux, c'est un outil puissant dans lequel l'état de surface est crucial. La procédure permet de balayer la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de quelques nanomètres de diamètre. Associée à un système de spectroscopie à rayons X (EDS : spectroscopie à dispersion d'énergie), cette technologie permet un grossissement extrême et une grande profondeur de champ pour représenter les caractéristiques morphologiques ainsi qu'un

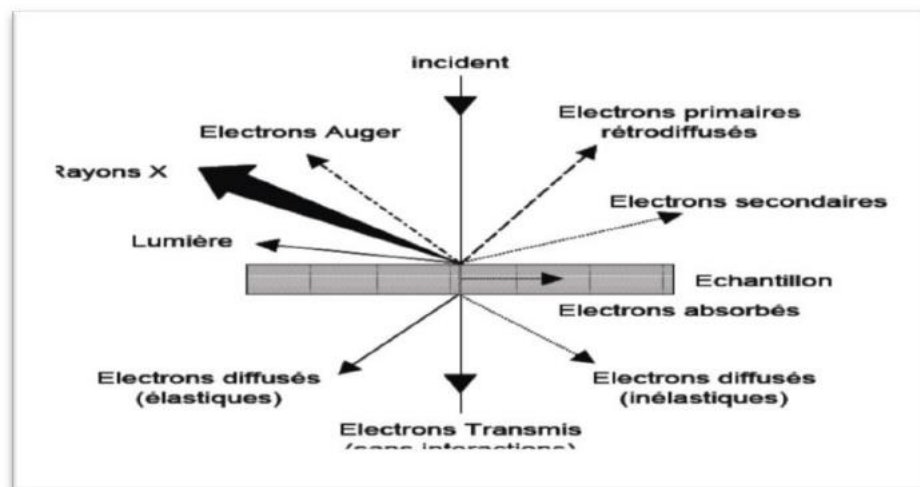
examen chimique. La microscopie électronique à balayage est basée sur l'analyse des interactions entre les électrons et la matière.

II.7.1. Principe :

Le principe de la microscopie à balayage électronique est de balayer point par point la surface de l'échantillon étudié. Le fonctionnement de la MEB est basé sur l'émission d'électrons par une cathode E0 et la détection de signaux produits par l'interaction de ces électrons avec un échantillon. En microscopie de balayage, les électrons secondaires, les rétrodiffusions et les rayons X (**Fig II.5**) sont les plus utilisés [75].

- Seuls ceux obtenus à la surface de l'échantillon sont visibles car les électrons secondaires ont une faible énergie cinétique. Ces électrons déterminent également la topographie de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui entrent en collision avec le noyau des atomes de l'échantillon. Ces électrons permettent de créer une image de l'échantillon.
- L'identification des rayons X permet d'obtenir des données sur la composition moléculaire des matériaux à tester. Le terme spectroscopie à dispersion d'énergie fait référence à une technique de détection des rayons X (EDS).

Cette méthode permet une analyse qualitative et semi-quantitative des éléments chimiques présents dans l'échantillon.



FigII.5: Particules émises lors de l'interaction électron-matière [75]

Le MEB a été principalement utilisé dans nos recherches pour obtenir deux types de données : la taille et la morphologie des nanoparticules synthétisées d'une part, et les éléments (nature et concentration relative) présents dans l'échantillon d'autre part.

Conclusion :

Malgré l'importance des nombreuses méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc, nous avons également déterminé que la synthèse verte est la meilleure méthode pour synthétiser les nanoparticules de ZnO car elle est simple, rentable et respectueuse de l'environnement. Ces particules sont décrites en utilisant diverses techniques telles que (DRX, FTIR, UV-Vis-MEB). L'oxyde de zinc (zno) présente des avantages nombreux et variés dans divers domaines. Nous nous concentrerons sur ses propriétés antibactériennes, ou plutôt sur son activité antibactérienne, et nous en donnerons des exemples dans les sections suivantes.

Chapitre III

Activité antibactérienne

III.1 Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'activité antibactérienne des ZnO-NPs, comprenant les méthodes de contrôle, l'effet de l'illumination UV, les caractéristiques des particules de ZnO (taille, concentration, morphologie, défauts), les modifications de la surface de ces dernières ainsi que leur concentration inhibitrice minimale. Une attention spécifique a été consacrée aux mécanismes bactéricides et bactériens en soulignant notamment la formation des espèces réactives d'oxygène (ROS), notamment le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), OH (radicaux hydroxyle) d'une part, et O^{2-}_2 (peroxyde) d'autre part.

III.2 Activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO :

En général, les bactéries possèdent une membrane cellulaire, une paroi cellulaire et un cytoplasme. La paroi cellulaire se trouve en dehors de la membrane cellulaire et comprend essentiellement un film homogène de peptidoglycane (constitué d'acides aminés et de sucres). Cette paroi assure le maintien des pressions osmotiques du cytoplasme ainsi que la forme particulière de la cellule. Pour les bactéries Gram positives, leur membrane cytoplasmique comporte une couche multiple de polymère de peptidoglycane [80], et une paroi cellulaire plus dense (20-80 nm). Bien que la paroi des bactéries gram-négatives est formée par deux membranes cellulaires, à savoir une membrane externe et une membrane plasmique dotée d'une mince couche de peptidoglycane [80] épaisse de 7 à 8 nm. Dans cette gamme de taille, les NP sont susceptibles de franchir aisément le peptidoglycane et donc de subir des dommages. Quant au cytoplasme, le liquide gélatineux qui occupe la cellule, il englobe tous les constituants cellulaires hormis le noyau. Parmi les différentes fonctions exercées par cet organe : la croissance, le métabolisme et la réplication. Le cytoplasme comprend par conséquent des protéines, des glucides, des acides nucléiques, des sels, des ions et de l'eau (*80%). Ces ingrédients participent au pouvoir de conduction électrique de la composition cellulaire. Globalement, la tension des parois cellulaires bactériennes présente une charge négative. Le schéma III.1b illustre les différentes structures cellulaires typiques des bactéries [81]. Selon le dictionnaire médical (American Heritage 2007), on désigne par le terme d'activité antibactérienne toute action permettant de détruire ou de bloquer la croissance bactérienne. Elle est aussi désignée comme étant la fonction de la zone de contact avec les micro-organismes [82]. Alors que les agents antibactériens sont des drogues sélectivement concentrées capables de détruire ou empêcher la propagation des bactéries et ne sont pas nocives pour l'hôte. Ils agissent en tant qu'agents chimiothérapeutiques dans le contexte du traitement et de la prévention des infections bactériennes (Saunders' Complete Veterinary

Dictionary 2007). On considère qu'un antibactérien est un agent bactéricide lorsqu'il provoque la mort des bactéries et un agent bactériostatique s'il freine leur croissance.

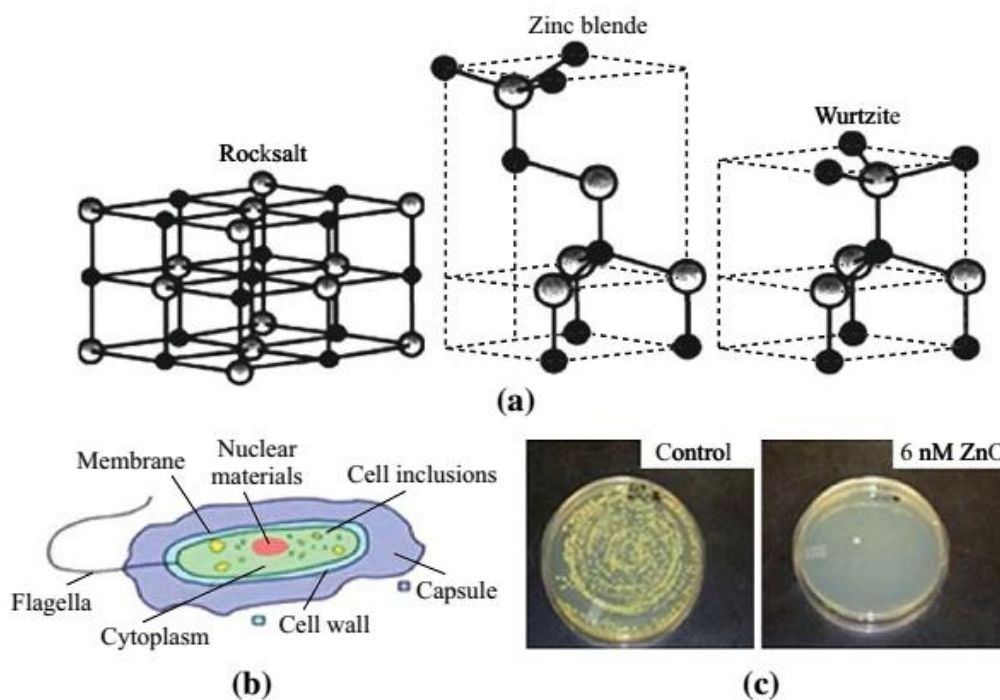


Figure III.1 **a** Structures cristallines du ZnO. Adapté de Ozgur et al [83]. **b** Structures de cellules bactériennes, réutilisées de EarthDoctor, Inc, anciennement AlkenMurray [81]. **cS.** Aureus plating pour le comptage des colonies [84].

