



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued

Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:

GUERRICHA Maroua

SELMANE Sassia

Thème

**la synthèse verte des nanoparticules
métallique de cuivre CuO par l'extrait
Moringa**

Soutenu le 04/06/2018

Devant le Jury:

Mme . K. Ahmouda

Président

Université d'El Oued.

Mme . S. Menacur

Examineur

Université d'El Oued.

Dr. LAOUINI Salaheddine

Rapporteur

Université d'El Oued.

2017/2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Résumé

La nanotechnologie est un domaine multidisciplinaire, car elle combine les connaissances de différentes disciplines: la chimie, la physique et la biologie, entre autres. Dans cette étude, la biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre stable est réalisée en utilisant l'extrait de feuilles de *Moringa Oleifera*, ces nanoparticules bio-synthétisées sont caractérisées à l'aide du spectrophotomètre UV-vis, de la diffraction des rayons X (XRD) et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La stabilité des nanoparticules d'oxyde de cuivre CuO est analysée à l'aide de spectres d'absorption UV-vis. On a observé que l'extrait de feuille *Moringa Oleifera* peut réduire les ions de cuivre dans les nanoparticules d'oxyde de cuivre dans une heure du temps de réaction à température 70°C. Ainsi, FTIR confirmée la synthèse des NPs de cuivre, DRX aussi sont attribués aux plans Cristallographiques (110), (111) et (200) de la phase cristalline CuO. Cette méthode peut être utilisée pour la biosynthèse rapide et écologique de nanoparticules d'oxyde de cuivre stables.

Mots clés : nanoparticule, oxyde de cuivre, synthèse verte, *Moringa Oleifera*.

Abstract

Nanotechnology is a multidisciplinary field because it combines the knowledge of different disciplines: chemistry, physics and biology, among others. In this study, the biosynthesis of stable copper oxide nanoparticles is carried out using the extract of *Moringa Oleifera* leaves, these bio-synthesized nanoparticles have been characterized using the UV-vis spectrophotometer, the diffraction of the rays X (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The stability of CuO copper oxide nanoparticles was analyzed using UV-vis absorption spectra. It has been observed that *Moringa Oleifera* leaf extract can reduce copper ions in copper oxide nanoparticles within one hour of the reaction time at 70° C. Thus, FTIR confirmed the synthesis of copper NPs, DRX also are assigned to the crystallographic plans (110), (111) and (200) of the CuO crystalline phase. This method can be used for the rapid and environmentally friendly biosynthesis of stable copper oxide nanoparticles.

Key words: nanoparticles, Copper oxide, Green synthesis, *Moringa Oleifera*.

ملخص

النانونتكنولوجيا هو مجال متعدد التخصصات لأنه يجمع بين المعرفة من مختلف التخصصات: الكيمياء والفيزياء والبيولوجيا.... الخ ، تم إجراء التركيب الحيوي للجسيمات النانوية لأكسيد النحاس المستقرة باستخدام مستخلص أوراق المورينجا *Moringa Oleifera*. وقد تم دراسة خصائص هذه الجسيمات باستخدام الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-vis) والأشعة السينية (XRD) ومطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR). تم تحليل استقرار الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس CuO باستخدام مطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية ، وقد لوحظ أن مستخلص ورقة المورينجا *Moringa Oleifera* يمكن أن تختزل أيونات النحاس إلى جسيمات نانوية من أكسيد النحاس خلال ساعة واحدة من زمن التفاعل عند 70 ° درجة مئوية. وهكذا أكدت FTIR توليف NPs النحاس ، يتم تعيين DRX أيضا في خطط البلورات (110) ، (111) و (200) من المرحلة البلورية CuO. وبالتالي، يمكن استخدام هذه الطريقة للتجميع الحيوي السريع والبيئي للجسيمات النانوية لأكسيد الحديد المستقرة.

الكلمات المفتاحية: جسيمات النانو، أكسيد النحاس، التوليف الأخضر، ورقة المورينجا.

Remerciements

Nous tenons à présenter nos remerciements au plan, à notre Dieu qui nous accompagner et nous a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.

*Nous souhaiterions tout d'abord remercier Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique ainsi que l'**Université Echahid Hamma Lakhadar El-oued** qui nous ont offert l'opportunité d'effectuer ce travail de thème dans les meilleures conditions.*

*Nous voudrions témoigner toute notre reconnaissance à Mme **K. Ahmouda** et à Mme **S. Menacur** d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.*

*Nous aimerions exprimer notre admiration sans limite pour Monsieur le Docteur **LAOUINI Salaheddine**, directeur de ce thème. Grâce à sa bonté et sa gentillesse, il a rendu notre séjour à El-oued possible et inoubliable. Sans lui, ce thème n'aurait jamais été. Il nous a fait une grande confiance en nous proposant cette étude et en acceptant d'encadrer notre travail. Nous lui sommes extrêmement reconnaissants pour nous avoir consacré du temps en Raman, surtout dans la correction de ce manuscrit.*

*Ce travail doit beaucoup à l'aide précieuse de notre amie **HARICHA Wafa** qui nous a suivies pendant ce travail de thème. Nous la remercions de nous avoir initiées à la recherche et de nous avoir encadrées en partageant joies et difficultés.*

Nous voudrais saluer et remercier tous les membres du laboratoire chimique. Nous tenons maintenant à exprimer notre remerciements les plus sincères à la Direction des Services Universitaires et en particulier à Monsieur le Chef des activités scientifique ..

