



People's Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of El Oued
Faculty of Technology



Laboratory Renewable Energy Development Unit in Arid Zones

A Doctoral Thesis

Submitted in Fulfillment of the Requirements for Degree of Doctor (LMD)

Field: Process Engineering

Specialization: Environmental Engineering

**Metal oxide nanoparticles coated silicon dioxide, composites:
Synthesis, characterization and environmental application**

Presented by: HACINE GHARBI AHLAM

Defended on :30/09/2025, in the presence of the Examination Committee:

Name	Rank	Affiliation	Role
Mr.Ferhat Mohammed Fouad	Professor	University of El-Oued	Chair
Mme. Hemmami Hadia	Professor	University of El-Oued	Supervisor
Mr.Laouini S. Eddine	Professor	University of El-Oued	Co- Supervisor
Mr. Sekirifa Mohamed Lamine	Professor	University of Ouargla	Examiner
Mr. Salami Mohamed Hassan	Professor	University of Ouargla	Examiner
Mr. Barani Djamel	MCA	University of El-Oued	Examiner

Academic Year: 2025-2026 / 1447-1448 AH

REMERCIEMENTS

Remerciements

Tout d'abord, je remercie mon Dieu, Allah, qui m'a accordé la capacité, le courage, la patience et la sérénité durant toutes ces périodes de formation.

Je suis reconnaissant sincèrement Mme Hemmami Hadia pour son soutien, sa patience, ses conseils Durant la période de mon projet.

Je remercie Mr. Laouini Salah Eddine, mon co-Encadreur de thèse à son soutien inestimable et leurs recommandations tout au période d'élaboration de mon travail.

Mes remerciements sincères s'adressent également à ceux qui constituent le jury et ont accordé à étudier ce travail :

Je remercie Mr.Ferhat Mohammed Fouad de l'Université d'El-Oued, pour avoir bien voulu de présider mon jury de thèse.

Mr.Sekirifa Mohamed Lamine de l'Université d'Ouargla, pour avoir accordé à évaluer ce travail.

Mr. Salami Mohamed Hassan de l'Université de d'Ouargla, pour avoir accordé à évaluer ce travail.

Mr.Barani Djamel de l'Université de d'El-Oued, pour avoir dédié une partie de leur temps à l'évaluation de ce travail en tant qu'examinateur.

Je maintiens à exprimer ma gratitude envers le Mr Khaled Mansouri pour ses contributions exceptionnelles à l'accomplissement de cette recherche.

À Monsieur le responsable du laboratoire des énergies renouvelables, Dr. Wassif Khaled Mohamed Al-Wassif, ainsi tous les responsables du laboratoire de la Faculté des Sciences et Technologies pour leur aide pendant toute la durée des étapes de ce travail.

Je remercie chaleureusement Mlle Ilham Ben Amor pour son aide précieuse et constante ainsi que pour ses encouragements.

Un remerciement tout particulier va à mes parents et à mon époux pour leur soutien indéfectible.

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude envers ma famille: mes enfants, mes sœurs, mes frères, ainsi que tous mes proches et mes amis pour leur encouragement constant.

HACINE GHARBI Ahlam

Résumé

ملخص

Abstract

Résumé

La production et l'écosynthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et de leurs nanocomposites à partir d'extraits végétaux sont éprouvées en tant que méthode écologique viable pour remplacer les méthodes traditionnelles de synthèse physique ou chimique. La présente étude est réalisée pour le but de synthétiser et présenter des nanoparticules d'oxydes métalliques tels que : ZnO, CuO, Al₂O₃ et leurs nanocomposites à base de silice coquille-noyau (ZnO@SiO₂, CuO@SiO₂, Al₂O₃@SiO₂) allez en utilisant un procédé écologique basé sur l'extrait des feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér. Elle vise également à évaluer leurs activités photocatalytiques et antioxydantes.

On a employé diverses méthodes pour caractériser les NPs et les nanocomposites synthétisés, y compris la spectroscopie UV-Vis, FT-IR, XRD et SEM. les résultats des tests ont également confirmé le succès de la formation des NPs et des nanocomposites, les nanoparticules ont une taille qui varie de 24,4 à 62,4 nm, tandis que celle des nanocomposites a une diversité de 13,50 nm à 20,1 nm.

ainsi que les propriétés mécaniques des nanoparticules, à savoir les NPs d'Al₂O₃. Les tests mécaniques, tels que les tests de flexion et de compression, réalisés sur des matériaux dérivés des plantes et les nanoparticules d'Al₂O₃ (NPs), ont mis en évidence la robustesse et la stabilité de ces matériaux hybrides. Ces propriétés mécaniques sont indispensables pour leur intégration dans des applications industrielles.

Parmi les matériaux étudiés, les nanocomposites ont démontré une performance photocatalytique supérieure sous irradiation solaire, permettant une dégradation efficace des teintures organiques comme le Bleu de Méthylène (MB) et le Rose de Bengal (RB), par rapport aux nanoparticules pures, la dégradation variant de 97,6% à 999,3% pour le bleu méthyle (MB) et de 84,8 % à 98,0 % pour le rose Bengal (RB)

De plus, l'activité antioxydante est évaluée à partir du test DPPH, révélant une remarquable une notable aptitude à neutraliser les radicaux libres.

Mots-clés: Antioxydante, *Calligonum comosum* L'Hér, Synthèse verte, Nanoparticules, Nanocomposites.

ملخص

تُعدُّ الطريقة الخضراء لتصنيع جسيمات أكسيد المعادن النانوية والمواد النانوية المركبة باستخدام مستخلصات النباتات بديلاً واعدًا للطرق التقليدية للتصنيع الفيزيائي أو الكيميائي. تهدف هذه الدراسة إلى توليف وتوصيف جسيمات أكسيد المعادن النانوية (ZnO، CuO، و Al₂O₃) المواد النانوية المركبة المحتوية على السيليكا القشرة-النواة (ZnO@SiO₂) ، باستخدام عملية صديقة للبيئة تعتمد على مستخلص أوراق نبات الارطى *Calligonum comosum* L'Hér كما تسعى الدراسة إلى تقييم نشاطها الضوئي التحفيزي، نشاطها المضاد للأكسدة.

تم دراسة خصائص الجسيمات النانوية و المواد النانوية المركبة المنتجة باستخدام طرق عديدة، بما في ذلك التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) ، الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ، حيود الأشعة السينية (XRD) ، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM). وأظهرت النتائج نجاح تكوين الجسيمات النانوية و المواد النانوية المركبة ، تتراوح أحجام الجسيمات النانوية ما بين 24.4 إلى 62.4 نانومتر، في حين تتراوح أحجام الجسيمات النانوية المركبة ما بين 13.50 نانومتر إلى 20.1 نانومتر.

إضافة إلى ذلك، كشفت الاختبارات الميكانيكية ، مثل اختبارات الانحناء والضغط التي أجريت على المواد النباتية وجسيمات Al₂O₃ النانوية، عن متانة واستقرار هذه المواد الهجينة. وتعد هذه الخصائص الميكانيكية أساسية لدمجها في تطبيقات صناعية .

كما أظهرت المواد النانوية المركبة أداءً تحفيزيًا ضوئيًا متميزًا تحت الإشعاع الشمسي، حيث ساهمت بفعالية في تحلل الأصباغ العضوية مثل الميثيلين الأزرق (MB) والروز بنغال (RB) مقارنة بالجسيمات النانوية النقية، يتراوح معدل التحلل بين 97.6% و999.3% للأزرق الميثيل (MB)، وبين 84.8% و98.0% للوردي البنغالي (RB).

بالإضافة إلى ذلك، تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة باستخدام اختبار DPPH ، وأظهرت النتائج قدرة ملحوظة على التقاط الجذور الحرة.

الكلمات المفتاحية : المضاد للأكسدة ، نبات الارطى *Calligonum comosum* ، التوليف الأخضر ، الجسيمات النانوية، المواد النانوية المركبة.

Abstract

A viable substitute conventional chemical and physical synthesis techniques is the green production of metal oxide nanoparticles and their nanocomposites utilizing plant extracts. This study aims to synthesize and characterize metals oxide nanoparticles (ZnO, CuO, Al₂O₃) and their silica-based nanocomposites shell-core (ZnO@SiO₂, CuO@SiO₂, Al₂O₃@SiO₂) through an eco-friendly process utilizing extracts with *Calligonum comosum* L'Hér leaves. The work also investigates their photocatalytic and antioxidant activities.

The synthesized nanoparticles and nanocomposites were described utilizing a number of methods, including as SEM, FT-IR, XRD, and UV-Vis spectroscopy. The findings have validated the successful establishment of nanoparticles and their nanocomposites, the nanoparticles range in size from 24.4 to 62.4 nm, while the nanocomposites range in size from 13.50 nm to 20.1 nm.

Furthermore, mechanical tests, such as bending and compression tests conducted on plant-based and Al₂O₃ nanoparticles, demonstrated the robustness and stability of these hybrid materials. These mechanical properties are critical for their integration into industrial applications.

Among the materials studied, the nanocomposites exhibited superior photocatalytic performance under solar light irradiation, effectively degrading Organic dyes including Rose Bengal (RB) and Methylene Blue (MB) compared to the pure nanoparticles, Degradation ranges from 97.6% to 999.3% for methyl blue (MB) and from 84.8% to 98.0% for rose Bengal (RB).

Furthermore, the antioxidant activity was evaluated using the DPPH assay, which demonstrated exceptional scavenging capabilities for free radicals.

Keywords: Antioxidant, *Calligonum comosum* L'Hér, Green synthesis, Nanoparticles, Nanocomposites.

Sommaire

Remerciements.....	i
Résumé.....	ii
ملخص.....	iii
Abstract.....	iv
Sommaire.....	v
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xi
Liste d'abriviations	xii
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3
I.Chapitre I : Aperçu sur les nanoparticules et nanocomposites	
I.1. Aperçu général sur les nanomatériaux.	5
I.1.1.Historique	5
I.1.2.Nanosciences	6
I.1.3.Nanotechnologie	6
I.1.4.Nanomatériaux	6
I.1.5.Types et catégorisation des nanomatériaux	7
I.1.6.Catégorisation des nanoparticules	9
I.1.7.Nanocomposites	10
I.1.8. Nanoparticules cœur-coquille	13
I.1.9.Propriétés des nanocomposites	14
I.1.10. Technique de production de nanoparticules	15
I.1.11.Applications des nanocomposites	19
I.2. Oxydes métalliques	20
I.2.1 .Nanoparticules d'Oxyde de Zinc	21
I.2.2. Nanoparticules d'Oxyde de Cuivre	23
I.2.3. Nanoparticules d'Oxyde d 'Aluminium	25
I.3. Nanoparticules d'oxydes métalliques incorporées par le dioxyde de silicium	27
I.3.1. Propriétés de la silice	27
I.4.Généralité sur la plante <i>Calligonum comosum</i> L'Hér	27
I.4.1.Famille Polygonaceae (Acidoaceae)	27
I.4. 1.1.Les genres les plus importants de la famille	28
I.4.2. Caractéristiques générales du genre <i>Calligonum</i>	28
I.4.3. Plante <i>Calligonum comosum</i> L'Hér	28
I.4.3.1 Morphologie végétale	28
I.4.3.2. Localisation géographique	29
I.4.3.3.Bioactive compounds	29
I.4.3.4. Utilisations de la plante <i>Calligonum comosum</i> L'Hér	30
I.5. Conclusion	31

Références bibliographiques	32
II.Chapitre II: Synthèse et Caractérisation	
II.1. Fabrication écologique basée sur des extraits végétaux	43
II.1.1.Procédé écologique de fabrication de nanoparticules basée sur des extraits végétaux	44
II.1.2. Métabolites secondaires dans la production verte des nanoparticules basée sur des extraits végétaux.	45
II.2. Matériels et techniques	46
II.2. 1. Plantes utilisées	46
II.2. 2.Procédure	46
II.2.3. Techniques de caractérisation	52
II.2.4.Propriétés mécaniques	56
II.3. Résultats et discussion	61
II.3.1.Phytoréduction des ions métalliques et processus en jeu	61
II.3.2.Caractérisations des nanoparticules d'oxydes métalliques	63
II.3.3. Propriétés mécaniques des Al ₂ O ₃ NPs préparées	78
II.4. Conclusion	81
Références bibliographiques	82
III. Chapitre III : Étude de l'activité photocatalytique et antioxydante	
III.1. La photocatalyse	87
III.1.1.Dégradation photocatalytique des colorants le Rose Bengale (RB) et le Bleu de Méthylène (MB)	87
III.2. Etude de l'activité antioxydante	88
III.2.1.Approches fréquemment utilisées pour l'évolution	89
III.2.2.Facteurs influençant l'activité antioxydante	89
III.3. Résultats et discussion	90
III.3.1.Dégradation photocatalytique des colorants.	90
III.3.2.Test d'activité antioxydante : Capture du radical libre DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl)	99
III.4.Conclusion	103
Références bibliographiques	104
Conclusion générale et perspectives	107

Liste des figures

I.Chapitre I: Aperçu sur les nanoparticules et nanocomposites

Figure (I.1): Types de nanoparticules	10
Figure (I.2): Illustration d'un matériau composite.	11
Figure (I.3): Représente les différentes groupes des nanocomposites.	12
Figure (I.4): Catégorisation des renforts selon leur géométrie	13
Figure (I.5): Classification des méthodes de synthèse des nanoparticules	16
Figure (I.6): Représentation de maille élémentaire de la wurtzite du ZnO, où les sphères vertes représentent les ions Zn^{2+} et les sphères bleues représentent les ions O^{2-} , illustrant la coordination tétraédrique.	22
Figure (I.7): Structure cristalline d'oxyde cuivre	24
Figure (I.8): Image de la plante <i>Calligonum</i> L'Her	30

II.Chapitre II: Synthèse et Caractérisation

Figure (II.1): Processus de fabrication écologique des nanoparticules d'oxydes métalliques.	45
Figure(II.2): Représentation schématique des étapes de synthèse de l'extrait des feuilles de <i>Calligonum comosum</i> L'Hér.	47
Figure (II.3): Schématisation des phases de production des nanoparticules (ZnO NPs, CuO NPs, Al_2O_3 NPs) à partir de l'extrait obtenu des feuilles de <i>Calligonum comosum</i> L'Hér.	49
Figure (II.4): Schéma de processus de synthèse des nanocomposites ($ZnO@SiO_2$ NCs, $CuO@SiO_2$ NCs, $Al_2O_3@SiO_2$ NCs) à partir de l'extrait des feuilles de <i>Calligonum comosum</i> L'Hér.	52
Figure (II.5): Schéma explicative de la loi de Bragg.	53
Figure (II.6): Principe du test de flexion	58
Figure (II.7): Test de flexion sur dispositif de flexion	58
Figure (II.8): Processus de compression d'un cylindre en matériau composite réalisé sur une machine d'essai universelle .	59
Figure (II.9): Processus de moulage par infusion sous vide.	60
Figure (II.10): Les plaques de (plante) et de (plante+nanoparticules)	61

Figure (II.11): La phytoréduction de CuSO_4 en nanoparticules d'oxyde de cuivre.	61
Figure (II.12): Mécanisme de production des nanoparticules d'oxyde de cuivre à partir de l'extrait des feuilles de <i>Calligonum comosum</i> L'Hér.	62
Figure (II.13): Spectre UV-Vis des échantillons (a) Extrait de <i>Calligonum comosum</i> L; (b) SiO_2 NPs; (c) Nanoparticules synthétisées (ZnO NPs , CuO NPs , Al_2O_3 NPs) et (d) Nanocomposite synthétisées ($\text{ZnO}@SiO_2$ NCs, $\text{CuO}@SiO_2$ NCs, $\text{Al}_2\text{O}_3@SiO_2$ NCs)	65
Figure (II.14): Energie de gap des Nanoparticules et Nanocomposites correspondant (a) (ZnO NPs, $\text{ZnO}@SiO_2$ NCs) ;(b) (CuO , $\text{CuO}@SiO_2$ NCs) et (c) (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3@SiO_2$ NCs)	66
Figure (II.15): Spectre FTIR: (a) de l'extrait des feuilles de <i>Calligonum comosum</i> L et nanoparticules synthétisées (SiO_2 NPs, ZnO NPs, CuO NPs, Al_2O_3 NPs) ; (b) Nanocomposite synthétisées ($\text{ZnO}@SiO_2$ NCs, $\text{CuO}@SiO_2$ NCs, $\text{Al}_2\text{O}_3@SiO_2$ NCs)	68
Figure (II.16): Diffractogramme de DRX pour Nanoparticules et Nanocomposites correspondant (a) (ZnO NPs, $\text{ZnO}@SiO_2$ NCs); (b) (CuO , $\text{CuO}@SiO_2$ NCs) et (c) (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3@SiO_2$ NCs) et (d) (SiO_2 NPs)	71
Figure (II.17): Images MEB et distribution diameter des des particules (a), (b) SiO_2 NPs;(c),(d) ZnO NPs;(e),(f) $\text{ZnO}@SiO_2$ NCs ;(g), (h) CuO NPs; (i), (j) $\text{CuO}@SiO_2$ NCs; (k),(l) Al_2O_3 NPs ;(m),(n) $\text{Al}_2\text{O}_3@SiO_2$ NCs	75
Figure (II.18): EDX :(a) ZnO NPs;(b) $\text{ZnO}@SiO_2$ NCs;(c) CuO NPs;(d) $\text{CuO}@SiO_2$ NCs; (e) Al_2O_3 NPs;(f) $\text{Al}_2\text{O}_3@SiO_2$ NCs	76
Figure (II.19) (a) Résultats de l'essai de flexion (b) Résultats de l'essai de compression pour l'échantillons (Plante) et le composite (Plante + Al_2O_3 NPs).	80
Figure (II.20): Courbes contrainte-déformation : (a) Essai de flexion (b) Essai de compression pour l'échantillon végétal (Plante) et le composite (Plante + Al_2O_3 NPs).	81
III. Chapitre III: Étude de l'activité photocatalytique et antioxydante	
Figure (III.1): Représentation schématique du mécanisme de dégradation photocatalytique des composés organique	91
Figure (III.2) photocatalytique de RB et MB utilisant des nanoparticules de	93

ZnO (a, b, e, f) et le nanocomposite ZnO@SiO₂ (c, d, g, h) à différents temps d'irradiation sous rayonnement UV-Vis

Figure (III.3) photocatalytique de RB et MB utilisant des nanoparticules de **94**

CuO (a, b, e, f) et le nanocomposite CuO@SiO₂ (c, d, g, h) à différents temps d'irradiation sous rayonnement UV-Vis

Figure (III.4) photocatalytique de RB et MB utilisant des nanoparticules de **95**

Al₂O₃ (a, b, e, f) et le nanocomposite Al₂O₃@SiO₂ (c, d, g, h) à différents temps d'irradiation sous rayonnement UV-Vis

Figure (III.5): Processus de captation du radical DPPH en molécule DPPHH en **100**
présence d'antioxydant.

Figure (III.6): (a) Histogramme représentant les valeurs d'inhibition et (b) les **102**
valeurs d'IC₅₀ des échantillons synthétisés

Liste des tableaux

I. Chapitre I: Aperçu sur les nanoparticules et nanocomposites

Tableau (I.1): Comparaison les resultats de la production des nanoparticules d'Oxyde de Zinc avec littérature	21
Tableau (I.2): Comparaison les résultats de la synthèse des nanoparticules d'Oxyde de Cuivre avec littérature	23
Tableau (I.3): Comparaison les resultats de la synthèse des nanoparticules d'Oxyde d'Aluminium avec letterature	26
Tableau (I.4): Les genres les plus essentiels au sien de la famille des Acidaceae.	28

II. Chapitre II: Synthèse et Caractérisation

Tableau (II.1): La taille des grains pour Nanocomposites correspondant préparés.	71
Tableau (II.2): Composition des nanoparticules et nanocomposites correspondants.	77
Tableau (II.3): Module de Young (essai de flexion) pour l'échantillon Plante et le Al_2O_3 (NPs)	78
Tableau (II.4): Module de Young (essai de compression) pour l'échantillon Plante et le composite (Plante + Al_2O_3 NPs)	79

III. Chapitre III : Étude de l'activité photocatalytique et antioxydante

Tableau (III.1): Rèsultats d'application photocatalytique des nanoparticules et des nanocomposites pour la dégradation des colorants Blue de Methylène et Rose de Bengale	97
Tableau (III.2): Comparaison des résultats d'efficacité d'élimination des colorants AZO entre les nanoparticules préparées précédemment et celles utilisées dans cette etude	98
Tableau (III.3): Les valeurs des IC50 du DPPH pour les different concentrations d'échantillons	101

Liste des Abréviations

HPLC: L'analyse chromatographique en phase liquide à haute performance.

EAG: Équivalent d'acide gallique.

EQ: Équivalent d'acide Quercetine.

IC50: Concentration inhibitrice à 50%.

DPPH: 2, 2-diphényl-1-picrylhydrazyl

NPs: nanoparticules

NM: nanomatériaux

MNPs: Nanoparticules Magnétiques

NCs: nanocomposites

OLED: Organic Light-Emitting Diode

UV: Ultraviolet

DRX: Diffraction Des Rayons X

FTIR: Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier

MEB: Microscope Electronique A Balayage

EDX: analyse par rayons X à dispersion d'énergie

UV-Vis: Ultraviolet-Visible

AZO: groupe azoïque

MB: Bleu de méthylène

RB: Rose bengale

CB: bande de conduction

VB: bande de valence

h⁺: holes (les trous)

JCPDS: Comité conjoint pour les standards de diffraction des poudres.

OH: Groupe hydroxyle

g: gramme.

ml: milliliter.

nm: Nanomètre.

µg: Microgramme.

ERO: espèces réactives de l'oxygène

pH: Potentiel Hydrogène

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

La nanotechnologie représente l'un des grands enjeux technologiques du XXI^e siècle, avec une recherche en constante expansion à l'échelle mondiale. Parmi les avancées les plus significatives, le développement de nouveaux nanomatériaux se distingue par leurs multiples applications prometteuses [1]. La bionanotechnologie, qui résulte de la fusion entre la biotechnologie et la nanotechnologie, offre des approches innovantes et écologiques pour l'élaboration verte de nanomatériaux à faible coût. Les nanoparticules, qui sont des ensembles des atomes dont la dimension varie de 1 à 100 nm, tirent leur nom du mot grec "nano", signifiant "nain" ou "très petit." Parmi ces matériaux, les nanoparticules d'oxydes métalliques occupent une place de choix du fait de leurs caractéristiques spécifiques et de leurs usages variées, allant de la catalyse à la médecine, tout en offrant des avantages considérables [2]. Ces nanoparticules incorporées de silice sont particulièrement stratégiques dans le domaine des nanotechnologies, du fait de leur stabilité chimique exceptionnelle, de leur surface modifiable et de leurs propriétés multifonctionnelles. Elles combinent les caractéristiques des oxydes métalliques, telles que l'activité catalytique, les propriétés optiques et la conductivité, avec les avantages d'incorporation de silice, notamment une protection accrue contre l'agrégation et une biocompatibilité améliorée. [3]

De nombreux nanocomposites ont été synthétisés avec succès, mais ceux à base de silice, comme, Au@SiO_2 ^[4], Ag/SiO_2 ^[5], $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ^[6], $\text{SiO}_2\text{@Au@GO}$ ^[7], Zr-SiO_2 ^[8], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ^[9], CuO/SiO_2 ^[10], etc., ont acquis une grande popularité par rapport à d'autres matériaux à cause de leur faible indice de réfraction et de la stabilité thermique et mécanique remarquable de la silice (SiO_2). [11]

Les colorants synthétiques et les agents pathogènes résistants aux médicaments représentent un danger sérieux pour l'environnement en raison de leur toxicité et de leur accumulation au sein des êtres vivants. Leur utilisation massive dans divers secteurs industriels entraîne la contamination des effluents, ce qui constitue un contributeur important à la pollution de l'eau. Cette contamination déstabilise les processus naturels tel que la photosynthèse, amplifie l'acidité de l'eau et augmente le besoin en oxygène. De plus, la capacité de lutter contre les maladies varie complètement dans les variations des infections contre les maladies causées par les bactéries transmises par la maladie, en raison de leur manque de traitement efficace. [12]

L'utilisation d'extraits végétaux pour la production des nanoparticules représente une nouvelle méthode innovante. Au lieu d'utiliser des substances réactives néfastes et des procédés énergivores, souvent dangereux et énergivores, la production biologique dépend des espèces bioactives naturelles

telles que les polyphénols et les flavonoïdes. Ces derniers jouent un rôle de réducteurs, stabilisateurs et complexifiants.[13]

Cette voie "écologique" est non seulement sur l'impact environnemental, mais améliore également les propriétés fonctionnelles des nanoparticules, telles que l'emploi croissant et plus élevé dans l'activité antioxydante et une performance supérieure en photocatalyse.[14]

Le but de cette étude est d'explorer la formation des nanoparticules d'oxydes métalliques d'oxyde de zinc (ZnO), d'oxyde de cuivre (CuO) et d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃), qui incorporent la silice, issues des extraits des feuilles de *Calligonum Comosum* L'Hér. Nous examinerons également les qualités physiques et chimiques des nanocomposites obtenues. On effectuera aussi l'évaluation des essais mécaniques, tels que les essais de flexion et de compression. Cela ouvrira la voie à des utilisations innovantes et écologiques, en considérant notamment leurs applications potentielles dans des domaines tels que la photocatalyse pour la décomposition de colorants cationiques comme le Bleu de Méthylène (MB) et anioniques comme la Rose de Bengal (RB), ou encore l'antioxydation via le test du piégeage du radical DPPH.

Notre étude se structure en trois chapitres:

- **Premier chapitre:** Une analyse des nanoparticules et des nanocomposites, englobant leur catégorisation, leurs caractéristiques chimiques et physiques et les procédures de leur fabrication, ainsi qu'une étude de littérature concernant l'espèce *Calligonum comosum* L'Hér.
- **Deuxième chapitre:** Présentation du protocole expérimental employé, des approches d'analyse et de caractérisation mises en œuvre. Ce chapitre présente également les résultats qui ont été obtenus.
- **Troisième chapitre:** Étude de l'activité photocatalytique et des caractéristiques antioxydantes des produits obtenus.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] M.-H. Fries, "Le corps humain aux prises avec les nanotechnologies dans la fiction à substrat professionnel et la science-fiction, aux États-unis," *Nommer le corps, nommer la maladie, modèles de représentation.*, 2024.
- [2] M. J. Mohammed, U. Anand, A. B. Altemimi, V. Tripathi, Y. Guo, and A. Pratap-Singh, "Phenolic composition, antioxidant capacity and antibacterial activity of white wormwood (*Artemisia herba-alba*)," *Plants*, vol. 10, p. 164, 2021.
- [3] M. Z. Kheira, "Micro et nanoparticules magnétiques à base de polysaccharides modifiés pour le transport à cible des médicaments antitumorales," Université de Chlef Directeur de recherche Mr. DJENNAD Mhamed Pr, Université ..., 2021.
- [4] N. L. Olteanu, C. A. Lazăr, A. R. Petcu, A. Meghea, E. A. Rogozea, and M. Mihaly, "'One-pot' synthesis of fluorescent Au@ SiO₂ and SiO₂@ Au nanoparticles," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, pp. 854-864, 2016.
- [5] A. Shalaby, S. Safwat-Mansour, A. S. Afify, M. Hassan, and A. Staneva, "Synthesis Nanocomposites of RGO/SiO and Study 2 and of Ag/RGO/SiO Their," *Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents*, p. 397, 2018.
- [6] M. González-Hurtado, J. Marins, B. G. Soares, J. R. Briones, A. R. Rodríguez, and E. Ortiz-Islas, "Magnetic SiO₂-Fe₃O₄ nanocomposites as carriers of ibuprofen for controlled release applications," *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 55, pp. 12-20, 2018.
- [7] X. Li, Z. Yang, N. Hu, L. Zhang, Y. Zhang, and L. Yin, "Docetaxel-loaded SiO₂@ Au@ GO core-shell nanoparticles for chemo-photothermal therapy of cancer cells," *RSC advances*, vol. 6, pp. 48379-48386, 2016.
- [8] S. Balaji and V. K. Shanmugam, "Enhanced antibiofilm activity of endophytic bacteria mediated zirconium nanoparticles," *Biointerface Research in Applied Chemistry*, vol. 12, pp. 74-82, 2021.
- [9] D. H. Kusumawati, N. P. Putri, N. Hidayat, A. Taufiq, and Z. A. I. Supardi, "Synthesis and characterization of γ -Al₂O₃/SiO₂ composite materials," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, p. 012015.
- [10] T. Tenkyong, N. Bachan, J. Raja, P. N. Kumar, and J. M. Shyla, "Investigation of sol-gel processed CuO/SiO₂ nanocomposite as a potential photoanode material," *Materials Science-Poland*, vol. 33, pp. 826-834, 2015.

- [11] X. Wang, L. Wang, Q. Su, and J. Zheng, "Use of unmodified SiO₂ as nanofiller to improve mechanical properties of polymer-based nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 89, pp. 52-60, 2013.
- [12] B. C. MEKHANIA Wiam, "Étude et analyse de l'efficacité du traitement des eaux usées–," *universitie 8 mai 1945 guelma*, vol. Master, 2024.
- [13] A. CHETIOUI and M. B. GOUDJIL, "Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules à base de Fe₂O₃ et leur application en photocatalyse (Élimination de bleu de méthylène)," *MASTERACADEMIQUE UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA* 2023.
- [14] M. Yaseen, S. Farooq, A. Khan, N. Shah, L. A. Shah, S. Bibi, *et al.*, "CuO-SiO₂ based nanocomposites: Synthesis, characterization, photocatalytic, antileishmanial, and antioxidant studies," *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 69, pp. 1637-1653, 2022.

Chapitre I

Aperçu sur les Nanoparticules et Nanocomposites

I.1. Aperçu général sur les nanomatériaux

La nanoscience et technologie représente une révolution scientifique d'une ampleur, comparable à la révolution industrielle qui a catapulté l'humanité dans l'ère des machines, ou à la révolution technologique qui nous a propulsés dans l'ère numérique. Elle offre la capacité de concrétiser toutes les visions humaines à moindre coût, ouvrant ainsi la voie à des avancées scientifiques sans précédent. Cette avancée transformera profondément les facettes de la vie d'une façon que nous ne pouvons peut-être pas encore imaginer pleinement [1]. Les technologies contemporaines qui peuvent être utilisées dans divers domaines d'activité scientifiques, y compris la physique, la chimie, la biologie, la science des matériaux, l'ingénierie et autres seront toutes influencées et transformées par cette révolution nano.

I.1.1. Historique

La nanotechnologie, bien qu'habituellement associée à notre époque moderne, trouve également des traces dans les civilisations passées [2]. Les origines des nanoparticules remontent durant l'ère romaine, où elles étaient essentiellement employées pour la coloration décorative du verre. Toutefois, il est essentiel de souligner que le concept même de nanoparticules n'était pas connu à cette époque.[3]

La nanotechnologie était déjà utilisée dès le VI^e siècle av [4], où une technique innovante de fabrication de vases décorés a permis d'obtenir un effet de dichromie noir/rouge grâce à des nanoparticules spinelles [5]. Les artisans romains ont également utilisé des métaux nobles pour créer des changements de couleur dans le verre fondu entre 1066 et 1485 ap. J.-C., produisant des céramiques émaillées avec des effets optiques remarquables à partir de nanoparticules métalliques [6, 7]. Bien que des substances solubles contenant des nanoparticules d'or aient été utilisées par les anciennes civilisations [8], leur potentiel thérapeutique n'a pas été pleinement compris[9]. La révolution dans la nanotechnologie a véritablement débuté avec les travaux de Faraday en 1857 sur l'or colloïdal [10], suivi par les avancées de Richard Feynman en 1959 dans la manipulation atomique[11]. Le terme "nanotechnologie" a été officiellement introduit en 1974 par Norio Tanigushi[12].

Les scientifiques usent des méthodes de préparation des nanomatériaux telles que le dépôt chimique en phase gazeuse et la production au laser, pour créer de nouveaux éléments et encourager l'usage dans divers domaines, utilisés dans l'électronique, le médical et la biologie. Cela permet la

précision du niveau nanonique, qui fournit une solution devant la pollution et les avancées médicales. Les nanotechnologies sont des défis et des opportunités pour l'avenir.[13]

I.1.2.Nanosciences

Les nanosciences sont définies comme l'apprentissage et l'usage des matériaux dans à l'échelles d'atome et de molécule, qui l'expliquent avec différentes de celles observées à une plus grande échelle.[14]

I.1.3.Nanotechnologie:

Un champ multidisciplinaire qui étudie une diversité d'applications dans différents domaines scientifiques. Il vise à créer des objets et des matériaux dont la dimension est inférieure à 100 nanomètres. Cette utization de la recerche a beaucoup d'influence économique dans de nombreux domaines tels Que l'énergie, la gestion des ressources, les phénomènes naturels et l'environnement. [14]

I.1.4.Nanomatériaux

Le mot «Nano» vient du mot grec «Nanos», signifiant «nain» dans la science, cela signifie une petite partie d'un milliard. Une nanoparticule comme dont l'une des dimensions spatiales est inférieure à 100 nanomètres. Cette attitude donne une singularité des nanoparticules découle du fait que la plupart des atomes qui les composent sont situés à leur surface. Cette caractéristique confère aux nanoparticules une surface d'interaction étendue, appelée surface spécifique, qui se montre des caractéristiques physiques et chimiques remarquables.[15]

Les nanomatériaux se différencient par leur multiplicité d'origine, incluant des matériaux organiques, inorganiques, naturels et fabriqués. L'industrie la plus importante sur laquelle dépend des nanotechnologies dépend du fer et d'un mélange, des semi-conducteurs, des oxydes métalliques et des polymères.[16]

Ces matériaux peuvent être classés en trois catégories distinctes :

1.1.4.1.Les matériaux nanochargés ou nanorenforcés

Les matériaux nanochargés ou nanorenforcés résultent de l'ajout de nano-objets intégrés dans une matrice organique ou minérale, ce qui confère de nouvelles fonctionnalités ou modifie les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques.[17]

1.1.4.2. Les matériaux nanostructurés en surface

Visent à conférer à une surface des caractéristiques comme la résistance à l'abrasion ou l'hydrophilie, ou à introduire de nouvelles fonctionnalités comme l'adhérence et la dureté.[18]

1.1.4.3. Les matériaux nanostructures en volume

Ils ont une conception intrinsèque à l'échelle du nanomètre, leur conférant des caractéristiques physiques distinctes.[19]

1.1.5. Types et catégorisation des nanomatériaux

On peut classer les nanoparticules (NPs) et nanomatériaux (MNs) actuels en quatre essentiels groupes selon le type de matériau.

1.1.5.1. Nanomatériaux à base de carbone

Ces nanomatériaux sont principalement composés de carbone et se présentent en diverses formes : les nanotubes, les ellipsoïdes ou les sphères creuses. Cette catégorie comprend :[20]

1.1.5.1.1. Les fullerènes (C_{60})

Le fullerène C_{60} est une nanoparticule de carbone en forme de sphère, découverte en 1985 par Richard Small, Robert Crum, Harold Croce et James Heather. Composé de 60 atomes de carbone disposés en une structure sphérique, il présente des propriétés uniques comme une forte résistance à la corrosion et une excellente conductivité électrique.[21]

1.1.5.1.2. Les nanotubes de carbone (NTC)

NTC sont une structure avancée de carbone, constituée d'une fine feuille de carbone Enroulée sur elle-même pour créer un cylindre de structure nanométrique. Ils ont été découverts pour la première fois en 1991 par les scientifiques Sumio Iijima, Tiberius Jensen et Reinhart Stohl Est caractérisé par sa haute résistance, son poids léger, son excellente conductivité thermique et électrique et sa stabilité chimique.[22]

1.1.5.1.3 Les nanofibres de carbone

Les nanofibres de carbones (CNF) sont des nanomatériaux constitués de carbone, qui sont des fils très fins dont les tailles sont de l'ordre du nanomètre. Ces nanofibres Ont d'excellentes caractéristiques mécaniques, comme la résistance et la dureté, en plus de leur capacité à conduire la conductivité électrique et thermique.[23]

I.1.5.1.4. Le graphite

Le graphite est une structure cristalline du carbone, composé de couches planes d'atomes de carbone arrangées dans une structure hexagonale régulière. Il est largement utilisé comme lubrifiant solide, dans les matériaux réfractaires, les électrodes, et comme matière première pour la fabrication de graphène. [24]

I.1.5.1.5 le graphène (Gr)

Le graphène est une structure monoatomique de carbone, constituée d'une seule couche d'atomes de carbone disposés dans une structure hexagonale à deux dimensions.

Il est reconnu pour ses caractéristiques extraordinaires, notamment sa grande conductivité électrique, sa résistance mécanique, sa transparence optique et sa conductivité thermique. [25]

I.1.5.1.6 les oignons de carbone

Les oignons de carbone représentent une forme particulière de nanostructures de carbone, qui ressemblent à des couches concentriques d'atomes de carbone. Ils sont généralement produits lors de la synthèse des nanotubes de carbone ou du graphène.

Les oignons de carbone ont des caractéristiques distinctives qui les réalisent pratiques dans différents secteurs, comme la catalyse, le stockage d'énergie et la nanotechnologie. [26]

I.1.5.2. Nanomatériaux à bas inorganique

Ces nanomatériaux incluent les particules nanoparticulaires et les nanoparticules de métaux, ainsi que d'oxydes métalliques, comme les nanoparticules de cuivre à l'oxydène (CuO), l'oxyde de zinc (ZnO) et souvent utilisés dans le secteur électrique comme semi-conducteur. [27]

I.1.5.3 Nanomatériaux à base organique:

Ces nanomatériaux Il s'agit d'une composition organique à l'exception des substances à caractère carboné ou inorganique. Les interactions faibles non covalentes facilitent la conception et l'auto-assemblage de structures souhaitées telles que les liposomes, les dendrimères, les nanoparticules polymères et les micelles. [28, 29]

I.1.5.4. Nanomatériaux composites:

Les composites nanomatériaux sont des substances polyphasées constituées de particules de taille nanométrique, capables d'unir des nanoparticules entre elles ou avec des matériaux de plus grande dimension, comme les nanofibres hybrides. Ils peuvent également comporter des structures complexes comme des cadres organométalliques. Ces composites, qui sont synthétisés dans diverses morphologies en fonction des besoins spécifiques, sont le résultat de l'association de nanomatériaux construits de carbone, de métaux ou de matières organiques et des matériaux non structurés (comme les céramiques, les métaux et les polymères).