Diverses approches ont été mises en œuvre afin d'évaluer et analyser l'activité antibactérienne *in vitro*. Parmi ces approches citons la diffusion sur disque, la méthode de dilution en bouillon, la méthode de dilution en gélose et la méthode des plaques de microtitration [85]. Certaines méthodes sont différentes selon les paramètres étudiés. Ainsi, le test conductométrique évalue les modifications de la conductivité électrique des milieux de culture engendrées par le métabolisme bactérien [86,87]. De même, Reddy et al [88] ont employé des essais de viabilité par cytométrie en flux afin de vérifier la toxicité des ZnO-NPs vis-à-vis de *E. coli* et *S. aureus*. La méthode la plus largement employée est souvent la méthode de dilution en bouillon, suivie du comptage des colonies en inoculant et en incubant des dilutions en série de cultures en bouillon contenant du ZnO-NP et les bactéries cibles sur un milieu gélosé approprié. Plusieurs chercheurs [84] ont étudié l'activité antibactérienne des ZnO-NP par la détermination de la croissance bactérienne à l'aide de la turbidité de la culture et du rapport de cellules viables par rapport aux autres à l'aide du test de comptage des colonies (**Figure III.1c**). D'autres chercheurs (Yamamoto) [89], ont arrivé à améliorer l'activité antibactérienne des ZnO-NP en modulant le processus. Ces derniers ont constaté que

le niveau d'activité antibactérienne était significativement augmenté en réduisant le nombre initial de cellules bactériennes de 10^2 à 10^6 unités formant colonies (UFC). Naire et al. [90] ont observé que la détermination du nombre initial de cellules bactériennes est significatif pour évaluer l'activité antibactérienne. La CMI d'un agent antimicrobien et la MBC est facilement mesurées à l'aide de méthodes d'antibiogramme. Néanmoins, il existe certaines différences dans les méthodes de laboratoire établis pour évaluer l'activité bactéricide [91]. La méthode de diffusion sur gélose (méthode indirecte) est considéré comme la technique la plus employée et peu donné des résultats positifs.

Des courbes de croissance s'obtiennent habituellement par le contrôle de la densité optique (DO), sous une longueur d'onde de 600 nm, ce qui est tout à fait classique pour les cellules. Il convient de régler la densité des souches bactériennes afin de garantir une densité idéale de 0,5McFarland. La DO devrait être contrôlée en continu à intervalles réguliers pendant 12 heures d'incubation, puis après 24 heures d'incubation durant la nuit en vue de calculer le pourcentage d'inhibition de la croissance [92]. La vitesse d'inhibition dépend des organismes testés et du NP-oxyde employé [93].

L'influence des facteurs physiochimiques et structuraux clés (**figure III.2a**), qui ont une incidence sur l'activité antibactérienne des ZnO-NP, et par conséquent sur le processus de toxicité résultant (**figure III.2b**), sera abordée ci-dessous

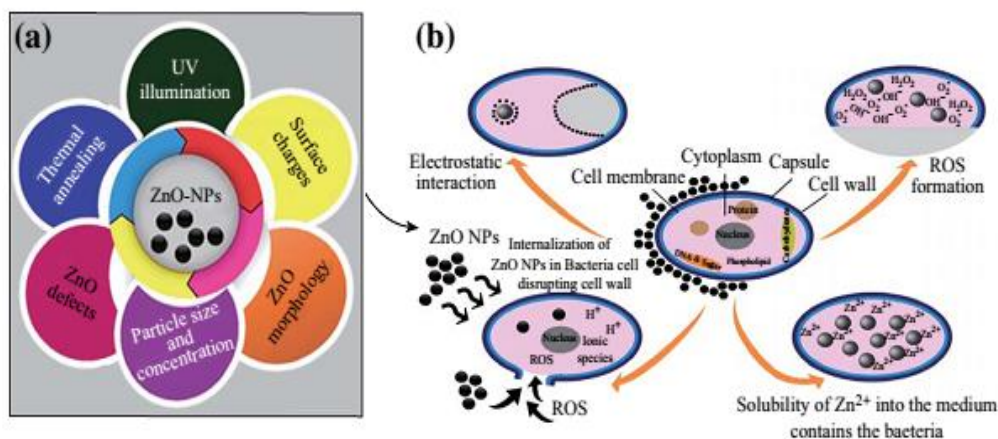


Figure III. 2 Corrélation entre **a** l'influence des paramètres essentiels des ZnO-NPs sur la réponse antibactérienne et **b** les différents mécanismes possibles de l'activité antibactérienne des ZnO-NPs, incluant : La formation de ROS, la libération de Zn⁺², l'internalisation des ZnO-NPs dans les bactéries et les interactions électrostatiques.

III.3 Mécanisme de l'activité antibactérienne des ZnO-NPs :

Il convient de noter que de nombreuses recherches ont tenté d'analyser les mutations morphologiques bactériennes entraînées par le ZnO en se servant du SEM ou FESEM dans le but de quantifier les différents mécanismes. Quoique l'activité antibactérienne des ZnO-NPs soit reliée à de nombreuses interrogations, la détermination du mécanisme exact de sa toxicité n'est pas entièrement expliquée et demeure controversée, puisque certains éléments du spectre de son activité antibactérienne requièrent des éclaircissements. Les principaux mécanismes mis en évidence sont les suivantes : mise en contact directe des ZnO-NP avec les parois cellulaires, provoquant la détérioration de l'intégrité des cellules bactériennes [94, 95, 96], dégagement des ions antimicrobiens, essentiellement les ions Zn^{+2} [97, 98], et création de ROS [99, 100, 101]. Toutefois, le processus de toxicité diffère en fonction des milieux puisque les substances dissoutes de Zn changent en fonction des constituants du milieu ainsi que des propriétés physico-chimiques des ZnO-NPs [98].

III.3.1 Effet de l'illumination UV :

Parmi tous les matériaux photocatalytiques inorganiques, le ZnO possède une excellente performance photocatalytique et il est davantage biocompatible par rapport au TiO_2 [102]. Sa photoconductivité se maintient longtemps après avoir éteint la lumière UV, ce qui a été imputé à la région superficielle d'appauvrissement en électrons étroitement liée aux entités oxygénées négatives (O_2^- ; O_2^{2-}), qui sont absorbées en surface [103]. La lumière UV engendre une rapide désorption de ces espèces d'oxygène légèrement fixées à la surface.

Au cours des tests antibactériens impliquant des expositions aux UV, les mesures relatives à la densité optique sont prises en amont et en aval de l'illumination UV. Globalement, de nombreuses recherches ont révélé que le test de l'activité antibactérienne du ZnO pouvait être réalisée à la fois sous UV et en obscurité afin de stopper la croissance bactérienne. Zhou et al [104] ont signalé que les effets antibactériens les plus importants sont constatés après exposition sous UV dans le cas d'E. coli et de S. aureus, soit 98,65 % et 99,45 % respectivement. En se référant à la génération de OH sous éclairage, ces auteurs ont réussi à obtenir un tout nouveau complexe de ZnO. Leurs travaux démontrent également que cette activité pouvait être atteinte sous illumination UV, sous la lumière ordinaire, voire dans l'obscurité. Toutefois, le ZnO démontre une importante activité envers les bactéries sous diverses conditions de contrôle [92, 96, 105] et envers les champignons [106]. Par ailleurs, les entités actives responsables de cette activité pourraient être obtenues sans rayonnement UV. [106,107].

III.3.2 Impact de la morphologie du ZnO :

Les effets des morphologies de ZnO font l'objet de recherches récentes [108]. Plusieurs travaux ont signalé que la toxicité est considérablement influencée par diverses morphologies de ZnO-NPs [109,110,111]. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la morphologie du ZnO dépend essentiellement des facteurs de synthèse. De ce fait, les structures de ZnO-NPs obtenues par synthèse et permettant une meilleure réponse antibactérienne pourraient être réalisées en maîtrisant les différents paramètres (solvants, types de précurseurs, paramètres physico-chimiques tels que la température et le pH [112]) de même que les agents de mise en forme. Par ailleurs, sous des régimes de croissance contrôlés, la morphologie superficielle est définie par son activité de surface.

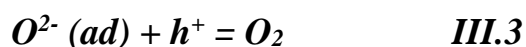
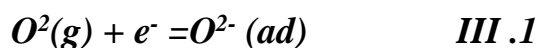
Cette activité, liée à la morphologie, s'explique par le taux de facettes actives au sein des NPs. Grâce aux techniques d'élaboration et de croissance, beaucoup de facettes actives demeurent dans les nanoparticules. Ainsi, le ZnO en forme de tige possède des facettes (111) et (100), alors que les nanostructures sphériques comportent principalement des facettes (100). Cependant, l'activité antibactérienne est plus importante dans les facettes à forte densité atomique (111) [108]. Plusieurs études ont examiné l'activité antibactérienne du ZnO en se basant sur les facettes. Ainsi, les nanostructures de ZnO ayant des morphologies différentes possèdent des facettes actives distinctes, ce qui pourrait favoriser une activité antibactérienne renforcée [109]. À ce propos, leur forme peut affecter leur mode de diffusion : les tiges et les fils traversent plus aisément les parois des cellules bactériennes que les NP de ZnO sphériques [113]. Alors que les ZnO-NP sous forme de fleur révèlent une meilleure activité biocide envers *S. aureus* et *E. coli* que celles en forme de tige ou de sphère [110]. En complément de leur meilleure capacité d'internalisation, certains suggèrent, quant à la participation des facettes polarisées des nanostructures de ZnO dans l'activité antibactérienne, que la plus grande proportion de vacances d'oxygène se situe au niveau des zones les plus polaires. On sait que les lacunes en oxygène favorisent la formation de ROS et par conséquent affectent la photo catalyse du ZnO [114]. On a constaté actuellement que les bons rendements antibactériens étaient obtenus à partir de morphologies de ZnO où les facettes polaires se terminent par (0 0 0 1)-Zn sont hautement exposées. [115].

III.3.3 Influence de la température de recuit :

Il a été constaté que la surface de ZnO fonctionnalisée présente des réponses antibactériennes optimales. Le traitement thermique de la poudre de ZnO a un impact significatif sur la hausse de l'inhibition. Les analyses EDX et IV ont indiqué que le traitement thermique par l'oxygène a accru la présence d'atomes d'oxygène sur la surface des matériaux

ZnO. Ainsi, ce recuit a favorisé l'absorption de nombreuses molécules d'oxygène sur la surface du ZnO, renforçant ainsi sa performance antibactérienne en injectant davantage de radicaux libres dans la suspension, ce qui provoque un intense stress oxydatif vis-à-vis des bactéries. En outre, la modification surfacique des ZnO-NPs favoriserait la délivrance d'ions Zn^{+2} et accroîtrait la formation de ROS. Mamat et al [116] ont accru la surface des nanorods de ZnO en effectuant un recuit sous oxygène et air afin de provoquer la création des nano trous en surface et accroître ainsi la surface, ce qui permet une forte absorption et une meilleure diffusion des ions Zn^{+2} .

La présence de molécules d'oxygène à la surface et sous l'effet de la lumière UV, contribue idéalement à la génération supplémentaire de ROS.



Une autre façon de modifier la surface peut être atteinte en enrobant les NPs avec des réactifs de modification de surface qui déclenchent la toxicité pour les bactéries, et peuvent causer des différences dans la libération des ions Zn^{+2} et la génération de ROS [117]. Hsu et al. [118] ont également réalisé une étude sur la façon dont les différentes molécules tensioactives peuvent entraîner des propriétés antibactériennes variables des ZnO-NPs.

III.3.4 Influence de la taille et de la concentration des particules de ZnO :

La dimension ainsi que la concentration des NPs de ZnO sont des facteurs déterminants pour l'activité antibactérienne. En effet, l'activité antibactérienne des NPs de ZnO est corrélée positivement avec leur concentration comme indiqué dans diverses études. En outre, cette activité est dépendante de leur taille, toutefois, elle est également fonction de la quantité de NPs. Une surface importante ainsi qu'une concentration élevée permettent d'obtenir une activité antibactérienne des ZnO-NPs [95, 119]. Les NP de ZnO d'une taille plus fine pénètrent facilement les membranes bactériennes grâce à leur large surface interfaciale, ce qui accroît leur degré d'efficacité antibactérienne.

De nombreuses recherches ont évalué les effets significatifs de la taille des nanoparticules sur leur activité antibactérienne, et ont montré que le contrôle de la taille des ZnO-NPs est essentiel pour obtenir la meilleure action bactéricide [95;89,120]. Il a été signalé que la dissolution des ZnO-NPs en Zn^{+2} était dépendante de leur dimension, et plusieurs travaux suggèrent que la dissolution de Zn^{+2} est la cause de la toxicité des ZnO-NPs. Ces effets liés à la taille et à la concentration ont été correctement évalués par Padmavathy et

Vijayaraghavan [121] qui décrivent la formation de H_2O_2 , qui est principalement dépendante de la surface du ZnO. Plus l'aire de surface est importante et que la teneur en espèces d'oxygénées est élevée à la surface. En effet, l'activité antibactérienne est plus élevée pour les petites NP de ZnO contrairement aux recherches de Franklin et al [122] qui avaient constaté un effet relatif uniquement à la taille.

III.3.5 Concentration minimale inhibitrice (CMI)

Afin de décrire les mesures de CMI et de BMC, nous avons effectué une comparaison entre les résultats d'une étude décrite par Emami-Karvani et Chehrazi [123] et celle de Reddy et al [88]. Brièvement, un test de diffusion a été réalisée en injectant la bactérie cible (E. coli et S. aureus) sur NA comportant des ZnO-NPs à un intervalle de concentration prédéfini. Les UFC de chaque boîte ont alors été recensés et incubés pendant 24 heures afin de déterminer le taux de croissance bactérienne. On a ajouté aux plaques sans croissance bactérienne une quantité d'eau distillée stérilisée à l'autoclave (0,1 ml). Ensuite, on a transféré la culture sur un nouveau support sans ZnO-NPs. La MBC correspond à la concentration la plus basse ayant provoqué un arrêt de la croissance bactérienne dans le nouveau milieu, alors que la CMI équivaut à la concentration minimale de NPs correspondant à la formation de cellules à la surface du nouveau milieu. Autrement dit, la CMI représente la concentration qui freine et empêche totalement la croissance bactérienne. On a constaté des valeurs de 1,5 et 3,1 $mg mL^{-1}$ pour S. aureus et E. coli, respectivement. L'ensemble des résultats est conforme à ceux de Reddy et al. qui sont de 1 $mg mL^{-1}$ pour S. aureus et de 3,4 $mg mL^{-1}$ pour E. coli. Il est clair, que dans ces deux séries de données, l'inhibition du développement des bactéries gram-négatives apparaît à des plus grandes concentrations de ZnO. Cela confirme le fait que les bactéries gram-positives soient davantage sensibles à l'inhibition par rapport aux bactéries gram-négatives. Cette inhibition est responsable des différences dans la physiologie cellulaire, dans la constitution de la paroi cellulaire ainsi que dans le métabolisme [124, 125]. Par ailleurs, Xie et al [126] ont signalé que la CMI des ZnO-NPs (30 nm) par rapport à celle de C. jejuni (0,05-0,25 $mg mL^{-1}$) était entre 8 et 16 fois plus faible que celle d'E. coli O157:H7 et de S. EntericaserovarEnteritidis (0,4 $mg mL^{-1}$). Il apparaît aussi que l'activité du ZnO-NP varie en fonction de la concentration.