I.1.6. Catégorisation des nanoparticules:

On peut classer les nanoparticules d'après plusieurs critères:

- En fonction de leurs dimensions et formes;
- Sur la base de leurs origines;
- D'après leur structure chimique.

I.1.6.1. Catégorisation nanoparticules selon leurs dimensions [18]

I.1.6.1.1. Les nanoparticules de dimension nulle : elles illustrent des matières dispersées, pouvant être aléatoires ou organisées, tel que c'est le cas pour les cristaux colloïdaux employés en optique ou dans les fluides à magnétiques.

I.1.6.1.2. Les nanoparticules de dimension un: peuvent se voir sous forme de nanofils ou de nanotubes.

I.1.6.1.3. Les nanoparticules bidimensionnelles: Les nanoparticules bidimensionnelles : elles se présentent sous forme de couches fines, comme on peut le remarquer dans les dépôts de regroupements ou les revêtements d'épaisseur significative effectués par pulvérisation plasma ou technique électrochimique.

I.1.6.1.4. Les nanoparticules de dimension 3: adoptent une structure dense, similaire à celle observée dans les céramiques et les métaux nanostructurés.

I.1.6.2. Catégorisation des nanoparticules par source

I.1.6.2.1. Nanoparticules d'Origine Naturelle

I.1.6.2.1.1. Organique : inclut l'ADN dont le diamètre est approximativement de 2,5 nm, les diverses bactéries qui changent de 30 nm à 10 µm, et certains virus qui ont une dimension allant de 10 à 60 nm.

I.1.6.2.1.2. Minéral ou Environnementale :

Cela inclut les particules fines de sable issues des déserts, les fumerolles obtenues par le volcanisme et les incendies forestiers, ainsi que certaines particules de poussière existantes au sein de l'atmosphère.

I.1.6.2.2 Nanoparticules d'origine humaine

Les nanomatériaux créés par l'homme, aussi nommés nanoparticules d'ingénierie, sont fabriqués pour différentes utilisations, comme les particules d'oxyde de titane ultrafines, les particules métalliques à taille réduite. Cependant, les nanoparticules en vrac englobent des matériaux comme la suie; la fumée de silice, les aérosols d'huile, le brouillard de pollution, et ainsi de suite. [30]

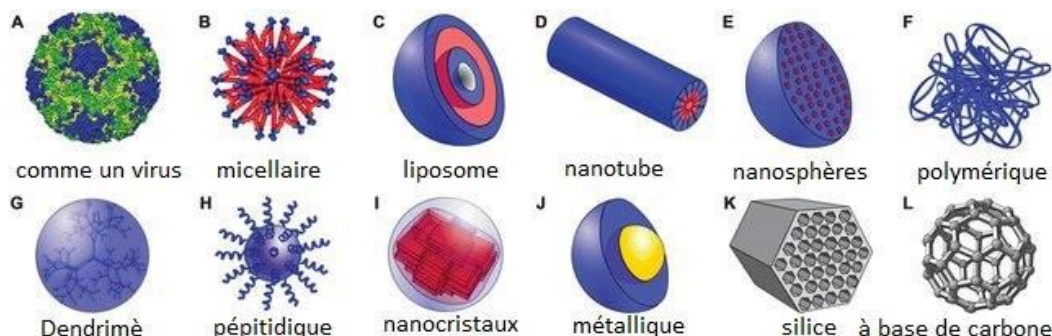


Figure (I.1): Types des nanoparticules [31]

I.1.7. Nanocomposites

I.1.7.1. Définition des nanocomposites

Un nanocomposite est un matériau robuste constitué de plusieurs phases, dont au moins une a une taille inférieure à 100 nanomètres. En général, il combine une matrice solide, qui peut être en métal, céramique ou polymère, avec une phase de renforcement à l'échelle nanométrique dotée de caractéristiques spécifiques découlant des modifications structurelles et chimiques. [32]

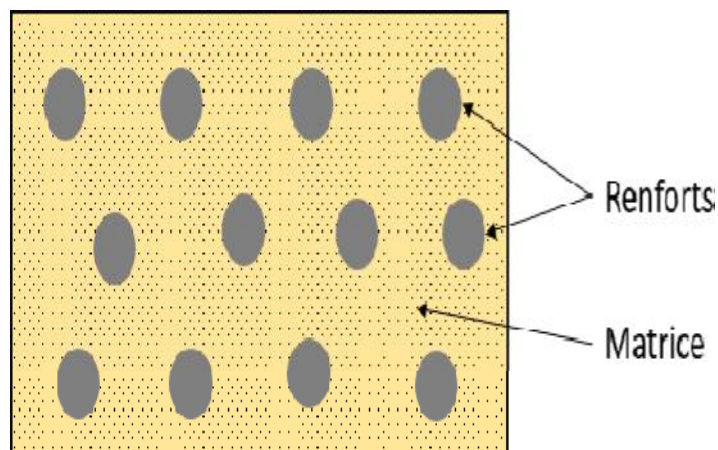


Figure (I.2): Illustration d'un matériau composite.

I.1.7.2.Éléments des nanocomposites:

Un nanocomposite est un matériau composé d'une matrice dense avec une phase de renforcement et des particules nanométriques aux caractéristiques uniques, dues à des variations constructives et chimiques. [33]

- ü **La matrice:** l'élément qui assure l'unité de tous les composants du nanomatériau, qui peut être de nature polymère, céramique ou métallique.
- ü **Renfort:** Il s'agit d'un matériau additionné à la matrice car augmenter la rigidité des matériaux composites. Ce matériau existe en configuration de filaments aérant aux caractéristiques mécaniques très élevées.
- ü **Les charges:** Les charges se présentent sous forme de microbilles ou de particules. Le but de la stabilisation de la charge est d'ajuster les diverses propriétés mécaniques, électriques et optiques du matériau. [34]

I.1.7.3. Classification des nanocomposites

Les nanocomposites sont classés selon deux paramètres majeurs : le type de la matrice et les dimensions du ou des renforts englobés dans cette matrice.

I.1.7.3.1. Classification selon la matrice

I.1.7.3.1.1. Composites à matrice polymère:

Ces nanocomposites sont souvent les plus avancés, grâce à leur valeur commerciale et à la maîtrise de leurs approches de fabrication, tant en matière de coût que d'expertise. On limite l'usage des matériaux composites à matrice organique à des températures n'excédant pas 200 à 300 °C.[35]

I.1.7.3.1.2. Composites à matrice métallique

L'étude des nanocomposites dans des gammes de température pouvant atteindre 600°C, en étudiant particulièrement parti de la métallurgie des poudres. Les particules de la deuxième phase sont susceptible d'être constituées d'oxydes, de carbures ou de nitrures.[35]

I.1.7.3.1.3. Composites à matrice céramique

Pour des usages à des températures supérieures, par exemple 1000°C, on privilégie les matériaux tels que les oxydes, les carbures ou les nitrures. Toutefois, l'emploi des céramiques est fréquemment restreint en raison de leur ténacité à la fracture relativement basse, de leur capacité restreinte à résister à la fatigue et aux chocs thermiques.[36]

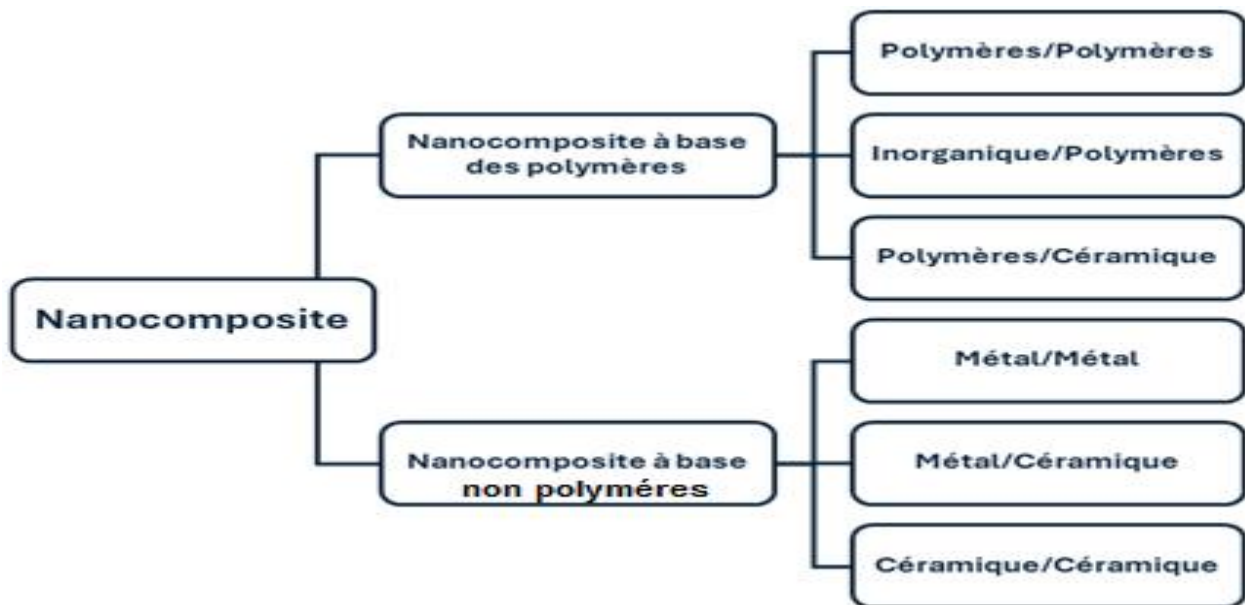


Figure (I.3): Représente les différentes groupes des nanocomposites.

I.1.7.3.2. Classification selon les différents types de renforts ou charges

On peut classer les renforts selon leur géométrie, à condition qu'au moins une taille morphologique moins de cent nanomètres .[37]

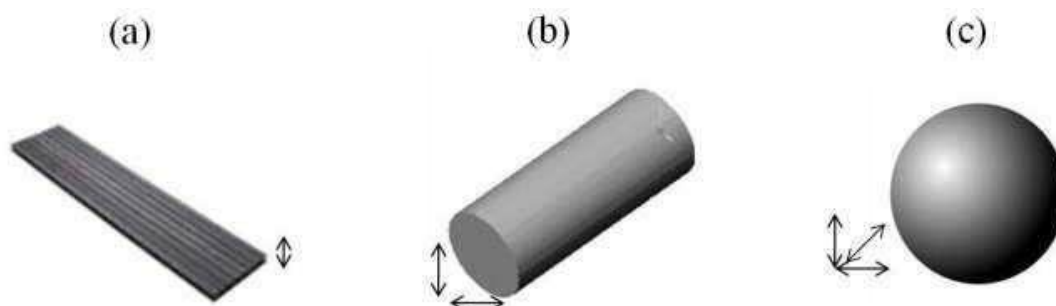


Figure (I.4): Catégorisation des renforts selon leur géométrie

I.1.7.3.2.1. Nano charge à une échelle nanométrique (feuillets):

Deux autres à l'échelle du micromètre et ayant des dimensions au niveau du nanometer. [38]

I.1.7.3.2.2. Nano charge à deux dimensions nanométriques (nano fibres):

La troisième dimension est considérablement plus grande, tandis que les deux autres sont de l'ordre du nanometer. [39]

I.1.7.3.2.3. Nano charge à trois dimensions nanométriques (nanoparticules):

Il s'agit de charges dont les trois dimensions se situent au niveau du nanomètre.

I.1.8. Nanoparticules cœur-coquille:

Les nanoparticules core/shell sont des nanostructures composées d'un noyau recouvert d'une couche externe. Elles offrent des avantages notables, tels que la prévention de l'agglomération des particules grâce au choix approprié du matériau de la coque, ce qui améliore la monodispersité. La structure core/shell renforce également la stabilité thermique et chimique, réduit la toxicité, protège le noyau contre l'oxydation, et permet d'ajouter des fonctions supplémentaires, comme la conjugaison de molécules bioactives [40]. Ces propriétés les rendent idéales pour Plusieurs applications, y compris en médecine (diagnostic, thérapie ciblée) [41], en électronique (composants avancés) [42], en catalyse chimique (amélioration de l'efficacité des réactions) [43], et dans les revêtements protecteurs contre la corrosion [44]. Les avancées récentes en techniques de fabrication et d'analyse ont accéléré les recherches dans ce domaine prometteur des matériaux nanostructurés.

I.1.9. Propriétés des nanocomposites:

Les nanocomposites offrent plusieurs caractéristiques supérieures comparativement aux matériaux de base.

I.1.9.1. Enhancement des caractéristiques mécaniques

L'accroissement notable de la résistance et de la dureté des nano-composites indique d'une amélioration de leurs caractéristiques mécaniques, leur autorisant ainsi de mieux résister aux contraintes mécaniques. Ces matériaux, renfermant des particules nanométriques, illustrent une résistance élevée à l'abrasion, ce qui réduit leur détérioration et prolonge leur durée de vie. En outre, leur aptitude à encaisser les chocs les rend spécialement appropriés pour les utilisations qui demandent une grande résistance aux impacts et aux déformations, optimisant ainsi leur performance dans des contextes difficiles.[34]

I.1.9.2. Caractéristiques thermiques :

Les nano-composés profitent d'améliorations thermiques, particulièrement d'une meilleure résistance thermique qui leur permet de résister efficacement aux variations de température sans montrer de modifications notables.

Les charges ajoutées à l'échelle nanométrique aident également à améliorer leur résistance au feu, ce qui perfectionne leur réaction à la chaleur. Ces variations de l'indice de chaleur contribuent aux réformes du changement de chaleur et rendent difficile de durer longtemps avant les conditions de chauffage. Ces matériaux, qui présentent une diminution de l'indice de dilatation thermique .[45]

I.1.9.3. Caractéristiques électriques et électroniques:

Les nanocomposites des nanotubes de carbone ont la puissance de produire de l'électricité en raison de leurs structure à l'échelle nanométrique unique, ce qui améliore propriété électronique par rapport aux matériaux coutumiers. Cette spécificité les rend spécialement appropriés pour des applications telles que la production de circuits électroniques flexibles et de capteurs de haute précision. de plus, ces matériaux offrant une protection contre les ondes électromagnétiques, ce qui aide à réduire les interférences électromagnétiques non souhaitées dans des appareils électroniques.[46]

I.1.9.4. Propriétés barrières:

Les nanocomposites présentent des caractéristiques barrières remarquables réduisant la perméabilité aux gaz et aux liquides, ce qui les établit à l'emballage alimentaire en limitant l'infiltration de l'oxygène et de l'humidité. Parallèlement, leur composition renforce la résistance chimique des matériaux, les rendant plus solides aux solvants, aux agents corrosifs, etc. Ces attributs les positionnent comme des solutions de pointe pour une multitude d'applications industrielles nécessitant une protection renforcée.[47]

I.1.9.5. Propriétés magnétiques:

Les nanoparticules (fer, cobalt, nickel) intégrées dans les nanocomposites renforçants. Ces matériaux présentent des caractéristiques qui les rendent utiles pour diverses applications. Comme la sauvegarde de Données, les capteurs magnétiques en magnétique, Avec une affectivité améliorée.[48]

I.1.9.6. Propriétés optiques:

Les nanocomposites subissent une transformation de leur structure à l'échelle nanométrique. L'intégration de nanoparticules telles que le dioxyde de titane (TiO_2) ou la silice (SiO_2) dans ces matrices minérales contribue à rehausser leur transparence, tout en protégeant leurs autres propriétés mécaniques et thermiques. En outre, ces nanocomposites pourraient manifester des propriétés optiques exceptionnelles, comme la photoluminescence ou l'absorption sélective de certaines longueurs d'onde. Ces caractéristiques les rendent particulièrement adaptées pour des utilisations dans les systèmes optoélectroniques, les panneaux photovoltaïques ou même la création de matériaux de construction plus efficaces.[49]

I.1.10. Technique de production de nanoparticules:

Dans la production des nanoparticules, deux approches principales sont utilisées : l'approche "de haut en bas " et l'approche "de bas en haut ". La première consiste à réduire la taille de matériaux solides en pour générer l'énergie nécessaire. Cependant, cette méthode est coûteuse et n'autorise pas d'obtenir des surfaces parfaites en raison de la présence de cavités et d'irrégularités.

L'approche "de bas en haut", en revanche, permet d'assembler des atomes ou des molécules provenant de gaz ou liquides pour former des nanoparticules. Cette méthode offre une meilleure

supervision de la dimension des particules et ne produit pas de déchets à éliminer. Cette approche offre de produire des nanoparticules de dimension réduite avec une grande précision. [50]

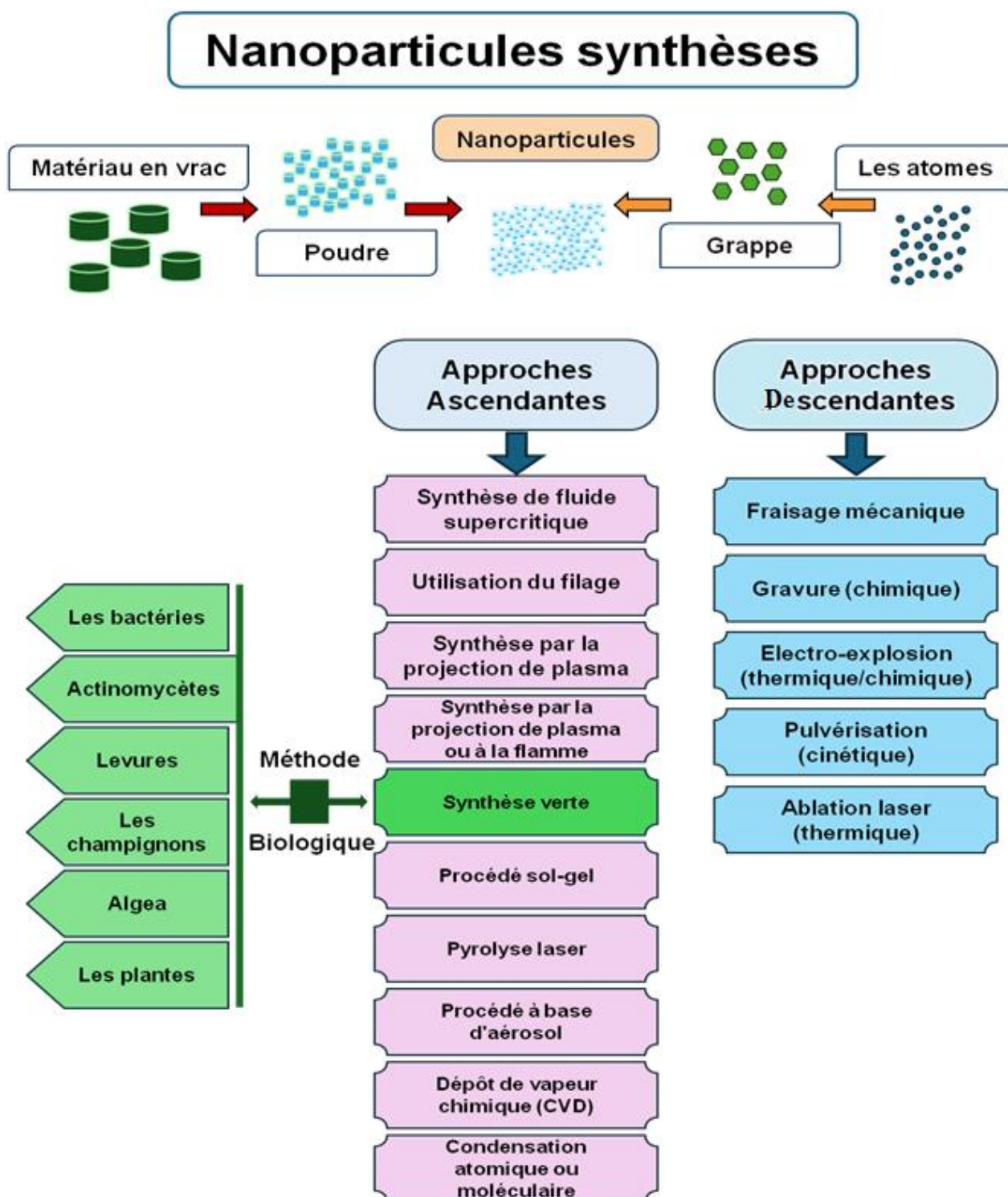


Figure (I.5) : Classification des méthodes de synthèse des nanoparticules. [51]

I.1.10.1.Méthode physiques de fabrication des nanoparticules :

Cette approche intègre diverses méthodes, telles que:

I.1.10.1.1.L'ablation laser:

L'ablation laser est une technique qui vise à diriger un faisceau laser puissant sur une cible afin de vaporiser une portion de celle-ci, puis de condenser les particules produites sur un support. Le développement des nanoparticules se réalise par la condensation des particules libérées par la cible dans une phase gazeuse, au sein d'une plage de pression spécifiquement définie. La dimension de ces nanoparticules est influencée par la nature du gaz porteur, sa pression et l'amplitude des impulsions laser.[52]

I.1.10.1.2.La méthode sputtering:

La méthode de pulvérisation, ou sputtering, consiste à déposer des nanoparticules sur une surface provoquant l'éjection de particules de cette dernière le biais de collisions avec des ions. En général, ce procédé implique l'application d'un fin film de nanoparticules, suivi d'un traitement thermique. La configuration et la dimension des nanoparticules sont influencées par l'épaisseur de la couche imposée, de la température et de la durée de la recuit, ainsi que du type de substrat employé.[53]

I.1.10.1.3.Evaporation thermique:

Le procédé d'évaporation thermique est une méthode aisée qui se base sur le concept de chauffage d'une matière par effet Joule pour le vaporiser, puis à déposer cette vapeur sur les substrats, ce qui permet de condenser la vapeur métallique afin de former des nanopoudres constituées de particules nanométriques dispersées. Le choix du système de chauffage est déterminé par la pression de vapeur du métal, c'est-à-dire sa capacité à se transformer en vapeur, qui dépend de la force de la liaison chimique et aussi des conditions de surface, y compris l'oxydation.[54]

I.1.10.2. Méthodes chimiques de fabrication des nanoparticules:

Les procédés chimiques de fabrication les plus souvent employés comprennent:

1.1.10.2.1. La méthode sol-gel:

La technique sol-gel est couramment utilisée pour synthétiser des oxydes métalliques par l'hydrolyse de précurseurs métalliques, qui sont les réactifs de départ, conduisant ainsi à la formation d'hydroxydes métalliques. La condensation de ces hydroxydes, accompagnée de l'élimination de l'eau, entraîne la formation d'un réseau d'hydroxyde métallique. Lorsque toutes les fonctions hydroxydes sont interconnectées, le processus de gélification est complété, donnant lieu à un gel poreux. L'étape suivante consiste à éliminer les molécules de solvant et à réaliser un séchage approprié du gel permet d'obtenir une poudre d'hydroxyde métallique extrêmement fine. Des traitements thermiques additionnels appliqués à cet hydroxyde permettent de transformer la poudre en oxyde métallique ultrafin, correspondant à l'oxyde désiré. [55]

1.1.10.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur:

La méthode du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une technique utilisée pour déposer des films minces à partir de précurseurs sous forme gazeuse. La réaction chimique produit lorsque le gaz entre en interaction avec un substrat chauffé dans une chambre de réaction, forme une couche mince sur la surface du substrat. La température du substrat joue un rôle clé dans l'efficacité du procédé CVD. [28]

1.1.10.2. Décomposition thermique:

La décomposition thermique est un processus chimique endothermique qui se produit quand la chaleur brise les liaisons chimiques d'un composé. La température à laquelle un matériau se décompose chimiquement est appelée température de décomposition. Les nanoparticules peuvent être synthétisées par la dégradation de métaux à des températures précises au cours d'une réaction chimique qui génère des sous-produits. [56]

1.1.10.3. Fabrication des nanoparticules par chimie verte:

Les méthodes physiques et chimiques utilisées dans la fabrication des nanoparticules sont souvent critiquées car elles nécessitent plus de temps, utilisent des substances nocives et des solvants dangereux dont l'élimination peut être difficile, laissant ainsi des effets persistants sur l'environnement, en plus de leur grande demande en énergie. En revanche, la synthèse verte nécessite relativement moins d'énergie et est plus économique. [57]

La biosynthèse des nanoparticules est réalisée en utilisant des micro-organismes (bactéries, champignons, levures...) ou des extraits de plantes. Les organismes se sont adaptés afin de rester dans les milieux à fortes concentrations de minéraux. [58]

La morphologie des nanoparticules peut être influencée Par divers éléments, notamment le rapport entre l'extrait de plante et le précurseur, la diversité de plante utilisée pour l'extraction, la concentration en sels métalliques du précurseur, le type de précurseur, le solvant d'extraction, le temps de réaction, la température de la réaction, le pH, ainsi que la température et le temps de recuit.

I.1.11.Applications des nanocomposites:

Les nanocomposites se réfèrent à des matériaux qui intègrent des nanoparticules dans une matrice, afin d'optimiser leurs caractéristiques physiques, mécaniques, thermiques ou électriques. On retrouve l'utilisation de ces matériaux dans plusieurs domaines, entre autres :

I.1.11.1. Electronique:

Dans le secteur électronique, les nanocomposites sont essentiels grâce à leurs caractéristiques distinctives, comme une conductivité électrique augmentation et des propriétés optiques remarquables. Ces matières sont employées dans la création de circuits souples, rendant ainsi plus facile la production d'appareils électroniques légers, robustes et pliables. Par ailleurs, ils sont utilisés dans la fabrication de capteurs de haute performance, en particulier pour les technologies portables et les systèmes de détection sophistiqués. Leur aptitude à incorporer des nanoparticules, telles que les nanotubes de carbone ou le graphène, améliore leur rendement dans les appareils électroniques de dernière génération, en procurant une efficacité énergétique supérieure et des fonctionnalités amplifiées.[59]

I.1.11.2. Construction:

On utilise les nanocomposites dans l'industrie de la construction afin d'optimiser les caractéristiques des matériaux. Ils améliorent la durabilité du béton et des matériaux isolants, perfectionnent l'isolation thermique et proposent une protection accrue contre les rayons ultraviolets, la rouille et l'humidité. Ces matériaux sont aussi utilisés pour produire des surfaces plus résistantes à l'abrasion et pour créer des structures légères, ce qui améliore la performance énergétique et diminue l'impact carbone des édifices.[60]

I.1.11.3. Emballage alimentaire:

Dans l'industrie de l'emballage alimentaire, les nanocomposites sont employés pour renforcer la barrière contre les gaz, l'humidité et les liquides, cela permet d'allonger la durée de vie des produits. Ils proposent aussi des caractéristiques antimicrobiennes qui empêchent le développement de bactéries et de moisissures, tout en préservant la transparence et l'aspect visuel des emballages. En outre, ils favorisent la réduction de l'épaisseur des matériaux d'emballage, contribuant ainsi à la diminution de l'utilisation du plastique, tout en préservant leur performance. Les nanocomposites sont également utilisés pour concevoir des emballages intelligents qui identifient les conditions de conservation inadéquates.[61]

I.1.11.4. Catalyse et photocatalyse:

On utilise les nanocomposites en tant que catalyseurs et photocatalyseurs pour augmenter l'efficacité des réactions chimiques. Dans le domaine de la catalyse, ils favorisent des réactions comme l'hydrogénation et l'oxydation en incorporant des nanoparticules métalliques dans des matrices porteuses. Dans le domaine de la photocatalyse, ils décomposent les polluants existants dans l'air et l'eau, assainissent l'eau, génèrent de l'hydrogène à partir de l'eau sous l'influence de la lumière et transforment le CO₂ en substances chimiques bénéfiques. Ils servent aussi à décontaminer les surfaces en produisant des radicaux libres sous l'effet de la lumière.[62]

I.1.11.5. Médecine:

En médecine, les nanocomposites servent à optimiser la précision du ciblage des médicaments, favorisant leur administration exacte aux cellules atteintes et minimisant les effets indésirables. Ils servent aussi en imagerie médicale pour optimiser la clarté des tissus et organes, ce qui favorise les diagnostics. En outre, grâce à leur biocompatibilité, les nanocomposites contribuent à la thérapie génique, au transport de gènes thérapeutiques et à la production d'implants médicaux. Pour finaliser, certains nanocomposites ont des caractéristiques antimicrobiennes et antioxydantes bénéfiques pour combattre les infections et défendre les cellules contre les dégâts oxydatifs.[63]

I.2. Oxydes métalliques

Les nanomatériaux à base de semi-conducteurs d'oxydes métalliques sont au cœur de la recherche à cause de leur usage étendue dans plusieurs secteurs, tels que l'électronique, la piézoélectricité, l'optoélectronique, les biocapteurs, la catalyse, et bien d'autres. Parmi les oxydes

métalliques, l'Oxyde de Zinc, l'Oxyde de Cuivre et l'Oxyde d'Aluminium ont été pris en compte dans le cadre de ce travail.

I.2.1 .Nanoparticules Oxyde de Zinc:

I.2.1.1. Généralité:

Le ZnO, présent dans la croûte terrestre sous forme de zincite [64], est largement utilisé comme additif dans divers produits tels que le caoutchouc, la céramique, les pigments, le ciment, les plastiques et les peintures [65]. Il est également prisé pour les applications biomédicales en raison de sa biocompatibilité [66, 67]. Grâce à sa large bande interdite (3,37 eV) et à sa forte énergie de liaison des excitons (60 meV) [68, 69], le ZnO s'est révélé un matériau polyvalent. Il possède aussi des propriétés telles que l'émission UV proche, la conductivité transparente, la piézoélectricité et la pyroélectricité, le tout avec une faible toxicité, un coût réduit et une synthèse simple [70-74]. Sa combinaison unique de propriétés semi-conductrices et piézoélectriques ouvre la voie à de nombreuses applications, notamment dans les dispositifs de récupération d'énergie [75].

Parmi les 'études de la littérature concernant la production écologique de nanoparticules d'oxyde de zinc. Mentionné dans le **tableau (I.1)** suivant.

Tableau (I.1): Comparaison les resultats de la production des nanoparticules d'oxyde de zinc avec littérature

plante	Segment de la plante	Forme / Morphologie	Taille des NPs de ZnO	Référence
Kalopanax septemlobus	Écorce	Fleur	50 nm	[76]
Zizyphus jujube	Fruit	Sphérique	29 nm	[77]
Codonopsis lanceolata	Racine	Fleur	50 nm	[78]
Cydonia oblonga	Graines	/	25 nm	[79]
Musa acuminate	Peau	Triangulaire	30–80 nm	[80]
Coccinia abyssinica	Tubercule	Hexagonal	10 nm	[81]
Berberis aristata	Feuille	Aiguille	20–40 nm	[82]
Cucurbita andreana naudin	Graine	Rectangulaire, bâton	45–65 nm	[83]

1.2.1.2. Organisation cristalline:

Le ZnO présente trois types de structures cristallines : wurtzite (B4), zinc blende (B3) et rocksalt (B1) [84]. Parmi celles-ci, la phase thermodynamiquement stable à température ambiante est wurtzite, et toute la discussion dans cette thèse se concentre sur la structure cristalline wurtzite. La structure wurtzite du ZnO se compose d'une cellule unitaire hexagonale, comme illustré à la figure **Figure (I.6)**:

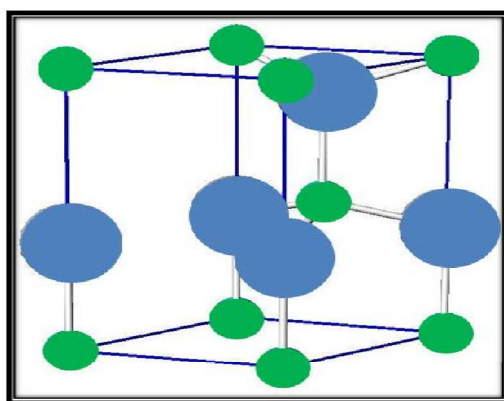


Figure (I.6): Représentation de maille élémentaire de la wurtzite du ZnO, où les sphères vertes représentent les ions Zn^{2+} et les sphères bleues représentent les ions O^{2-} , illustrant la coordination tétraédrique.

Le ZnO wurtzite possède deux paramètres de réseau, a et c , et appartient aux groupes d'espace $C4_6v$ ou $P6_3mc$ à température ambiante [85, 86]. Il présente quatre faces : deux polaires (terminées par Zn et O) et deux non polaires [87]. Les propriétés des faces polaires et non polaires diffèrent, les faces polaires étant stables, tandis que $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ est stable parmi les non polaires et $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ est moins stable. Les trois directions de croissance les plus rapides sont $(0\ 0\ 0\ 1)$, $(0\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0)$ et $(2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0)$ [68, 86]. La liaison entre Zn et O est à la fois ionique et covalente sp^3 , classant le ZnO parmi les composés covalents et ioniques [88].

1.2.1.3. Applications des nanoparticules Oxyde de Zinc:

L'Oxyde de Zinc est un matériau aux multiples applications grâce à ses propriétés uniques. Utilisé dans l'électronique, il sert de couche transparente conductrice dans les écrans photovoltaïques et les diodes électroluminescentes. Sa forte piézoélectricité en fait également un choix privilégié pour les capteurs et les dispositifs de conversion d'énergie [89]. Cet oxyde est envisagé étant un catalyseur performant pour les réactions d'hydrogénation et d'oxydation, ainsi que

dans la dégradation de polluants organiques sous irradiation lumineuse. De plus, le ZnO catalyse la transformation hétérogène des hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau [90]. Dans le domaine des cosmétiques, le ZnO est souvent présent dans les crèmes solaires pour ses propriétés de protection contre les UV [91]. Il est également employé en médecine pour ses propriétés antimicrobiennes et d'agent antioxydant [92], ainsi que dans les produits en caoutchouc pour améliorer leur résistance. Ces diverses applications soulignent l'importance croissante du ZnO dans la technologie moderne.

I.2.2. Nanoparticules d'Oxyde de Cuivre:

I.2.2.1. Généralité:

Deux phases thermodynamiquement stables de l'oxyde de cuivre sont identifiées : l'oxyde cuivreux (Cu_2O , aussi appelé cuprite dans son état naturel) et l'oxyde cuivrique (CuO , aussi appelé ténorite dans sa forme naturelle). L'oxyde cuivrique peut être directement produit par le cuivre métallique pendant l'oxydation, ou à partir du Cu_2O via un changement de phase influencée par différents éléments tels que la température et la durée d'oxydation.

On classe ces deux oxydes comme des semi-conducteurs de type « p », en raison de l'existence de niveaux accepteurs induits par les lacunes du cuivre.

Parmi les études de la littérature relative à la synthèse écologique des nanoparticules d'oxyde de cuivre. Comme indiqué dans le **tableau (I.2)** ci-dessous :

Tableau (I.2): Comparaison des résultats de fabrication des nanoparticules d'oxyde de cuivre avec la littérature:

Metal NPs	Méthode de synthèse	Taille des particules(nm)	Energie de gap (ev)	Référence
CuO NPs	Méthode verte	20-35	1.86	[93]
CuO NPs	Méthode verte	15.21	1.77	[94]
CuO NPs	Méthode verte	24.4	1.42	[93]
CuO NPs	Méthode verte	10-16	1.77-1.92	[95]

1.2.2.2. Organisation cristalline:

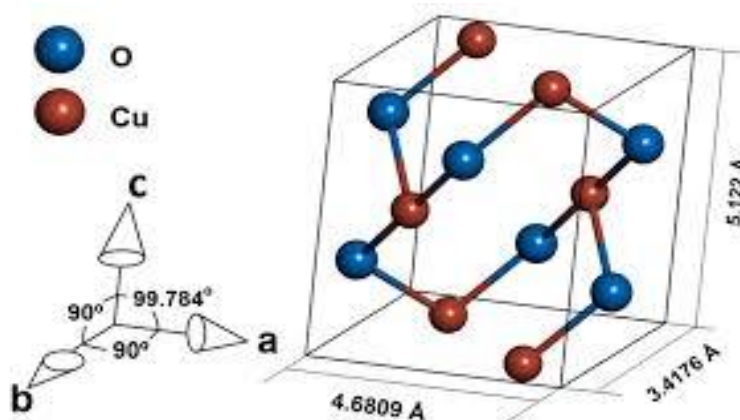


Figure (I.7): Structure cristalline d'oxyde cuivre.

Le CuO, ou oxyde cuivrique, possède une configuration cristalline de type monoclinique, ce qui le distingue de nombreux autres oxydes métalliques [96]. Sa structure est caractérisée par une asymétrie dans les dimensions des axes du cristal, avec des paramètres de maille spécifiques : $a = 4,69 \text{ \AA}$, $b = 3,42 \text{ \AA}$, $c = 5,13 \text{ \AA}$, et des angles $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 99,57^\circ$.

Dans cette configuration, les ions Cu^{2+} et O^{2-} sont disposés de manière à former un réseau cristallin où chaque atome de cuivre est coordonné par quatre atomes d'oxygène, formant une géométrie de coordination légèrement déformée. Cette structure contribue aux propriétés uniques du CuO, comme celles que ses comportements optiques, électriques et catalytiques, qui le rendent utile pour diverses applications technologiques.

1.2.2.3. Applications pour les nanoparticules d'oxyde de cuivre

Les NPs de CuO possèdent des propriétés distinctives qui les confèrent utiles dans plusieurs applications. Ce sont des semi-conducteurs à oxyde de type p avec une bandgap de 1,2 à 1,5 eV [97]. Elles sont utilisées, par exemple, dans les cellules solaires [98], où elles améliorent la stabilité [99]. Elles présentent également des propriétés catalytiques, optiques et électriques [100], ce qui permet leur utilisation dans des secteurs tels que les réactions photocatalytiques [101, 102], l'activité antibactérienne [103], la détection du glucose et divers types de capteurs [104]. Les nanoparticules de CuO sont aussi employées dans les piles et les compléments alimentaires pour animaux pour traiter les carences en cuivre.

I.2.3. Nanoparticules d'Oxyde d'Aluminium:

I.2.3.1. Généralité:

L'Alumine, aussi appelée oxyde d'aluminium, est une substance chimique dont la formule est Al_2O_3 . On découvre de nombreux polymorphes, aussi bien sous des formes métastables ou transitoires que stables. Toutes les formes d'alumine (α , β , χ , η , δ , κ , θ , γ , ρ) sont catégorisées comme formes de transition sauf l'alumine α . On produit commercialement deux types d'alumine, à savoir l'alumine γ et l'alumine α . L'Alumine γ possède une configuration cristalline cubique avec une grande surface spécifique, la rendant privilégiée pour les usages en catalyse et en absorption. Cependant, les différentes structures cristallines de l'alumine α montrent principalement des formes hexagonales et arrondies, ayant une surface spécifique relativement petite.

I.2.3.2. Organisation cristalline:

L'oxyde d'aluminium alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) représente une forme cristalline stable d'oxyde d'aluminium, obtenue à partir de la bauxite. Sa structure en forme d'hexagone, qui accueille des couches d'ions disposées de façon dense, lui donne une dureté et une résistance à la corrosion chimique. En raison de ces propriétés, elle est particulièrement adaptée aux applications à haute température. Toutefois, L'oxyde d'aluminium gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) est une forme métastable qui se produit par le chauffage de l'hydroxyde d'aluminium ou d'oxydes hydratés, et qui se transforme en alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) à plus haute température, causant sa structure désordonnée et poreuse qui lui donne une grande surface spécifique et une réactivité amplifiée [105]. Ces propriétés en font un choix privilégié pour les supports de catalyseurs, les adsorbants et les phases chromatographiques, malgré une stabilité thermique moins élevée que l'alumine alpha.

La Sigma alumina ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), qui est également une forme transitionnelle de l'oxyde d'aluminium, se caractérise par une structure cristalline cubique défectueuse, lui conférant une grande porosité et une surface spécifique élevée. Ces propriétés font de ce matériau un élément essentiel dans plusieurs domaines, notamment en catalyse hétérogène lors des procédés de raffinage et dans d'autres applications chimiques et environnementales. [106]

Parmi Les recherches de littérature consultant la synthèse des nanoparticules d'oxyde d'aluminium, mention dans le tableau ci-après

Tableau (I.3): Comparaison les resultats de la fabrication des nanoparticules d'oxyde d'Aluminium avec litterature:

Metal NPs	Méthode de synthèse	Taille des particules	Référence
Al ₂ O ₃	Méthode verte	28	[107]
α-Al ₂ O ₃	sol-gel	42	[106]
γ-Al ₂ O ₃	Précipitation	36	[106]
Al ₂ O ₃	Méthode verte	50-100	[108]
Al ₂ O ₃	Méthode verte	25.1	[109]

1.2.3.3.Applications des nanoparticules oxide d'aluminium:

L'oxyde d'aluminium se trouve en variations, chacune possédant des caractéristiques uniques et des utilisations précises.

L'alumine alpha (α-alpha) est la forme cristalline et stable de l'oxyde d'aluminium, reconnue pour sa robustesse supérieure et sa capacité à résister à la corrosion. Ces propriétés font de lui une sélection privilégiée pour des applications à des températures élevées comme les abrasifs et les céramiques techniques. [110]

Par la suite, l'ulumine gamma (γ-Al₂O) est une forme métastable qui se distingue par sa structure poreuse et son importante surface spécifique.Cela la rend particulièrement adaptée pour être utilisée comme support pour les catalyseurs dans différentes réactions chimiques et comme matériau d'adsorption pour capter les gaz et les liquides.[111]

Finalement, la Sigma aluminium est également une forme d'oxyde d'aluminium qui se distingue par sa structure cristalline de type cubique. Elle est réputé pour sa grande porosité et sa réactivité, ce qui la rend essentielle dans des applications industrielles avancées, notamment dans le raffinage du pétrole.[112]

Ces trois types d'oxyde d'alumine sont essentiels dans divers secteurs, y compris électronique, Chimique et technologies liées à l'environnement,etc.

I.3. Nanoparticules d'oxydes métalliques incorporées par le dioxyde de silicium

I.3.1. Propriétés de la silice:

La silice, ou dioxyde de silicium (SiO_2), se trouve en abondance surtout présent dans la couche terrestre sous la forme sable ou de quartz. Ses caractéristiques chimiques favorisent des interactions actives avec les ions H^+ et OH^- à pH physiologique, entraînant un chargement de sa surface et la mise en œuvre d'un mécanisme de répulsion électrostatique. Ce matériau, inerte et non toxique, présente une grande capacité de fonctionnalisation grâce à divers ligands, ce qui le rend adapté à de multiples applications biomédicales.[113]

Par ailleurs, les matériaux silicatés sont couramment utilisés dans la conception de surfaces biomimétiques superhydrophobes, soulignant leur importance dans ce domaine de recherche [114]. L'attrait croissant pour la silice en tant que matériau multifonctionnel s'explique par son inertie chimique, la diversité de sa chimie des siloxanes, ainsi que par sa biocompatibilité et sa dégradabilité. De plus, la Food and Drug Administration (FDA) des États-Unis considère la silice comme un matériau sûr en raison de sa décomposition en acide monosilicique non toxique. [115, 116]

Pour produire des nanomatériaux silicatés, plusieurs techniques de synthèse, la méthode sol-gel étant la plus courante.[117]

I.4. Généralités sur la plante *Calligonum comosum* L'hér

Le *Calligonum comosum* L'Hér est remarquable pour que les plantes désertiques soient notées. Correspondant à la famille des Polygonaceae, réformée dans les déserts du Moyen-Orient et de l'Afrique du Nord. Il est situé dans la zone principale des déserts, qui aide à renforcer l'écosystème désertique et à fournir une large gamme de nourriture et de refuge à de nombreuses espèces animales.

. En outre, la *Calligonum comosum* est traditionnellement employée par les communautés locales pour ses vertus curatives et comme aliment pour les animaux d'élevage.

I.4.1.Famille Polygonaceae (Acidoaceae)

La famille des Polygonacées est un groupe de plantes à fleurs [118], Comprend environ 50 genres répartis en 1 200 espèces.[119]

I.4.1.1. Les genres les plus importants de la famille

Les genres les plus essentiels au sien de la famille des Acidaceae, selon le **Tbleau (I.4)** [120].

Tableau (I.4): Les genres les plus essentiels au sien de la famille des Acidaceae.

Le genre	Nombre des espèces
Eriogonum	240
Rumex	200
Polygonum	170
Calligonum	80
Persicaria	100

I.4.2. Caractéristiques générales du genre *Calliganum*.

Le genre *Calliganum* compte de 60 à 80 espèces et représente un arbuste ligneux vivace habituellement rencontré dans les sables du desert [121]. Ses spécimens se distinguent par de petites fleurs blanches, tandis que leurs fruits, atteignant de 1 à 2 cm de hauteur, sont revêtus de longs poils. [122]

Le genre *Calliganum* se caractérise par les caractéristiques suivantes:

- Û Ce sont des plantes vivaces bisexuées qui présentent généralement de 12 à 14 étamines.
- Û Leur enveloppe florale est simple, comprenant des pétales, un ovaire et un fruit, généralement de forme quadrilatère.
- Û Les fleurs se trouvent généralement dans de petites aisselles fibreuses en gaine.[123]

I.4.3. Plante *Calligonum comosum* L'Her

I.4.3.1 Morphologie végétale

Calligonum comosum L'Her est un arbuste ramifié mesurant de 2 à 3 mètres ou plus. Ses fruits sont couverts de poils brunâtres rouges, disposés en deux paires opposées, avec des bords rapprochés et saillants, donnant l'apparence d'une croix sur une section longitudinale. Les branches vertes tombent en automne et en hiver, laissant place aux branches ligneuses, puis de nouvelles pousses vertes émergent au printemps. On la connaît sous plusieurs noms, notamment l'alba, le ramou, le tayeb, le rassamah et l'a'bal. Cette plante fleurit à la fin du printemps et occupe un rôle cruciale dans la stabilisation des dunes de sable et dans la création de pâturages [124] .

I.4.3. 2. Localisation géographique

I.4.3.2.1. Au niveau mondial

La distribution géographique de la plante *Calligonum comosum* L'Her est trouvée principalement dans la section nord de la planète. On l'observe également dans les déserts arabes [122], y compris en Égypte [125], en Algérie [124], dans les régions arides de la Tunisie [126]. , ainsi que dans le nord, l'est et le sud de l'Arabie saoudite [127].

I.4.3.2.2. En ce qui concerne l'Algérie

la plante *Calligonum comosum* L'Her prospère, Dans les régions désertiques, en particulier dans le nord-est du désert algérien comme la région de l'Oued Souf. [124]

I.4.3.3. Bioactive compounds

La valeur nutritive de *Calligonum comosum* a été estimée comme étant riche en protéines et en lipides et très faible en glucides. Les résultats ont révélé une grande différence dans les contenus en polyphénols et flavonoïdes dans l'extrait d'éthanol.

Les extraits bruts étaient riches en polyphénols dans l'extrait d'éthanol à 170.74 ± 5.8 mg EAG/g d'extrait, et la meilleure valeur de flavonoïdes dans l'extrait de méthanol à 28.22 ± 0.25 mg EQ/g d'extrait. L'analyse chromatographique par HPLC de l'extrait méthanolique a identifié quatre composés phénoliques sur 38 pics : l'acide gallique, l'acide chlorogénique, l'acide caféique et l'acide vanillique.

L'activité antioxydante du test DPPH• a montré que l'extrait de méthanol avait la meilleure capacité inertielle parmi tous les autres extraits (IC_{50} : 2.09 ± 0.02 µg/ml). Cependant, dans le test d'hémolyse, les valeurs du pourcentage d'hémolyse étaient à peu près les mêmes à une concentration de 1 mg/ml entre les extraits et le standard utilisé. Dans le test de pouvoir réducteur, les résultats ont indiqué que l'extrait de tanins avait le pouvoir réducteur le plus élevé, à 79.17 ± 5.22 . Quant à l'activité anti-inflammatoire, les extraits de méthanol et de phase éthyl acétate de flavonoïdes ont montré le meilleur effet inhibiteur contre la dénaturation des protéines par rapport aux autres extraits. Les effets ont été estimés à 3.14 mg E Diclofenac/mg d'extrait. [128]

I.4.3.4. Utilisations de la plante *Calligonum comosum* L'Her

I.4.3.4.1. Importance environnementale

- Û Il travaille à stabiliser les dunes de sable
- Û Il est consommé par les grands mammifères herbivores tels que les chèvres et les chameaux.
- Û Adapté à la réhabilitation des terres agricoles sèches et dégradées. [129]

I.4.3.4.2. Importance pour la santé

- Û Les fleurs d'Arta sont appliquées dans la gestion de la toux de l'asthme
- Û la lutte contre les infections des voies urinaires et cutanées.
- Û Ses tiges et ses feuilles sont mâchées pour atténuer les douleurs dentaires et les infections des gencives .
- Û Reconnue pour ses propriétés antimicrobiennes et son utilisation dans la lutte contre le cancer.

- Û Elle présente également des impacts favorables dans la thérapie du diabète et de l'ostéoporose .
- Û Elle est utilisée pour soulager les douleurs abdominales, les ulcères d'estomac et comme anti-inflammatoire.[126, 130-132]



Figure (I.8): Image du plante *Calligonum comosum* L'Her.

I.5. Conclusion

Ce chapitre présente un aperçu global des nanomatériaux, soulignant leur classification, leurs caractéristiques, leurs procédés de fabrication et leurs multiples usages. Nous nous sommes particulièrement focalisés sur les oxydes métalliques, en menant une analyse détaillée de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde d'aluminium, ainsi que sur leur association avec l'oxyde de silicium.

Ce chapitre offre une vue globale sur *Calligonum comosum* L'Her, en explorant ses caractéristiques essentielles : la morphologie végétale, la catégorisation, la distribution géographique (au niveau mondial et en Algérie), les composés bioactifs, ainsi que ses diverses applications, tant environnementales que médicales.

En raison de la valeur de ses composés, nous avons utilisé son extrait pour développer des nanoparticules et des nanocomposés intégrés avec de l'oxyde de silicium.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] F. Sabry, *Il y a beaucoup de place en bas: Explorer les frontières de l'innovation et de la technologie à l'échelle nanométrique* vol. 21: One Billion Knowledgeable, 2025.
- [2] A. K. Singh, *Engineered nanoparticles: structure, properties and mechanisms of toxicity*: Academic Press, 2015.
- [3] D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel, and C. A. Mirkin, "Gold nanoparticles for biology and medicine," *Spherical Nucleic Acids*, pp. 55-90, 2020.
- [4] C. Altavilla and E. Ciliberto, "Inorganic nanoparticles: synthesis, applications and perspectives—an overview," *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*. ed by Altavilla C and Ciliberto E, CRC Press, New York, pp. 1-17, 2011.
- [5] J. Boardman, "The sixth-century potters and painters of Athens and their public," *Looking at Greek vases*, vol. 82, 1991.
- [6] N. Brun, L. Mazerolles, and M. Pernot, "Microstructure of opaque red glass containing copper," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 10, pp. 1418-1420, 1991.
- [7] P. Colomban, G. March, L. Mazerolles, T. Karmous, N. Ayed, A. Ennabli, *et al.*, "Raman identification of materials used for jewellery and mosaics in Ifriqiya," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 34, pp. 205-213, 2003.
- [8] K. Kokubo and A. Hashim, "The delivery of nanoparticles," *InTech, Rijeka, Croatia*, 2012.
- [9] V. Yadav, M. Makwana, S. Kamble, F. Qureshi, B. Sarmalkar, and D. Salve, "Different au-content in Swarna Bhasma preparations: evidence of lot-to-lot variations from different manufacturers," *Appl Sci Res*, vol. 3, pp. 3581-3586, 2012.
- [10] M. Faraday, "X. The Bakerian Lecture.—Experimental relations of gold (and other metals) to light," *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, pp. 145-181, 1857.
- [11] J. Ramsden, *Essentials of nanotechnology*: BookBoon, 2008.
- [12] N. Taniguchi, "On the basic concept of 'nano-technology'," in *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, 1974*, 1974.
- [13] I. El-Habib, "Nanomatériaux microbicides à base d'oxydes métalliques: Mécanisme d'action et Procédés de mise en forme," Université Sorbonne Paris Nord (Paris 13), 2024.
- [14] S. Harsa, "Étude de l'effet de l'ajout des nanoparticules (TiO₂) et (ZnO) préparées à l'aide des extraits de plantes sur l'activité biologique de certains antibiotiques," Université Kasdi Merbah Ouargla.

- [15] L. Toukal, D. Belfennache, M. Foudia, R. Yekhlef, F. Benghanem, B. Hafez, *et al.*, "Inhibitory power of N, N-(1, 4-phenylene) bis (1-(4-nitrophenyl) methanimine) and the effect of the addition of potassium iodide on the corrosion inhibition of XC70 steel in HCl medium: Theoretical and experimental studies," *Int. J. Corros. Scale Inhib*, vol. 11, pp. 438-464, 2022.
- [16] . ا. ش، "تكنولوجيا النانو من أجل غد أفضل " عالم المعرفة، أبريل 2010
- [17] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V. Braun, *Nanocomposite science and technology*: John Wiley & Sons, 2006.
- [18] L. NANOMATERIAUX, "Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement," ed: Afsset July, 2006.
- [19] S. Mathew, "Exaltation de la réponse optique nonlinéaire du second ordre dans des nanostructures plasmoniques hybrides," Université Grenoble Alpes, 2023.
- [20] N. Kumar and S. Kumbhat, *Essentials in nanoscience and nanotechnology*: John Wiley & Sons, 2016.
- [21] Z. Omar Khudhur, A. H Maad, H. A Ghanimi, and A. Abdolmaleki, "Fullerene nanoparticle as new therapeutic agent for the nervous system disorders," *Nanomedicine Journal (NMJ)*, vol. 11, pp. 342-359, 2024.
- [22] P. K. Panda, A. Grigoriev, Y. K. Mishra, and R. Ahuja, "Progress in supercapacitors: roles of two dimensional nanotubular materials," *Nanoscale Advances*, vol. 2, pp. 70-108, 2020.
- [23] L. J. Villarreal-Gómez, G. L. Pérez-González, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, V. Nimaev, A. Soloveva, *et al.*, "Antimicrobial effect of electrospun nanofibers loaded with silver nanoparticles: Influence of Ag incorporation method," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2021, p. 9920755, 2021.
- [24] R. Hunter, J. Ramírez-Rico, and Z. Schnepf, "Iron-catalyzed graphitization for the synthesis of nanostructured graphitic carbons," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 10, pp. 4489-4516, 2022.
- [25] M. A. Al Faruque, M. Syduzzaman, J. Sarkar, K. Bilisik, and M. Naebe, "A review on the production methods and applications of graphene-based materials," *Nanomaterials*, vol. 11, p. 2414, 2021.
- [26] M. Ghalkhani, E. M. Khosrowshahi, and E. Sohoul, "Carbon nano-onions: Synthesis, characterization, and application," in *Handbook of carbon-based nanomaterials*, ed: Elsevier, 2021, pp. 159-207.
- [27] R. Aitken, K. Creely, and C. Tran, *Nanoparticles: an occupational hygiene review* vol. 274: HSE books London, 2004.

- [28] S. A. M. Ealia and M. P. Saravanakumar, "A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application," in *IOP conference series: materials science and engineering*, 2017, p. 032019.
- [29] D. A. Richards, A. Maruani, and V. Chudasama, "Antibody fragments as nanoparticle targeting ligands: a step in the right direction," *Chemical science*, vol. 8, pp. 63-77, 2017.
- [30] P. Mohanpuria, N. K. Rana, and S. K. Yadav, "Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications," *Journal of nanoparticle research*, vol. 10, pp. 507-517, 2008.
- [31] X. Li, H. Xu, Z.-S. Chen, and G. Chen, "Biosynthesis of nanoparticles by microorganisms and their applications," *Journal of nanomaterials*, vol. 2011, p. 270974, 2011.
- [32] F. Moulahcene, "Elaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose/montmorillonite," thèse de magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2008.
- [33] S. Bizet, "Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSSTM) avec des monomères méthacrylate," Thesis, INSA Lyon, 2004.
- [34] P. Vitoux, "Élaboration de nanocomposites" nanoparticules métalliques/polymère" en milieux fluides supercritiques," Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2008.
- [35] H. Laala and I. Kortali, "Analyse de la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag situé dans un milieu élastique," FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES DÉPARTEMENT GÉNIE CIVIL, 2017.
- [36] D. BELHADJI, "Synthèse et caractérisation de composites polyethylenedioxyde Thiophène\Maghnite-Fe," Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, 2010.
- [37] T. Al-Ani and O. Sarapää, "Clay and clay mineralogy," *Physical-chemical properties and industrial uses*, pp. 11-65, 2008.
- [38] N. A. Perez, "Etude calorimétrique et diélectrique de nanocomposites silicones," Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2008.
- [39] M. Ambid, "Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique: Etude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques," Toulouse 3, 2007.
- [40] B. Rage, "Particules core-shell à base de silicium comme matériaux d'anode pour batteries Li-ion," Université Montpellier, 2021.

- [41] G. Chen, Y. Wang, R. Xie, and S. Gong, "A review on core-shell structured unimolecular nanoparticles for biomedical applications," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 130, pp. 58-72, 2018.
- [42] R. Ghosh Chaudhuri and S. Paria, "Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications," *Chemical reviews*, vol. 112, pp. 2373-2433, 2012.
- [43] J. J. Schneider, "Magnetic Core/Shell and Quantum-Confined Semiconductor Nanoparticles via Chimie Douce Organometallic Synthesis," *Advanced Materials*, vol. 13, pp. 529-533, 2001.
- [44] B. Chahhou, "Synthèse et propriétés thermochimiques de composites SiC/MAX," Université de Bordeaux, 2023.
- [45] T. D. Fornes & E. P. Giannelis, "Polymer-layered silicate nanocomposites: Properties and applications," *Journal of Polymer*, 2001.
- [46] L. Houf, "Développement de nanocomposites à propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaires," Université de Grenoble, 2011.
- [47] B. Guichard, "Renforcement thermomécanique et amélioration des propriétés barrière aux essences du HDPE par des approches (nano) composites," Université de Lyon, 2019.
- [48] S. MALLEGOL, P. QUEFFELEC, C. BROSSEAU, and A. KONN, "ETUDE DE LA FAISABILITÉ D'UN ISOLATEUR HYPERFREQUENCE UTILISANT DES MATERIAUX NANOCOMPOSITES MAGNETIQUES," *13èmes Journées Nationales Micro-Ondes (JNM)*.
- [49] S. Wang, C. Long, X. Wang, Q. Li, and Z. Qi, "Synthesis and properties of silicone rubber/organomontmorillonite hybrid nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 69, pp. 1557-1561, 1998.
- [50] R. K. Das, V. L. Pachapur, L. Lonappan, M. Naghdi, R. Pulicharla, S. Maiti, *et al.*, "Biological synthesis of metallic nanoparticles: plants, animals and microbial aspects," *Nanotechnology for Environmental Engineering*, vol. 2, pp. 1-21, 2017.
- [51] R. AHMED BENCHAIIB, K. BELMADI, and N. RAMDANI, "Synthèse des nanoparticules de ZnO à partir de Silybum Marianum," 2024.
- [52] C. d'Orleans, "Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie," Université Louis Pasteur-Strasbourg I, 2003.
- [53] C. Becker, "Intérêt de la pulvérisation cathodique magnétron assistée par laser pour la réalisation de surfaces superhydrophobes ajustables," Université de Strasbourg, 2013.

- [54] M.-A. Guitou, "Nanoparticules et santé: des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO₂," 2014.
- [55] A. Dazzazi, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'oxydes métalliques par voie organométallique: vers des applications biomédicales," Toulouse 3, 2013.
- [56] L. Ouyang, "Synthèse de nanoparticules de cuivre par dismutation de complexes de cuivre (I) et développement de nouvelles voies d'accès par stratégie organométallique," Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie, 2022.
- [57] F. Fu, "Synthèses et applications catalytiques de nanoparticules d'éléments de transition," Bordeaux, 2019.
- [58] P. Khare and P. Bisen, "Mitigating Effect of physico-chemical factors ON Ni²⁺ Hg²⁺ and Cu²⁺ toxicity in cylindrospermum Iu 942," *Environmental technology*, vol. 12, pp. 297-301, 1991.
- [59] S. Rat, "Synthèses et caractérisations de films et de nanocomposites de matériaux à transition de spin pour des applications dans des dispositifs électroniques et mécaniques," Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2017.
- [60] J. Silvestre, N. Silvestre, and J. De Brito, "Polymer nanocomposites for structural applications: Recent trends and new perspectives," *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, vol. 23, pp. 1263-1277, 2016.
- [61] F. Essabti, "Mise en œuvre de nanocomposites à matrice chitosane pour renforcer l'imperméabilité aux gaz de films d'emballage alimentaire," Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, 2018.
- [62] A. Rosset, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire," Université de Perpignan, 2017.
- [63] K. Turcheniuk, R. Boukherroub, and S. Szunerits, "Gold-graphene nanocomposites for sensing and biomedical applications," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 3, pp. 4301-4324, 2015.
- [64] C. Klingshirn, "ZnO: material, physics and applications," *ChemPhysChem*, vol. 8, pp. 782-803, 2007.
- [65] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics* vol. 85: CRC press, 2004.
- [66] S. Al-Hilli and M. Willander, "Membrane potential measurements across a human fat cell using ZnO nanorods," *Nanotechnology*, vol. 20, p. 175103, 2009.
- [67] Z. L. Wang, "Nanostructures of zinc oxide," *Materials today*, vol. 7, pp. 26-33, 2004.

- [68] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of applied physics*, vol. 98, 2005.
- [69] D. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. Litton, G. Cantwell, and W. Harsch, "Valence-band ordering in ZnO," *Physical Review B*, vol. 60, p. 2340, 1999.
- [70] I. BOUKENDIR, "Etude des couches minces ZnO dopé au Lithium élaborées par le spray pneumatique," 2019.
- [71] N. Alvi, K. Ul Hasan, O. Nur, and M. Willander, "The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes," *Nanoscale research letters*, vol. 6, pp. 1-7, 2011.
- [72] A. Djurišić, Y. Leung, K. Tam, L. Ding, W. Ge, H. Chen, *et al.*, "Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength," *Applied Physics Letters*, vol. 88, 2006.
- [73] M. Willander, O. Nur, Q. Zhao, L. Yang, M. Lorenz, B. Cao, *et al.*, "Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers," *Nanotechnology*, vol. 20, p. 332001, 2009.
- [74] L. Serairi, "Elaboration et Conception des Dispositifs de la Récupération D'énergie à base de Nanofils de ZnO et de Microfibres de PVDF-TrFE," Université Paris-Est, 2017.
- [75] M. Hussain, "Synthesis, characterization and applications of metal oxide nanostructures," Linköping University Electronic Press, 2014.
- [76] M. Golmohammadi, M. Honarmand, and S. Ghanbari, "A green approach to synthesis of ZnO nanoparticles using jujube fruit extract and their application in photocatalytic degradation of organic dyes," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 229, p. 117961, 2020.
- [77] J. Lu, H. Ali, J. Hurh, Y. Han, I. Batjikh, E. J. Rupa, *et al.*, "The assessment of photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticles from the roots of *Codonopsis lanceolata* synthesized by one-pot green synthesis method," *Optik*, vol. 184, pp. 82-89, 2019.
- [78] S. M. T. H. Moghaddas, B. Elahi, and V. Javanbakht, "Biosynthesis of pure zinc oxide nanoparticles using Quince seed mucilage for photocatalytic dye degradation," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 821, p. 153519, 2020.
- [79] F. Abdullah, N. A. Bakar, and M. A. Bakar, "Low temperature biosynthesis of crystalline zinc oxide nanoparticles from *Musa acuminata* peel extract for visible-light degradation of methylene blue," *Optik*, vol. 206, p. 164279, 2020.

- [80] T. Safawo, B. Sandeep, S. Pola, and A. Tadesse, "Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using tuber extract of anchote (*Coccinia abyssinica* (Lam.) Cong.) for antimicrobial and antioxidant activity assessment," *OpenNano*, vol. 3, pp. 56-63, 2018.
- [81] H. Chandra, D. Patel, P. Kumari, J. Jangwan, and S. Yadav, "Phyto-mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles of *Berberis aristata*: Characterization, antioxidant activity and antibacterial activity with special reference to urinary tract pathogens," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 102, pp. 212-220, 2019.
- [82] K. Velsankar, S. Sudhakar, and G. Maheshwaran, "Effect of biosynthesis of ZnO nanoparticles via *Cucurbita* seed extract on *Culex tritaeniorhynchus* mosquito larvae with its biological applications," *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 200, p. 111650, 2019.
- [83] M. Gerawork, "Photodegradation of methyl orange dye by using Zinc Oxide–Copper Oxide nanocomposite," *Optik*, vol. 216, p. 164864, 2020.
- [84] C. F. Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts, "Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications," 2010.
- [85] Y. Wang, Z. Zhong, Y. Chen, C. T. Ng, and J. Lin, "Controllable synthesis of Co_3O_4 from nanosize to microsize with large-scale exposure of active crystal planes and their excellent rate capability in supercapacitors based on the crystal plane effect," *Nano Research*, vol. 4, pp. 695-704, 2011.
- [86] C. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*: Elsevier, 2011.
- [87] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," *Journal of physics: condensed matter*, vol. 16, p. R829, 2004.
- [88] F. Abdullah, N. A. Bakar, and M. A. Bakar, "Current advancements on the fabrication, modification, and industrial application of zinc oxide as photocatalyst in the removal of organic and inorganic contaminants in aquatic systems," *Journal of hazardous materials*, vol. 424, p. 127416, 2022.
- [89] A. Melo, M. S. Amadeu, M. Lancellotti, L. M. d. Hollanda, and D. Machado, "The role of nanomaterials in cosmetics: national and international legislative aspects," *Química Nova*, vol. 38, pp. 599-603, 2015.
- [90] D. C. J. P. d. L. e. al, "Zinc oxide: properties, synthesis, and applications," *Materials Science and Engineering*, vol. R: Reports, (2017).
- [91] M. Houlle, "Synthèse de nanofilaments carbonés: applications en catalyse et en renforcement mécanique," Strasbourg, 2009.

- [92] S. Prakash, N. Elavarasan, A. Venkatesan, K. Subashini, M. Sowndharya, and V. Sujatha, "Green synthesis of copper oxide nanoparticles and its effective applications in Biginelli reaction, BTB photodegradation and antibacterial activity," *Advanced Powder Technology*, vol. 29, pp. 3315-3326, 2018.
- [93] A. Atri, M. Echabaane, A. Bouzidi, I. Harabi, B. M. Soucase, and R. B. Chaâbane, "Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Ephedra Alata plant extract and a study of their antifungal, antibacterial activity and photocatalytic performance under sunlight," *Heliyon*, vol. 9, 2023.
- [94] A. H. Gharbi, H. Hemmami, S. E. Laouini, A. Bouafia, I. Ben Amor, S. Zeghoud, *et al.*, "Novel CuO–SiO₂ nanocomposites: synthesis, kinetics, recyclability, high stability and photocatalytic efficiency for Rose Bengal dye removal," *Transition Metal Chemistry*, pp. 1-19, 2024.
- [95] J. E. Jeronsia, L. A. Joseph, P. A. Vinosha, A. J. Mary, and S. J. Das, "Camellia sinensis leaf extract mediated synthesis of copper oxide nanostructures for potential biomedical applications," *Materials Today: Proceedings*, vol. 8, pp. 214-222, 2019.
- [96] N. Dighore, S. Jadhav, S. Gaikwad, and A. Rajbhoj, "Copper oxide nanoparticles synthesis by electrochemical method," *Materials Science*, vol. 22, pp. 170-173, 2016.
- [97] T. Velusamy, A. Liguori, M. Macias-Montero, D. B. Padmanaban, D. Carolan, M. Gherardi, *et al.*, "Ultra-small CuO nanoparticles with tailored energy-band diagram synthesized by a hybrid plasma-liquid process," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 14, p. 1600224, 2017.
- [98] P. D. Myers Jr, T. E. Alam, R. Kamal, D. Goswami, and E. Stefanakos, "Nitrate salts doped with CuO nanoparticles for thermal energy storage with improved heat transfer," *Applied Energy*, vol. 165, pp. 225-233, 2016.
- [99] K. Borgohain, J. B. Singh, M. R. Rao, T. Shripathi, and S. Mahamuni, "Quantum size effects in CuO nanoparticles," *Physical Review B*, vol. 61, p. 11093, 2000.
- [100] S. Mosleh, M. R. Rahimi, M. Ghaedi, K. Dashtian, and S. Hajati, "Sonochemical-assisted synthesis of CuO/Cu₂O/Cu nanoparticles as efficient photocatalyst for simultaneous degradation of pollutant dyes in rotating packed bed reactor: LED illumination and central composite design optimization," *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 40, pp. 601-610, 2018.
- [101] E. Mousali and M. A. Zanjanchi, "Electrochemical synthesis of copper (II) oxide nanorods and their application in photocatalytic reactions," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 23, pp. 925-935, 2019.

- [102] I. M. Araújo, R. R. Silva, G. Pacheco, W. R. Lustri, A. Tercjak, J. Gutierrez, *et al.*, "Hydrothermal synthesis of bacterial cellulose–copper oxide nanocomposites and evaluation of their antimicrobial activity," *Carbohydrate polymers*, vol. 179, pp. 341-349, 2018.
- [103] V. V. Khedekar and B. M. Bhanage, "Simple electrochemical synthesis of cuprous oxide nanoparticles and their application as a non-enzymatic glucose sensor," *Journal Of the Electrochemical Society*, vol. 163, p. B248, 2016.
- [104] A. Benkhelif, "Valorisation des céramiques contenues dans les scories d'aluminium," 2023.
- [105] Q. Wang, W. Li, I. Hung, F. Mentink-Vigier, X. Wang, G. Qi, *et al.*, "Mapping the oxygen structure of γ -Al₂O₃ by high-field solid-state NMR spectroscopy," *Nature Communications*, vol. 11, p. 3620, 2020.
- [106] K. K. Anna, N. K. R. Bogireddy, V. Agarwal, and R. R. Bon, "Synthesis of α and γ phase of aluminium oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight: A comparative study," *Materials Letters*, vol. 317, p. 132085, 2022.
- [107] P. Nagarajan, V. Subramaniyan, V. Elavarasan, N. Mohandoss, P. Subramaniyan, and S. Vijayakumar, "Biofabricated aluminium oxide nanoparticles derived from Citrus aurantium L.: antimicrobial, anti-proliferation, and photocatalytic efficiencies," *Sustainability*, vol. 15, p. 1743, 2023.
- [108] V. Manikandan, P. Jayanthi, A. Priyadharsan, E. Vijayapraphap, P. Anbarasan, and P. Velmurugan, "Green synthesis of pH-responsive Al₂O₃ nanoparticles: Application to rapid removal of nitrate ions with enhanced antibacterial activity," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 371, pp. 205-215, 2019.
- [109] A. H. Gharbi, S. E. Laouini, H. Hemmami, A. Bouafia, M. T. Gherbi, I. Ben Amor, *et al.*, "Eco-friendly synthesis of Al₂O₃ nanoparticles: comprehensive characterization properties, mechanics, and photocatalytic dye adsorption study," *Coatings*, vol. 14, p. 848, 2024.
- [110] H.-J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz, "Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al₂O₃," *JOSA*, vol. 65, pp. 742-744, 1975.
- [111] M. E. Thomas, W. J. Tropf, and S. L. Gilbert, "Vacuum-ultraviolet characterization of sapphire, ALON, and spinel near the band gap," *Optical Engineering*, vol. 32, pp. 1340-1343, 1993.
- [112] Y. NAJIH, "caracterisation physicochimique des surfaces d'oxyde de zinc et d'oxyde d'aluminium: investigation de l'énergie de surface," 2018.

- [113] R. Aaufaure, "Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'or à l'aide de molécules phosphorées," Université Sorbonne Paris Cité, 2016.
- [114] M. Ghodrati, M. Mousavi-Kamazani, and Z. Bahrami, "Synthesis of superhydrophobic coatings based on silica nanostructure modified with organosilane compounds by sol-gel method for glass surfaces," *Scientific Reports*, vol. 13, p. 548, 2023.
- [115] A. Liberman, N. Mendez, W. C. Trogler, and A. C. Kummel, "Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine," *Surface science reports*, vol. 69, pp. 132-158, 2014.
- [116] J. G. Croissant, K. S. Butler, J. I. Zink, and C. J. Brinker, "Synthetic amorphous silica nanoparticles: toxicity, biomedical and environmental implications," *Nature Reviews Materials*, vol. 5, pp. 886-909, 2020.
- [117] P. Singh, S. Srivastava, and S. K. Singh, "Nanosilica: Recent progress in synthesis, functionalization, biocompatibility, and biomedical applications," *ACS Biomaterials Science & Engineering*, vol. 5, pp. 4882-4898, 2019.
- [118] A.-L. de Jussieu, *Genera plantarum secundum ordines naturales disposita juxta methodum in horto regio parisiensi exaratam, anno 1774: veuve Herissant*, 1789.
- [119] T. S. Tonny, S. Sultana, and F. Siddika, "Study on medicinal uses of Persicaria and Rumex species of polygonaceae family," *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, vol. 6, pp. 587-589, 2017.
- [120] K. Uddin, A. Rahman, and A. Islam, "Taxonomy and traditional medicine practices of Polygonaceae (smartweed) family at rajshahi, bangladesh," *International Journal of Advanced Research*, vol. 2, pp. 459-469, 2014.
- [121] M. Okasaka, Y. Takaishi, K. Kogure, K. Fukuzawa, H. Shibata, T. Higuti, *et al.*, "New Stilbene Derivatives from Calligonum l euocladum," *Journal of natural products*, vol. 67, pp. 1044-1046, 2004.
- [122] M. Neffati, Z. Ghrabi-Gammar, N. Akrimi, and B. Henchi, "Les plantes endémiques de la Tunisie," *Flora Mediterranea*, vol. 9, pp. 163-174, 1999.
- [123] P. Quezel and S. Santa, "Nouvelles Flore d'Algérie et des régions Désertiques Méridionales tome II," *Centre National de la Recherche Scientifique: France*, pp. 34-38, 1963.
- [124] L. Ibtissam, S. MEHDA, H. ATTIA, R. ATTIA, D. Feriel, and R. KHIARI, "Phenolic profile, antioxidant capacity, and in vivo sub-acute toxicity evaluation of Calligonum comosum L. aerial part," 2025.

- [125] F. A. Badria, M. Ameen, and M. R. Akl, "Evaluation of cytotoxic compounds from *Calligonum comosum* L. growing in Egypt," *Zeitschrift für Naturforschung C*, vol. 62, pp. 656-660, 2007.
- [126] H. Riadh, F. Imen, Z. Abdelmajid, and F. Sinda, "Detection and extraction of anti-listeral compounds from *Calligonum comosum*, a medical plant from arid regions of Tunisia," *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines*, vol. 8, 2011.
- [127] D. Alkhalifah, "In-vitro antibacterial activity of ethanol extract of *Calligonum comosum* plant against four human pathogens in Saudi Arabia," 2013.
- [128] A. CHOUIKH, A. E. CHEMSA, C. AOUNALLAH, I. AOUNALLAH, and A. Fatma, "Phytochemical study, nutritive value, antioxidant and anti-inflammatory activities of phenolic extracts from desert plant *Calligonum comosum* L'Hér," *Algerian Journal of Biosciences*, vol. 1, pp. 68-75, 2020.
- [129] A. Dhief, M. Gorai, S. Aschi-Smiti, and M. Neffati, "Comparative phenological and water potential patterns of three *Calligonum* species in the eastern Great Erg of Tunisia," *Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, vol. 204, pp. 581-592, 2009.
- [130] H. Abdallah, G. Asaad, M. Arbid, and E. Abdel-Sattar, "Anti-inflammatory, antinociceptive, antipyretic and gastroprotective effects of *Calligonum comosum* in rats and mice," *Int. J. Toxicol. Pharmacol. Res*, vol. 6, pp. 26-33, 2014.
- [131] X. Liu, M. Zakaria, M. Islam, R. Radhakrishnan, A. Ismail, H. Chen, *et al.*, "Anti-inflammatory and anti-ulcer activity of *Calligonum comosum* in rats," *Fitoterapia*, vol. 72, pp. 487-491, 2001.
- [132] M. Al-Otaibi, "Aspects of the autecology of arta (*Calligonum comosum* L. Her) a medical plant from arid region of Saudi Arabia," *J Biodivers Environ Sci*, vol. 6, pp. 248-55, 2015.

CHAPITRE II

Synthèse et Caractérisation

L'intérêt pour la fabrication écologique des particules nanométriques d'oxydes métalliques a considérablement augmenté ces dernières années. Ce processus, qui est à la fois efficace et respectueux de l'environnement, est largement appliqué dans divers secteurs tels que la médecine, l'électronique et la catalyse. Il s'appuie de l'usage d'extraits aqueux provenant après différentes plantes pour la production des particules nanométriques. Les substances phénoliques dérivés des plantes ont une importance crucial en tant qu'agents réducteurs et revêtant les ions métalliques durant le processus de synthèse. L'idée est de minimiser l'empreinte écologique liée à la fabrication de nanoparticules tout en maintenant leurs propriétés désirées. Cette méthode encourage donc la durabilité et la sécurité des procédés de fabrication des nanoparticules.