III.3.6 Défauts de surface :

Parmi les différents facteurs jouant un rôle important dans ce mécanisme, mentionnons que les défauts et les charges de surface. Étant donné que les surfaces de ZnO-NP possèdent plusieurs arêtes et coins, elles disposent de nombreux endroits potentiellement réactifs. Bien

que leur formule chimique reste simple, les défauts de surface du ZnO sont nombreuses. Les défauts de surface influencent considérablement la toxicité du ZnO. À titre d'exemple, Padmavathy et Vijayaraghavan [121] ont indiqué que le pouvoir antibactérien des ZnO-NP est attribuable aux lésions membranaires provoquées par les défauts comme les angles et les coins, qui proviennent de la surface rugueuse du ZnO. Il est possible de parvenir à des applications très intéressantes des ZnO-NPs par le contrôle des défauts, des impuretés et des vecteurs de charge correspondants. En effet, les défauts affectent de façon considérable les caractéristiques du joint de grain et le IV [127].

Cependant, Wang et al [128] proposent l'orientation du ZnO qui influence sur l'activité biocide du ZnO grâce à ses divers motifs spatial aléatoirement orientés, présentant une meilleure action antibactérienne comparée à des structures ordonnées régulièrement [121, 113]. De même, Ramani et al [129] ont mentionné la toxicité des nanostructures de ZnO par rapport à leurs orientations, tandis que l'orientation cristallographique a été jugée non pertinente. [130].

III.4. Libération d'ions de zinc (Zn^{+2}) :

Parmi les différents mécanismes antibactériens évoqués pour les nanoparticules de ZnO, on peut citer la sécrétion d'ions zinc au sein d'un environnement composé de nanoparticules de ZnO en présence de bactéries [85,98,131,132,134]. Le relargage de Zn^{+2} entraîne une inhibition significative du système actif ainsi que du métabolisme des acides aminés et un dérèglement du système enzymatique. De nombreuses études estimaient que le Zn^{+2} relargué en milieu de croissance était la cause de la nanotoxicité du ZnO et que sa dissolution en Zn^{+2} variait avec leur taille. De ce fait, les nanostructures élaborées peuvent affecter leur toxicité en agissant sur le taux de dissolution. [113, 134, 132, 135, 136].

De leur côté, Kasemets et al [97] avaient démontré que le relâchement des ions Zn^{+2} constituait la cause probable de la toxicité du ZnO vis-à-vis la bactérie *Saccharomyces cerevisia* (cette bactérie est très appréciée dans l'industrie alimentaire). Conformément à cette idée, la toxicité des ZnO-NPs serait en rapport avec la solubilité du Zn^{+2} dans un milieu comprenant la bactérie. De ce fait, des concentrations faibles de Zn^{+2} dissoutes pourraient entraîner une tolérance relativement élevée au sein des bactéries.

III.4.1 Différents mécanismes probables :

Un autre moyen de parvenir à un effet bactéricide consiste à inhiber le métabolisme énergétique, lorsque les NPs ont intégré aux bactéries. Les NPs de ZnO étant bactéricides, elles provoquent un dysfonctionnement de la membrane, ce qui provoque leur internalisation

au sein des bactéries (**Figure III.3a**). L'internalisation du ZnO dépend de la taille des particules, de leurs caractéristiques chimiques de surface, des défauts et de leur fonctionnalisation. Comparativement à des cellules soumises à des NPs d'Ag et à des ions, on observe une diminution de l'énergie cellulaire suite à une diminution des niveaux d'adénosine triphosphate et de molécule d'énergie essentielle, ainsi que la déstabilisation de la membrane externe [137]. Les chercheurs ont considéré que l'effet du pH du milieu réactionnel pouvait avoir un impact sur le mécanisme de l'activité antibactérienne. Une valeur de 7,5 a été considérée comme sans effet sur le mécanisme d'activité antibactérienne en l'absence de toute lumière [138]. Parallèlement, Sawai et al [100] ont observé que l'activité ne peut pas être déterminée lorsque le pH est situé entre 5,5 et 8,0. Tandis que Stankovic ' et al. [139] ont modifié le pH de la solution réactionnelle initiale de 8 à 12, qui a permis de déformer la morphologie des micro-bâtonnets d'argile et des nanosphères afin de générer une activité bactériostatique plus importante.

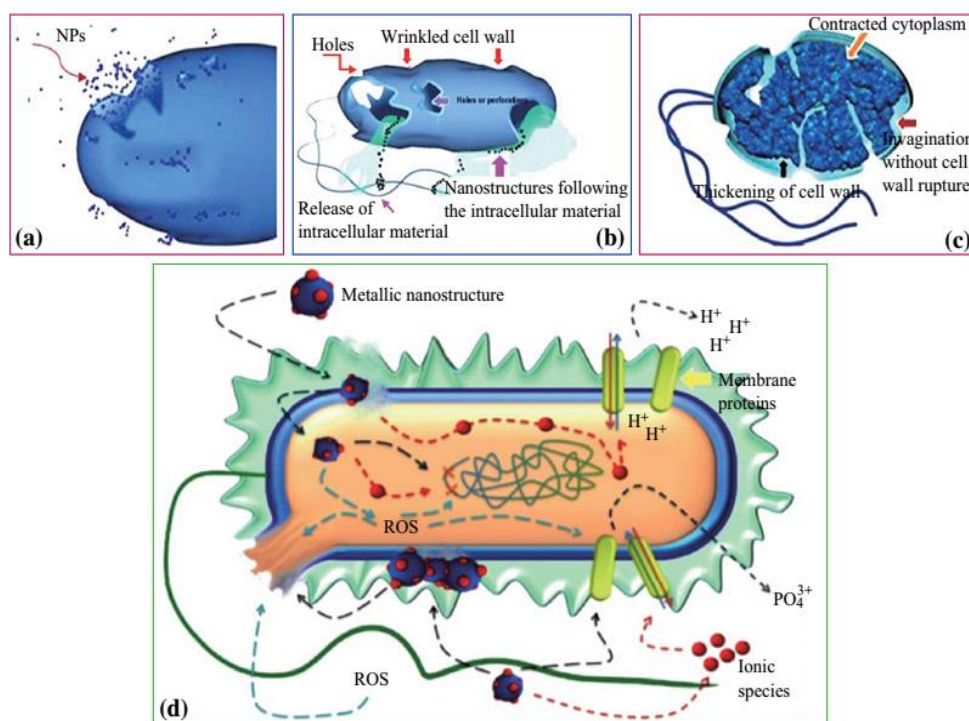


Figure III.3 a Internalisation des NPs dans la cellule et translocation. Les NP pénètrent par des trous, des puits ou des protubérances dans la paroi cellulaire. **b.** Représentation schématique d'une cellule effondrée montrant la rupture de la paroi cellulaire et l'extrusion du contenu cytoplasmique. **c.** Cellule bactérienne montrant d'importantes variations dans la composition de l'enveloppe (légères invaginations et épaissement de la paroi cellulaire) et l'extrusion du cytoplasme. **d.** Mécanismes probables : absorption d'ions métalliques dans les cellules, épuisement intracellulaire et perturbation de la réplication de l'ADN, libération d'ions métalliques et génération de ROS, accumulation et dissolution des NPs dans la membrane bactérienne. Réutilisé de D'az-Visurraga et al. [140]

La tendance est fortement orientée vers l'idée que deux mécanismes sont principalement responsables de l'interaction entre les NPs et les bactéries [84] : (i) la formation de radicaux libres en excès, majoritairement des radicaux hydroxyles (HO^\cdot) et l'oxygène singulet (1O_2) [100, 113, 141, 142], ainsi que (ii) la précipitation des NPs à un niveau externe à la bactérie ; ou encore, les NPs se regroupent dans la région cytoplasmique ou l'espace périplasmique, entraînant ainsi une perturbation du fonctionnement des cellules résultant en une perturbation et un désordre de la membrane [94, 96]. Par conséquent, Zhang et al [101] considèrent qu'une partie du phénomène est imputable à la connexion directe entre les NP et la membrane et également à la libération de ROS au voisinage de cette membrane. Cette équipe a suggéré que des forces électrostatiques ont été créées lorsque E. col a subi un traitement impliquant du ZnO^* .