Ce chapitre vise à d'exposer une approche de fabrication simple et respectueuse de l'environnement pour la production de nanoparticules et de nanocomposites à base d'oxydes métalliques, en faisant appel à un extrait provenant des feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér. Il donne également une représentation des conditions expérimentales mises en œuvre dans cette recherche. Pour confirmer la nature des produits finaux issus de cette méthode de synthèse écologique, multiples méthodes de caractérisation conventionnelles ont été utilisées, y compris l'UV-Vis, la FT-IR, la DRX, la MEB et l'EDX. De plus, l'examen des caractéristiques mécaniques des nanoparticules d'oxydes d'aluminium a mis en évidence leur valeur potentielle pour les applications industrielles.

II.1.Fabrication écologique basée sur des extraits végétaux:

On critique souvent les approches chimiques et physiques de production de nanoparticules à cause de leur durée prolongée, l'utilisation de substances nocifs et de solvants potentiellement dangereux qui sont compliqués à éliminer. De plus, ils ont des conséquences durables sur l'environnement et nécessite une importante quantité d'énergie .Bien sûr, la synthèse verte demande une quantité d'énergie plutôt faible [1],rentable, simple et souvent reproductible, permettant d'obtenir des matériaux plus stables. Avec l'approche de synthèse écologique, il n'est pas besoin de haute pression élevée, de températures élevées ou des substances chimiques nocives. [2]

Actuellement, un grand nombre de chercheurs optent pour des méthodes de synthèse écologiques. Les procédures habituelles de la synthèse écologique font fréquemment appel à des ressources naturelles telles que les extraits de feuilles végétales, les solvants les solvants inoffensifs comme

l'eau et l'éthanol, des matériaux biodégradables et biocompatibles, ainsi qu'à des procédés économes en énergie lors de la fabrication des nanoparticules.[3]

L'existence des Substances phénoliques comme les tanins, les flavanoïdes et les acides phénoliques dans l'extrait végétal joue un rôle crucial dans la réduction des ions métalliques et la formation rapide et aisée de nanoparticules métalliques d'oxyde, facilitant ainsi l'extraction des sels minéraux[4]. La fabrication écologique de nanoparticules a été effectuée en utilisant différents constituants des plantes comme : les graines, les racines, les feuilles, les tiges, les fleurs, les écorces et les fruits [5], garantissant ainsi les mécanismes simples, peu coûteux et respectueux de l'environnement.

II.1.1. Procédé écologique de fabrication de nanoparticules basée sur des extraits végétaux :

Habituellement, le processus de bioréduction des métaux dans les extraits végétaux se divise en trois étapes majeures: l'activation, la croissance et la finalisation.

Le processus débute par la phase d'activation, où les ions métalliques sont tirés de leurs précurseurs salins grâce à l'interaction avec les métabolites végétaux, des biomolécules possédant des propriétés réductrices. En outre, les ions métalliques évoluent d'un état d'oxydation monovalent ou divalent à un état de valence nulle, et la nucléation des atomes métalliques qui se sont réduits se produit.[6]

La phase de croissance désigne la fusion spontanée des nanoparticules, processus durant lequel de petites nanoparticules voisines se joignent spontanément pour créer des particules plus volumineuses, renforçant ainsi la stabilité thermodynamique des nanoparticules.[7]

La phase de finalisation est l'étape finale du processus de synthèse, durant laquelle les nanoparticules parviennent à leur performance optimale. La capacité d'un extrait végétal à stabiliser les nanoparticules métalliques a une grande influence sur ce processus [8]

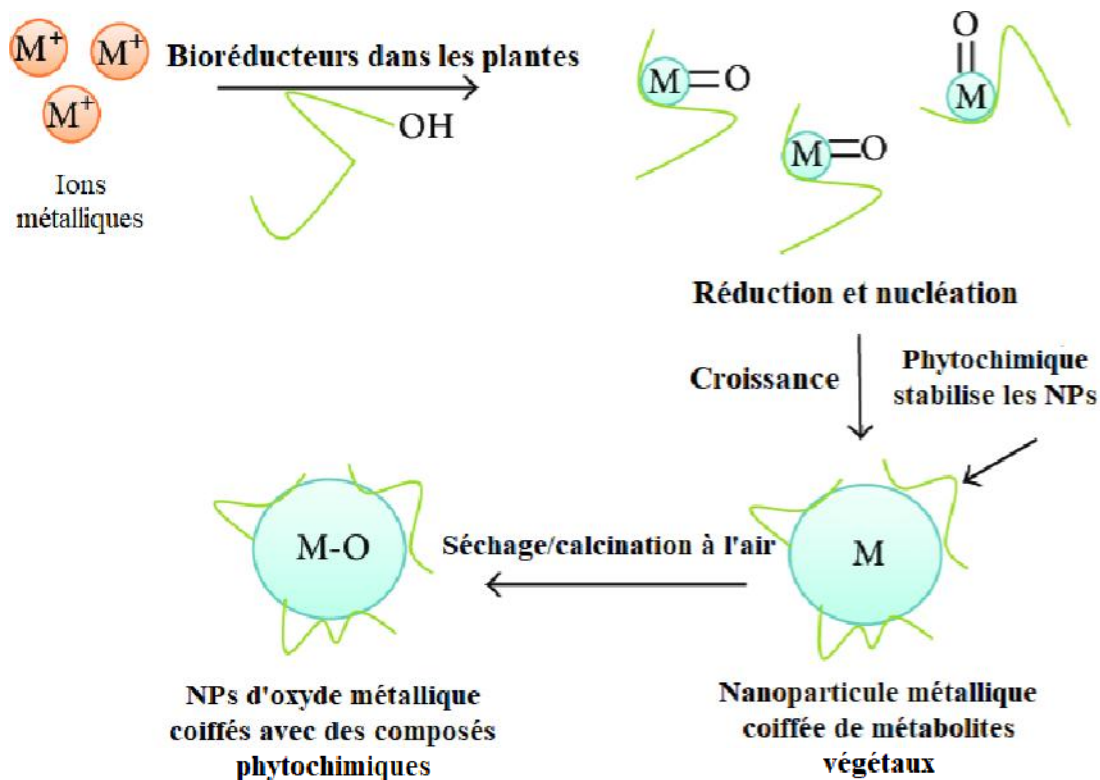


Figure (II.1):Processus de fabrication écologique des nanoparticules d'oxydes métalliques.[9]

II.1.2. Métabolites secondaires dans la production verte des nanoparticules basée sur des extraits

Le processus de réaction de réduction touché principalement les biomolécules d'origines végétale, en particulier les métabolites secondaires comme les substances organiques. On connaît bien ces métabolites secondaires pour leur importance cruciale dans la gestion de plusieurs maladies aiguës. De ce fait, le processus de réduction suggéré prouvé que les métabolites secondaires sont des composants cruciaux pour la biosynthèse des nanoparticules métalliques..[10]

Les composés végétaux renferment diverses fonctions, y compris C-H, C=C (alcène), C=N (amide), O-H (phénol et alcool), N-H (amine) et COO⁻ (groupe carboxylique)[11]. Dans le cadre de la synthèse verte, les composés phénoliques se classent parmi les plus fréquemment employés. Ces composés distinguent par la présence d'un noyau benzénique qui possède un ou plusieurs substitués hydroxyle.

II.2. Matériels et techniques

Notre tâche a été réalisée dans laboratoire de Biotechnologie, Biomateriaux et matériaux Condensés (BBMC) et l'Unité de Développement des Énergies Renouvelables en Zones Arides (DRZA) l'Université Chahid Hamma Lakhdar d'El Oued. Cette recherche se concentre sur la synthèse écologique et l'analyse des nanoparticules d'oxydes métalliques couvertes de dioxyde de silicium, utilisant des extraits de feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér et *Arachis hypogaea* L, ainsi que sur leurs applications.

II.2.1. Plantes utilisées

Pour la production écologique des oxydes métalliques en utilisant les extraits de feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér et *Arachis hypogaea* L, les échantillons ont été récoltés dans la Wilaya d'El Oued (33° 07' 00" N, 7° 11' 00" E). Cette sélection repose sur des recherches effectuées sur ces plantes au laboratoire de l'unité DRZA, ainsi que dans divers laboratoires à l'échelle mondiale. Ces études ont toutes validé l'existence de composés phytochimiques (agents bio-réducteurs), en particulier: les alcaloïdes, les polyphénols (flavonoïdes, tannins condensés) et les saponines.

II.2.2. Procédure:

II.2.2.1. Elaboration de l'extrait des plantes:

Les feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér et *Arachis hypogaea* L ont été récoltées en mars 2022, tandis que l'écorce a été collectée en juin 2022 dans des exploitations agricoles locales situées dans la région d'El Oued au Sud-Est de l'Algérie. Les feuilles et les écorces ont été soigneusement lavées puis séchées à l'ombre, à une température ambiante et protégées de la lumière directe du soleil pendant 7 à 15 jours, afin de préserver autant que possible l'intégrité de leur composition chimique.

✓ *Récupération des substances phénoliques:*

Pour séparer les composés naturels présents dans la matière première, on utilise des solvants spécifiques. Si le composé à extraire est de nature solide, on applique alors une extraction solide-liquide. L'idée fondamentale de cette approche repose sur le passage du solvant à travers l'interface solide-liquide, dissolvant le composant actif dans le solide et le transportant vers l'extérieur.

∨ **Procédure d'opération:**

Un mélange de 10 g de feuilles séchées et de 150 mL d'eau déionisée a été porté à ébullition à 65 °C pendant 2 heures. Au cours du processus de chauffage, une solution brune claire s'est formée. L'extrait ainsi obtenu a été filtré à l'aide de papier filtre Whatman n°1, puis conservé au réfrigérateur pour une utilisation ultérieure.

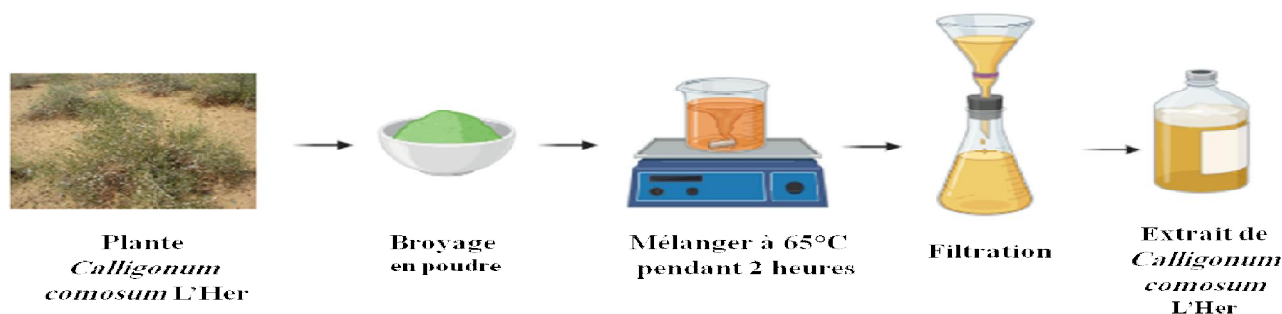


Figure II.2: Représentation schématique les étapes de synthèse de l'extrait des feuilles de *Calligonum comosum* L'Her.

II.2.2.2. Fabrication des NPs d'oxydes métalliques:

II.2.2.2.1. Fabrication des nanoparticules d'Oxyde de Zinc:

50 mL d'extrait de feuilles de plante et 100 mL de solution de $ZnCl_2$ à 0,1 M ont été mélangés, et le mélange a été agité en continu à 70 °C pendant 2 heures. Une solution de NaOH à 2 M a ensuite été ajoutée goutte à goutte au mélange tout en remuant. L'apparition d'une couleur jaune clair dans la solution indique la formation réussie des nanoparticules de ZnO. Le précipité a été séparé de la solution réactionnelle par centrifugation à 3000 tr/min pendant 10 minutes pour éliminer les impuretés. Ensuite, le précipité a été séché à 80 °C pendant 24 heures, puis calciné à 600 °C pendant 6 heures. Le produit final obtenu était des nanoparticules de ZnO blanches.

II.2.2.2.2. Fabrication des nanoparticules d'Oxyde de Cuivre :

Une quantité de 50 mL d'extrait de feuilles de plante et 100 mL de solution de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ à 0,1 M ont été combinés et agités en continu à 70 °C pendant 2 heures. Pendant l'agitation, une solution de NaOH à 2 M a été ajoutée lentement, goutte à goutte, au mélange. La production d'oxyde de cuivre a été confirmée par une variation de couleur visible, passant du vert au brun foncé. Le précipité a été séparé de la solution de réaction par centrifugation à 3000 tr/min pendant 10 minutes pour éliminer les impuretés. Ensuite, le précipité a été séché à 80 °C pendant 24 heures, puis soumis à une calcination à 600 °C pendant 6 heures. Le produit final obtenu était des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) de couleur noire pâle.

II.2.2.2.3. Fabrication des nanoparticules d'Oxyde d'Aluminium:

50 mL de l'extrait de feuilles ont été combinés avec 100 mL d'une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à 0,1 M. Ce mélange a été agité en continu à 70 °C pendant 2 heures. Pendant l'agitation, une solution de NaOH à 2 M a été ajoutée progressivement, goutte à goutte. L'apparition d'une couleur jaune claire dans la solution a indiqué la formation de nanoparticules de Al_2O_3 . Le précipité obtenu a été séparé du mélange réactionnel par centrifugation à 3000 tr/min pendant 10 minutes pour éliminer les impuretés. Après centrifugation, le précipité a été séché à 80 °C pendant 24 heures, puis calciné à 900 °C pendant 9 heures. Le produit final obtenu était des nanoparticules blanches de Al_2O_3 .

II.2.2.2.4. Fabrication des nanoparticules d'oxyde de silicium:

La synthèse des nanoparticules a été réalisée conformément au protocole [12]. Les coques d'arachide (*Arachis hypogaea* L) ont été chauffées pendant deux heures entre 600 et 700 °C pour obtenir des cendres. Un mélange de 10 g de cendres et 100 ml de solution d'HCl à 10 % a ensuite été agité à 70 °C pendant une heure, puis filtré et rincé à l'eau distillée. Après séchage à 70 °C, les cendres ont produit une poudre de silice blanche. Ensuite, 1 g de cendres a été mélangé avec une solution de NaOH (2.5N) et agité à 70–80 °C, puis filtré et titré avec H_2SO_4 (5N) jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 7, permettant la précipitation de la silice, produisant ainsi des nanoparticules de SiO_2 amorphes.

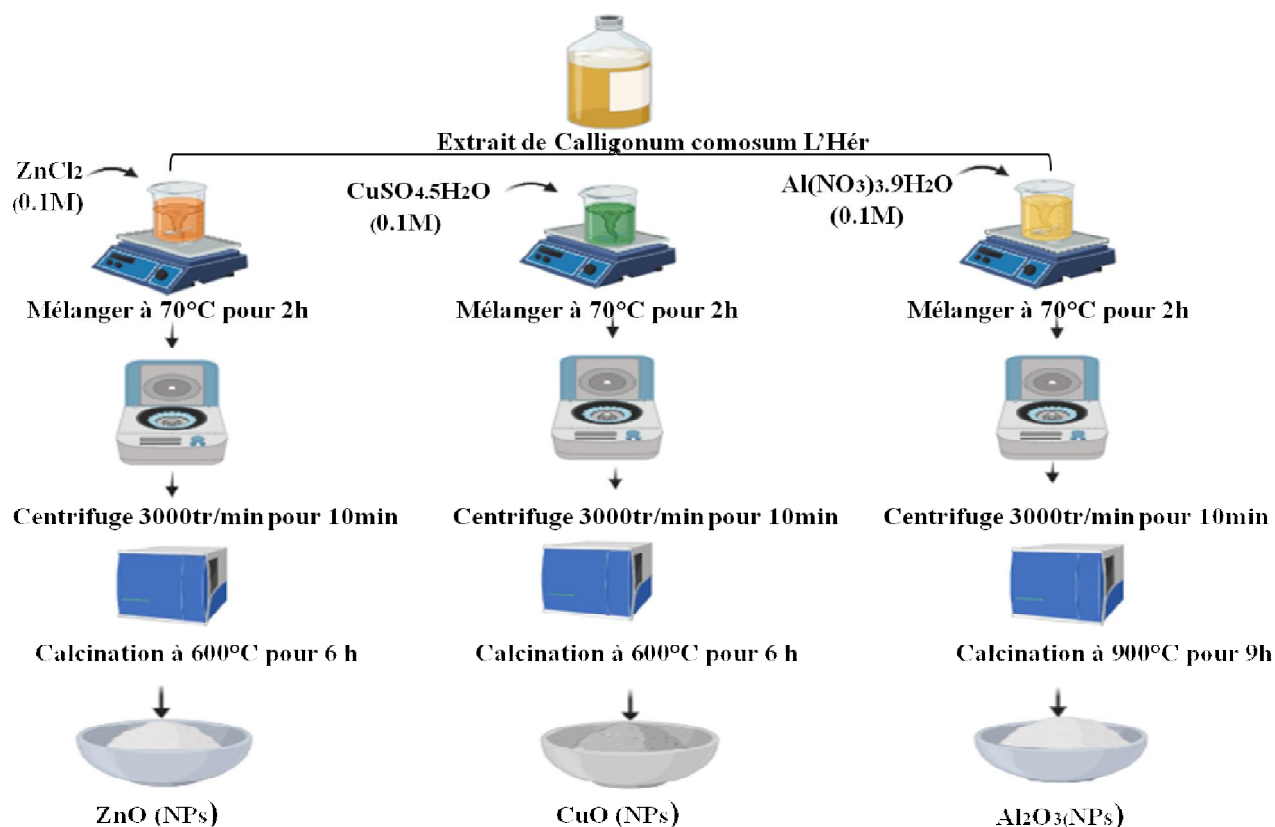


Figure (II.3): Schématisation des phases de production des nanoparticules (ZnO NPs, CuO NPs, Al_2O_3 NPs) à partir de l'extrait obtenu des feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér.

II.2.2.3 Synthèse des nanocomposites d'Oxyde metalique incorporées par le dioxyde de silicium:

II.2.2.3.1 Synthèse des nanocomposites d'Oxyde Zinc incorporées par le dioxyde de silicium:

Pour la synthèse du nanocomposite coquille-noyau $ZnO@SiO_2$, 1,0 g de nanoparticules de SiO_2 , 0,3 g de $ZnCl_2$ et 50 mL d'extrait aqueux de plante ont été mélangés, puis le mélange a été chauffé à $75^\circ C$ pendant 2 heures sous agitation continue. Une solution aqueuse de NaOH à 2 M a ensuite été ajoutée. Le produit solide obtenu a été séparé par centrifugation et lavé plusieurs fois avec l'éthanol et de l'eau. La poudre nanocomposite blanche de $ZnO@SiO_2$ résultante a été chauffée à $600^\circ C$ pendant 6 heures.

II.2.2.3.2 Synthèse des nanocomposites d'Oxyde de Cuivre incorporés par le dioxyde de silicium:

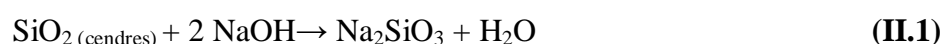
Pour la synthèse du nanocomposite coquille-noyau CuO@SiO₂, 1,0 g de nanoparticules de SiO₂, 0,3 g de CuSO₄·5H₂O et 50 mL d'extrait aqueux de plante ont été mélangés, puis le mélange a été chauffé à 75 °C pendant 2 heures sous agitation continue. Une solution aqueuse de NaOH à 2 M a ensuite été ajoutée. Le produit solide obtenu a été séparé par centrifugation et lavé plusieurs fois avec l'éthanol et de l'eau. La poudre nanocomposite noire de CuO@SiO₂ résultante a été chauffée à 600 °C pendant 6 heures.

II.2.2.3.3 Synthèse des nanocomposites d'Oxyde d'Aluminium incorporés par le dioxyde de silicium:

Pour la synthèse du nanocomposite coquille-noyau Al₂O₃@SiO₂, 1,0 g de nanoparticules de SiO₂, 0,3 g de Al(NO₃)₃·9H₂O et 50 mL d'extrait aqueux de plante ont été mélangés, puis le mélange a été chauffé à 75 °C pendant 2 heures sous agitation continue. Une solution aqueuse de NaOH à 2 M a ensuite été ajoutée. Le produit solide obtenu par centrifugation et lavé plusieurs fois avec l'éthanol et de l'eau. La poudre nanocomposite blanche de Al₂O₃@SiO₂ résultante a été chauffée à 900 °C pendant 9 heures.

1. Description des réactions concernées dans la synthèse du SiO₂ (NPs) à partir des cendres:

1^{re} réaction: Dissolution de la silice avec NaOH



- La silice (SiO₂) présente dans les cendres est insoluble dans l'eau, mais elle réagit avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) chaud pour former du **silicate de sodium (Na₂SiO₃)**, qui est soluble.

2^e réaction: Précipitation de la silice avec H₂SO₄



- L'ajout d'acide sulfurique (H₂SO₄) au silicate de sodium entraîne la précipitation de la silice (SiO₂) sous forme de gel.
- Le sulfate de sodium (Na₂SO₄) reste en solution et peut être séparé.

-On recourt souvent à cette technique pour la production de silice mésoporeuse, nano-silice et silice amorphe, qui trouvent leur application dans les secteurs pharmaceutiques, cosmétiques et environnementaux.

- Sécher la silice obtenue pour obtenir une poudre fine.

2. Préparation de ZnO (NPs) sur la surface de SiO₂ en utilisant ZnCl₂ et l'extrait d'Arta:

a. Dissolution du chlorure de zinc dans un milieu aqueux :

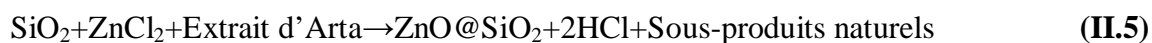


b. Réduction de Zn²⁺ par les composés bioactifs de l'Arta

Les flavonoïdes et polyphénols présents dans l'extrait d'Arta agissent comme des agents réducteurs, facilitant ainsi la précipitation de ZnO sur la surface de SiO₂ :



3. Réaction globale pour la synthèse de ZnO@SiO₂



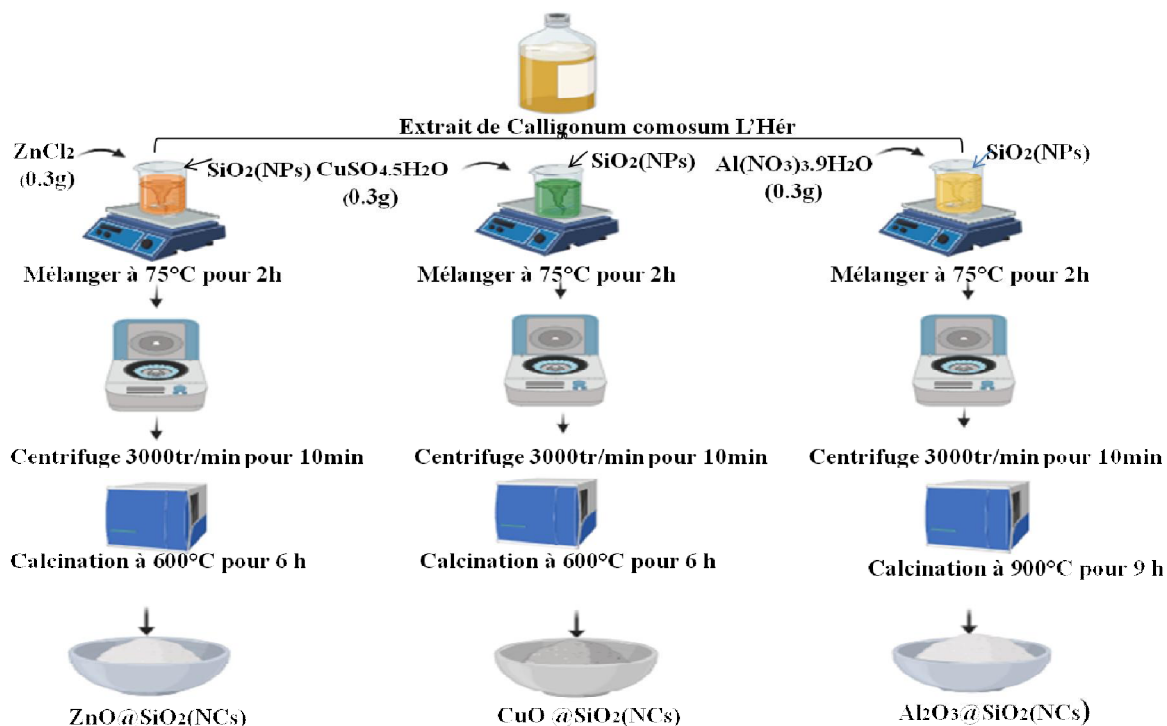


Figure (II.4):Schéma de processus de synthèse des nanocomposites (ZnO@SiO₂ NCs, CuO@SiO₂ NCs, Al₂O₃@SiO₂ NCs) à partir de l'extrait obtenu des feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér.

II.2.3. Techniques de caractérisation

Les méthodes suivantes ont été employées pour caractériser les nanoparticules d'oxydes métalliques et les nanocomposites incorporées par le dioxyde de silicium:UV-Vis, FT-IR, DRX, MEB et EDX.

II.2.3.1.Propriétés structurales et morphologiques

II.2.3.1.1.Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons sont des radiations électromagnétiques dont la longueur d'onde change de 0.01 à 10 Å°.Cet approche non destructives figure parmi les plus pratiques et courantes pour établir la nature et la structure des matériaux cristallins. De plus, la diffraction des rayons X fournit des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

✓ *Principe :*

Cette méthode s'appuie sur les interactions entre la conception cristalline d'un élément et un rayonnement monochromatique de longueur d'onde réduite. Quand les rayons X approchent les

plans réticulaires du cristal, ils peuvent soit interagir avec les nuages électroniques des atomes qui créent ces plans, entraînant une réflexion partielle à la surface, soit passer sans entrave pour rejoindre un autre plan où ils sont à nouveau partiellement réfléchis. Ces plans sont séparés par des intervalles caractéristiques, qui sont liés du type de matériau examiné (espacements réticulaires). Les interférences entre les faisceaux sont tantôt constructives, tantôt destructives. La loi de Bragg permet de déterminer les directions où l'on observe des interférences constructives, connues sous le nom de pics de diffraction. [13]

✓ **Loi de Bragg:**

On observe une diffraction lorsqu'une espèce cristalline est soumise à un rayonnement X de longueur d'onde λ sous un angle d'incidence θ , à condition que la loi de Bragg soit respectée.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \tag{II.6}$$

Avec:

n: représente un entier indiquant à l'ordre de la réflexion.

λ : représente la longueur d'onde des rayons X.

d: symbolise l'espacement interréticulaire.

θ : représente l'angle des rayons X d'incidence.

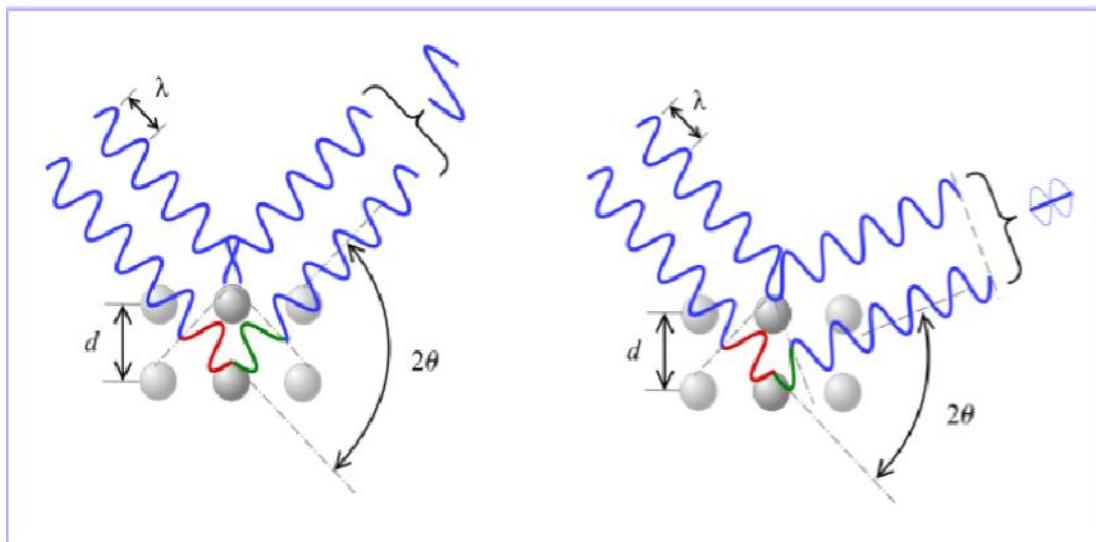


Figure (II.5): Schéma explicative de la loi de Bragg

Dans cette recherche, une étude approfondie du diffractogramme autorise de déterminer les caractéristiques structurales, ainsi que la dimension et la forme des nanoparticules d'oxyde métallique et les nanocomposites d'oxyde métallique incorporé dans le dioxyde de silicium.

✓ *Déterminatin de la dimension des grains :*

Malgré la diversité des méthodes pour déterminer la dimension par XRD, la relation de Debye-Scherrer est toujours répandue à ce calcul.[14]

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II.7})$$

Où:

D: la taille des particules en nanomètres.

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X exprimée nanomètres.

θ : l'angle de diffraction exprimée en radian.

β : la largeur à mi -hauteur en radian

II.2.3.1.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

MEB également appelée Scanning Electron Microscopy (SEM), permet d'examiner la morphologie de surface des substances solides. Elle présente de nombreux avantages pour l'analyse morphologique et dimensionnelle.

✓ *Principe*

La technique MEB s'appuie sur les échanges entre les électrons et la matière. Elle fournit des images de la surface en fonction de la diffusion des électrons par l'échantillon, principalement à partir des émissions électroniques de surface (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés).

Lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons d'énergie E_0 (électrons primaires) et l'échantillon, des électrons à faible énergie, connus sous le nom « électrons secondaires », sont produits. Ces électrons sont propulsés vers un détecteur qui amplifie le signal électrique capté (à chaque point, l'intensité est convertie en un signal électrique). Les différents éléments sont examinés par divers détecteurs, permettant de créer une représentation tridimensionnelle de la surface.

En complément, la MEB exploite également d'autres échanges des électrons primaires avec l'échantillon, telles que l'émergence des électrons rétrodiffusés, l'absorption des électrons primaires et l'émission de photons X. Chacune de ces interactions apporte des informations précieuses sur la topographie et/ou la composition de la surface.[15]

II.2.3.2. Caractéristiques optiques

II.2.3.2.1. Spectromètre d'absorption UV-Visible :

L'analyse spectroscopie d'absorption UV-visible est essentielle pour étudier les propriétés optiques des nanoparticules, en se basant sur l'interaction entre les impulsions électromagnétiques et la substance.

✓ *Concept*

La spectrométrie d'absorption UV-visible est basée sur la transition des électrons de valence, qui se déplacent de l'état fondamental vers un état excité suite à l'absorption d'un photon UV-visible. Lorsque la fréquence de la lumière correspond aux fréquences vibratoires des électrons, ceux-ci absorbent l'énergie et vibrent, convertissant cette vibration en énergie thermique par interaction avec les électrons voisins. La spectroscopie d'absorption mesure donc l'absorption de la lumière par une substance qui varie selon la longueur d'onde.

L'absorption devient plus significative et l'intensité optimale du spectre d'absorption s'amplifie quand la quantité de molécules qui captent la lumière à une longueur d'onde spécifique est accrue [16]. Ce spectrophotomètre opère en se basant sur la loi de Beer-Lambert, qui énonce que la part de lumière incidente consommée est en relation proportionnelle au nombre de molécules absorbantes sur son parcours. Cette loi se formule mathématiquement de la manière suivante:

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon c l \quad (\text{II.8})$$

Où:

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

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

c : concentration d'échantillon.

l : longueur du trajet de l'échantillon.

ϵ : coefficient d'absorption molaire.

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

Par conséquent: $-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T = \epsilon cl$

Où: $A = \epsilon cl$

Donc: $A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$ (II.9)

II.2.3.2.2. Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR) :

La Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier est une méthode permettant d'analyser des informations sur les groupes fonctionnels présents en étudiant les positions des pics dans le spectre. Elle offre également des renseignements sur l'identification et la stabilité des nanoparticules.

∨ Principe :

La Spectroscopie FTIR base sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge, en utilisant un faisceau unique ou double, par l'échantillon à étudier. Cette méthode, en repérant les fréquences de vibration spécifiques aux liaisons chimiques, rend possible l'identification et l'examen des fonctions chimiques contenues dans la matière.

Le faisceau infrarouge est dirigé vers un interféromètre de Michelson, qui module les différentes longueurs d'onde en leur attribuant une fréquence propre. À l'intérieur de l'interféromètre, le faisceau entrant est divisé en deux par une lame séparatrice, et ces deux parties sont réfléchies par deux miroirs, dont l'un est fixe et l'autre en mouvement. Lorsqu'ils se recombinent, des interférences constructives ou destructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est ensuite dirigé vers l'échantillon, où des absorptions spécifiques se produisent. Enfin, il atteint le détecteur, qui le transforme en signal électrique. [17]

II.2.4. Propriétés mécaniques:

Les essais mécaniques constituent un instrument crucial pour évaluer les caractéristiques mécaniques des matériaux. Ils ont un rôle principal dans l'étude de la résistance, la pérennité et de la ténacité, de la ductilité, et d'autres caractéristiques permettant de comprendre les performances des produits et des structures. Ces essais incluent:

- Le test de traction.
- Le test de compression.
- Le test de flexion.
- Le test de dureté.

Ces tests sont réalisés à l'aide de divers équipements tels que des machines de traction, de compression, de flexion, ainsi que des testeurs de dureté. Les résultats obtenus servent pour juger de la valeur des produits et de leur adaptation à des usages particuliers.

L'objectif de cette étude est de présenter les techniques expérimentales les plus fréquentes pour examiner les caractéristiques des matériaux composites, en se concentrant sur les tests mécaniques tels que la compression et la flexion.

II.2.4. 1. Test de flexion:

L'essai de flexion est une méthode d'évaluation des propriétés mécaniques des matériaux, principalement leur résistance et leur flexibilité. Ce test est largement utilisé dans le domaine industriel pour caractériser les matériaux.

Le concept de l'essai est de situer un échantillon sur deux supports, séparés par une distance fixe. On applique ensuite une charge au centre de l'échantillon, soit sous forme de force concentrée, soit sous forme de charge uniformément répartie. L'échantillon est soumis à une flexion progressive jusqu'à atteindre une déformation maximale ou une fracture.

L'information collectée lors de l'essai permet de déterminer plusieurs variables mécaniques comme :

- Module de flexion.
- Limite élastique.
- Limite de rupture.
- Ductilité.

Ces informations sont cruciales pour contrôler la qualité et la longévité des matériaux, tout en optimisant la conception des produits.[18]

L'épreuve de flexion pourrait être réalisée suivant divers protocoles, adaptés au composant étudié et à l'application visée. Cependant, les résultats obtenus peuvent être influencés par divers

éléments, y compris la vitesse de déformation et la température. Par conséquent, une interprétation minutieuse des données est nécessaire pour garantir leur pertinence.

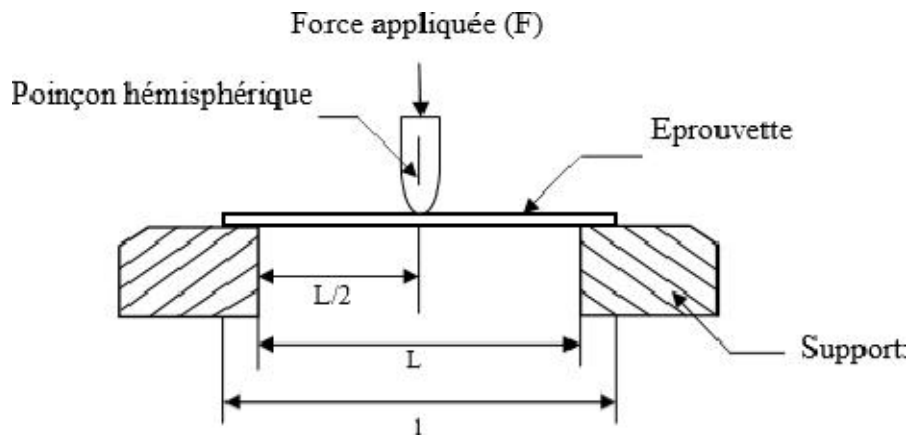


Figure (II.6): Principe du test de flexion. [18]



Figure (II.7): Test de flexion sur dispositif de flexion.

La caractéristique peut être estimée grâce à la relation ci-dessous (II.10)

Module de Young de flexion :

$$Ef = P \cdot L^3 / 6 \cdot f \cdot I \tag{II.10}$$

Avec :

P: Charge maximale à la flexion en (N).

L: Distance entre appuis en (mm).

f: Flèche (mm).

I: Moment d'inertie = $bh^3 / 12$.

II.2.4.2. Test de compression:

Le test de compression est une technique employée pour déterminer la capacité des composants à résister à une charge exercée en compression. Il permet de mesurer la résistance à la

compression ainsi que d'autres propriétés mécaniques, telles que la rigidité et la capacité de déformation.

Les échantillons testés, souvent de forme cylindrique ou rectangulaire, sont exposés à une force axiale imposée uniformément sur leur surface. La résistance à la compression est déterminée en réduisant la charge optimale supportée par l'échantillon par sa section transversale.

Cet essai revêt une importance particulière pour les matériaux composites, largement utilisés dans des secteurs exigeants comme l'aérospatiale, l'automobile et les équipements sportifs. Dans ces domaines, la résistance et la rigidité sont des critères indispensables afin d'assurer la sécurité et améliorer les efficacités des produits .[19]



Figure (II.8): Processus de compression d'un cylindre en matériau composite réalise sur une machine d'essai universelle.

La résistance à la compression est définie par l'équation (II.11):

$$R_c = F/S \quad (II.11)$$

Avec :

R_c: La résistance à la compression.

F: la force maximale en (N).

S: la section de l'éprouvette en (mm²).

II.2. 4.3.Essai de flexion et Essai de compression sur nanoparticules d'Oxide d'Aluminium:

Après la fabrication du matériau à base de nanoparticules d'Al₂O₃, des essais mécaniques, notamment des tests de flexion et de compression, ont été réalisés. Ces essais ont été menés à la

fois sur le matériau végétal seul et sur la combinaison du matériau végétal avec les nanoparticules d' Al_2O_3 .

Les tests de flexion ont été effectués à l'aide de la machine Zwick Z 2.5, munie d'un capteur de force de 2 kN. En revanche, les essais de compression ont été effectués en employant la machine Zwick/Roell Z10, contrôlée par le logiciel Test Xpert version 12.0 et dotée d'un capteur de force précis de 10 kN.

Pour faciliter une mise en comparaison exhaustive des performances mécaniques de chaque échantillon, les essais ont été effectués dans des conditions uniformes, notamment à température ambiante et à une vitesse de test de 5 mm/min.

II.2.4.4. Fabrication des échantillons:

Le moulage par infusion sous vide est une technique actuelle de production des composites qui pourrait remplacer les méthodes traditionnelles. Elle consiste à créer un vide pour éliminer l'air du moule et aspirer la résine, assurant ainsi une imprégnation homogène du renfort. L'excès de résine est ensuite éliminé par succion, garantissant une épaisseur uniforme. Cette méthode permet d'obtenir un composite plus léger et plus résistant grâce à un rapport nanoparticule/résine plus élevé que les techniques manuelles.

Dans cette étude, un moule de 300 mm × 250 mm × 4 mm a été utilisé. Les nanoparticules ont été pesées, séchées à 60 °C pour éviter l'humidité et les défauts d'adhésion, puis placées dans le moule préalablement nettoyé avec la plante et traité avec un agent de démoulage. Après l'installation du circuit d'infusion, la résine a été introduite sous une pression de vide de 30 mHg jusqu'à saturation complète du moule. Les échantillons obtenus ont été conservés dans un environnement contrôlé pour les analyses ultérieures.

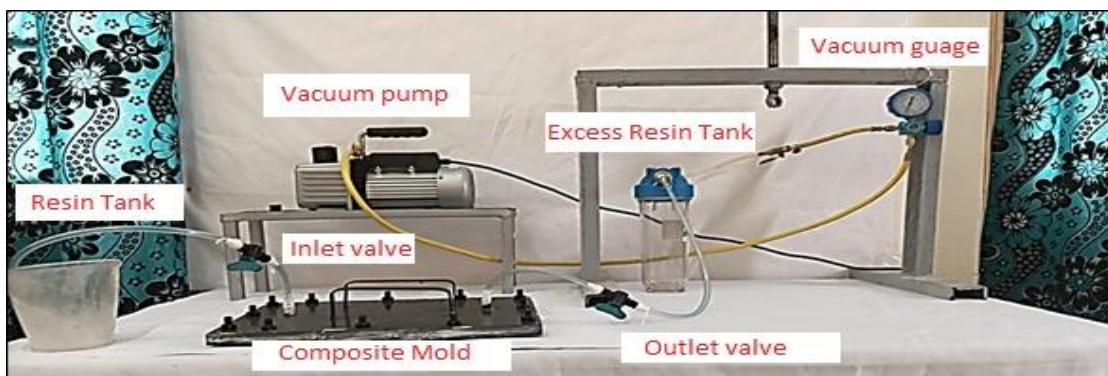
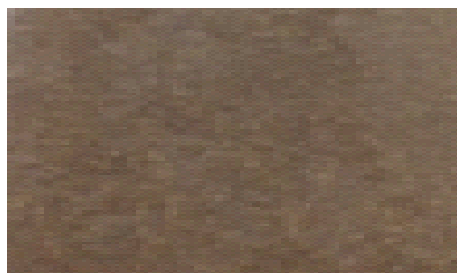


Figure (II.9): Processus de moulage par infusion sous vide.

**Plaque de plante****Plaque de plante+nanoparticule****Figure (II.10):** Les plaques de (plante) et de (plante+nanoparticules)

II.3.Résultats et discussion

II.3.1. Phytoréduction des ions métalliques et processus en jeu

La recherche sur une production écologique de nanoparticules d'oxydes métalliques en se servant de l'extrait des feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér comme agent phyto-réducteur des ions métalliques. Lorsqu'on observe visuellement le processus de synthèse, on remarque immédiatement une modification de couleur de la solution de sel métallique, notamment pour l'oxyde de cuivre, passant du vert au marron en 30 minutes avec l'extrait végétal (**Figure (II.11)**). Ce modification de la couleur est considéré comme un signal précis marquant le commencement de la bioréduction des ions métalliques et de la création consécutive de nanoparticules d'oxyde métallique.[20]

**Figure (II.11):** La phytoréduction de CuSO_4 en nanoparticules d'oxyde de cuivre.

II.3.1.1. Le processus

Le processus de phytosynthèse des nanoparticules et son fonctionnement se basent sur des composés phytochimiques comme les phénols, les alcaloïdes, les flavanides, les saponines et les tanins. Ces derniers sont cruciaux pour la création de nanoparticules à partir d'extraits végétaux. Les premières analyses phytochimiques de l'extrait des feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér ont révélé l'existence de polyphénols, de flavonoïdes, de saponines et de tanins condensés. Ainsi, la diversité des métabolites secondaires (polyphénols, saponines, flavonoïdes et tanins condensés, etc.) dans l'extrait est responsable de la réduction des nanoparticules d'oxyde de metal. [21]

Même si le processus précis de la fabrication des nanoparticules utilisant des extraits de plantes ne soit pas encore entièrement élucidé, il est suggéré que différents composants phytochimiques contribuent à cette synthèse [22]. Nous avons proposé un mécanisme possible pour la formation de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) à partir des ions cuivre (II) et de l'extrait des feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér

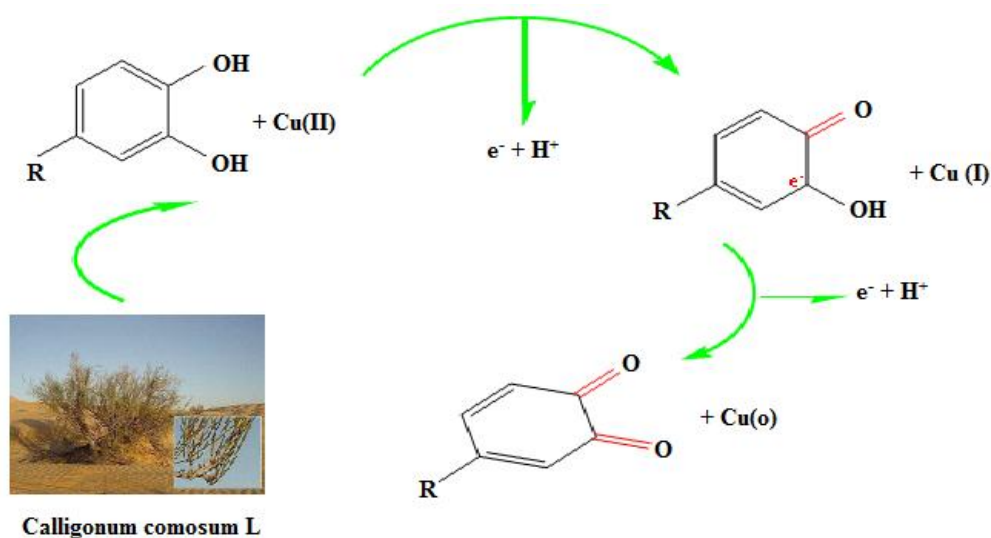


Figure (II.12): Mécanisme de production des nanoparticules d'oxyde de cuivre à partir de l'extrait des feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér.

II.3.2. Caractérisations des Nanoparticules d'oxydes métalliques :

II.3.2.1. Propriétés optiques:

II.3.2.1.1. Spectromètre d'absorption UV-Visible:

Les propriétés optiques des nanoparticules d'oxydes métalliques ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie UV-Visible (UV-2450, Shimadzu, Duisburg, Allemagne), couvrant une plage de longueurs d'onde allant de 200 à 900 nm. Les analyses ont été réalisées dans une cellule en quartz avec de l'eau distillée en tant que solvant de référence.

Les spectres UV-Vis d'extrait des feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér, des nanoparticules d'oxydes métalliques (ZnO, CuO, Al₂O₃, SiO₂) synthétisées à partir de ces extraits et de ceux d'*Arachis hypogaea* L, ainsi que des nanocomposites coquille-noyau (ZnO@SiO₂, CuO@SiO₂, Al₂O₃@SiO₂), sont présentés dans **les Figures (II.13)** respectivement.

Ces analyses montrent les caractéristiques d'absorption optique des matériaux, permettant de calculer l'énergie de bande interdite. Cette dernière, déterminée en fonction de $(h\nu)^2$ et exprimée en (eV), est illustrée dans **les Figures (II.14)** pour les oxydes métalliques et pour les nanocomposites correspondant.

La Figure (II.13) (a) présente les spectres UV-Vis de l'extrait de *Calligonum comosum* L'Hér, révélant trois pics significatifs aux longueurs d'onde de 211 nm, 232 nm et 276 nm. Le pic à 211 nm indique la présence de tanins condensés, des composés polyphénoliques aux propriétés antioxydantes [23]. Celui à 232 nm suggère la présence probable de flavonoïdes, reconnus pour leurs effets anti-inflammatoires et antioxydants [24], tandis que le pic à 276 nm laisse supposer la présence de polyphénols [25].

La Figure (II.13) (b) présente les spectres UV-Vis des nanoparticules de SiO₂ NPs avec un pic à 296 nm. **La Figure (II.13) (c)** démontre les spectres UV-Vis des nanoparticules synthétisées ZnO NPs, CuO NPs et Al₂O₃ NPs, présentant des pics respectifs à 380 nm, 280 nm et 359 nm. Quant à **La Figure (II.13) (d)**, elle affiche les spectres UV-Vis des nanocomposites synthétisés ZnO@SiO₂ NCs, CuO@SiO₂ NCs et Al₂O₃@SiO₂ NCs, avec des pics à 360 nm, 335 nm et 320 nm, respectivement.

Le spectre d'absorption des nanoparticules de SiO₂ est en parfait accord avec les travaux antérieurs [25, 26]. De même, les spectres UV-Vis des ZnO NPs correspondent aux résultats

rapportés dans plusieurs études [27, 28] mettant en évidence une plage d'absorption notable entre 250 et 300 nm, ce qui confirme la synthèse réussie des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO NPs) [29]. Par ailleurs, les données obtenues ont été confrontées à des études précédentes signalant des pics d'absorption pour la biogenèse des Al₂O₃ NPs à 322 nm [30], 345 nm [31] et 382 nm [32]. Une variation des bandes d'absorption est constatée avec l'accroissement de la quantité de SiO₂ NPs dans les nanocomposites, ce qui est dû aux interactions de surface et aux phénomènes de confinement quantique. Ce phénomène illustre que l'introduction de SiO₂ modifie les propriétés électroniques des nanoparticules, ce qui a une incidence sur leur comportement optique.

Les énergies de gap de bande des nanoparticules (NPs) et des nanocomposites correspondent sont montrées dans **La Figure (II.14)**. Concernant les nanoparticules de SiO₂, l'énergie du gap de bande a été trouvée 3,6 eV. Concernant les autres nanoparticules étudiées, les énergies de gap de bande sont respectivement de 2,3 eV pour les NPs de ZnO, 1,42 eV pour les NPs de CuO, et 2,86 eV pour les NPs d'Al₂O₃. Ces valeurs concordent avec les travaux antérieurs, qui rapportent des gaps optiques variant entre 2,8 et 4,7 eV pour les NPs de ZnO produits dans différents systèmes de solvants [33], et entre 1,21 et 1,5 eV pour les NPs de CuO [34]. Quant aux NPs d'Al₂O₃, des études antérieures ont également montré des gaps optiques variables selon les solvants utilisés pour leur synthèse. [35]

Les énergies de gap de bande des nanocomposites coquille-noyau (ZnO@SiO₂, CuO@SiO₂, Al₂O₃@SiO₂), qui ont été déterminées respectivement à 2,15 eV; 1,06 eV et 1,8 eV.

Différents facteurs liés à la structure coquille-cœur (MO@SiO₂), où MO représente l'oxyde métallique, peuvent expliquer la diminution de l'énergie de gap dans les nanocomposites comparativement aux nanoparticules isolées. D'abord, l'interaction entre la silice et l'oxyde métallique modifie la distribution des niveaux d'énergie, ce qui conduit à la création de nouveaux états électroniques et à une réduction de la largeur de bande interdite. De plus, la divergence de potentiel entre le cœur isolant (SiO₂) et la couche semi-conductrice engendre un transfert de charge aux interfaces, influençant ainsi la densité des états électroniques et diminuant l'énergie du gap. Par ailleurs, l'effet de confinement quantique, généralement responsable de l'élargissement de la bande dans les nanoparticules isolées, pourrait être atténué dans les structures cœur-coquille en raison des interactions entre les matériaux. Au final, l'existence de défauts cristallins et d'impuretés à la jonction de la silice et de l'oxyde métallique facilite l'établissement de niveaux électroniques intermédiaires, ce qui aide à minimiser le gap optique des nanocomposites.

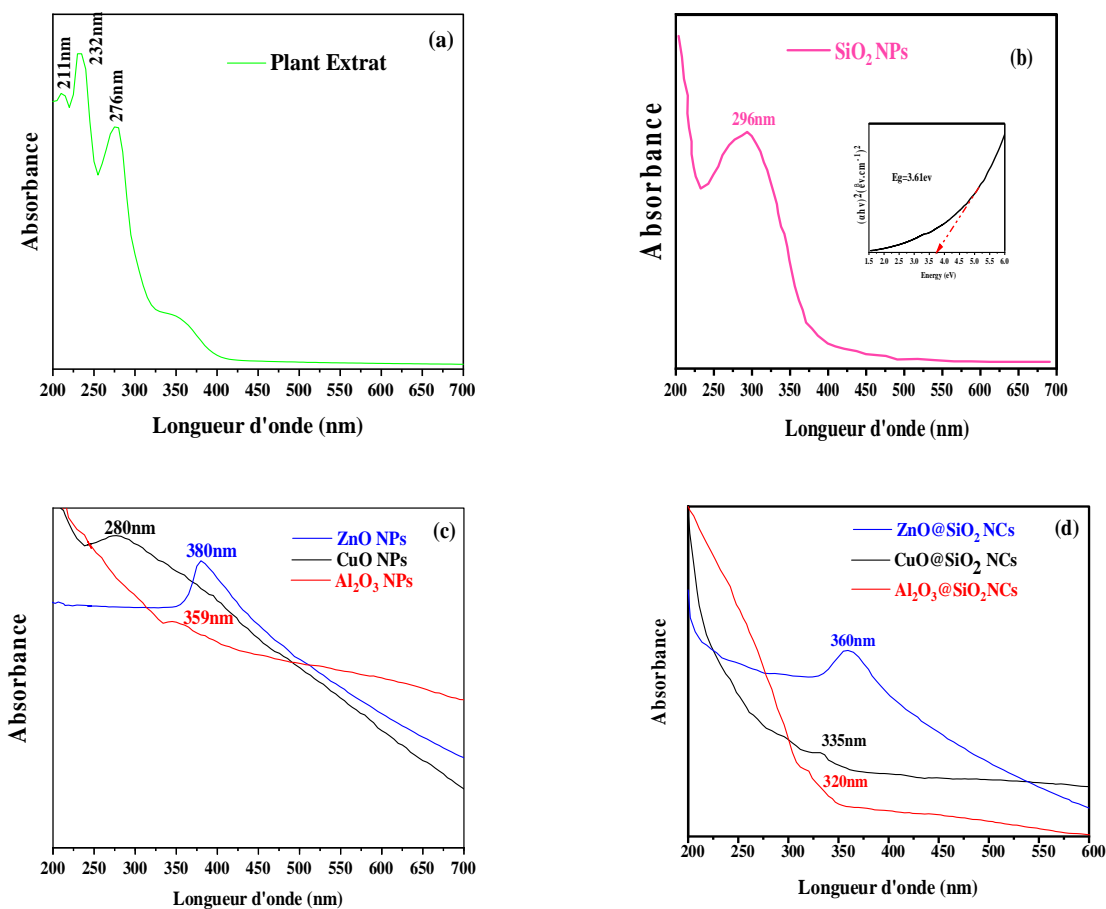
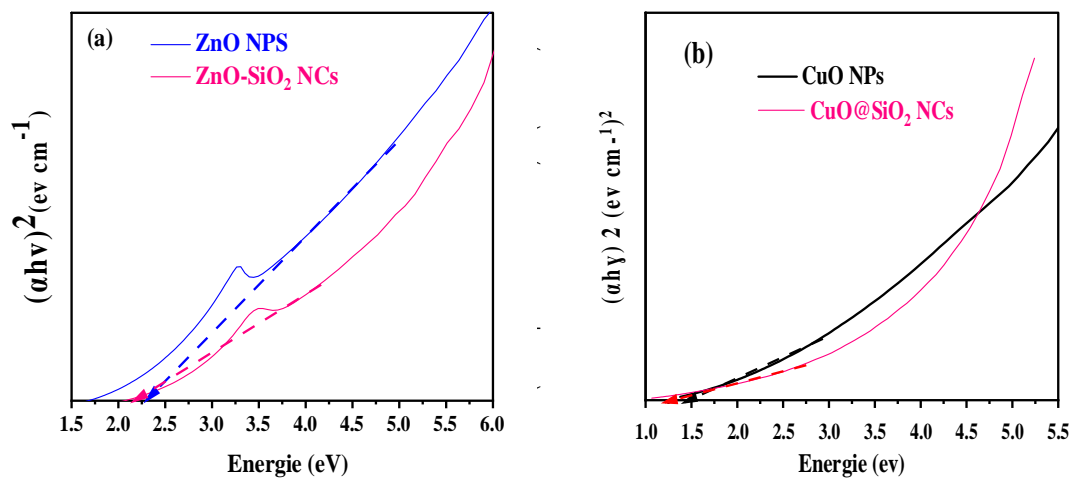


Figure (II.13): Spectre UV-Vis des échantillons (a) Extrait de *Calligonum comosum* L'Hér; (b) SiO₂ NPs ;(c) Nanoparticules synthétisées (ZnO NPs, CuO NPs , Al₂O₃ NPs) et (d) Nanocomposite synthétisées (ZnO@SiO₂ NCs, CuO@SiO₂ NCs, Al₂O₃@SiO₂ NCs).



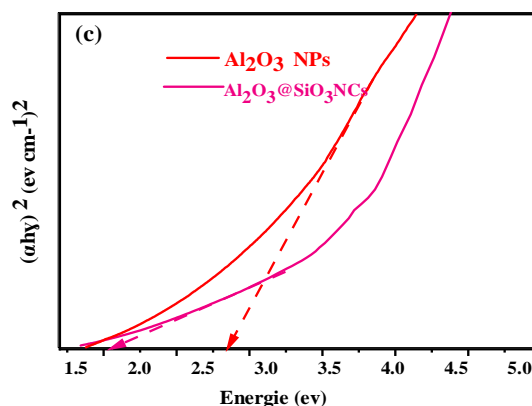


Figure (II.14): Energie de gap des Nanoparticules et Nanocomposites correspondant (a) (ZnO NPs, ZnO@SiO₂ NCs) ; (b) (CuO , CuO@SiO₂ NCs) et (c) (Al₂O₃, Al₂O₃@SiO₂ NCs)

II.3.2.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier:

L'objectif de la caractérisation par spectroscopie FTIR vise à identifier les liaisons impliquées dans l'élaboration des nanoparticules et nanocomposites correspondants. L'analyse a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre FTIR (Nicolet iS5, Thermo Fisher Scientific) sur une plage de 4000 à 400 cm⁻¹. **La Figure (II.15)** présente les spectres FTIR: (a) extrait des feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér, nanoparticules préparées et (b) nanocomposites correspondants.

Le spectre de l'extrait montre plusieurs bandes d'absorption à des nombres d'onde spécifiques: 3433, 2360, 1650, 1573, 1448, 1323, 1111 et 1033 cm⁻¹. La large bande autour de 3433 cm⁻¹ correspond à l'élongation des liaisons OH, indiquant la présence de groupes hydroxyles [36]. Le pic à 2360 cm⁻¹ est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C=C. Les pics à 1650 cm⁻¹ et 1573 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-C, caractéristiques des composés aliphatiques et aromatiques.

Le pic à 1448 cm⁻¹ est lié aux vibrations d'élongation des liaisons C-O, tandis que les bandes plus faibles à 1323, 1111 et 1033 cm⁻¹ indiquent la présence de liaisons C-H et C-O dans des groupes fonctionnels tels que les acides carboxyliques, les alcools, les esters et les éthers [37]. Les pics à 780 et 688 cm⁻¹ révèlent la présence de liaisons =C-H.

L'ensemble de ces bandes confirme l'existence de composés aromatiques, courants dans les extraits végétaux, comme ceux que les polyphénols, les alcaloïdes et les flavonoïdes. [38]

Dans la **Figure (II.15) (a)** de l'analyse FTIR, le spectre IR de la silice pure présente de fortes bandes d'absorption autour de 1046 cm^{-1} et 625 cm^{-1} . Ces bandes sont respectivement assignées aux vibrations d'élongation asymétrique et de balancement des liaisons Si–O–Si dans la silice.

Le spectre des nanoparticules de ZnO montre un pic d'absorption à 504 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons métal-oxygène dans le ZnO. Ce pic confirme la présence des liaisons Zn–O dans le matériau d'oxyde de zinc. [24]

Le spectre des nanoparticules de CuO présente des pics d'absorption à 472 cm^{-1} et 553 cm^{-1} , associés aux vibrations caractéristiques d'élongation des liaisons Cu–O, confirmant la phase CuO. [39]

Quant aux nanoparticules d' Al_2O_3 , le spectre révèle un pic à 1488 cm^{-1} , correspondant au mode de liaison Al–OH [31]. Les pics à 1070 cm^{-1} et 828 cm^{-1} sont respectivement attribués à la flexion symétrique des liaisons Al–O–H et à l'élongation Al–O dans la structure tétraédrique [40]. Enfin, une forte bande d'absorption à 586 cm^{-1} confirme les vibrations d'élongation des liaisons Al–O, validant ainsi la formation des nanoparticules d' Al_2O_3 . [41]

Dans le spectre infrarouge (IR) du nanocomposite ZnO@SiO_2 , trois bandes d'absorption ont été notées dans la plage de $1600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Les bandes à 1456 cm^{-1} , 1148 cm^{-1} et 543 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations symétriques, aux vibrations de balancement et à l'élongation asymétrique des liaisons Si–O–Si, caractéristiques du matériau silice [25]. En outre, une nouvelle bande d'absorption a été détectée autour de 944 cm^{-1} , indiquant la formation de liaisons Si–O–Zn. Cette bande constitue une preuve solide de la réussite de la synthèse du nanocomposite ZnO@SiO_2 [42].

Dans le spectre infrarouge du nanocomposite CuO@SiO_2 , des bandes d'absorption ont été notées à 1438 cm^{-1} , 1148 cm^{-1} et 550 cm^{-1} , correspondant respectivement aux vibrations symétriques, aux vibrations de balancement et à l'élongation asymétrique des liaisons Si–O–Si, caractéristiques du matériau silice [43]. De plus, une nouvelle bande d'absorption a été observée autour de 939 cm^{-1} . Cette bande pourrait être due au recouvrement entre la liaison Si–OH [44] et la vibration de flexion des liaisons Si–O. L'intensité de cette bande reflète une certaine hétérogénéité, mettant en évidence la présence de CuO dans l'oxyde mixte. [45]

Le spectre infrarouge (IR) du nanocomposite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ révèle plusieurs bandes d'absorption caractéristiques qui reflètent la structure de la matière. Les bandes qui se trouvent à 1452 cm^{-1} , 1132 cm^{-1} et 533 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations symétriques, aux vibrations de balancement et à l'élongation asymétrique des liaisons Si–O–Si, caractéristiques de

la silice [43]. De plus, une bande à 862 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de flexion des liaisons Si–O–Si [46]. Une autre bande à 1012 cm^{-1} est associée à la flexion symétrique des liaisons Al–O–H [40], tandis qu’une bande à 633 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons O–Al–O [47]. Ces bandes caractéristiques apparaissent aussi bien dans le spectre des particules standard que dans celui des particules synthétisées, confirmant ainsi la présence des liaisons Al–O.

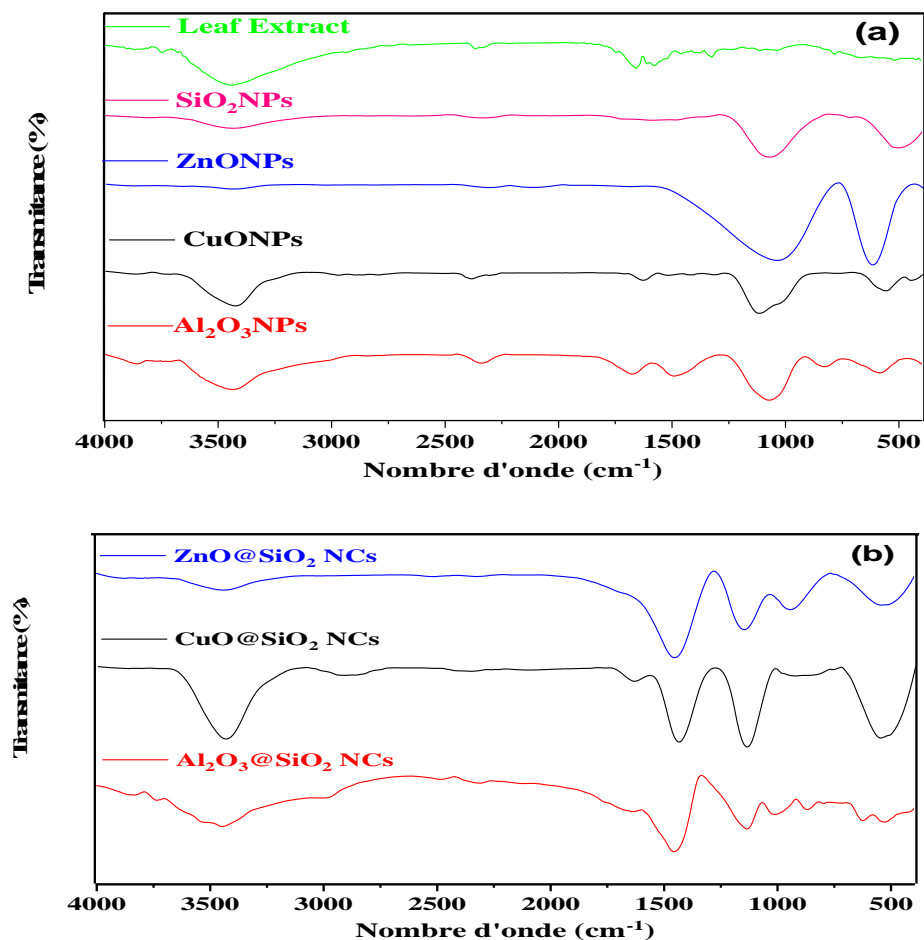


Figure (II.15): Spectre FTIR : (a) de l'extrait des feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér et Nanoparticules synthétisées (SiO₂ NPs, ZnO NPs, CuO NPs, Al₂O₃ NPs) ; (b) Nanocomposite synthétisées (ZnO@SiO₂ NCs, CuO@SiO₂ NCs, Al₂O₃@SiO₂ NCs)

II.3.2.2. Caractérisations structurales et morphologiques :

II.3.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX):

La configuration et la dimension des nanoparticules d'oxyde métalliques et de leurs composites ont été analysées à l'aide de la technique de diffraction des rayons X (XRD), en utilisant un diffractomètre à rayons X Rigaku Miniflex 600 équipé d'une source Cu-Kα ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$), dans une plage d'angles 2θ comprise entre 10° et 80° .

II.3.2.2.1.1. Etude des diffractogrammes DRX pour divers échantillons de nanoparticules et de nanocomposites correspondants:

Les diffractogrammes présentés dans la **Figure (II.16) (a)** mettent en évidence les caractéristiques distinctives des nanoparticules de ZnO et du nanocomposite ZnO@SiO₂. Des pics de diffraction marqués sont observés à des valeurs spécifiques de 2θ : 31,8°, 34,5°, 36,3°, 47,6°, 56,8°, 63,0°, 66,4°, 68,1°, 69,2°, 72,6° et 77,1°. Ces pics correspondent aux plans cristallins (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) et (202), respectivement, caractéristiques de la phase ZnO (JCPDS N° 01-070-2551). Aucun pic d'impuretés n'a été détecté dans les spectres DRX, ce qui démontre la grande pureté des échantillons de ZnO NPs.

Par ailleurs, des pics à 19,07° correspondant à la structure amorphe de la silice (SiO₂) ont été mesurés. De plus, la présence de quelques faibles pics suggère la présence de traces infimes de sodium (Na).

Au moment de l'incorporation d'une couche de nanoparticules de ZnO NPs sur SiO₂, le motif de diffraction conserve sa cohérence avec la phase zincite des ZnO NPs. Cela signifie que la structure cristalline des ZnO NPs reste largement inchangée par l'incorporation des nanoparticules de SiO₂ (SiO₂ NPs) lors de la formation du ZnO. Étant donné que les pics caractéristiques de diffraction correspondant à la phase amorphe des SiO₂ NPs ne sont pas détectés de manière marquée, cette observation concorde avec les résultats d'une étude antérieure portant sur un nanocomposite ZnO@SiO₂ à structure cœur-coquille [42], où les spectres de diffraction des rayons X (DRX) n'ont pas révélé de pics discernables associés aux SiO₂ NPs. [48]

Dans la **Figure (II.16) (b)** mettent en évidence les caractéristiques distinctives des nanoparticules de CuO et du nanocomposite CuO@SiO₂. Elle représente des pics de diffraction à des valeurs spécifiques de 2θ : 32,5°, 35,6°, 38,7°, 46,2°, 48,9°, 53,5°, 58,3°, 61,6°, 66,4°, 68,1°, 72,4° et 75,3°. Ces pics correspondent aux plans cristallins (110), (11-1), (111), (11-2), (20-2), (020), (202), (11-3), (310), (220), (311) et (22-2), respectivement, caractéristiques de la phase des nanoparticules de CuO (CuO NPs) selon la carte JCPDS N° 00-048-1548. Aucun pic d'impureté n'a été détecté dans les spectres DRX, confirmant la grande pureté des échantillons de CuO NPs. [49]

Lors du dépôt d'une couche de nanoparticules de CuO sur des nanoparticules de SiO₂, comme illustré dans la figure (II.16) (b), le diagramme de diffraction des rayons X (XRD) a

confirmé la stabilité de la structure cristalline du CuO sous forme monoclinique, avec l'apparition de pics caractéristiques aux angles 2θ de $32,3^\circ$, $35,5^\circ$ et $38,7^\circ$.

Par ailleurs, un pic situé à $2\theta = 23, 22^\circ$ confirme la présence de silice amorphe, typique des nanoparticules de SiO_2 obtenues par voie verte.

Ces résultats confirment ainsi que l'élaboration du nanocomposite CuO@SiO_2 permet de conserver la phase monoclinique du CuO tout en intégrant la silice

La Figure (II.16) (c) met en lumière les caractéristiques distinctives des nanoparticules d' Al_2O_3 ainsi que celles du nanocomposite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$, révélant la présence des phases gamma (γ) et delta (δ). Le motif de diffraction est en conformité avec les modèles standards JCPDS pour $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 10-0425) et $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 00-016-0394). Les caractéristiques cristallographiques sont les suivantes : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ présente une structure cubique avec des dimensions $a = 7,9000 \text{ \AA}$, $b = 7,9000 \text{ \AA}$, $c = 7,9000 \text{ \AA}$, et des angles $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, tandis que $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ adopte une structure tétragonale avec des dimensions $a = 7,9430 \text{ \AA}$, $b = 7,9430 \text{ \AA}$, $c = 23,5000 \text{ \AA}$, et les mêmes angles $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Il est crucial de souligner que les pics de diffraction XRD utilisés pour le calcul de la taille des cristallites correspondent spécifiquement aux nanoparticules de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Des pics de diffraction spécifiques sont observés à des valeurs spécifiques de 2θ pour les nanoparticules de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, à savoir $18,1^\circ$, $31,6^\circ$, $37,7^\circ$ et $45,1^\circ$, correspondant respectivement aux plans cristallins (111), (220), (311) et (400). De même, pour les nanoparticules de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, des pics apparaissent à $16,7^\circ$, $20,4^\circ$, $29,2^\circ$, $32,3^\circ$, $33,6^\circ$, $36,4^\circ$, $40,5^\circ$, $42,9^\circ$, $52,7^\circ$, $57,0^\circ$ et $62,2^\circ$, associés aux plans cristallins (103), (114), (107), (222), (118), (312), (226), (1110), (2210), (2212) et (4010). L'absence de pics d'impuretés dans les spectres XRD souligne la grande pureté des nanoparticules d' Al_2O_3 . [50]

Lors du dépôt de nanoparticules d' Al_2O_3 sur du SiO_2 , comme illustré dans la figure (II.16) (c), le diagramme de diffraction conserve les caractéristiques des nanoparticules d' Al_2O_3 . Un pic à $2\theta \approx 23^\circ$ confirme la présence de silice amorphe. Ces résultats confirment la compatibilité structurale entre les nanoparticules de SiO_2 et les phases d' Al_2O_3 .

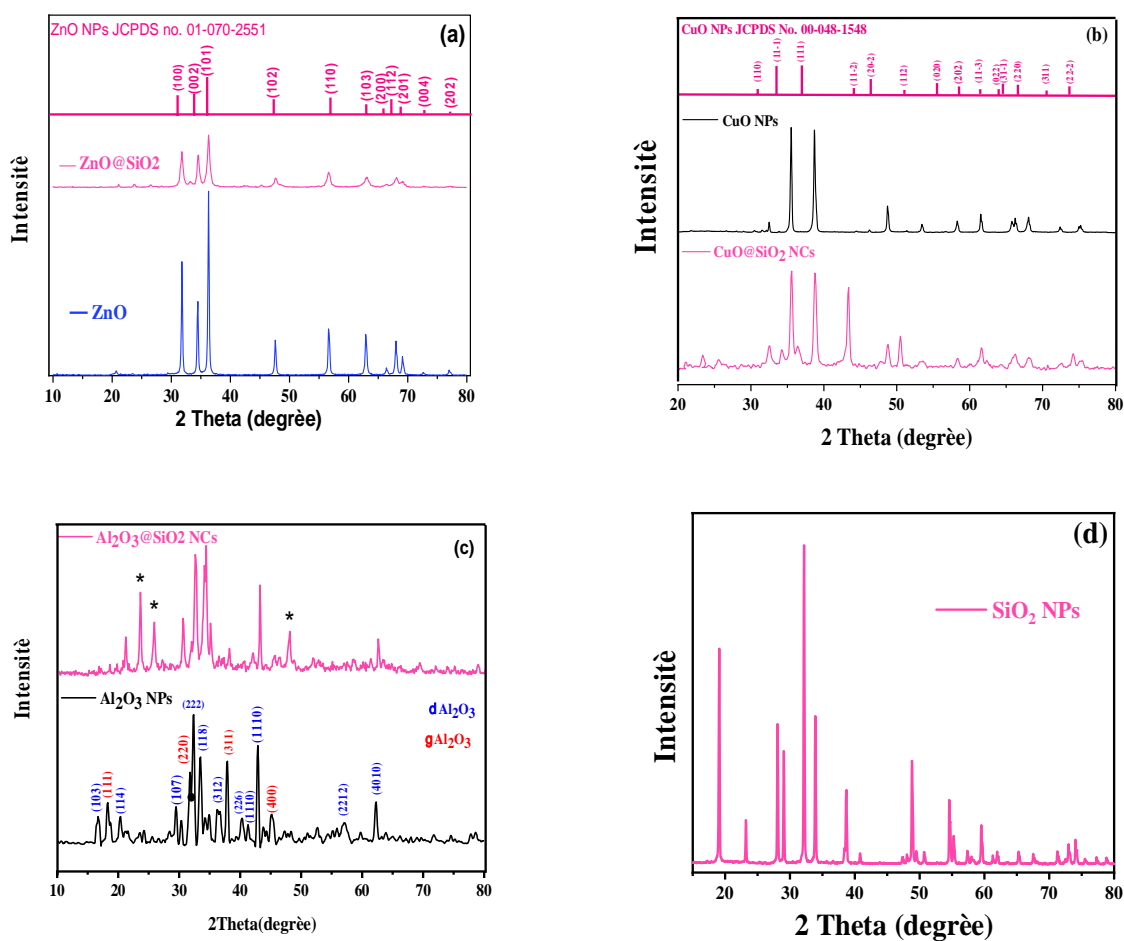


Figure (II.16): Diffractogramme de DRX pour Nanoparticules et Nanocomposites correspondant (a) (ZnO NPs, ZnO@SiO₂ NCs); (b) (CuO, CuO@SiO₂ NCs) et (c) (Al₂O₃, Al₂O₃@SiO₂ NCs) et (d) SiO₂ NPs)

II.3.2.2.1.2. La dimension des grains:

La dimension des grains des Nanoparticules et Nanocomposites correspondant préparés sont présentés dans le **Tableau (II.1)**.

Tableau (II.1): La dimension des grains pour Nanoparticules et Nanocomposites correspondant préparés.

Echantillon	SiO ₂	ZnO	ZnO@SiO ₂	CuO	CuO@SiO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ @SiO ₂
La taille des cristallites (nm)	62.4	32.8	13.5	24.4	20.1	25.03	16.7

Le SiO₂ est crucial dans la composition des nanocomposites (ZnO@SiO₂, CuO@SiO₂, Al₂O₃@SiO₂) et a un effet direct sur le développement des cristallites. La silice, qui constitue le noyau de la structure, entrave l'agglutination des particules et contrôle leur déplacement, diminuant par conséquent l'expansion démesurée des zones cristallines. En outre, l'interaction entre le SiO₂ (NPs) et les oxydes métalliques provoque des tensions structurelles qui perturbent l'agencement atomique, ce qui retarde la cristallisation. Cette action sur les facteurs de cristallisation encourage l'élaboration de nanocristaux plus petits, renforçant la stabilité thermique, la dispersion et les caractéristiques fonctionnelles du matériau.

II.3.2.2.2. Scanning Electron Microscopy:

L'analyse morphologique de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (SEM, Leo Supra 55, Zeiss Inc., Oberkochen, Germany), qui est muni d'une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

II.3.2.2.2.1. Etude par MEB les différentes composantes:

Les images SEM de la **Figure (II.17)** offrent une étude approfondie des nanoparticules et de leurs nanocomposites, mettant en évidence leurs distributions granulométriques et morphologies.