Conclusion :

Cette synthèse bibliographique vise à aborder et évaluer les travaux de recherche axés sur la capacité des ZnO-NP à présenter une activité antibactérienne. Une discussion approfondie a été menée au sujet de l'activité antibactérienne des ZnO-NP , et de plusieurs facteurs susceptibles d'influencer cette activité. Principalement, il est possible de mettre au point de forts effets antibactériens par une optimisation de différents facteurs dont l'illumination UV, la taille, la concentration, la morphologie et la modification de la surface des particules de ZnO . Par ailleurs, tous ces facteurs ont une forte influence sur les mécanismes de toxicité. Une importance considérable a été attribuée aux modes d'action qui constituent l'aspect le plus significatif de l'activité antibactérienne. Le déclenchement de la formation d'espèces d'oxygène réactif au niveau intracellulaire peut entraîner la destruction des bactéries et constitue l'une des principales capacités des ZnO-NP . La délivrance d'ions Zn^{2+} et leur adhésion aux membranes cellulaires engendrent des dégradations mécaniques de la paroi cellulaire.

Conclusion générale

De nombreuses caractéristiques exceptionnelles des nanoparticules de zinc ont été mises en évidence dans les secteurs de l'industrie chimique, de l'optique, de l'électricité et de la biomédecine. Ces matériaux offrent donc de vastes horizons d'application dans les secteurs des matériaux magnétiques, des matériaux électroniques, des matériaux optiques, des matériaux à haute résistance et à haute densité, des catalyseurs, des capteurs, etc. Compte tenu des propriétés de la taille nanométrique, les NP de zinc possèdent plusieurs propriétés originales, notamment une forte activité chimique, une excellente performance anti-ultraviolette, anti-statique et antibactérienne. Par conséquent, il constitue ainsi un matériau indispensable au développement technologique.

Toutefois, l'oxyde de zinc peut être manufacturé par différentes procédés l'élaboration de nanoparticules en utilisant des micro-organismes ou des végétaux par le biais de la méthode de synthèse verte est sans danger sur le plan biologique, économique et écologique.

Les effets antibactériens des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NP) ont attiré beaucoup d'attention à travers le monde, notamment grâce au développement des nanotechnologies qui permettent d'assembler des particules de l'ordre du nanomètre. Les nanoparticules d'oxyde de zinc possèdent des pouvoirs antibactériens grâce à leur grande surface spécifique, sachant que la réduction de leur taille augmente l'interaction de surface des particules. Le ZnO constitue un matériau biologiquement neutre qui présente des propriétés photooxydantes et photocatalytiques pour les espèces chimiques et biologiques.

Références

-
- [1] Buzea C, Pacheco II, Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity . *Biointerphases*. 2007;2(4):MR17–R71.
- [2] J. Liu, Z. Guo, F.L. Meng, *Crystal Growth and Design* 9 (2009) 1716–1722.
- [3] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, *Ceramics International* 37 (2011) 3515–3521.
- [4] P. Joshi, S. Chakraborti, P. Chakrabarti, S.P. Singh, Z.A. Ansari, M. Husain, V. Shanker, *Science of Advanced Materials* 4 (2012) 173–178.
- [5] G. Singh, E.M. Joyce, J. Beddow, T.J. Mason, *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences* 2 (1) (2012) 106-120
- [6] R. Brayner, R. Ferrari-Illiou, N. Briviois, S. Djediat, M.F. Benedetti, F. Fievet, *Nano Letter* 6 (2006) 866 –870.
- [7] J. Zhou, N. Xu, and Z. L. Wang, “Dissolving behavior and stability of ZnO wires in biofluids: a study on biodegradability and biocompatibility of ZnO nanostructures,” *Advanced Materials*, vol. 18, no. 18, pp. 2432–2435, 2006.
- [8] Y. Chen and S. Ma, "Preparation and photoluminescence studies of high-quality AZO thin films grown on ZnO buffered Si substrate," *Materials Letters*, vol. 162, pp. 75-78, 2016.
- [9] Lanone S, Boczkowski J. (2010). Les sources de nanoparticules. *Rev .Fr. Allergol.* 50 (3)211–213
- [10] Zeyons O. (2008). Etudes des interactions physicochimiques et biologiques entre Des nanoparticules manufacturées et des bactéries de l’environnement. Thèse de doctorat Université Paris VI - Pierre et Marie Curie
- [11] Sumati Pati, P. Banerji, S.B. Majumder, *International Journal of Hydrogen Energy*.. 39 (2014) 15134–15141
- [12] Hui Lu, Yuele Wang, Xian Lin, *Materials Letters*, 63 (2009) 2321-2323
- [13] Stéphane Brochen, « Propriétés électriques du ZnO monocristallin », These de DOCTORAT, UNIVERSITÉ DE GRENOBLE (2012)
- [14] Yuan-Chang Liang, HuaZhong, *Applied Surface Science*, 283 (2013) 490-497
- [15] Fang-GuangKuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang, Ming-Min Zhong, Xiao-Wei Sun *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31 (2015) 700-708
- [16]. Jousset-Dubien, Jacques, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol.5, Masson & Cie, Paris (1962)
- [17] Pierre-Marie CHASSAING, « Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO », These de DOCTORAT, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE (2009)

- [18] H. Morkoç, and Ü. Özgür, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany(2009)
- [19] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, Physical Review B 52 (1995) 14316.
- [20] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975)
- [21] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films 165 (1999) 348.
- [22] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol, 35 (2000) 193.
- [23] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, and X. Liu, Optical Materials 26(2004) 239
- [24] C. Jagadish, and S. J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin films and nanostructures, Elsevier(2006)
- [25] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, G. Schmerber, P. Gillot, B. Hönerlage, CUlhaqBouillet, J. L. Rehspringer, C. Leuvrey, S. Colis, H. Aubriet, C. Becker, D. Ruch, ASlaoui, and A. Dinia, Journal of Applied Physics 104 (2008) 113539
- [26] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Se SolidState Communications 103 (1997) 459
- [27] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, Chinese Physics Letters 16 (1999) 146
- [28] K . Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voiget, AppliedPhysicsLetters 68(1996) 403
- [29] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, Journal of Luminescence 54 (1992) 35
- [30] Chelouche Salim, «Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS», Mémoire de MAGISTER, Université de ferhatabbas (2012)
- [31] Design of solution-grown ZnO nanostructures. Chapter book in Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology volume7, «Towards Functional Nanostructures », Z.M. Wang (Ed.), springer books, à paraître en 2008.
- [33] Liu Yang, « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu», These de DOCTORAT, Université du littoral côte --- d'opale (2012)
- [34] L.A. Patil, A.R. Bari, M.D. Shinde, V. Deo, Sens. Actuator B 149 (2010) 79.
- [35] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, Sens. Actuator B76 (2003)
- [36] Noua Bouhssira, «Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par evaporation et par,pulverisationmagnetron et etude de leurs proprietes», Thèse de DOCTORAT UNIVERSITE CONSTANTINE 1 (2013)

- [37] K. Ramamoorthy, M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, C. Sanjeeviraja, *Materials Chemistry and Physics*, 85 (2004) 257-262
- [38] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 445
- [39] N.V. Kaneva, D.T. Dimitrov, C.D. Dushkin, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8113
- [40] A. Laplanche, *La revue trimestrielle du réseau Ecrin*, N°60 (2005) 20.
- [41] Boudelal Riad, «Etude de couplage d'un guide d'ondes avec une fibre optique application en optique integree pour les telecoms optiques», Mémoire de MAGISTER, UNIVERSITE CONSTANTINE (2010)
- [42] A.S. Perl, *Am. Ceram.Soc. Bull.*, 73(1994) 140. 8
- [43] K. Mukae, *Ceramic Bulletin*, 66(1987) 1329. 8
- [44] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, *Phys.Rev.*, B 50(1994) ,10715 .8
- [45] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *IntergratedFerroelectrics*, 17(1997) 339. 8
- [46] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback *J.App.Phys.*, 85(1999) 2595. 9
- [47] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, B75(2000) 190. 9
- [48] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and -T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 451-452(2004) 212.9
- [49] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, *Mat. Sci. Eng.*, B79 (2001) 9
- [50] C. PAGES, « Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation », thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, (2007).
- [51] A. TOUMIAT, «Croissance et propriétés optiques des nanostructures de ZnO» thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine.
- [52] H. BENSOUYAD, «Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane (TiO₂) dopées et non dopées avec le Zr O₂ et le ZnO, obtenues par voie sol-gel», thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2011).
- [53] H. MOUALKIA, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de cadmium (CdS) », thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [54] NGO VAN GIANG, « Nanoparticules Hybrides Oxydes Métalliques /Polymères : Synthèse et Caractérisation », thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var, (2011).

- [55] C. BADRE, « Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact: Influence de la fonctionnalisation et de la structure Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2007).
- [56] D. AMMOUR, K. LARANI, «Elaboration d'oxyde de Zinc par la méthode Sol-Gel et caractérisation par diffraction de rayon X», thèse d'ingénieure, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2003).
- [57] F. YAKUPHANOGLU, S. ILICAN, M. CAGLAR, Y. CAGLAR, « Thedetermination of the optical band and optical constants of non-crystalline andcrystalline ZnO thin films deposited by spray pyrolysis», Journal of Optoelectronicsand Advanced Materials Vol. 9, No. 7, p. 2180 – 2185.(2007).
- [58] T. BROURI, « Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO », thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [59] S. HARIECH, «Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, 2009.
- [60] K. FATIMA, « Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi₂O₃ élaborées par la technique de pulvérisation chimique », thèse de magister, Ecole
- [61] K. BOUZID, « Elaboration et caractérisation des couches minces ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications », thèse de doctorat, Université KasdiMerbah-Ouargla, (2012). ormale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, (2011).
- [62] K. Byrappa, M. Yoshimura, Handbook of hydrothermal technology, Noyes Publications, New Jersey, USA, (2001).
- [63] A. Rabenau, The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. AngewandteChemie International Edition in English, 24 (1985) 1026–1040.
- [64] G. Yang, S. J. Park, Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review, Materials, 12 (2019) 1177.
- [65] A. Kumar, D.Nanda, Methods and fabrications techniques of superhydrophobic surfaces.SuperhydrophobicPolymerCoatings, (2019) 43–75.
- [66] H. Bozetine, Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications, Thèse Doctorat, Université Mouloud Mammeri, TiziOuzou, (2017).
- [67] W. Bekhti, Synthèse par voie hydrothermal et caractérisation des micro/nanostructures d'oxyde de zinc, Thèse Doctorat, Université Oran-1, Ahmed Be Bella, (2015).

- [68] Y. Chibane, C. bencharif, synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO : TM par la méthode hydrothermale ; application 0 la dégradation du bleu de méthylène, , mémoire master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, (2020).
- [69] X. Wang, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang, "Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves," *Science*, vol. 316, pp. 102-105, 2007.
- [70] K. Ellmer, "Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes," *Nature Photonics*, vol. 6, p. 809, 2012.
- [71] S. Ameen, M. S. Akhtar, and H. S. Shin, "Highly dense ZnO nanowhiskers for the low level detection of p-hydroquinone," *Materials Letters*, vol. 155, pp. 82-86, 2015.
- [72] Y. Chen and S. Ma, "Preparation and photoluminescence studies of high-quality AZO thin films grown on ZnO buffered Si substrate," *Materials Letters*, vol. 162, pp. 75-78, 2016.
- [73] F. Fan, Y. Feng, P. Tang, and D. Li, "Facile synthesis and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles self-assembled spherical aggregates," *Materials Letters*, vol. 158, pp. 290-294, 2015.
- [74] U. K. Parashar, P. S. Saxena, and A. Srivastava, "Bioinspired synthesis of silver nanoparticles," *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, vol. 4, .2009
- [75] P. Mohanpuria, N. K. Rana, and S. K. Yadav, "Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future application," *Journal of nanoparticle research*, vol. 10, pp. 507-517, 2008.
- [76] L. Truffault, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires," 2010.
- [77] B. Examinatrice and B. Co-encadreur, (2015), "Synthèse chimique et caractérisation des nanoparticules Cu, Ag et Ag-Cu en présence de l'extrait de la plante de romarin : Application antibactérienne et à l'électrooxydation de l'hydrazine.",
- [78] BERRA Djamila, (2020), "Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques verte et caractérisation de nanoparticules métalliques par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L et leur par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L et leur activités biolog.",
- [79] U. Constantine and F. D. E. S. (2013), *Sciences-exactes*, "Caractérisation structurale et optique De nanocristaux.",
- [80]. G. Fu, P.S. Vary, C.-T. Lin, Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings. *J. Phys. Chem. B* 109(18), 8889–8898 (2005). doi:10.1021/jp0502196

- [81]. J.V.A. Edwards, K.J. Edwards, *Bacteria Cell*, <http://www.alkenmurray.com/BioInfo1-05.html>. Accessed 9 July 2010
- [82]. R. Wahab, Y.-S. Kim, A. Mishra, S.-I. Yun, H.-S. Shin, Formation of ZnO microflowers prepared via solution process and their antibacterial activity. *Nanoscale Res. Lett.* 5(10), 1675–1681 (2010). doi:10.1007/s11671-010-9694-y
- [83]. U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* 98(4), 041301 (2005). doi:10.1063/1.1992666
- [84]. K.R. Raghupathi, R.T. Koodali, A.C. Manna, Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. *Langmuir* 27(7), 4020–4028 (2011). doi:10.1371/journal.pone.0085981
- [85]. M. Premanathan, K. Karthikeyan, K. Jeyasubramanian, G. Manivannan, Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 7(2), 184–192 (2011). doi:10.1016/j.nano.2010.10.001
- [86]. J. Sawai, Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *J. Microbiol. Methods* 54(2), 177–182 (2003). doi:10.1016/S0167-7012(03)00037-X
- [87]. S.O. Sukon Phanichphantand, Antimicrobial nanomaterials in the textile industry, in *Bionanotechnology II Global Prospects*, ed. by D.E. Reisner (CRC Press, Boca Raton, 2011), p. 2
- [88]. K.M. Reddy, K. Feris, J. Bell, D.G. Wingett, C. Hanley, A. Punnoose, Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems. *Appl. Phys. Lett.* 90(21), 213902 (2007). doi:10.1063/1.2742324
- [89]. O. Yamamoto, Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *Int. J. Inorg. Mater.* 3(7), 643–646 (2001). doi:10.1016/S1466-6049(01)00197-0
- [90]. S. Nair, A. Sasidharan, V.D. Rani, D. Menon, S. Nair, K. Manzoor, S. Raina, Role of size scale of ZnO nanoparticles and microparticles on toxicity toward bacteria and osteoblast cancer cells. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 20(1), 235–241 (2009). doi:10.1007/s10856-008-3548-5
- [91]. A.L. Barry, W.A. Craig, H. Nadler, L.B. Reller, C.C. Sanders, J.M. Swenson, in *Methods for Determining Bactericidal Activity of Antimicrobial Agents; Approved Guideline*, vol. 19, 18th edn. (National Committee for Clinical Laboratory Standards, CLSI, Wayne, 1999)