Les figures (II.17) (a) et (b) illustrent les nanoparticules sphériques de NPs SiO₂, d'une taille homogène comprise entre 25 et 35 nm. En comparaison, les figures (c) et (d) présentent les NPs de ZnO, dont la dimension varie entre 50 et 100 nm. L'association du ZnO avec les NPs SiO₂ dans le nanocomposite ZnO@SiO₂, représenté dans les figures (e) et (f), entraîne une réduction de taille (35 à 65 nm), traduisant l'influence structurante des NPs SiO₂.

La formation d'une nanoshell de ZnO sur le SiO₂ (NPs) repose sur un processus de nucléation et de croissance, facilité par un extrait végétal jouant un rôle d'agent écologique. Celui-ci initie la formation de noyaux de ZnO sur le SiO₂ (NPs), avant leur croissance par réaction avec les précurseurs (ZnCl₂). Le contrôle des paramètres de synthèse est déterminant pour ajuster l'épaisseur de la couche de ZnO, tandis que les composés bioactifs influencent la cinétique de croissance [51]. Cette méthode durable confère au nanocomposite une chimie de surface avantageuse pour des applications en catalyse, délivrance de médicaments et capteurs.[52].

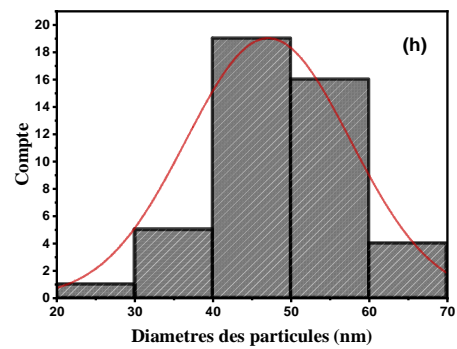
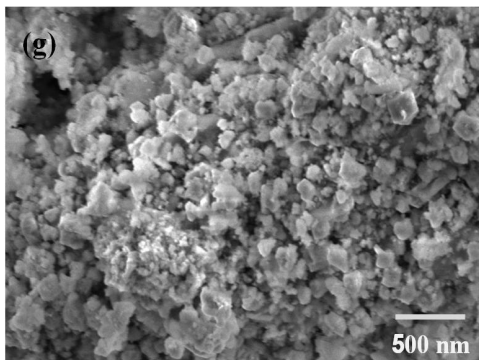
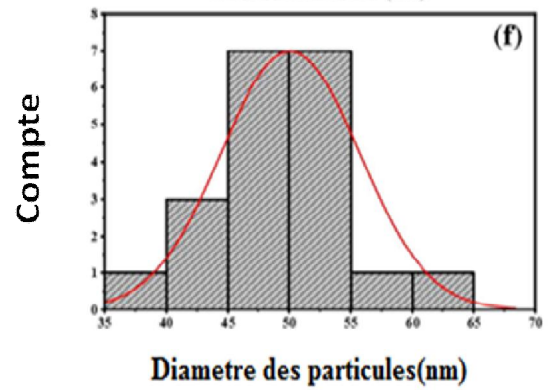
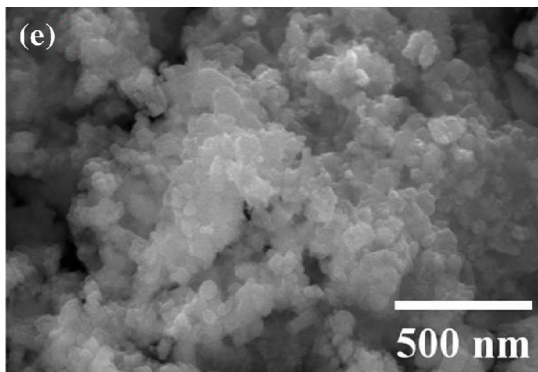
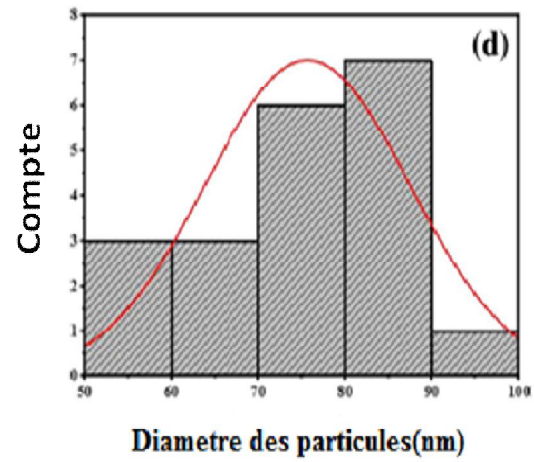
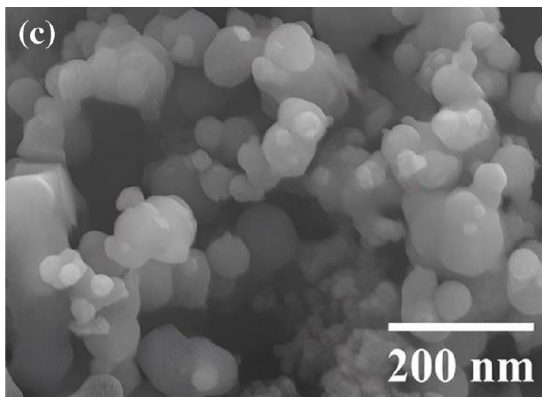
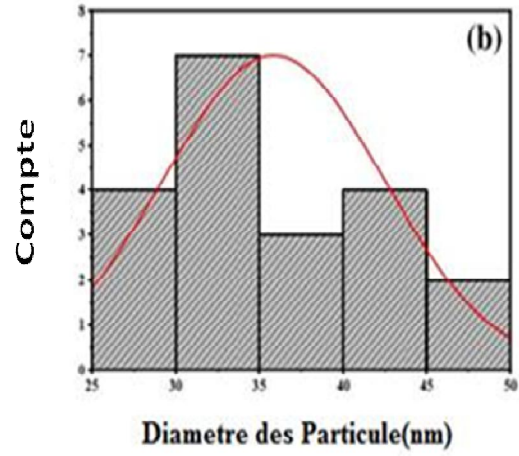
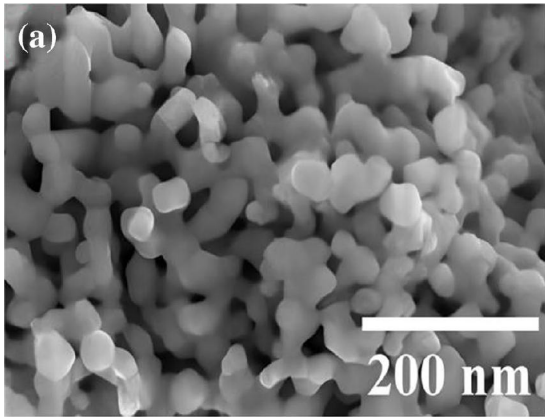
Par ailleurs, les figures (g) et (h) montrent les NPs de CuO synthétisées, de dimension variant entre 20 et 70 nm, où les particules apparaissent agglomérées et irrégulières, ce qui peut affecter

leur stabilité et leur répartition. Les figures (i) et (j) illustrent le nanocomposite (CuO@SiO_2), Ce nanocomposite se distingue par une dispersion améliorée et une réduction significative de l'agrégation, avec des particules dont les dimensions sont comprises entre 20 et 80 nm.

Enfin, Les figures (k) et (l) illustrent les nanoparticules d' Al_2O_3 , dont la distribution granulométrique varie de 10 à 60 nm. Ces nanoparticules présentent une morphologie quasi sphérique, bien que certaines soient plus agglomérées et moins uniformes. Quant aux figures (m) et (n), elles mettent en évidence le nanocomposite $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, dont la taille se situe entre 40 et 100 nm. L'introduction de SiO_2 favorise la formation de nanofibres distinctive.

L'influence des NPs SiO_2 sur la dimension et la forme des nanoparticules peut être comprise à travers son implication dans la régulation du processus de nucléation et d'expansion. Pour le nanocomposite ZnO@SiO_2 , les nanoparticules de SiO_2 servent de substrat à l'échelle nanométrique qui contrôle l'expansion démesurée des nanoparticules en offrant des points précis de nucléation, évitant ainsi leur regroupement et diminuant leur dimension moyenne. En ce qui concerne le nanocomposite CuO@SiO_2 , les NPs SiO_2 atténuent les forces de Van der Waals entre les particules de CuO , favorisant ainsi leur dispersion et limitant leur agrégation, ce qui renforce leur stabilité structurelle.

En ce qui concerne le nanocomposite $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, la production de nanofibres pourrait être due à l'effet structurant des NPs SiO_2 , qui pourraient jouer le rôle de matrice en favorisant une disposition spécifique des particules lors du procédure de synthèse. Ces changements structurels affectent directement les caractéristiques physico-chimiques des nanocomposites, y compris une surface active accrue, une activité catalytique augmentée, une stabilité thermique supérieure et une résistance à la corrosion plus considérable, ce qui fait que ces matériaux particulièrement appropriés pour des applications de pointe dans les secteurs industriel et environnemental.



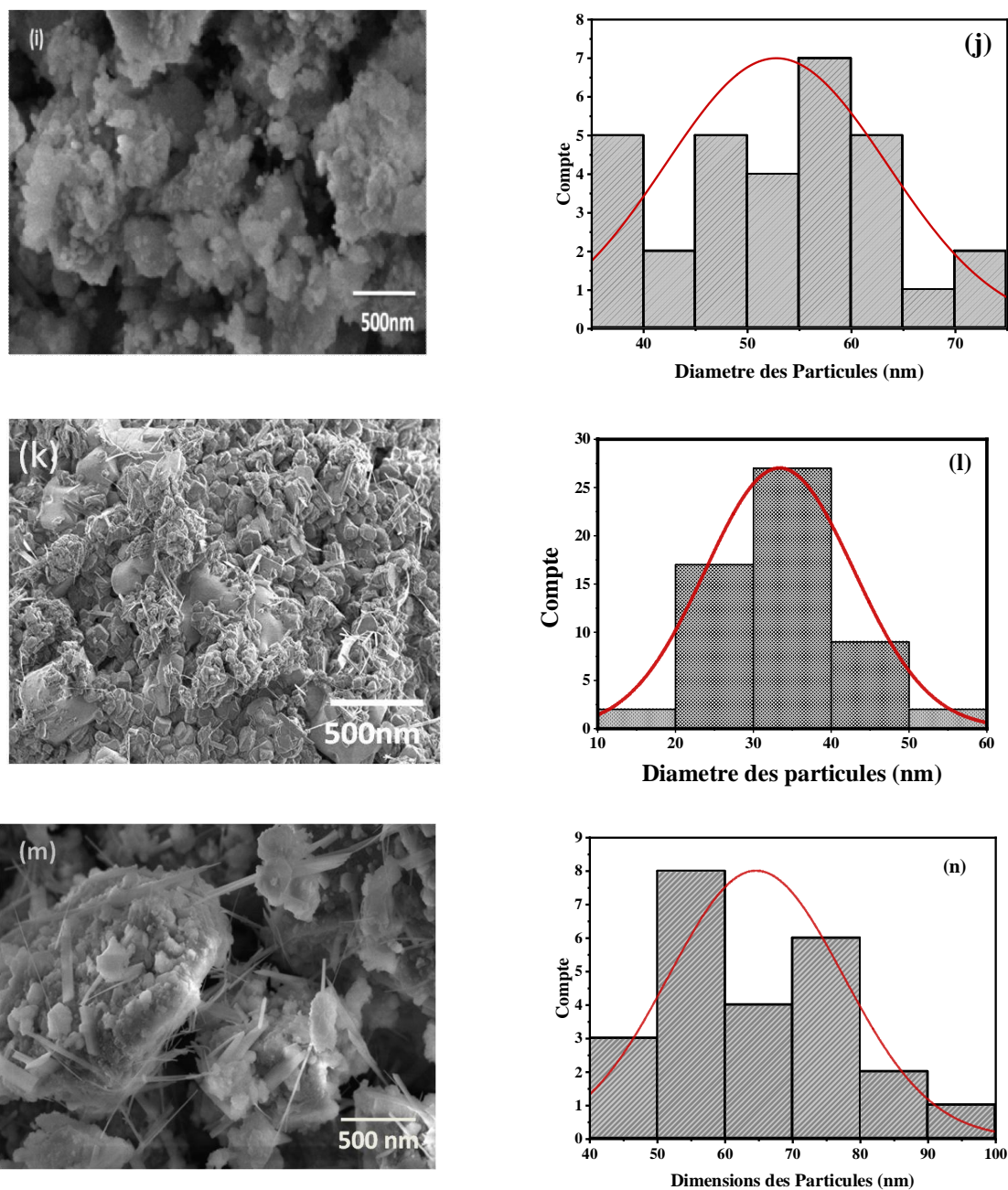


Figure (II.17): Images MEB et distribution taille des particules (a), (b) SiO₂ NPs; (c), (d) ZnO NPs; (e), (f) ZnO@SiO₂ NCs ; (g), (h) CuO NPs; (i), (j) CuO@SiO₂ NCs; (k), (l) Al₂O₃ NPs ; (m), (n) Al₂O₃@SiO₂ NCs.

Selon l'analyse élémentaire SEM/EDS présentée dans la Figure (II.18) et le Tableau (II.2), la composition des nanoparticules (ZnO, CuO, Al₂O₃) ainsi que des nanocomposites correspondants coquille-noyau (ZnO@SiO₂, CuO@SiO₂, Al₂O₃@SiO₂) a été étudiée de manière détaillée à l'aide de la technique EDX. Les spectres EDX confirment clairement la composition de ces nanoparticules et nanocomposites.

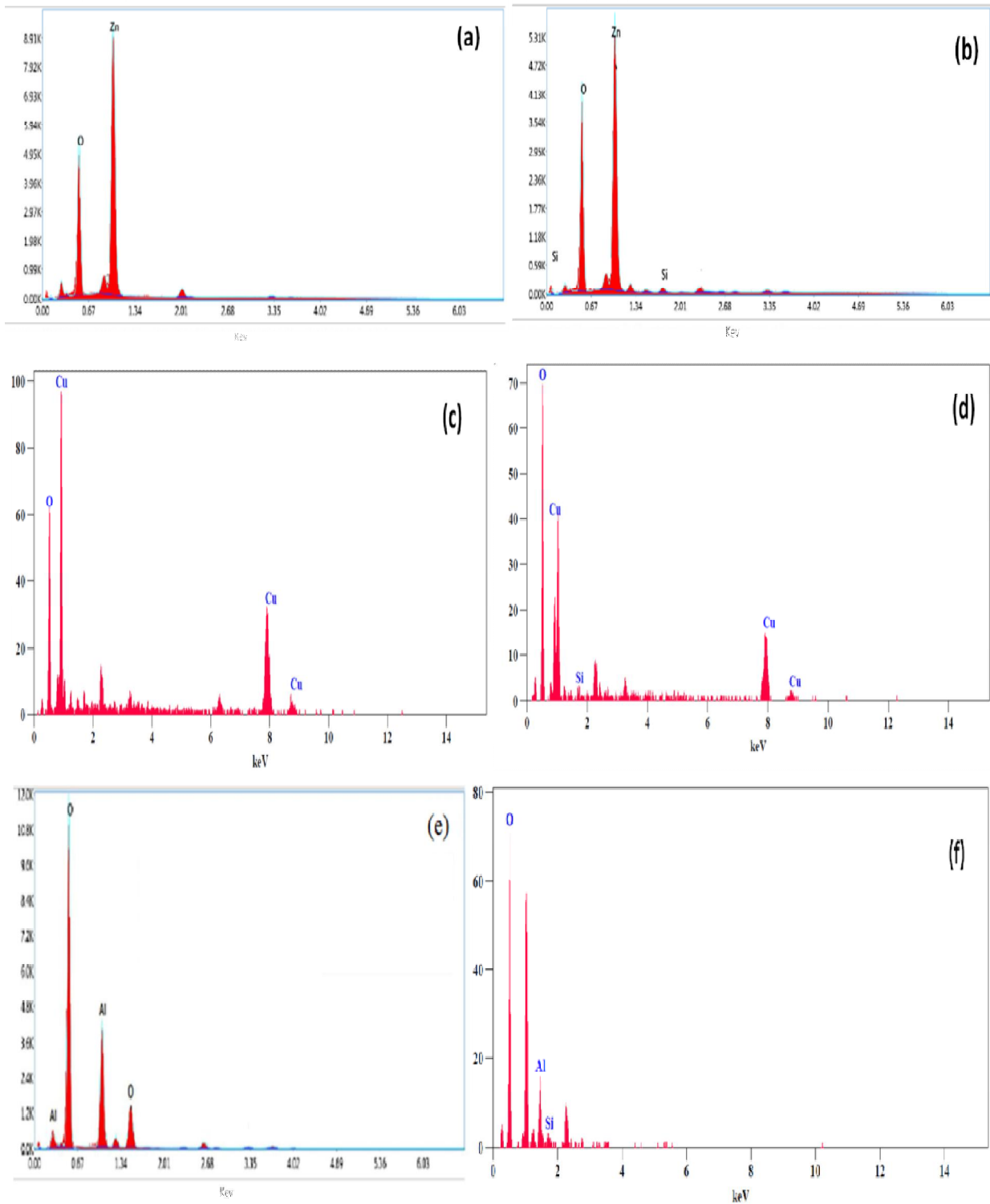


Figure (II.18): EDX :(a) ZnO NPs;(b) ZnO@SiO₂ NCs;(c) CuO NPs;(d) CuO@SiO₂ NCs; (e) Al₂O₃ NPs;(f) Al₂O₃@SiO₂ NCs.

Tableau (II.2): Composition des nanoparticules et nanocomposites correspondants:

Echantillon	Element	Pourcentage Atomique %
ZnO NPs	Oxygène (O)	62.44
	Zinc (Zn)	37.56
ZnO @SiO ₂ NCs	Oxygène (O)	52.55
	Silice (Si)	18.30
	Zinc (Zn)	29.15
CuO NPs	Oxygène (O)	66.89
	Cuivre (Cu)	33.11
CuO@SiO ₂ NCs	Oxygène (O)	73.51
	Silice (Si)	1.11
	Cuivre (Cu)	25.38
Al ₂ O ₃ NPs	Oxygène (O)	70.46
	Aluminium (Al)	32.96
Al ₂ O ₃ @SiO ₂ NCs	Oxygène (O)	87.86
	Silice (Si)	1.41
	Aluminium (Al)	10.73

Les analyses révèlent que les nanocomposites fabriqués présentent une structure de type cœur-coquille (Core-Shell), avec le SiO₂ agissant comme le noyau, et la coquille formée par les oxydes métalliques (ZnO, CuO, Al₂O₃). Pour le ZnO@SiO₂, la réduction de la concentration en silice par rapport aux nanoparticules de SiO₂ pures, combinée à une proportion importante de zinc, prouve que le ZnO enveloppe le noyau de silice, ce qui optimise l'arrangement structural et les interactions de surface. De même, pour le CuO@SiO₂, la présence minime de SiO₂ associée à un taux élevé de CuO révèle que l'oxyde de cuivre se fixe en surface, ce qui favorise une dispersion et une stabilité accrues. En ce qui concerne l'Al₂O₃@SiO₂, la proportion relativement faible de silice comparée à l'alumine laisse entendre que c'est l'Al₂O₃ qui constitue la coquille, ce qui amplifie la surface active et optimise les performances catalytiques. Cette architecture nanométrique exclusive optimise la stabilité thermique, l'activité catalytique et les caractéristiques physico-chimiques, faisant de ces matériaux un potentiel pour des usages avancés dans les secteurs industriel, environnemental et médical.

II.3.3. Propriétés mécaniques des NPs Al₂O₃ préparées

II.3.3.1. Essai de flexion:

La Figure (II.19) (a) représente les résultats de l'essai de flexion. L'échantillon végétal, dérivé des feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér, présente une rigidité notable avec un module de Young de **347, 87 MPa**. En revanche, l'échantillon composite (Plante + Al₂O₃ NPs) affiche une performance supérieure avec un module de Young atteignant **530, 32 MPa**.

Le module de Young du composite hybride (Plante et Al₂O₃ NPs) révèle une augmentation remarquable de **34,4 %** en flexion.

L'accroissement du module de Young en flexion dans le composite hybride (Plante et Al₂O₃ NPs) peut être expliqué par l'effet synergique entre les nanoparticules et la matrice végétale. Ces nanoparticules, connues pour leur grande rigidité, améliorent la transmission des contraintes mécaniques et limitent la propagation des microfissures, ce qui renforce la résistance du matériau. De plus, leur bonne dispersion favorise une meilleure adhésion interfaciale entre les composants du composite, réduisant ainsi les glissements internes et augmentant la rigidité globale. Par ailleurs, leur rôle de remplissage contribue à la densification de la structure en diminuant les défauts internes. L'ensemble de ces facteurs entraîne une amélioration significative des propriétés mécaniques du matériau, le rendant plus adapté aux applications nécessitant une résistance accrue à la flexion et une rigidité optimisée.

Tableau (II.3): Module de Young (essai de flexion) pour l'échantillon Plante et le Al₂O₃ NPs.

Echantillon	Plante + Al₂O₃ NPs
Module de Young (MPa)	530,32
Echantillon	Plante
Module de Young (MPa)	347,87

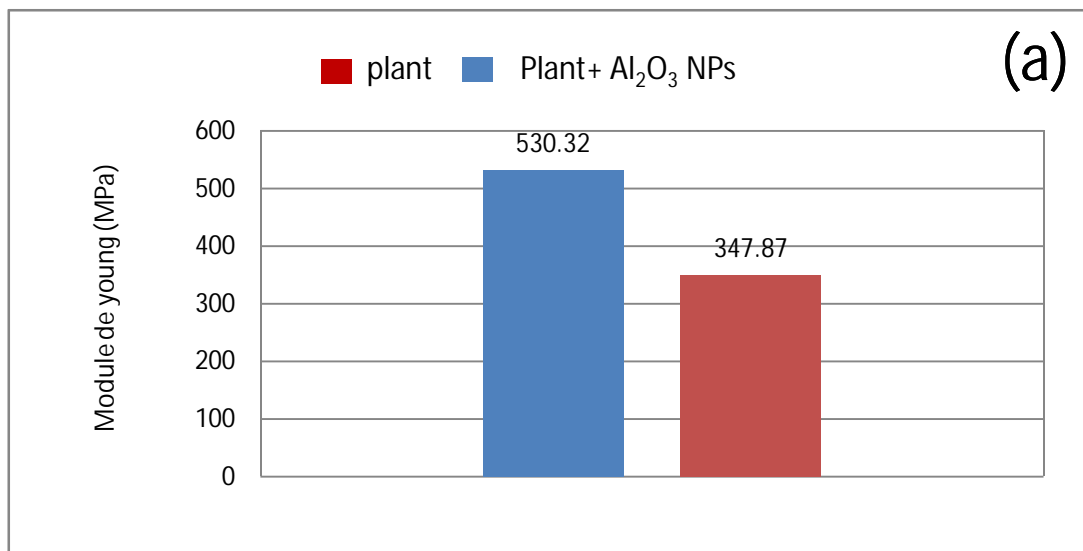
II.3.3.2. Essai de Compression:

La figure (II.19) (b) illustre les résultats de l'essai de compression. L'échantillon Plante montre une résistance intrinsèque notable avec un module de Young de **1139, 23 MPa**. Cependant, l'échantillon composite (Plante + Al₂O₃ NPs), enrichi en oxide d'aluminium, affiche une amélioration spectaculaire avec un module de Young atteignant **5242, 88 MPa**.

L'augmentation exceptionnelle de 78,3 % du module de Young en compression dans le composite hybride (Plante et Al₂O₃ NPs) s'explique par le rôle clé des nanoparticules d'oxyde d'aluminium dans l'amélioration des propriétés mécaniques. Grâce à leur rigidité et leur capacité à supporter des charges élevées, ces nanoparticules renforcent la résistance du matériau à la compression et réduisent les risques de déformation structurelle. De plus, leur répartition homogène au sein de la matrice végétale améliore la cohésion interne, limitant ainsi l'effondrement prématuré sous des charges importantes. L'effet de comblement des pores et de réduction des défauts structuraux contribue également à augmenter la densité et la robustesse du composite. Ainsi, ces résultats soulignent clairement le fort potentiel des composites hybrides pour des applications exigeant une haute résistance à la compression et une excellente capacité à limiter les déformations mécaniques.

Tableau (II.4): Module de Young (essai de compression) pour l'échantillon Plante et le composite (Plante + Al₂O₃ NPs).

Echantillon	Plante
Module de Young (MPa)	1139,23
Echantillon	Plante+ Al ₂ O ₃ NPs
Module de Young (MPa)	5242,88



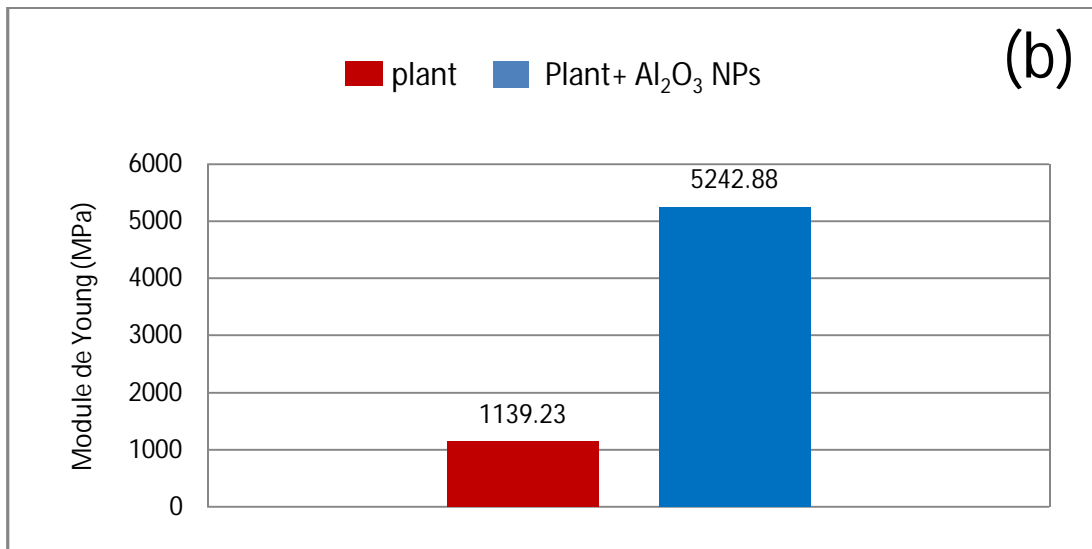
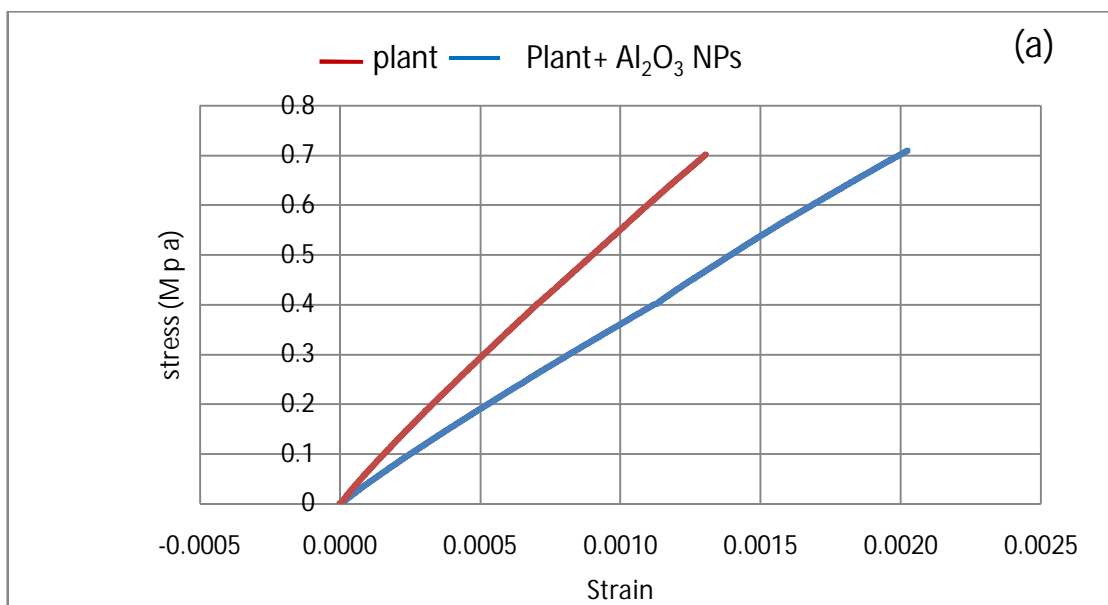


Figure (II.19) (a) Résultats de l'essai de flexion (b) Résultats de l'essai de compression pour l'échantillons (Plante) et le composite (Plante + Al₂O₃ NPs).



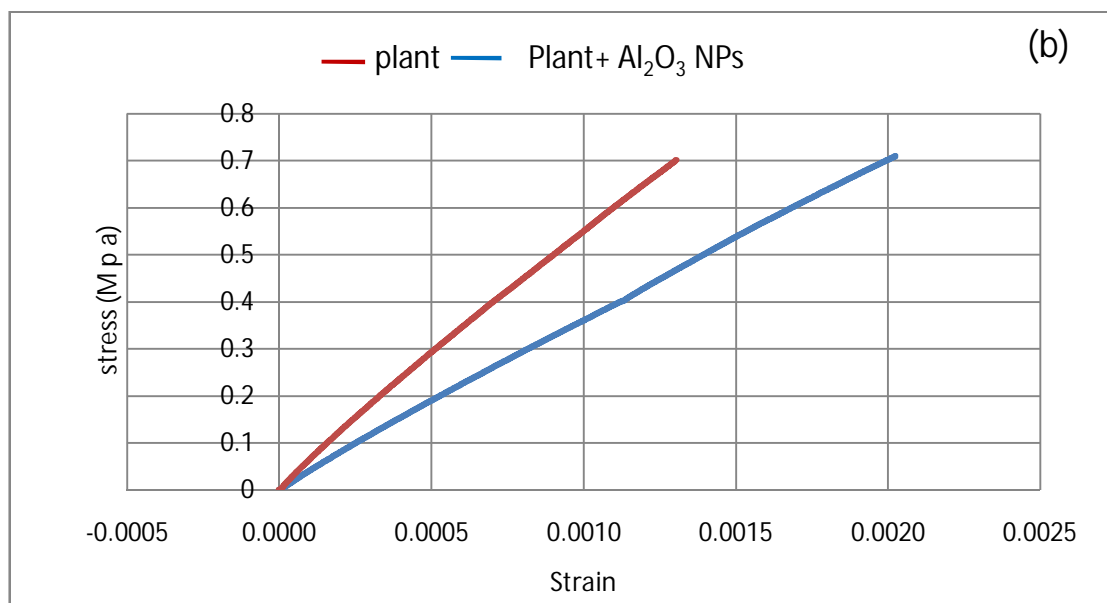


Figure (II.20) Courbes contrainte-déformation : (a) Essai de flexion (b) Essai de compression pour l'échantillon végétal (Plante) et le composite (Plante + Al₂O₃ NPs).

II.4. Conclusion:

Les feuilles de *Calligonum comosum* L'Hér, riches en composés bioactifs comme les polyphénols, sont une source clé pour la synthèse écologique. La formation de nanoparticules d'oxydes métalliques et de nanocomposites est confirmée par la réduction des ions métalliques, accompagnée d'un changement de couleur du mélange réactionnel. Les polyphénols ont un rôle crucial à jouer dans cette réduction et dans la stabilisation des nanoparticules. Des paramètres tels que le rapport extrait/métal, la concentration en solution du métales, le pH et la température influencent significativement la taille et la morphologie des nanoparticules, soulignant le potentiel de cette approche pour des applications variées.

Par ailleurs, cette étude met en évidence l'amélioration notable des caractéristiques mécaniques des composites hybrides (Plante et Al₂O₃ NPs), avec une augmentation de 34,4 % en flexion et de 78,3 % en compression, soulignant leur potentiel pour le développement de matériaux légers et performants.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] S. Irshad, M. Riaz, A. Anjum, S. Sana, R. Saleem, and A. Shaukat, "Biosynthesis of ZnO nanoparticles using *Ocimum basilicum* and determination of its antimicrobial activity," 2020.
- [2] S. Dai, "Synthèse ambiante verte de solides hybrides poreux (MOFs) robustes et de composites nanoparticules métalliques@ MOFs," Université Paris sciences et lettres, 2021.
- [3] V. V. T. Padil, S. Waclawek, and M. Černík, "Green synthesis: nanoparticles and nanofibres based on tree gums for environmental applications," *Ecological Chemistry and Engineering S*, vol. 23, pp. 533-557, 2016.
- [4] S. A. Dahoumane, C. Yéprémian, C. Djédiat, A. Couté, F. Fiévet, T. Coradin, *et al.*, "Improvement of kinetics, yield, and colloidal stability of biogenic gold nanoparticles using living cells of *Euglena gracilis* microalga," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 18, pp. 1-12, 2016.
- [5] T. S. Attia and N. Elsheery, "Nanomaterials: scope, applications, and challenges in agriculture and soil reclamation," *Sustainable Agriculture Reviews 41: Nanotechnology for Plant Growth and Development*, pp. 1-39, 2020.
- [6] J. Y. Song and B. S. Kim, "Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts," *Bioprocess and biosystems engineering*, vol. 32, pp. 79-84, 2009.
- [7] C. L. Keat, A. Aziz, A. M. Eid, and N. A. Elmarzugi, "Biosynthesis of nanoparticles and silver nanoparticles," *Bioresources and Bioprocessing*, vol. 2, pp. 1-11, 2015.
- [8] V. Makarov, A. Love, O. Sinitsyna, S. Makarova, I. Yaminsky, M. Taliansky, *et al.*, "'Green' nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants," *Acta Naturae (англоязычная версия)*, vol. 6, pp. 35-44, 2014.
- [9] M. Imran Din and A. Rani, "Recent advances in the synthesis and stabilization of nickel and nickel oxide nanoparticles: a green adeptness," *International journal of analytical chemistry*, vol. 2016, p. 3512145, 2016.
- [10] A. Bouafia and S. E. Laouini, "Plant-mediated synthesis of iron oxide nanoparticles and evaluation of the antimicrobial activity: A review," *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, vol. 18, pp. 725-734, 2021.

- [11] S. J. P. Jacob, J. Finub, and A. Narayanan, "Synthesis of silver nanoparticles using Piper longum leaf extracts and its cytotoxic activity against Hep-2 cell line," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 91, pp. 212-214, 2012.
- [12] I. Kouadri, B. B. Seghir, H. Hemmami, S. Zeghoud, N. Allag, A. Rebiai, *et al.*, "Extraction of silica from different sources of agricultural waste," 2023.
- [13] F. Serna, J. Lagneau, and J.-M. Carpentier, "La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques," *Chim. Nouv*, pp. 1-12, 2014.
- [14] A. Y. Ghidan, T. M. Al-Antary, and A. M. Awwad, "Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Punica granatum peels extract: Effect on green peach Aphid," *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 6, pp. 95-98, 2016.
- [15] H. PAQUETON and J. RUSTE, "Microscopie électronique à balayage Principe et équipement," *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 2006.
- [16] A. K. Singh, *Engineered nanoparticles: structure, properties and mechanisms of toxicity*: Academic Press, 2015.
- [17] M. Gueye, "Characterization by Fourier transform infrared spectroscopy of chemical reactions between post-discharge and organosilicons precursors: case of 3-aminopropyltriethoxysilane," 2016.
- [18] K. Rouam, "Elaboration, caractérisation mécanique et hygrothermique d'un stratifié renforcé par des fibres naturelles " *Diplôme de Magister*, vol. Université Mehmed bougara boumerdes, p. p 69, 2014.
- [19] M. Bouznad and M. Karou, "Influence du vieillissement et du recyclé sur les caractéristiques mécaniques d'un matériau composite," Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2014.
- [20] M. Nasrollahzadeh, M. Maham, and S. M. Sajadi, "Green synthesis of CuO nanoparticles by aqueous extract of Gundelia tournefortii and evaluation of their catalytic activity for the synthesis of N-monosubstituted ureas and reduction of 4-nitrophenol," *Journal of colloid and interface science*, vol. 455, pp. 245-253, 2015.
- [21] A. CHOUIKH, A. E. CHEMSA, C. AOUNALLAH, I. AOUNALLAH, and A. Fatma, "Phytochemical study, nutritive value, antioxidant and anti-inflammatory activities of phenolic extracts from desert plant Calligonum comosum L'Hér.," *Algerian Journal of Biosciences*, vol. 1, pp. 68-75, 2020.

- [22] B. Bozin, N. Mimica-Dukic, I. Samojlik, A. Goran, and R. Igetic, "Phenolics as antioxidants in garlic (*Allium sativum* L., Alliaceae)," *Food chemistry*, vol. 111, pp. 925-929, 2008.
- [23] K. Kiani, J. Rudzitis-Auth, C. Scheuer, M. Movahedin, S. N. S. Lamardi, H. M. Ardakani, *et al.*, "Calligonum comosum (Escanbil) extract exerts anti-angiogenic, anti-proliferative and anti-inflammatory effects on endometriotic lesions," *Journal of ethnopharmacology*, vol. 239, p. 111918, 2019.
- [24] P. Kaur, S. Arora, and R. Singh, "Isolation, characterization and biological activities of betulin from *Acacia nilotica* bark," *Scientific Reports*, vol. 12, p. 9370, 2022.
- [25] Â. Vilas-Boas, P. Valderrama, N. Fontes, D. Geraldo, and F. Bento, "Evaluation of total polyphenol content of wines by means of voltammetric techniques: Cyclic voltammetry vs differential pulse voltammetry," *Food chemistry*, vol. 276, pp. 719-725, 2019.
- [26] A. Bouibed, R. Doufnoune, and M. Ponçot, "An easy and innovative one-step in situ synthesis strategy of silica nanoparticles decorated by graphene oxide particles through covalent linkages," *Materials Research Express*, vol. 6, p. 1250g4, 2020.
- [27] Q. Li, D.-X. Xue, Y.-F. Zhang, Z.-H. Zhang, Z. Gao, and J. Bai, "A dual-functional indium-organic framework towards organic pollutant decontamination via physically selective adsorption and chemical photodegradation," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, pp. 14182-14189, 2017.
- [28] A. Sáenz-Trevizo, P. Amézaga-Madrid, P. Pizá-Ruiz, W. Antúnez-Flores, and M. Miki-Yoshida, "Optical band gap estimation of ZnO nanorods," *Materials Research*, vol. 19, pp. 33-38, 2016.
- [29] Y. M. Wang, Z. Y. Wu, L. Y. Shi, and J. H. Zhu, "Rapid functionalization of mesoporous materials: directly dispersing metal oxides into as-prepared SBA-15 occluded with template," *Advanced Materials*, vol. 17, pp. 323-327, 2005.
- [30] P. Nagarajan, V. Subramanian, V. Elavarasan, N. Mohandoss, P. Subramanian, and S. Vijayakumar, "Biofabricated aluminium oxide nanoparticles derived from *Citrus aurantium* L.: antimicrobial, anti-proliferation, and photocatalytic efficiencies," *Sustainability*, vol. 15, p. 1743, 2023.
- [31] L. Natrayan, Y. S. Rao, P. R. Prasad, K. Bhaskar, P. P. Patil, and D. B. Abdeta, "[Retracted] Biosynthesis-Based Al₂O₃ Nanofiller from *Cymbopogon citratus* Leaf/Jute/Hemp/Epoxy-Based Hybrid Composites with Superior Mechanical Properties," *Bioinorganic Chemistry and Applications*, vol. 2023, p. 9299658, 2023.