- [92]. N. Jones, B. Ray, K.T. Ranjit, A.C. Manna, Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS Microbiol. Lett.* 279(1), 71–76 (2008). doi:10.1111/j.1574-6968.2007.01012.x
- [93]. R. Prasad, D. Basavaraju, K. Rao, C. Naveen, J. Endrino, A. Phani, Nanostructured TiO₂ and TiO₂–Ag antimicrobial thin films, in *Proceedings of the 2011 International Conference on Nanoscience, Technology and Societal Implications (NSTSI)*, Bhubaneswar, USA, 8–10 December 2011 (IEEE, 2011), pp. 1–6. doi:10.1109/NSTSI.2011.6111808
- [94]. R. Brayner, R. Ferrari-Iliou, N. Brivois, S. Djediat, M.F. Benedetti, F. Fievet, Toxicological impact studies based on Escherichia coli bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium. *Nano Lett.* 6(4), 866–870 (2006). doi:10.1021/nl052326h
- [95]. L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey, D. York, Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). *J. Nanopart. Res.* 9(3), 479–489 (2007). doi:10.1007/s11051-006-9150-1
- [96]. L.K. Adams, D.Y. Lyon, P.J. Alvarez, Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. *Water Res.* 40(19), 3527–3532 (2006). doi:10.1016/j.watres.2006.08.004
- [97]. K. Kasemets, A. Ivask, H.-C. Dubourguier, A. Kahru, Toxicity of nanoparticles of ZnO, CuO and TiO₂ to yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Toxicol. In Vitro* 23(6), 1116–1122 (2009). doi:10.1016/j.tiv.2009.05.01
- [98]. M. Li, L. Zhu, D. Lin, Toxicity of ZnO nanoparticles to Escherichia coli: mechanism and the influence of medium components. *Environ. Sci. Technol.* 45(5), 1977–1983 (2011). doi:10.1021/es102624t
- [99]. R. Jalal, E.K. Goharshadi, M. Abareshi, M. Moosavi, A. Yousefi, P. Nancarrow, ZnO nanofluids: green synthesis, characterization, and antibacterial activity. *Mater. Chem. Phys.* 121(1), 198–201 (2010). doi:10.1016/j.matchemphys.2010.01.020
- [100]. J. Sawai, S. Shoji, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan, M. Shimizu, H. Kojima, Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry. *J. Ferment. Bioeng.* 86(5), 521–522 (1998). doi:10.1016/S0922-338X(98)80165-7
- [101]. L. Zhang, Y. Ding, M. Povey, D. York, ZnO nanofluids—a potential antibacterial agent. *Prog. Nat. Sci.* 18(8), 939–944 (2008). doi:10.1016/j.pnsc.2008.01.026
- [102]. J. Zhang, Silver-coated zinc oxide nanoantibacterial synthesis and antibacterial activity characterization, in *2011 International Conference on Electronics and*

- Optoelectronics(ICEOE), vol. 3, Dalian, Liaoning, USA, 29–31 July 2011 (IEEE, 2011), pp. V3-94–V3-98. doi:10.1109/ICEOE.2011.6013309
- [103]. M. E, Proceedings of the photoconductivity conference, photoconductivity conference, Atlantic City, Pennsylvania (4-6 Nov.1956): John Wiley and Sons, Inc, New York (1956)
- [104]. G. Zhou, Y. Li, W. Xiao, L. Zhang, Y. Zuo, J. Xue, J.A. Jansen, Synthesis, characterization, and antibacterial activities of a novel nanohydroxyapatite/zinc oxide complex. *J. Biomed. Mater. Res.* A85(4), 929–937 (2008). doi:10.1002/jbm.a.31527
- [105]. P. Joshi, S. Chakraborti, P. Chakrabarti, D. Haranath, V. Shanker, Z. Ansari, S.P. Singh, V. Gupta, Role of surface adsorbed anionic species in antibacterial activity of ZnO quantum dots against *Escherichia coli*. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9(11), 6427–6433 (2009). doi:10.1166/jnn.2009.1584
- [106]. A. Lipovsky, Y. Nitzan, A. Gedanken, R. Lubart, Antifungal activity of ZnO nanoparticles—the role of ROS mediated cell injury. *Nanotechnology* 22(10), 105101 (2011). doi:10.1088/0957-4484/22/10/105101
- [107]. K. Hirota, M. Sugimoto, M. Kato, K. Tsukagoshi, T. Tanigawa, H. Sugimoto, Preparation of zinc oxide ceramics with a sustainable antibacterial activity under dark conditions. *Ceram. Int.* 36(2), 497–506 (2010). doi:10.1016/j.ceramint.2009.09.026
- [108]. S. Pal, Y.K. Tak, J.M. Song, Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.* 73(6), 1712–1720 (2007). doi:10.1128/AEM.02218-06
- [109]. A. Stankovic', S. Dimitrijevic ', D. Uskokovic ', Influence of size scale and morphology on antibacterial properties of ZnO powders hydrothermally synthesized using different surface stabilizing agents. *Colloids Surf. B102*, 21–28 (2013). doi:10.1016/j.colsurfb.2012.07.033
- [110]. N. Talebian, S.M. Amininezhad, M. Doudi, Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties. *J. Photochem. Photobiol.* 120, 66–73 (2013). doi:10.1016/j.jphotobiol.2013.01.004
- [111]. J. Ma, J. Liu, Y. Bao, Z. Zhu, X. Wang, J. Zhang, Synthesis of largescale uniform mulberry-like ZnO particles with microwave hydrothermal method and its

- antibacterial property. *Ceram. Int.* 39(3), 2803–2810 (2013). doi:10.1016/j.ceramint.2012.09.049
- [112]. P.J.P. Espitia, N.d.F.F. Soares, J.S. dos Reis Coimbra, N.J. de Andrade, R.S. Cruz, E.A.A. Medeiros, Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food Bioprocess Technol.* 5(5), 1447–1464 (2012). doi:10.1007/s11947-012-0797-6
- [113]. H. Yang, C. Liu, D. Yang, H. Zhang, Z. Xi, Comparative study of cytotoxicity, oxidative stress and genotoxicity induced by four typical nanomaterials: the role of particle size, shape and composition. *J. Appl. Toxicol.* 29(1), 69–78 (2009). doi:10.1002/jat.1385
- [114]. G. Li, T. Hu, G. Pan, T. Yan, X. Gao, H. Zhu, Morphology– function relationship of ZnO: polar planes, oxygen vacancies, and activity. *J. Phys. Chem. C* 112(31), 11859–11864 (2008). doi:10.1021/jp8038626
- [115]. G.-X. Tong, F.-F. Du, Y. Liang, Q. Hu, R.-N. Wu, J.-G. Guan, X. Hu, Polymorphous ZnO complex architectures: selective synthesis, mechanism, surface area and Zn-polar plane-codetermining antibacterial activity. *J. Mater. Chem. B* 1(4), 454–463 (2013). doi:10.1039/C2TB00132B
- [116]. M.H. Mamat, Z. Khusaimi, M.M. Zahidi, M.R. Mahmood, Performance of an ultraviolet photoconductive sensor using well-aligned aluminium-doped zinc-oxide nanorod arrays annealed in an air and oxygen environment. *Jpn. J. Appl. Phys.* 50(6), 06GF05-06GF05-4 (2011). doi:10.1143/JJAP.50.06GF05
- [117]. Y. Leung, C. Chan, A. Ng, H. Chan, M. Chiang, A. Djurić, Y. Ng, W. Jim, M. Guo, F. Leung, Antibacterial activity of ZnO nanoparticles with a modified surface under ambient illumination. *Nanotechnology* 23(47), 475703 (2012). doi:10.1088/0957-4484/23/47/475703
- [118]. A. Hsu, F. Liu, Y.H. Leung, A.P. Ma, A.B. Djurić, F.C. Leung, W.K. Chan, H.K. Lee, Is the effect of surface modifying molecules on antibacterial activity universal for a given material? *Nanoscale* 6(17), 10323–10331 (2014). doi:10.1039/C4NR02366H
- [119]. X. Peng, S. Palma, N.S. Fisher, S.S. Wong, Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine algae. *Aquat. Toxicol.* 102(3), 186–196 (2011). doi:10.1016/j.aquatox.2011.01.014

- [120]. J. Sawai, E. Kawada, F. Kanou, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan, M. Shimizu, Detection of active oxygen generated from ceramic powders having antibacterial activity. *J. Chem. Eng. Jpn.*29(4), 627–633 (1996). doi:10.1252/jcej.29.627
- [121] ArabLouiza, « Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudresnanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes », Thèse de DOCTORAT, Université Mentouri de Constantine (2012)
- [122]. N.M. Franklin, N.J. Rogers, S.C. Apte, G.E. Batley, G.E. Gadd, P.S. Casey, Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): the importance of particle solubility. *Environ. Sci. Technol.*41(24), 8484–8490 (2007). doi:10.1021/es071445r
- [123]. Z. Emami-Karvani, P. Chehrazi, Antibacterial activity of ZnO nanoparticle on gram-positive and gram-negative bacteria. *Afr. J. Microbiol. Res.*5(12), 1368–1373 (2011)
- [124]. S. Atmaca, K. Gu'1, R. Cicek, The effect of zinc on microbial growth. *Turk. J. Med. Sci.*28(6), 595–598 (1998)
- [125]. H. Hu, W. Zhang, Y. Qiao, X. Jiang, X. Liu, C. Ding, Antibacterial activity and increased bone marrow stem cell functions of Zn-incorporated TiO₂ coatings on titanium. *Acta Biomater.*8(2),904–915 (2012). doi:10.1016/j.actbio.2011.09.031
- [126]. Y. Xie, Y. He, P.L. Irwin, T. Jin, X. Shi, Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni*. *Appl. Environ. Microbiol.* 77(7), 2325–2331 (2011). doi:10.1128/AEM.02149-10
- [127]. L. Schmidt-Mende, J.L. MacManus-Driscoll, ZnO-nanostructures, defects, and devices. *Mater. Today* 10(5), 40–48 (2007). doi:10.1016/S1369-7021(07)70078-0
- [128]. X. Wang, F. Yang, W. Yang, X. Yang, A study on the antibacterial activity of one-dimensional ZnO nanowire arrays: effects of the orientation and plane surface. *Chem. Commun.*42,4419–4421 (2007). doi:10.1039/b708662h
- [129]. M. Ramani, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, E. Marsili, Amino acid-mediated synthesis of zinc oxide nanostructures and evaluation of their facet-dependent antimicrobial activity. *Colloids Surf. B*117, 233–239 (2014). doi:10.1016/j.colsurfb.2014.02.01
- [130]. K. Tam, A. Djuris'ic ´, C. Chan, Y. Xi, C. Tse, Y. Leung, W. Chan, F. Leung, D. Au, Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. *Thin Solid Films*516(18),6167–6174 (2008). doi:10.1016/j.tsf.2007.11.081

- [131]. W. Song, J. Zhang, J. Guo, J. Zhang, F. Ding, L. Li, Z. Sun, Role of the dissolved zinc ion and reactive oxygen species in cytotoxicity of ZnO nanoparticles. *Toxicol. Lett.* 199(3), 389–397(2010). doi:10.1016/j.toxlet.2010.10.003
- [132]. M. Heinlaan, A. Ivask, I. Blinova, H.-C. Dubourguier, A. Kahru, Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere* 71(7), 1308–1316 (2008). doi:10.1016/j.chemosphere.2007.11.047
- [133]. B. Aydin Sevinc., L. Hanley, Antibacterial activity of dental composites containing zinc oxide nanoparticles. *J. Biomed. Mater. Res.* B94(1), 22–31 (2010). doi:10.1002/jbm.b.31620
- [134]. T. Xia, M. Kovoichich, M. Liong, L. Ma'dler, B. Gilbert, H. Shi, J.I. Yeh, J.I. Zink, A.E. Nel, Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties. *ACS Nano* 2(10), 2121–2134 (2008). doi:10.1021/nm800511k
- [135]. S.W. Wong, P.T. Leung, A. Djuris'ic', K.M. Leung, Toxicities of nano zinc oxide to five marine organisms: influences of aggregate size and ion solubility. *Anal. Bioanal. Chem.* 396(2), 609–618 (2010). doi:10.1007/s00216-009-3249-z
- [136]. B. Wu, Y. Wang, Y.-H. Lee, A. Horst, Z. Wang, D.-R. Chen, R. Sureshkumar, Y.J. Tang, Comparative eco-toxicities of nanoZnO particles under aquatic and aerosol exposure modes. *Environ. Sci. Technol.* 44(4), 1484–1489 (2010). doi:10.1021/es9030497
- [137]. B. Ashe, A Detail investigation to observe the effect of zinc oxide and Silver nanoparticles in biological system, M.Sc. (Roll NO-607bm004), National Institute of Technology, 2011
- [138]. O. Yamamoto, M. Komatsu, J. Sawai, Z.-E. Nakagawa, Effect of lattice constant of zinc oxide on antibacterial characteristics. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 15(8), 847–851 (2004). doi:10.1023/B:JMSM.0000036271.35440.36
- [139]. L.V. Ana Stankovic', S. Markovic', S. Dimitrijevic', S.D. Škapin, D. Uskokovic', Morphology Controlled hydrothermal synthesis of ZnO particles and examination of their antibacterial properties on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacterial cultures, in Tenth Young Researchers' Conference—Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, 21–23 December 2011 (Institute of Technical Sciences of SASA, Belgrade, 2011), p. 62

- [140]. J. Dí'az-Visurraga, C. Gutie'rrrez, C. Von Plessing, A. Garcí'a, in *Science and Technology Against Microbial Pathogens Communicating Current Research and Technological Advances: Metal Nanostructures as Antibacterial Agents*, ed. by A. Me'ndez-Vilas (Formatex, Badajoz, 2011), pp. 210–218
- [141]1. V. Berry, A. Gole, S. Kundu, C.J. Murphy, R.F. Saraf, Deposition of CTAB terminated nanorods on bacteria to form highly conducting hybrid systems. *J. Am. Chem. Soc.*127(50), 17600– 17601 (2005). doi:10.1021/ja056428l
- [142]. A. Lipovsky, Z. Tzitrinovich, H. Friedmann, G. Applerot, A. Gedanken, R. Lubart, EPR study of visible light-induced ROS generation by nanoparticles of ZnO. *J. Phys. Chem. C*113(36), 15997–16001 (2009). doi:10.1021/jp904864g

Résumé

L'oxyde de zinc (Zno) appartient à la famille des Oxydes conducteurs transparents (Toc) aux propriétés physiques importantes, ce qui en fait le matériau le plus largement utilisé dans divers domaines tels que les photoélectrons, les cellules photoélectriques et d'autres domaines. Il a de nombreuses applications dans divers domaines. Oxyde de zinc contient également des méthodes de synthèse nombreuses et variées, notamment La synthèse biologique des nanoparticules gagne en importance en raison de sa simplicité et de son respect de l'environnement. Les nanoparticules (Zno) se caractérisent par de nombreuses propriétés, notamment la préparation de la spectroscopie pour l'absorption des rayons ultraviolets visibles (UV-Vis), Diffraction des rayons X (DRX), et piégeage infrarouge pour la transformation immédiate (FT-IR). Cette étude détermine l'efficacité antibactérienne des nanoparticules synthétiques d'oxyde de zinc contre les souches cliniques (S. aureus) et standard d'E. coli.

Mots clés : ZnO-NPs, synthèse verte, Activité antibactérienne, Mécanisme de toxicité, Espèces réactives de l'oxygène, Libération d'ions zinc.

ملخص

ينتمي أكسيد الزنك (Zno) إلى عائلة الأكاسيد الحاملة الشفافة (Toc) ذات الخصائص الفيزيائية المهمة، مما يجعله المادة الأكثر استخدامًا في مختلف المجالات مثل الإلكترونيات الضوئية والخلايا الكهروضوئية ومجالات أخرى. لها العديد من التطبيقات في مختلف المجالات. يحتوي أكسيد الزنك أيضًا على العديد من طرق التوليف المتنوعة، بما في ذلك التوليف البيولوجي للجسيمات النانوية التي تكتسب أهمية بسبب بساطتها وملاءمتها للبيئة. تتميز الجسيمات النانوية (Zno) بالعديد من الخصائص، بما في ذلك إعداد التحليل الطيفي لامتناهات الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis)، وحيود الأشعة السينية (XRD)، ومحاصرة الأشعة تحت الحمراء للتحويل الفوري (FT-IR). يحدد الفعالية المضادة للبكتيريا لجسيمات أكسيد الزنك الاصطناعية ضد السلالات السريرية (المكورات العنقودية الذهبية) والسلالات القياسية من بكتريا E. القولونية.

الكلمات المفتاحية: ZnO-NPs، التوليف الأخضر، النشاط المضاد للبكتيريا، آلية السمية، أنواع الأكسجين التفاعلية، إطلاق أيونات الزنك.