- [32] P. Manogar, J. E. Morvinyabesh, P. Ramesh, G. D. Jeyaleela, V. Amalan, J. S. Ajarem, *et al.*, "Biosynthesis and antimicrobial activity of aluminium oxide nanoparticles using *Lyngbya majuscula* extract," *Materials Letters*, vol. 311, p. 131569, 2022.
- [33] A. C. Ekennia, D. N. Uduagwu, N. N. Nwaji, O. O. Oje, C. O. Emma-Uba, S. I. Mgbii, *et al.*, "Green synthesis of biogenic zinc oxide nanoflower as dual agent for photodegradation of an organic dye and tyrosinase inhibitor," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 31, pp. 886-897, 2021.
- [34] F. Marabelli, G. Parravicini, and F. Salghetti-Drioli, "Optical gap of CuO," *Physical Review B*, vol. 52, p. 1433, 1995.
- [35] V. Manikandan, P. Jayanthi, A. Priyadharsan, E. Vijayapraphap, P. Anbarasan, and P. Velmurugan, "Green synthesis of pH-responsive Al₂O₃ nanoparticles: Application to rapid removal of nitrate ions with enhanced antibacterial activity," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 371, pp. 205-215, 2019.
- [36] P. Basnet, T. I. Chanu, D. Samanta, and S. Chatterjee, "A review on bio-synthesized zinc oxide nanoparticles using plant extracts as reductants and stabilizing agents," *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 183, pp. 201-221, 2018.
- [37] G. Mishra, V. Yadav, and A. Saxena, "Biosynthesis of copper nanoparticles using aqueous *Ficus racemosa* extract-characterization and study of antimicrobial effects," *Am. J. Pharm. Heal. Res*, vol. 7, pp. 63-76, 2019.
- [38] H. Shaterian, "Preparation and Characterization of New Organocatalysts Supported on Nanomagnetic Particles as Green Nanocatalysts and Their Applications in Organic Synthesis," *In name of Allah, the compassionate, the merciful*, p. 58, 2019.
- [39] A. Rahman, A. Ismail, D. Jumbianti, S. Magdalena, and H. Sudrajat, "Synthesis of copper oxide nano particles by using *Phormidium cyanobacterium*," *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 9, pp. 355-360, 2009.
- [40] K. Djebaili, Z. Mekhalif, A. Boumaza, and A. Djelloul, "XPS, FTIR, EDX, and XRD analysis of Al₂O₃ scales grown on PM2000 alloy," *Journal of spectroscopy*, vol. 2015, p. 868109, 2015.
- [41] P. Prashanth, R. Raveendra, R. H. Krishna, S. Ananda, N. Bhagya, B. Nagabhushana, *et al.*, "Synthesis, characterizations, antibacterial and photoluminescence studies of solution combustion-derived α -Al₂O₃ nanoparticles," *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 3, pp. 345-351, 2015.

- [42] L. K. Babu, H. S. Rao, P. Kishore, and Y. R. Reddy, "Hydrothermal synthesis of flower-like ZnO-SiO₂ nanocomposites for solar light-induced photocatalysis and anti-bacterial applications," *Materials Research Express*, vol. 6, p. 0850i4, 2019.
- [43] S. Krobthong, T. Rungsawang, and S. Wongrerkdee, "Comparison of ZnO nanoparticles prepared by precipitation and combustion for UV and sunlight-driven photocatalytic degradation of methylene blue," *toxics*, vol. 11, p. 266, 2023.
- [44] R. Neumann and M. Levin-Elad, "Metal oxide (TiO₂, MoO₃, WO₃) substituted silicate xerogels as catalysts for the oxidation of hydrocarbons with hydrogen peroxide," *Journal of catalysis*, vol. 166, pp. 206-217, 1997.
- [45] M. Schneider and A. Baiker, "Aerogels in catalysis," *Catalysis Reviews*, vol. 37, pp. 515-556, 1995.
- [46] R. S. d. Cruz, J. M. d. S. Silva, U. Arnold, M. S. Sercheli, and U. Schuchardt, "Copper containing silicates as catalysts for liquid phase cyclohexane oxidation," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 13, pp. 170-176, 2002.
- [47] J. Roque-Ruiz and S. Reyes-López, "Synthesis of α -Al₂O₃ nanopowders at low temperature from aluminum formate by combustion process," *J. Mater. Sci. Eng*, vol. 6, pp. 1-8, 2016.
- [48] M. Hassanzadeh, "Nanocellulose from the appalachian hardwood forest and its potential applications," 2018.
- [49] B. Abebe, D. Tsegaye, C. Sori, R. C. k. Renuka Prasad, and H. A. Murthy, "Cu/CuO-doped ZnO nanocomposites via solution combustion synthesis for catalytic 4-nitrophenol reduction," *ACS omega*, vol. 8, pp. 9597-9606, 2023.
- [50] C. Karunakaran, P. Anilkumar, and P. Gomathisankar, "Photoproduction of iodine with nanoparticulate semiconductors and insulators," *Chemistry Central Journal*, vol. 5, pp. 1-9, 2011.
- [51] M. Justine, H. J. Prabu, I. Johnson, D. M. A. Raj, S. J. Sundaram, and K. Kaviyarasu, "Synthesis and characterizations studies of ZnO and ZnO-SiO₂ nanocomposite for biodiesel applications," *Materials Today: Proceedings*, vol. 36, pp. 440-446, 2021.
- [52] J. A. A. Abdullah, E. Yemişken, A. Guerrero, and A. Romero, "Marine collagen-based antibacterial film reinforced with graphene and iron oxide nanoparticles," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 24, p. 648, 2022.

CHAPITRE III

Étude de l'activité photocatalytique et antioxydante

Les applications des nanotechnologies et des nanocomposites fabriqués à partir d'extraits végétaux représentent un champ d'étude innovant qui allie technologie avancée et ressources naturelles. Ces nanomatériaux se distinguent par leurs propriétés uniques, les rendant adaptés à plusieurs applications, y compris dans les domaines photocatalyse et les antioxydants. Les extraits végétaux, riches en composés bioactifs, contribuent à améliorer l'efficacité de ces matériaux, offrant ainsi des solutions écologiques et performantes pour relever les défis industriels et médicaux. Ce chapitre mettra en lumière les principales molécules impliquées dans les processus.

III.1. La photocatalyse:

Les procédés classiques de purification de l'eau, telles que la filtration par membrane, la coagulation chimique ou processus biologiques ne réussissent pas à retirer certains contaminants. Ces composés peuvent être décomposés par photodégradation (sous lumière UV ou visible). Il existe deux sortes:

- **Photodégradation directe:** le contaminant capte la lumière et se dégrade.
- **Photodégradation catalysée:** appliqué un catalyseur. Elle est capable d'être: Homogène (catalyseur soluble en solution) et Hétérogène (catalyseur qui n'est pas soluble en solution, habituellement des oxydes métalliques (performants, durables, recyclables).

Les éléments qui affectent l'adsorption de la photocatalyse:

- ü **Température:** faible pour absorption physique et élevée pour adsorption chimique.
- ü **pH:** elle a un effet sur la composition et la charge des matériaux.
- ü **Adsorption:** est meilleure lorsque la concentration et le temps de contact sont augmentés.

III.1.1. Dégradation photocatalytique des colorants le Rose Bengale (RB) et le Bleu de Méthylène (MB):

La performance photocatalytique des nanoparticules et des nanocomposites a été évaluée pour deux colorants organiques typiques, un colorant cationique (le Bleu de Méthylène, BM) et un colorant anionique (le Rose de Bengale, RB), sous irradiation de la lumière solaire. Cela met en évidence le rôle des nanocomposites comme options durables et efficaces pour résoudre l'enjeu pressant de la contamination de l'eau et faciliter des solutions de traitement écologique de l'eau.

La photocatalyse utilisant des nanoparticules d'oxydes métalliques et le nanocomposite a démontré une efficacité remarquable dans la dégradation des colorants AZO toxique, comme le MB et le RB, présents dans les eaux usées. Ce procédé respectueux de l'environnement exploite la

lumière solaire pour activer les nanoparticules, générant des espèces réactives capables de décomposer les colorants.

Ainsi, la photocatalyse ne se limite pas à la dégradation des colorants, mais permet également leur minéralisation complète, offrant une technologie efficace et durable pour l'épuration des eaux résiduaires. Pour évaluer l'étendue de l'adsorption, le changement de la concentration des colorants (MB et RB) a été mesuré entre la solution aqueuse initiale et la solution après le test de photodégradation. [1]

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) v}{m} \quad (\text{III.1})$$

La concentration à l'équilibre du colorant adsorbé sur l'adsorbant est désignée par q_e (mg.g^{-1}). Les concentrations initiale et à l'équilibre de la solution de colorant sont respectivement représentées par C_0 and C_e (mg.L^{-1}). Dans ce contexte, m désigne la masse des nanoparticules d'oxides métalliques utilisées (g), et V représente le volume de la solution de colorant.

La progression de la réaction est surveillée par UV-Vis. Lorsqu'on introduit les nanoparticules d'oxides métalliques et le nanocomposite correspondant dans le mélange réactionnel, le colorant subit une réduction catalytique. L'efficacité de photodégradation (%) des colorants (MB et RB) est déterminée par l'équation (III.2) . [2]

$$\text{Dégradation ratio (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

III.2. Etude de l'activité antioxydante

L'analyse de l'activité antioxydante vise à mesurer le potentiel d'un matériau, à combattre les radicaux libres ou à diminuer les espèces oxydantes. Ces agents oxydants entraînent le stress oxydatif, un élément crucial dans le vieillissement des cellules, les pathologies chroniques et les troubles inflammatoires.

✓ Radicaux libres

Il s'agit de molécules instables illustrant un électron célibataire. Ils s'en prennent aux cellules pour se stabiliser, provoquant ainsi des dégâts. Comme $\text{O}_2^{\bullet-}$ (superoxyde anionique), OH^{\bullet} (radical hydroxyle) et NO^{\bullet} (NO radicalaire). Ils se forment naturellement dans le corps, en particulier grâce

au métabolisme cellulaire (la chaîne respiratoire mitochondriale), les radiations UV, les métaux lourds, l'inflammation et les maladies infectieuses. [3]

✓ *Stress oxydatif*

Un déséquilibre entre la production des radicaux libres et les mécanismes de défense antioxydants provoque des lésions à l'ADN, aux protéines et aux lipides. [4]

✓ *Antioxydants*

Composés qui contiennent les radicaux libres et sauvegardent les cellules. Exemples: vitamine C, vitamine E, polyphénols, enzymes. [5]

III.2.1 Approches fréquemment utilisées pour l'évaluation

III.2.1.1 Test DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl):

Ce test est basé sur la conversion du radical violet DPPH• en une forme réduite sans couleur ou un peu jaunâtre.

L'activité antioxydante est évaluée soit en pourcentage d'inhibition, soit par la valeur IC50 (concentration requise pour inhiber 50 % des radicaux DPPH). [6]

III.2.1.2 Essai sur le radical cation ABTS^{•+} (2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)):

Création du radical ABTS^{•+} de teinte bleu-verte, suivi de l'évolution de sa perte de couleur suite à son interaction avec l'antioxydant.

Extrêmement réactif et approprié tant pour les composés hydrophiles que hydrophobes. [7]

III.2.1.3 Test de pouvoir Antioxydant Réducteur Ferrique (FRAP)

Évalue la capacité de l'antioxydant à transformer les ions ferriques Fe³⁺ en ions ferreux Fe²⁺, le complexe Fe²⁺ formé produit une couleur bleue détectée à 593 nm. [8]

III.2.2 Facteurs influençant l'activité antioxydante

- ü Constituants phénoliques: flavonoïdes, acides phénoliques, tannins.
- ü Structure chimique des antioxydants: quantité de groupes hydroxyles et cetera.
- ü Capacité de dissolution de l'extrait ou du composé analysé.
- ü Conditions d'expérimentation : Température, pH, durée d'incubation.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Dégradation photocatalytique des colorants

L'activité catalytique des échantillons a été évaluée en observant la dégradation photochimique des colorants MB et RB en solution aqueuse sous exposition à la lumière solaire. Une solution de colorant a été préparée à une concentration de $2,5 \times 10^{-5}$ M avec une quantité appropriée de catalyseur de 5,0 mg pour chaque échantillon, à savoir les nanoparticules d'oxydes métalliques et le nanocomposite.

Les échantillons ont été soigneusement mélangés, puis exposés à la lumière solaire directe. Un spectrophotomètre UV-Vis a ensuite été utilisé pour un spectrophotomètre UV-Vis a ensuite été utilisé pour suivre le déroulement de la réaction à des intervalles allant de 0 à 120 minutes. Pour arrêter la dégradation, la solution a été centrifugée à 3000 tr/min à 5 minutes. L'absorbance a été mesurée à l'aide du spectrophotomètre UV-Vis à une longueur d'onde de 663 nm pour le MB et à 542 nm pour le RB.

Le mécanisme sous-jacent à la dégradation photocatalytique des colorants MB et RB, utilisant des nanoparticules pures et des nanocomposites sous irradiation solaire, repose sur une série complexe de réactions photochimiques, conduisant finalement à la décomposition des molécules organiques des colorants. Sous l'exposition à la lumière solaire, les propriétés semi-conductrices intrinsèques des oxydes métalliques déclenchent une cascade d'événements qui alimentent le processus de dégradation.

Lorsqu'ils sont irradiés par la lumière solaire, les nanoparticules d'oxydes métalliques pures ou les composants des nanocomposites absorbent les photons, générant ainsi des paires électron-trou dans le matériau semi-conducteur. Ces paires électron-trou induites par la lumière migrent ensuite vers la surface du photocatalyseur, où elles participent à des réactions d'oxydoréduction avec les molécules de colorant adsorbées.

Plus précisément, les électrons situés dans la bande de conduction (CB) des oxydes métalliques réduisent efficacement les molécules de colorant, tandis que les trous présents dans la bande de valence (VB) participent à l'oxydation de l'eau, entraînant la formation d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) puissantes, telles que les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) et les radicaux superoxydes

($O_2^{\cdot-}$). Ces espèces réactives agissent comme de puissants agents oxydants qui attaquent les molécules adsorbées de MB et RB, initiant ainsi le processus de dégradation.

Ce procédé de dégradation implique la rupture des liaisons chimiques et la fragmentation des groupes chromophores, transformant les molécules complexes des colorants en fragments plus petits et moins colorés. De plus, les nanocomposites, caractérisés par la présence d'oxydes métalliques protecteurs, contribuent à la stabilité du catalyseur, réduisent la recombinaison électron-trou et améliorent potentiellement l'efficacité d'adsorption des colorants, influençant ainsi positivement l'efficacité globale du procédé photocatalytique.

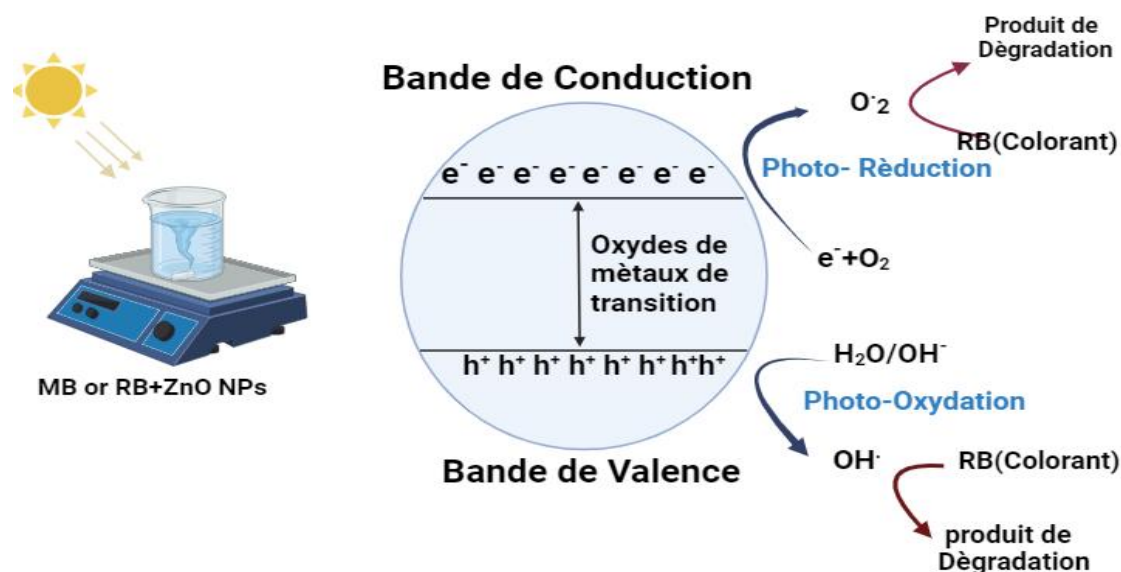
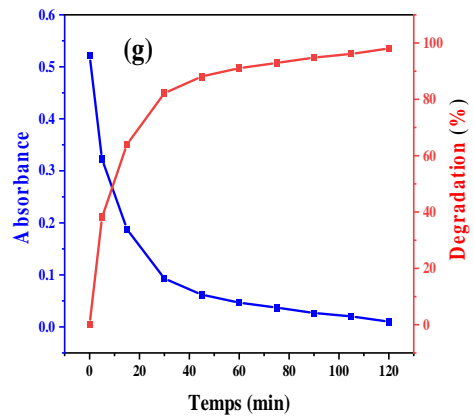
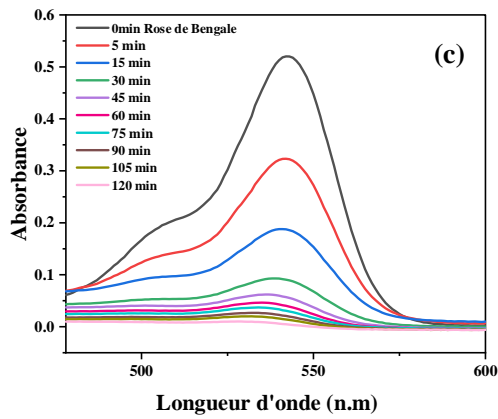
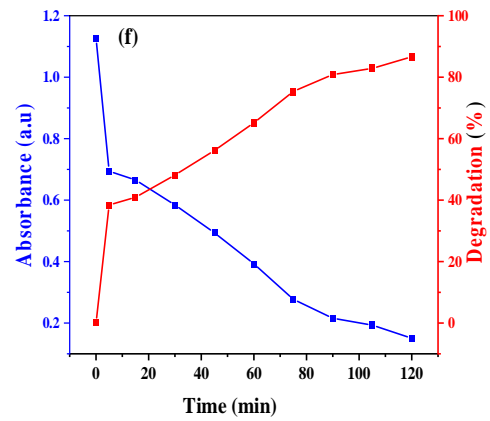
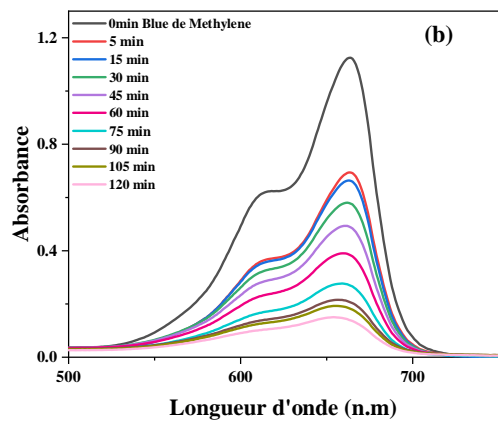
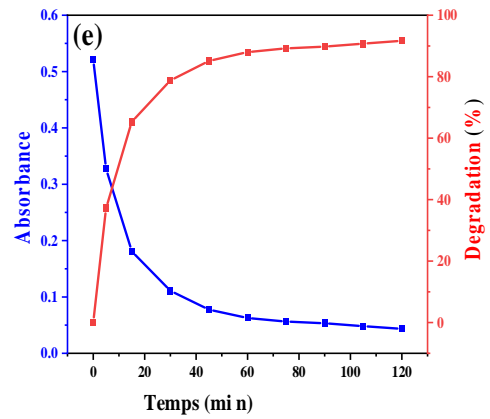
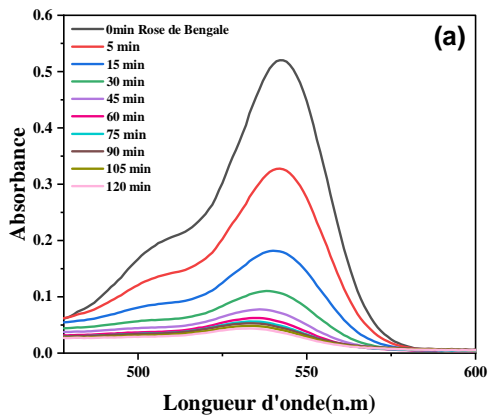


Figure III.1: Représentation schématique du mécanisme de dégradation photocatalytique des composés organiques.



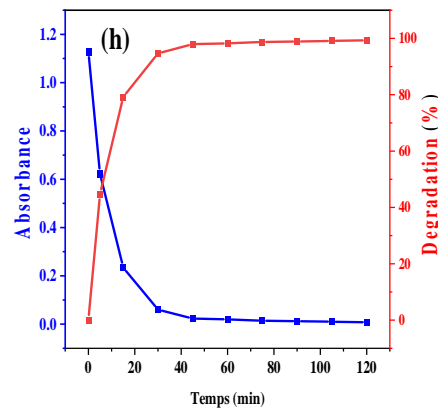
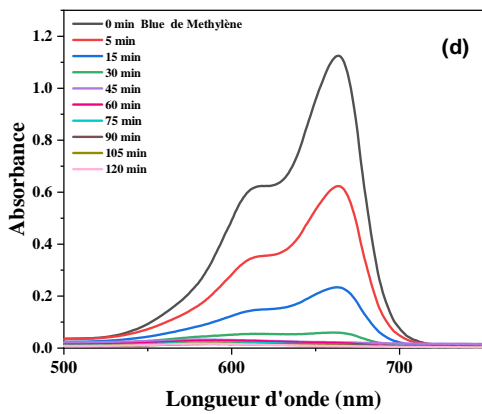
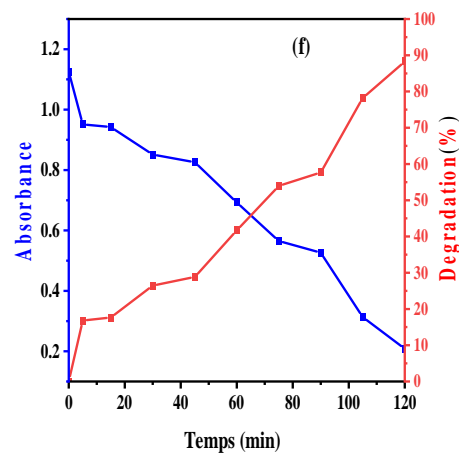
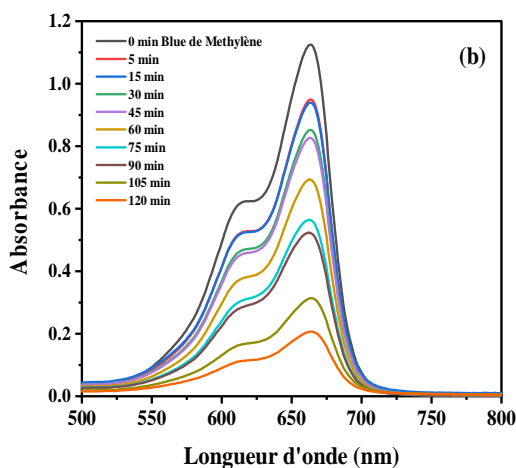
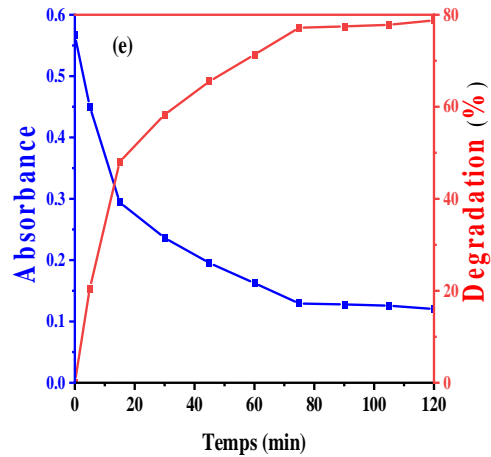
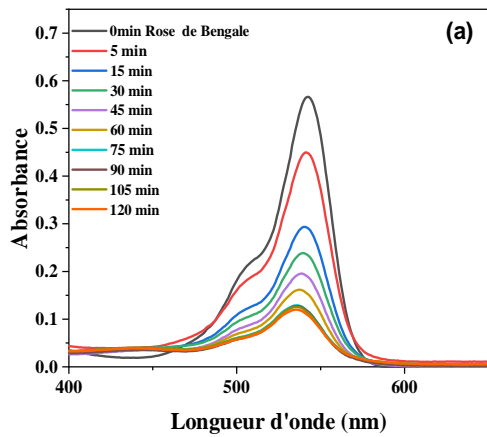


Figure (III.2) :Photocatalytique de RB et MB utilisant des nanoparticules de ZnO (a, b, e, f) et le nanocomposite ZnO@SiO₂ (c, d, g, h) à différents temps d'irradiation sous rayonnement UV-Vis.



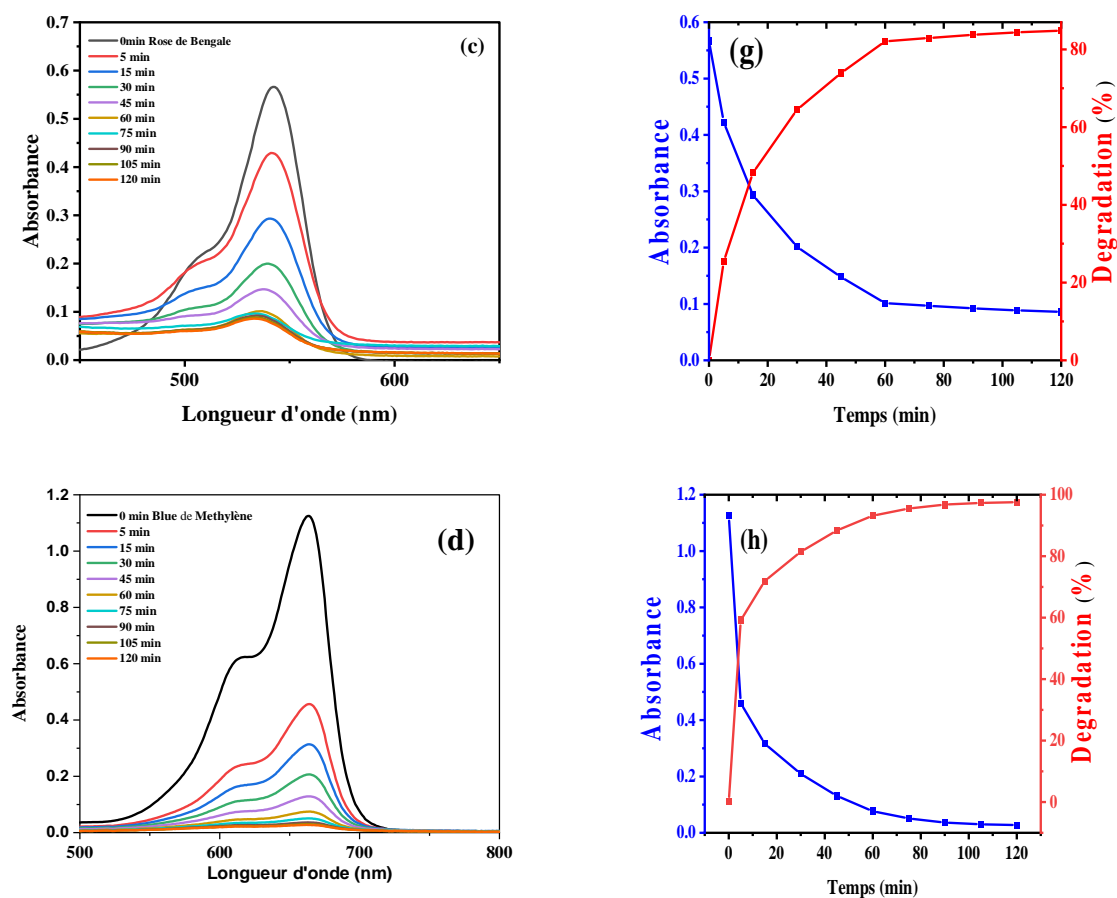
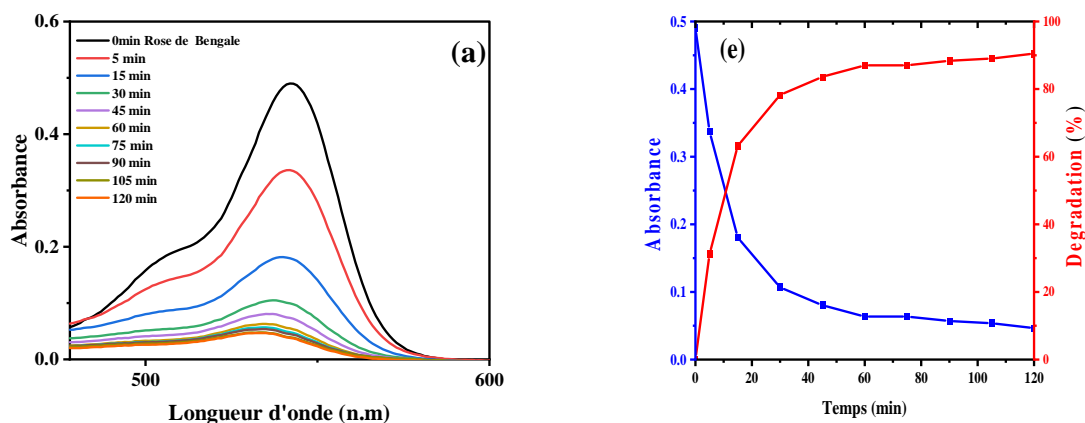


Figure (III.3): Photocatalytique de RB et MB utilisant des nanoparticules de CuO (a, b, e, f) et le nanocomposite CuO@SiO₂ (c, d, g, h) à différents temps d'irradiation sous rayonnement UV-Vis.



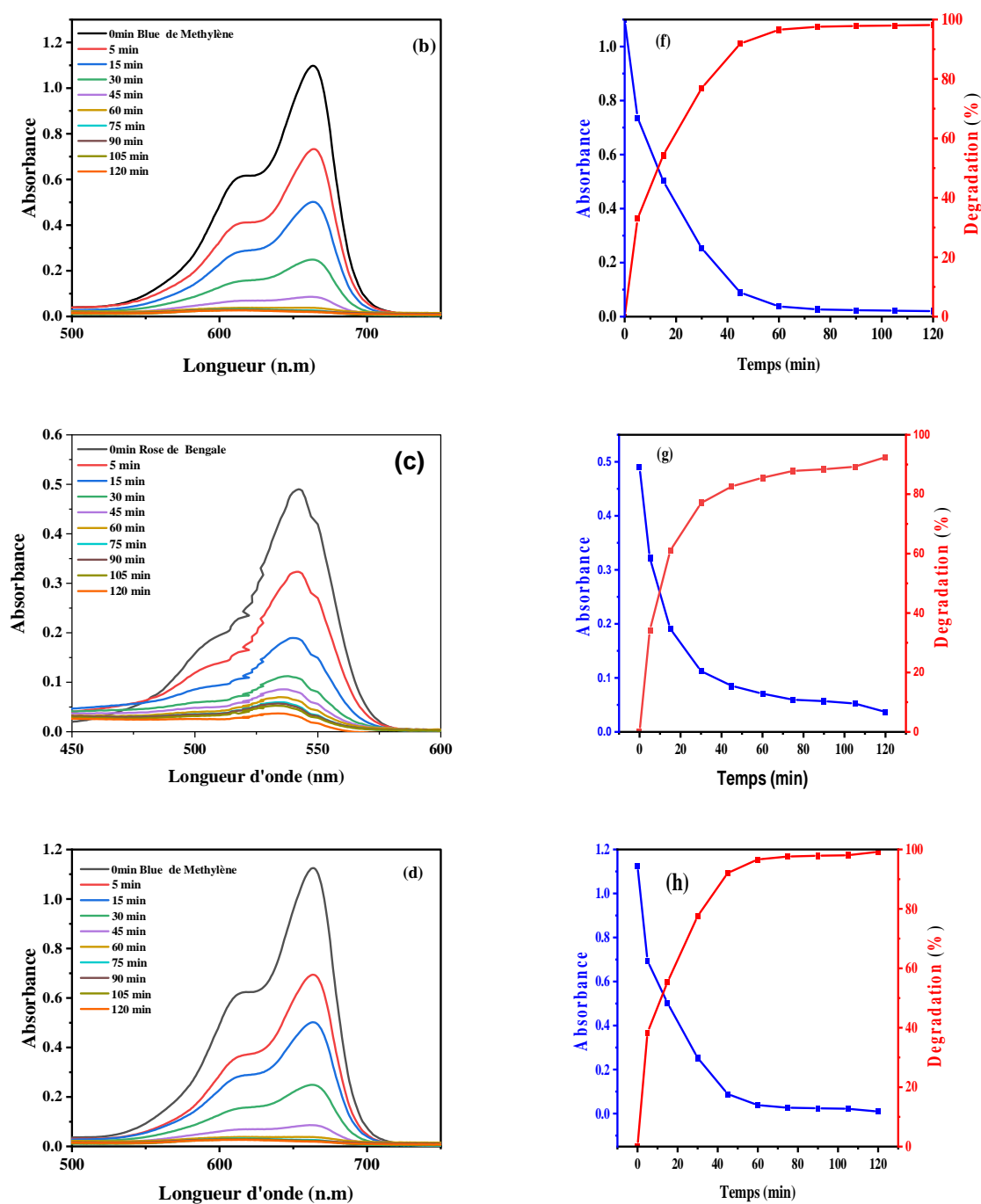


Figure (III.4) : Photocatalytique de RB et MB utilisant des nanoparticules de Al_2O_3 (a, b, e, f) et le nanocomposite $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (c, d, g, h) à différents temps d'irradiation sous rayonnement UV-Vis.

Les spectres d'absorption de **la Figure (III.2)** représentent une réduction notable de l'intensité des pics pour les deux colorants organiques, ce qui se traduit par une atténuation visible de leurs couleurs vives avec le temps. L'évaluation de l'activité photocatalytique révèle que les nanoparticules de ZnO NPs atteignent des coefficients de dégradation de 86,6 % pour le MB et de

91,7 % pour le RB en 120 minutes. En revanche, ZnO@SiO₂ NCs présente des coefficients de dégradation significativement supérieurs, atteignant 99,3 % pour le MB et 98,0 % pour le RB sur la même durée.

De même, comme démontré selon la représentation (III.3) : CuO NPs sont montrés des coefficients de dégradation de 88,3 % pour le MB et de 78,8 % pour le RB. Cependant, CuO@SiO₂ NCs améliore significativement ces performances, atteignant des coefficients de 97,6 % pour le MB et de 84,8 % pour le RB.

Par ailleurs, les nanoparticules d'Al₂O₃ NPs, présentées dans la Figure (III.4), affichent des coefficients de dégradation de 98,2 % pour le MB et de 90,5 % pour le RB. Le nanocomposite Al₂O₃@SiO₂ se démarque néanmoins avec des performances encore plus élevées, atteignant 99,2 % pour le MB et 92,4 % pour le RB.

Malgré une bande interdite moins que celle des nanoparticules d'oxydes métalliques, les nanocomposites montrent une performance photocatalytique bien plus efficace pour la décomposition des colorants AZO. Plusieurs facteurs additionnels expliquent ce phénomène, qui peut paraître contre-intuitif.

En premier lieu, l'incorporation de SiO₂ dans les nanocomposites augmente leur surface spécifique, fournissant par conséquent un plus grand nombre de sites actifs pour les réactions catalytiques. De plus, l'existence de Si⁴⁺ contribue à une séparation plus efficace des charges, ce qui diminue la recombinaison des paires électron-trou et allonge la longévité des charges créées par photo. En outre, un ajustement optimal des niveaux d'énergie entre les bandes de conduction et de valence favorise le transfert de charges, augmentant par conséquent l'efficacité du processus photocatalytique. Finalement, l'interaction entre les oxydes métalliques et la silice améliore la réactivité à la lumière visible, dépassant les prévisions qui se basent uniquement sur la largeur de la bande interdite.

L'amélioration des performances photocatalytiques a également été fortement influencée par l'usage de la lumière solaire. À la différence des sources UV synthétiques, elle embrasse un large éventail de longueurs d'onde (UV-Visible-IR), facilitant ainsi l'activation efficace des nanomatériaux. Cette activation provoque l'excitation des électrons vers la bande de conduction, produisant des espèces réactives qui peuvent oxyder les molécules de colorants organiques. Cette méthode, au-delà de sa performance, est également écologique et rentable sur le plan économique.

Ces progrès sont validés par les résultats expérimentaux. Par exemple, l'efficacité de la détérioration du BM est passée de 86,6 % en utilisant ZnO NPs à 99,3 % avec ZnO@SiO₂, alors que celle du Rose de Bengale a grimpé à 98,0 % également avec ce nanocomposite. Cette amélioration est attribuée à une réduction de la recombinaison des charges, une croissance de la surface active et une dispersion plus efficace des nanoparticules.

Pour conclure, combiner l'utilisation de la silice comme noyau avec l'exploitation de la lumière solaire représente une méthode efficace pour optimiser l'efficacité des nanomatériaux dans le traitement des polluants organiques. Ces études soulignent l'importance de la conception du bande gap et de la stabilisation des nanoparticules à partir SiO₂ pour améliorer les performances photocatalytiques.[9]

Tableau (III.1): Résultats d'application photocatalytique des nanoparticules et des nanocomposites pour la dégradation des colorants BM et RB:

Matériau	Énergie de gap (eV)	Dégradation du Bleu de Méthylène (%)	Dégradation du Rose de Bengale (%)	Interprétation
ZnO NPs	2,3 eV	86,6%	91,7%	Bonne performance en présence de lumière visible.
CuO NPs	1,42 eV	88,3%	78,8%	Activité limitée par la recombinaison rapide
Al ₂ O ₃ NPs	2,86 eV	98,2%	90,5%	Superbe absorption dans l'UV-Visible

Nanocomposite	Énergie de gap (eV)	Dégradation du Bleu de Méthylène (%)	Dégradation du Rose de Bengale (%)	Interprétation
ZnO@SiO ₂	2,15 eV	99,3%	98,0%	Optimisation de l'absorption et diminution de la recombinaison. [10]
CuO@SiO ₂	1,06 eV	97,6%	84,8%	Diminution de la recombinaison, mais absorption limitée. [11]
Al ₂ O ₃ @SiO ₂	1,8 eV	99,2%	92,4%	Équilibre idéal entre l'absorption et la séparation des charges. [12]

Tableau (III.2): Comparaison des résultats d'efficacité d'élimination des colorants AZO entre les nanoparticules préparées précédemment et celles utilisées dans cette étude

Echantillon	Méthode de synthèse	La taille des particules (nm)	Colorant	Temps (min)	Degradation (%)	Ref.
ZnO@SiO ₂ NCs	Hydrolyse	/	Blue de Méthylène	120	84	[13]
ZnO NPs	Méthode verte	66	Blue de Méthylène	140	80	[14]
ZnO NPs	Méthode verte	16.6	Blue de Méthylène	60	84.29	[15]
CuO NPs	Méthode verte assistée par micro-ondes	23	Blue de Méthylène	90	98	[16]
CuO NPs	Méthode verte	15.21	Blue de Méthylène	180	93.4	[17]
Al ₂ O ₃ NPs	Méthode verte	28	Blue de Méthylène	150	89.1	[18]
Al ₂ O ₃ NPs	sol-gel	/	Blue de Méthylène	30	95.9	[19]
α -Al ₂ O ₃ NPs	sol-gel	42	Blue de Méthylène	4 h	85	[20]
ZnO NPs	Méthode verte	32.8	Blue de Méthylène	120	86,6	Notre travail
			Rose de Bengale	120	91.7	Notre travail
CuO NPs	Méthode verte	24.4	Blue de Méthylène	120	88.3	Notre travail
			Rose de Bengale	120	78.8	Notre travail

Al ₂ O ₃ NPs	Methode verte	25.03	Blue de Methylène	120	98.2	Notre travail
			Rose de Bengale	120	90,5	Notre travail
ZnO@SiO ₂	Methode verte	13.5	Blue de Methylène	120	99,3	Notre travail
			Rose de Bengale	120	98.0	Notre travail
CuO@SiO ₂	Methode verte	20.1	Blue de Methylène	120	97,6	Notre travail
			Rose de Bengale	120	84.8	Notre travail
Al ₂ O ₃ @SiO ₂	Methode verte	16.7	Blue de Methylène	120	99,2	Notre travail
			Rose de Bengale	120	92.4	Notre travail

III.3.2. Test d'activité antioxydante : Capture du radical libre DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl):

Le contrôle au DPPH est une approche spectrophotométrique couramment utilisée pour évaluer l'application antioxydante des composés. Il repose sur le potentiel des antioxydants à diminuer le radical stable DPPH en une forme non radicalaire DPPH-H, entraînant un changement de couleur mesurable à 517 nm qui lui confère une coloration violette. Cette couleur passe au jaune en existence d'antioxydant quand le DPPH est diminué. Cette méthode, appréciée pour sa simplicité, sa rapidité et sa fiabilité, a également été employée pour évaluer l'activité antioxydante des nanoparticules d'oxydes métalliques synthétisées ainsi que celle de leurs nanocomposites

correspondants.[21]

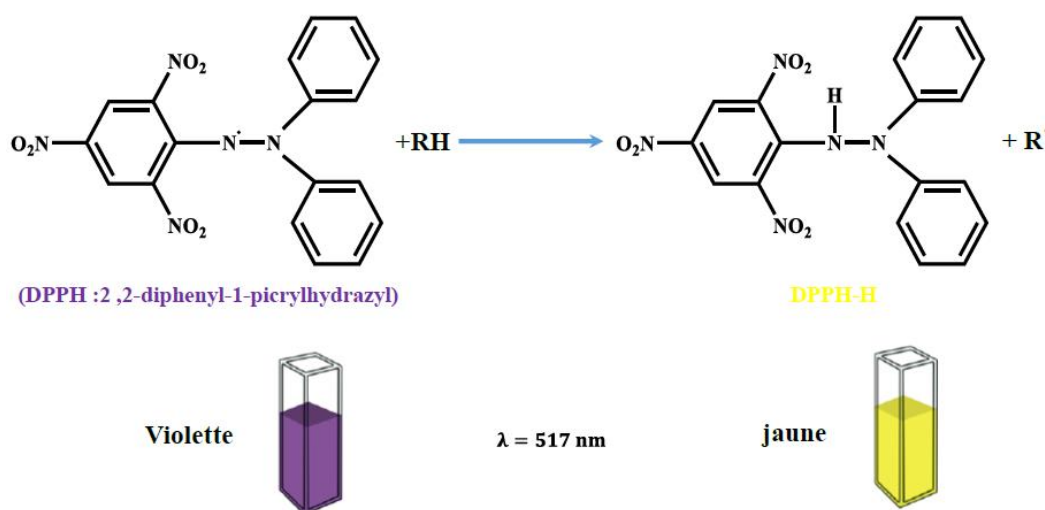


Figure (III.5): Processus de captation du radical DPPH en molécule DPPHH en présence d'antioxydant.[22]

Dans ce test, une solution de DPPH a été réalisée, et différentes concentrations de NPs et de NCs (0.005–0.100 mg/ml) y ont été ajoutées pour évaluer leurs propriétés antioxydantes. Plus précisément, 200 μL de solution de nanoparticules ont été mélangés avec 800 μL d'une solution de DPPH à 0,01 mM. En tant que témoin, un mélange contenant 800 μL de solution de DPPH et 200 μL d'eau distillée a été préparé pour servir de référence.

Les mélanges ont été laissés à réagir dans des conditions contrôlées, à 25 °C et à l'obscurité pendant 30 minutes, afin d'éviter toute photodégradation du radical DPPH. L'absorbance de chaque échantillon a ensuite été mesurée à 517 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. Une diminution de l'absorbance indique une activité antioxydante, reflétant l'aptitude des nanoparticules à neutraliser les radicaux libres DPPH. L'efficacité antioxydante des NPs et des NCs a été comparée à celle de l'acide ascorbique, un composé de référence connu pour ses puissantes propriétés antioxydantes, utilisé à la fois comme contrôle positif et comme point de comparaison.

Le pourcentage d'activité de piégeage des radicaux libres DPPH a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Inhibition (\%)} = ((\text{Abs Control} - \text{Abs ech}) / \text{Abs Control}) \times (100) \quad \text{(III.10)}$$

Avec:

Abs Control: Absorbance du témoin (ne contenant aucun antioxydant) après 30 min.

Abs ech: Absorbance des échantillons après 30 min .

La valeur de IC50, qui indique la concentration d'échantillon requise pour obtenir 50% de la forme réduite du radical DPPH, est ensuite employée pour exprimer le taux d'inhibition. Un IC50 inférieur suggère une activité anti-radicalaire supérieure.[23]

On calcule graphiquement l'IC50 en se basant sur la courbe d'activité anti-radicalaire, qui représente les pourcentages d'inhibition en fonction des différentes concentrations testées pour chaque échantillon.

Les résultats des Pourcentages d'inhibition et les valeurs d'IC50 obtenues pour les échantillons étudiés sont présentés dans le **Tableaux (III.3)** et illustrés sous forme d'histogrammes dans les **Figures (III.6)**.

Tableaux (III.3): Les valeurs des IC50 du DPPH pour les different concentrations d'échantillons.

Echantillon	Equation	R ²	IC ₅₀ (mg/ml)
ZnO(NPs)	y=16.17x+41.4	0.585	0.5504
CuO(NPs)	y=19.80x+47.4	0.790	0.1313
Al ₂ O ₃ (NPs)	y=34.19x+35.4	0.914	0.4270
ZnO@SiO ₂ (NCs)	y=42.44x+23.4	0.861	0.6268
CuO@SiO ₂ (NCs)	y=23.58x+45.4	0.704	0.1951
Al ₂ O ₃ @SiO ₂ (NCs)	y=36.48x+29.6	0.892	0.5592

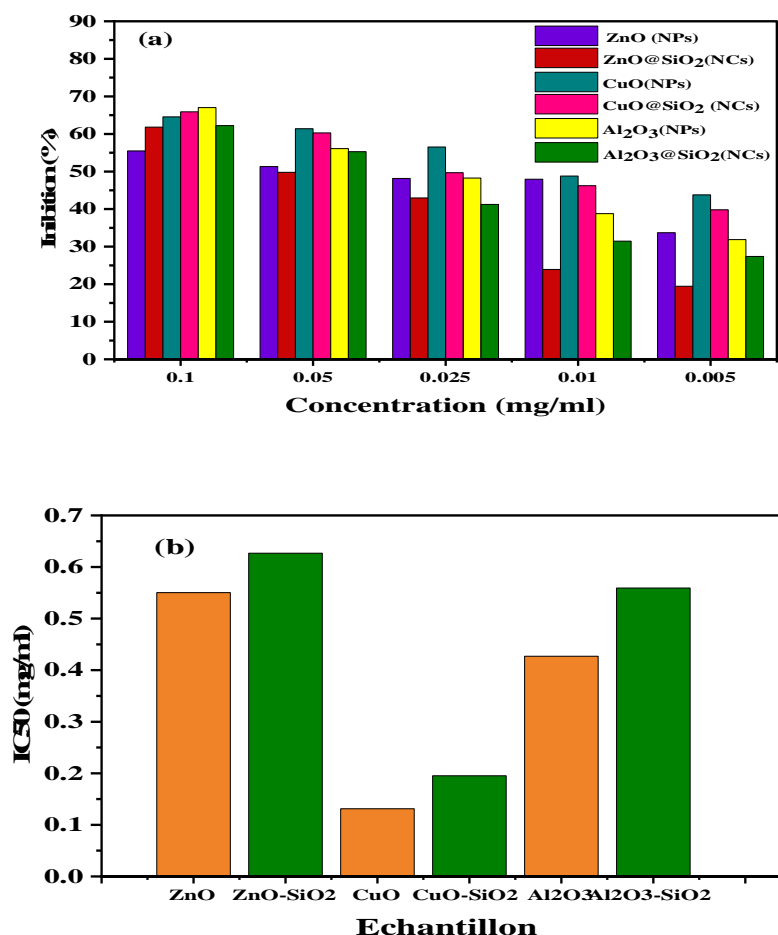


Figure (III.6): (a) Histogramme représente les valeurs d'inhibition et (b) d'IC₅₀ des échantillons synthétisés.

L'activité antioxydante des nanoparticules et de leurs nanocomposites correspondants a été jugée en utilisant le test de piégeage du radical DPPH, dont les résultats sont illustrés sont présentés dans le le **Tableaux (III.3)** et **la Figures (III.6)**. Les nanoparticules, les nanocomposites et l'extrait de plante ont tous démontré une activité antioxydante notable. Les nanoparticules (NPs) affichent des effets inhibitrices qui varient en fonction de leur nature, affectées par leur composition chimique et leur capacité de transfert d'électron ou d'atome d'hydrogène vers le DPPH•. Avec une IC₅₀ de 0.1313 mg/ml, les CuO NPs démontrent la plus grande efficacité, signalant une inhibition notable à faible concentration, alors que les Al₂O₃ NPs,

dotées d'une IC50 de 0.4270 mg/ml, présentent une activité intermédiaire. Par contre, les ZnO NPs montrent la moindre efficacité avec une IC50 de 0.5504 mg/ml. En ce qui a trait aux nanocomposites (NCs), L'ajout de SiO₂ conduit à une légère diminution de l'activité, probablement en raison d'une limitation de la surface active directement disponible pour la neutralisation du radical DPPH•. Par conséquent, les CuO@SiO₂ NCs montrent la performance la plus haute, une IC50 de 0,1951 mg/ml, surpassant ZnO@SiO₂ dont l'IC50 est de 0,6268 mg/ml et les Al₂O₃@SiO₂ qui ont une IC50 de 0,5592 mg/ml.

L'excellente performance des CuO NPs et CuO@SiO₂ NCs est due à leur capacité de transfert d'atome d'hydrogène vers le DPPH•. L'intégration de SiO₂ a réduit la surface active des oxydes métalliques, ce qui a freiné leur capacité à neutraliser le radical DPPH•. Les CuO et leurs nanocomposites semblent être les plus performants [11], alors que les ZnO et Al₂O₃, malgré l'ajout de SiO₂ qui améliore leur performance, sont moins performants dans ce cadre.

III.4.Conclusion:

Ce chapitre présente une synthèse des applications et des méthodes expérimentales les plus couramment employées pour analyser les caractéristiques des nanoparticules et des nanocomposites. Ces derniers s'avèrent être Une approche prometteuse pour l'élimination rapide et efficace des colorants organiques dans les traitements de l'eau. De plus, évalués à l'aide du test de capture du radical DPPH, ces matériaux ont démontré une activité antioxydante remarquable.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] M. H. C. Latifa, "Adsorption et photodégradation catalytique de polluants en présence d'une argile de type 1: 1 modifiée," Université de Mostaganem, 2024.
- [2] Y. L. Pang, Z. X. Law, S. Lim, Y. Y. Chan, S. H. Shuit, W. C. Chong, *et al.*, "Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by coconut shell-derived biochar composites under visible LED light irradiation," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, pp. 27457-27473, 2021.
- [3] S. Dahan, R. Khallouf, N. Salcedo, C. Taieb, and V. Gassia, "Connaissance du rôle des radicaux libres et des antioxydants dans la population générale française," *Annales de Dermatologie et de Vénérologie-FMC*, vol. 3, pp. A259-A260, 2023.
- [4] E.-H. Sebbar, I. Naji, I. El Mezgueldi, and M. Choukri, "Le stress oxydatif, une agression cellulaire," *Actualités Pharmaceutiques*, vol. 62, pp. 36-37, 2023.
- [5] B. Ahlem and S. Y. Zabat, "Propriétés et effets antioxydants du gingembre sur la santé," university center of abdalhafid boussouf-MILA, 2023.
- [6] B. Hamza, "Évaluation in vitro de l'activité antioxydant des polyphénols des graines de *trigonella foenum-graecum*," university center of abdalhafid boussouf-MILA, 2022.
- [7] S. SENISNA and R. SEDDIKI, "Contribution à l'étude de l'impact des pesticides sur la qualité biochimique et l'activité biologique antioxydante de trois plantes de la région de Meniaa au Sud-Algérien," 2023.
- [8] M. Ramoul, B. Bouchelaghem, Y. Fillali, and R. Zehioua, "Mise en évidence de l'activité anti-oxydante antibactérienne, antidiabétique et test de toxicité des extraits des déchets agroalimentaires," 2023.
- [9] S. Rohilla, A. Gupta, V. Kumar, S. Kumari, M. Petru, N. Amor, *et al.*, "Excellent UV-light triggered photocatalytic performance of ZnO. SiO₂ nanocomposite for water pollutant compound methyl orange dye," *Nanomaterials*, vol. 11, p. 2548, 2021.
- [10] L. K. Babu, H. S. Rao, P. Kishore, and Y. R. Reddy, "Hydrothermal synthesis of flower-like ZnO-SiO₂ nanocomposites for solar light-induced photocatalysis and anti-bacterial applications," *Materials Research Express*, vol. 6, p. 0850i4, 2019.
- [11] M. Yaseen, S. Farooq, A. Khan, N. Shah, L. A. Shah, S. Bibi, *et al.*, "CuO-SiO₂ based nanocomposites: Synthesis, characterization, photocatalytic, antileishmanial, and antioxidant studies," *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 69, pp. 1637-1653, 2022.

- [12] T. Ali, C. Mahesh, M. Sharon, and M. Sharon, "INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES & RESEARCH TECHNOLOGY PREPARATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF AL₂O₃/SiO₂ NANOPARTICLES".
- [13] R .D. C. Soltani, G. S. Khoramabadi, H. Godini, and Z. Noorimotlagh, "The application of ZnO/SiO₂ nanocomposite for the photocatalytic degradation of a textile dye in aqueous solutions in comparison with pure ZnO nanoparticles," *Desalination and Water Treatment*, vol. 56, pp. 2551-2558, 2015.
- [14] S. Faisal, H. Jan, S. A. Shah, S. Shah, A. Khan, M. T. Akbar, *et al.*, "Green synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles using aqueous fruit extracts of *Myristica fragrans*: their characterizations and biological and environmental applications," *ACS omega*, vol. 6, pp. 9709-9722, 2021.
- [15] F. Rahman, M. A. Majed Patwary, M. A. Bakar Siddique, M. S. Bashar, M. A. Haque, B. Akter, *et al.*, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Cocos nucifera* leaf extract : characterization, antimicrobial, antioxidant and photocatalytic activity," *Royal Society Open Science*, vol. 9, p. 220858, 2022.
- [16] K. Kannan, D. Radhika, S. Vijayalakshmi, K. K. Sadasivuni, A. A. Ojiaku, and U. Verma, "Facile fabrication of CuO nanoparticles via microwave-assisted method: photocatalytic, antimicrobial and anticancer enhancing performance," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 102, pp. 1095-1108, 2022.
- [17] A. Atri, M. Echabaane, A. Bouzidi, I. Harabi, B. M .Soucase, and R. B. Chaâbane, "Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Ephedra Alata* plant extract and a study of their antifungal, antibacterial activity and photocatalytic performance under sunlight," *Heliyon*, vol. 9, 2023.
- [18] P. Nagarajan ,V. Subramaniyan, V. Elavarasan, N. Mohandoss, P. Subramaniyan, and S. Vijayakumar, "Biofabricated aluminium oxide nanoparticles derived from *Citrus aurantium* L.: antimicrobial, anti-proliferation, and photocatalytic efficiencies," *Sustainability*, vol. 1 5 p. 1743, 2023.
- [19] V. Songmene, R. Khettabi, M. Viens, J. Kouam, S. Hallé, F. Morency, *et al.*, "Mesure, contrôle et caractérisation des nanoparticules-Procédure appliquée à l'usinage et au frottement mécanique," 2014.
- [20] K. K. Anna, N. K. R. Bogireddy, V. Agarwal, and R. R. Bon, "Synthesis of α and γ phase of aluminium oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight: A comparative study," *Materials Letters*, vol. 317, p. 132085, 2022.

- [21] C. Sánchez-Moreno, "Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems," *Food science and technology international*, vol. 8, pp. 121-137, 2002.
- [22] S. Vinay, Udayabhanu, G. Nagaraju, C. Chandrappa, and N. Chandrasekhar, "Rauvolfia tetraphylla (devil pepper)-mediated green synthesis of Ag nanoparticles: applications to anticancer, antioxidant and antimitotic," *Journal of Cluster Science*, vol. 30, pp. 1545-1564, 2019.
- [23] A. Mansouri, G. Embarek, E. Kokkalou, and P. Kefalas, "Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (*Phoenix dactylifera*)," *Food chemistry*, vol. 89, pp. 411-420, 2005.

CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Avec la pollution mondiale et la dégradation de l'environnement, le développement dans le secteur des technologies vertes et de la chimie est observé. Dans une expansion complète, Nanotechnologie pointe la structure et le contrôle de la taille de 1 à 100 nm et l'application des matières , où la chimie a une place spéciale. La nanobiotechnologie, qui nécessite des nanotechnologies en biologie, unit les médecins, les naturalistes et les biologistes. En raison de leurs caractéristiques uniques.

Cette étude conduit de produire des nanoparticules d'oxydes métalliques (ZnO, CuO, Al₂O₃) et leurs nanocomposites à structure coquille-noyau (ZnO@SiO₂, CuO@SiO₂, Al₂O₃@SiO₂), à partir de l'extrait de *Calligonum comosum* L'Hér. Les échantillons ont été analysés par les techniques UV-Vis, FTRIR, DRX, MEB et EDX. La production a été réalisée par réduction des ions métalliques, un processus easy par les composés phénoliques contenus dans l'extrait qui jouent le rôle d'un agent réducteur biologique. Les méthodes caractéristiques ont confirmé la réussite de la synthèse, ainsi que les propriétés mécaniques des nanoparticules (Al₂O₃ NPs).

La confirmation de la fabrication de nanoparticules d'oxydes métalliques et de leurs nanocomposites a été réalisée par UV-Vis et FTIR. Cette validation est basée sur l'identification de bandes d'absorption spécifiques et la suppression de la bande des polyphénols, indiquant ainsi une diminution des ions métalliques. La recherche à travers les rayons X confirmé L'existence de nanoparticules d'oxydes métalliques (ZnO, CuO, Al₂O₃) ainsi que de leurs nanocomposites à structure coquille-noyau (ZnO@SiO₂, CuO@SiO₂, Al₂O₃@SiO₂). Les nanoparticules ont une taille qui varie de 24,4 à 62,4 nm, tandis que celle des nanocomposites a une diversité de 13,50 nm à 20,1 nm. Les images de MEB montrent que les nanocomposites du type cœur-coquille (Core-Shell), où SiO₂ est utilisé comme noyau et la coquille est constituée d'oxydes métalliques ZnO, CuO et Al₂O₃. Cette forme à l'échelle nanométrique unique améliore la stabilité thermique, l'efficacité catalytique ainsi que les propriétés physico-chimiques.

De plus, les tests mécaniques effectués sur les nanoparticules Al₂O₃ NPs, tels que les essais de flexion et de compression, ont démontré la solidité et la stabilité de ces composites hybrides. Ces caractéristiques mécaniques sont indispensables pour leur incorporation dans des applications

industrielles particulières (secteurs légers). Leur solidité et durabilité les favorisent à une diversité d'applications, de la purification de l'eau à la création de matières résistantes et durables.

L'étude de la photocatalyse a révélé que une grande efficacité des nanocomposites biosynthétisés dans l'élimination des colorants organiques, variant de 97,6% à 99,93% pour le bleu méthyle (MB) et de 84,8 % à 98,0 % pour le rose Bengal (RB) . Dans des conditions de test de 120 minutes de communication, à 25 ° C et un pH neutre 7. En comparaison, les nanoparticules d'oxydes métalliques seules ont montré une efficacité remarquable, mais elle est légèrement faible, avec des coefficients de dégradation de 86,6% à 98,2% pour MB et 78,8% à 90,5% pour RB. L'utilisation de la silice et du soleil représente un moyen efficace d'améliorer la qualité du travail pour traiter la pollution. La conclusion confirme l'importance de la conception du gap de bande et de la stabilisation des nanoparticules par SiO₂ pour améliorer l'efficacité du travail dans le photocatalyse.

En plus de leur activité photocatalytique, ces produits illustrent une activité antioxydante remarquable, qui est confirmée par le test DPPH. La capacité à éliminer divers polluants organiques et à neutraliser les radicaux libres met en évidence leur potentiel pour des applications environnementales. De plus, ces produits suggèrent qu'il fonctionne efficacement contre des pathogènes résistants aux médicaments, élargissant ainsi leur domaine d'application aux usages biomédicaux.

En conclusion, les nanoparticules d'oxydes métalliques ainsi que leurs nanocomposites en silice, sont des matériaux durables et rentables grâce à leur mode de synthèse écologique. Ce dernier peut détruire les polluants organiques. Son activité antioxydante et sa robustesse mécanique distinctives et leurs puissantes technologies indiquent des opportunités d'utilisation de vœux sur l'environnement et la médecine. Pour poursuivre cette étude, il sera plus important d'avoir une grande attention à la dispersion et à la morphologie des nanoparticules et des nanocomposites. L'amélioration d'une collection des conditions de synthèse, telles que le temps d'action, le temps de recuit et le pH, contribuera à optimiser leur performance et à maximiser leur potentiel pour d'éventuelles applications à venir. contribuera à améliorer leur travail et à leur permettre d'utiliser.

Perspectives d'avenir de la fabrication des nanoparticules et des nanocomposites à base de silice:

Le champ d'étude relatif aux nanoparticules et aux nanocomposites de silice se développe rapidement, proposant une multitude de perspectives pour des usages innovants dans divers secteurs industriels. Leur développement futur est dirigé par plusieurs orientations stratégiques :

- Û Développer des procédés de synthèse plus efficace, économiquement viable et respectueuse de l'environnement, notamment au moyen de stratégies durables comme la chimie verte.
- Û Améliorer les techniques de modification de surface afin d'augmenter la stabilité, la compatibilité et l'efficacité des nanomatériaux pour divers usages.
- Û L'utilisation de ces composés pour la dépollution de l'air et de l'eau est réalisable grâce à leur aptitude à adsorber des polluants et à encourager des réactions chimiques.
- Û Améliorer leur application en imagerie médicale et en diagnostic, notamment en raison à leur combinaison avec des agents de contraste pour une détection précoce des maladies.
- Û Analyser leur potentiel en ingénierie tissulaire pour la régénération osseuse ou la création de biomatériaux avancés.
- Û L'incorporation de nanocomposites de silice dans le procédé de fabrication des semi-conducteurs a pour but d'améliorer la miniaturisation et l'efficacité énergétique des équipements électroniques.
- Û Augmenter la résistance mécanique et thermique des matériaux composites employés, dans les domaines aéronautique, aérospatial et automobile.

✓ **Problématiques et défis à venir:**

Bien que les nanoparticules et les nanocomposites de silice semblent prometteurs, il reste plusieurs obstacles à surmonter :


- **Expertise en production à grande échelle:** Assurer une synthèse réalisable et économiquement viable sans altérer les caractéristiques des matériaux.
- **Impact sur l'environnement et la toxicologie:** L'évaluation des risques éventuels associés à l'emploi et à la mise au rebut des nanomatériaux est cruciale pour assurer leur sûreté.

- **Amélioration des performances:** Le but est d'améliorer les caractéristiques optiques, électriques et mécaniques des nanocomposites pour satisfaire les exigences des applications dans les secteurs industriels et biomédicaux.

ANNEXES



Green synthesis of ZnO@SiO₂ nanoparticles using *Calligonum comosum* L. extract: an efficient approach for organic pollutant degradation in wastewater

Ahlam Hacine Gharbi^{1,2} · Hadia Hemmami^{1,3,4} · Salah Eddine Laouini^{1,3} · Ilham Ben Amor^{1,2} · Soumeia Zeghoud^{1,2} · Asma Ben Amor^{1,2} · Fahad Alharthi⁵ · Ahmed Barhoum⁶ · Johar Amin Ahmed Abdullah⁷ 

Received: 29 August 2023 / Revised: 16 October 2023 / Accepted: 25 October 2023
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

Abstract

A novel core-shell nanomaterial, ZnO nanoparticles (NPs), and a shell-core ZnO@SiO₂ using extracts from *Calligonum comosum* L. leaves successfully fabricated. The investigation focuses on evaluating the photocatalytic efficiency of the produced catalyst against organic pollutants. SiO₂ NPs, ZnO NPs, and shell-core ZnO@SiO₂ structures exhibit spherical morphologies with average diameters of approximately 25–50 nm, 50–100 nm, and 35–65 nm, respectively. SiO₂ NPs possess an amorphous structure, while ZnO NPs, SiO₂ NPs, and the ZnO shell exhibit crystalline arrangements, featuring average crystallite sizes of 32.8 nm, 62.3, and 13.5 nm, respectively. Band gap energies are determined to be 3.6 eV, 2.3 eV, and 2.15 eV for SiO₂ NPs, ZnO NPs, and ZnO@SiO₂ nanocomposite, respectively. Catalytic performance is evaluated using Methylene Blue (MB) as a cationic dye and Rose Bengal (RB) as an anionic dye. Remarkably, the shell-core ZnO@SiO₂ nanocomposite achieves degradation efficiencies of 99.3% for MB and 98.0% for RB, surpassing ZnO NPs with degradation coefficients of 86.6% for MB and 91.7% for RB. These degradation processes occur under solar light irradiation, at a contact time of 120 min, pH 7, and temperature of 25 °C. The study underscores the potential of the ZnO@SiO₂ nanocomposite as an effective, cost-efficient, and environmentally friendly solution for water treatment.

Keywords *Calligonum comosum* L. · ZnO@SiO₂ · Nanocomposite

✉ Johar Amin Ahmed Abdullah
jabdullah@us.es

¹ Department of Process Engineering and Petrochemical, Faculty of Technology, University of El Oued, P.O. Box 789, 39000 El Oued, Algeria

² Renewable Energy Development unit in Arid Zones (UDERZA), University of El Oued, P.O. Box 789, 39000 El Oued, Algeria

³ Laboratory of Biotechnology Biomaterials and Condensed Materials, Faculte de la Technologie, University of El Oued, P.O. Box 789, 39000 El Oued, Algeria

⁴ Laboratory of Applied Chemistry and Environment, Faculty of Exact Sciences, University of El Oued, P.O. Box 789, 39000 El Oued, Algeria

⁵ Department of Chemistry, College of Science, King Saud University, 11451 Riyadh, Kingdom of Saudi Arabia

⁶ NanoStruc Research Group, Chemistry Department, Faculty of Science, Helwan University, Cairo 11795, Egypt

⁷ Department of Chemical Engineering, Higher Polytechnic School, University of Seville, 41011 Seville, Spain

1 Introduction

Due to the benefits of their surface and interior characteristics, core-shell nanomaterials have lately gained a lot of attention. Metal oxide nanoparticles are extensively employed in both chemical engineering and bioresource technology for a variety of purposes [1]. ZnO is a well-known material among the many semiconductor metal oxides due to its great performance in both industrial and therapeutic applications [2]. Photocatalysis and adsorption both benefit from the use of ZnO [3]. The effectiveness of ZnO against germs is another benefit. In the past, nanostructured ZnO with excellent photocatalytic activity was created and used to degrade newly developing contaminants. The adsorptive removal of organic contaminants was also accomplished using ZnO nanoparticles with high charge densities [4].

ZnO does, however, have significant drawbacks, such as limited photocatalytic activity when exposed to visible light because to its large band-gap energy [5]. ZnO



Novel CuO–SiO₂ nanocomposites: synthesis, kinetics, recyclability, high stability and photocatalytic efficiency for Rose Bengal dye removal

Ahlam Hacine Gharbi^{1,2} · Hadia Hemmami^{1,2,3} · Salah Eddine Laouini^{1,4} · Abderrhmane Bouafia^{1,4} · Ilham Ben Amor^{1,2} · Soumeia Zeghoud^{1,2} · Mohammed Taher Gherbi^{3,5} · Asma Ben Amor^{1,2} · Fahad Alharthi⁶ · Johar Amin Ahmed Abdullah⁷

Received: 24 November 2023 / Accepted: 26 January 2024
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2024

Abstract

A novel CuO–SiO₂ nanoadsorbent, incorporating copper oxide (CuO) and silicon dioxide (SiO₂), has been successfully synthesized using three distinct preparation processes: Mode-A (solution and solution), Mode-B (solution and nanoparticles), and Mode-C (nanoparticles and nanoparticles). The investigation focuses on evaluating the efficiency of the CuO–SiO₂ nanoadsorbent, considering its synthesis process, reusability, and sustained performance over time, particularly in the removal of Rose Bengal dye. Characterization results revealed the formation of CuO–SiO₂ nanocomposites structure irregular shapes morphology across all three-preparation processes. The average particle sizes for Mode-A, Mode-B, and Mode-C nanocomposites were determined as 18.1 nm, 15.6 nm, and 14.8 nm, respectively. Furthermore, the band gap energies of the CuO–SiO₂ nanocomposites were measured at 2.2 eV, 1.8 eV, and 3.29 eV for Mode-A, Mode-B, and Mode-C, respectively. Remarkably, the CuO–SiO₂ nanocomposite prepared using Mode-B demonstrated superior photocatalytic activity in degrading the anionic dye Rose Bengal, achieving a degradation coefficient of 84.8%. In comparison, CuO NPs, tested under the same experimental conditions (120 min contact time, pH = 7, temperature of 25 °C, and solar light irradiation), achieved a degradation coefficient of 78.8%. These findings highlight the potential of the CuO–SiO₂ nanoadsorbent, particularly when synthesized via Mode-B, for effective and environmentally friendly dye degradation applications.

✉ Abderrhmane Bouafia
abdelrahmanebouafia@gmail.com

Ahlam Hacine Gharbi
ahlam-hacinegharbi@univ-eloued.dz

Hadia Hemmami
hemmami-hadia@univ-eloued.dz

Salah Eddine Laouini
salah_laouini@yahoo.fr

Ilham Ben Amor
ilhambenamor97@gmail.com

Soumeia Zeghoud
zsoumeia@gmail.com

Mohammed Taher Gherbi
gherbi-mohammedtahar@univ-eloued.dz

Asma Ben Amor
benamor-asma@univ-eloued.dz

Fahad Alharthi
fharthi@ksu.edu.sa

Johar Amin Ahmed Abdullah
johabd@alum.us.es

¹ Department of Process Engineering and Petrochemical, Faculty of Technology, University of El Oued, P.O. Box 789, 39000 El Oued, Algeria

² Renewable Energy Development unit in Arid Zones (UDERZA), University of El Oued, P.O. Box 789, 39000 El Oued, Algeria

³ Laboratory of Applied Chemistry and Environment, Faculty of Exact Sciences, University of El Oued, P.O. Box 789, 39000 El Oued, Algeria

⁴ Laboratory of Biotechnology Biomaterial and condensed matter, Faculte de la Technologie, University of El Oued, P.O. Box 789, 39000 El Oued, Algeria








⁵ Department of Mechanical Engineering, University of El Oued, 39000 El Oued, Algeria

⁶ Department of Chemistry, College of Science, King Saud University, 11451 Riyadh, Kingdom of Saudi Arabia

⁷ Departamento de Ingeniería Química, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Sevilla, 41012 Seville, Spain

Article

Eco-Friendly Synthesis of Al₂O₃ Nanoparticles: Comprehensive Characterization Properties, Mechanics, and Photocatalytic Dye Adsorption Study

Ahlam Hacine Gharbi ^{1,2}, Salah Eddine Laouini ^{1,2,*} , Hadia Hemmami ^{1,2,3}, Abderrhmane Bouafia ^{1,2} , Mohammed Taher Gherbi ⁴, Ilham Ben Amor ^{1,3} , Gamil Gamal Hasan ¹ , Mahmood M. S. Abdullah ⁵ , Tomasz Trzecieński ⁶  and Johar Amin Ahmed Abdullah ⁷ 

¹ Department of Process Engineering and Petrochemical, Faculty of Technology, University of El Oued, P.O. Box 789, El Oued 39000, Algeria; ahlam-hacinegharbi@univ-eloued.dz (A.H.G.); hemmami-hadia@univ-eloued.dz (H.H.); abdelrahmanebouafia@gmail.com (A.B.);

ilhambenamor97@gmail.com (I.B.A.); hasan_gamil@yahoo.com (G.G.H.)

² Laboratory of Biotechnology Biomaterial and Condensed Matter, Faculty of Technology, University of El Oued, El Oued 39000, Algeria

³ Renewable Energy Development Unit in Arid Zones (UDERZA), University of El Oued, P.O. Box 789, El Oued 39000, Algeria

⁴ Department of Mechanical Engineering, University of El Oued, El Oued 39000, Algeria; gherbi-mohammedtahir@univ-eloued.dz

⁵ Department of Chemistry, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia; maltaiar@ksu.edu.sa

⁶ Department of Manufacturing Processes and Production Engineering, Rzeszow University of Technology, Al. Powstańców Warszawy 8, 35-959 Rzeszów, Poland

⁷ Department of Chemical Engineering, Higher Technical School, University of Seville, 41011 Seville, Spain; jabdullah@us.es

* Correspondence: salah_laouini@yahoo.fr



Citation: Gharbi, A.H.; Laouini, S.E.; Hemmami, H.; Bouafia, A.; Gherbi, M.T.; Ben Amor, I.; Hasan, G.G.; Abdullah, M.M.S.; Trzecieński, T.; Abdullah, J.A.A. Eco-Friendly Synthesis of Al₂O₃ Nanoparticles: Comprehensive Characterization Properties, Mechanics, and Photocatalytic Dye Adsorption Study. *Coatings* **2024**, *14*, 848. <https://doi.org/10.3390/coatings14070848>

Academic Editors: Joaquim Carneiro and Feng Wang

Received: 14 May 2024

Revised: 20 June 2024

Accepted: 4 July 2024

Published: 6 July 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Metal and metal oxide nanoparticles are gaining traction in inorganic catalysis and photocatalysis, driving the development of eco-friendly methods. This study introduces an eco-friendly and cost-effective approach for synthesizing Al₂O₃ nanoparticles (NPs) using extracts derived from the leaves of *Calligonum comosum* L. The primary objective of this investigation is to assess the photocatalytic efficacy of the synthesized catalyst in addressing organic pollutants. The Al₂O₃ NPs exhibit a spherical morphology with crystalline arrangements, as evidenced by an average crystallite size of 25.1 nm in the XRD analysis. The band gap energy of the Al₂O₃ NPs is determined to be 2.86 eV. In terms of mechanical properties, the Al₂O₃ NPs show significant potential in enhancing both flexural and compressive properties, thereby making them a viable choice for improving the mechanical performance of composites. Notably, the Young's modulus of the hybrid composite (comprising plant material and Al₂O₃ NPs) exhibits a remarkable increase of 34.4% in flexion and 78.3% in compression compared to the plant material alone. The catalytic performance of the Al₂O₃ NPs is evaluated using methylene blue (MB) as a cationic dye and Rose Bengal (RB) as an anionic dye. Impressively, the Al₂O₃ NPs demonstrate degradation efficiencies of 98.2% for MB and 90.5% for RB. The degradation processes occur under solar light irradiation, with a contact time of 120 m, a maintained pH of 7, and a temperature of 25 °C. This study found that Al₂O₃ nanoparticles are a promising, cost-effective, and environmentally friendly option for water treatment.

Keywords: nanoparticles; energy gap; flexural; Young's modulus; photocatalysis; rose bengal

1. Introduction

Water, often referred to as the lifeblood of all living organisms, comprises a substantial fraction of their body mass [1]. In the contemporary era, however, industrial activities have significantly compromised this vital resource, particularly in the context of potable