Enfin, Nous ne pourrions oublier de remercier du fond du cœur nos parents pour nous avoir toujours permis de suivre le chemin des études. Merci pour leurs soutiens , leurs encouragements et surtout leur amour qui a toujours été une source motivante.

A près les nuages il y a de la pluie et qu'après la pluie il y a toujours un beau temps...

Dédicace

À nos très cher père !

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

À nos mère !

À nos chérs sœurs et frères !

*À mes beaux parents famille **GUERRICHA** et **SELMANE**!*

À tous nous amis et collègues!

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

GUERRICHA Maroua
SELMANE Sassia

Nomenclature

nm	Nanomètre
µm	Micromètre
D	épaisseur du nano-cristal
DRX	Diffraction Des Rayons X
EGCG	Epigallocatechin Gallate
FT-IR	Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier
GCG	GallocatechinGallate
h	Constante De Planck
k	Facteur De Correction (= 0,9)
MEB	Microscope Electronique A Balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
NPs	Nanoparticules
PPM	Phosphomolybdate
UV	Ultraviolet
β	largeur à mi-hauteur de la réflexion
θ	l'angle de Bragg 2θ
λ	Longueur D'onde

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I

METHODE DE SYNTHESE ,CARACATESATION ET APLICATION DE NANOPARTICULES

I.1. INTRODUCTION	4
I.2. DEFINITION	4
I.2.1. Le nano monde	4
I.2.2. Qu'est-ce que le nanomètre ?	4
I.3. NANOSCIENCES	5
I.4. NANOTECHNOLOGIES	5
I.5. NANOMATERIAUX	6
I.5.1. Les nano-objets	6
I.5.1.1. Les nanoparticules	7
I.5.1.2. Les Nano-fibres	7
I.5.1.3. Les Nano-feuillets	7
I.5.2. Les matériaux nano structurés	7
I.5.2.1. Les agrégats et agglomérats de nano-objet	8
I.5.2.2. Les nano-composites	8
I.5.2.3. Les matériaux nano-poreux	8

I.6.NANOPARTICULE	9
I.6.1. Méthode de synthèse de nanoparticule	9
I.6.2. Propriétés des nanoparticules	11
I.6.2.1. Propriétés optiques	11
I.6.2.2. Propriétés structurelles	12
I.6.2.3. Propriétés thermiques	12
I.6.2.4. Propriétés mécaniques	12
I.6.2.5. Propriétés électromagnétiques	13
I.6.3. Caractérisation Des Nanoparticules	13
I.6.3.1.Spectroscopie UV-Vis	13
I.6.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)	14
I.6.3.3. Diffraction des rayons X (XRD)	14
I.6.3.4. Microscopie électronique à transmission (TEM)	15
I.6.3.5.Le Microscope électronique à Balayage MEB	16
I.6.4. Applications de nanoparticules	16
I.6.4.1.Applications de nanoparticules en médecine	17
I.6.4.2.Avantages de l'utilisation de nanoparticules dans la découverte de médicaments	18
I.6.4.3.Applications de nanoparticules dans les matériaux de fabrication	19
I.6.4.4.Nanoparticules et l'environnement	19
I.6.4.5.Applications de nanoparticules dans l'électronique	20
Références bibliographiques	21

CHAPITRE II

SYNTHESE VERTE DES NANOPARTICULES DE CUIVRE

II.1. INTRODUCTION	27
II.2. SYNTHESE DES NPS PAR CHIMIE VERTE	27
II.3. PROCEDE DE SYNTHESE DES NPS PAR CHIMIE VERTE	27
II.4. MORINGA OLEIFERA	27
II.4.1. Définition	27
II.4.2. Le rôle des métabolites des plantes dans la liaison et la réduction des ions métalliques	28
II.5. LE MECANISME DE LA SYNTHESE DES NANOPARTICULES METALLIQUES	29
II.6. FACTEURS INFLUENT SUR LA FORMATION DE NPS METALLIQUES DANS LES PLANTES	31
II.6.1. Effet de la température	31
II.6.2. Effet du pH	31
II.6.3. Effet du temps	31
II.6.4. Effet de la concentration de l'extrait végétal	31
II.7. OXYDE DE CUIVRE	32
II.8. PRESENTATION GENERALE SUR LES POLYPHENOLS	33
II.8.1. Définition	33
II.8.2. Classification des polyphénols	33
II.8.3. Propriétés physico-chimiques des polyphénols	33
II.8.4. Activités biologiques des polyphénols	35
II.8.4.1. Activité antioxydante	35
II.8.4.1.1. Définition d'un radical libre	35
II.8.4.1.2. Les antioxydants	35
II.8.4.1.3. Mécanismes d'action des antioxydants	37
Références bibliographiques	38

CHAPITRE III

SYNTHESE , RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. INTRODUCTION	41
III.2. MATERIEL ET METHODE	41
III.2.1. Matériel végétal	41
III.2.2. Produits chimiques	41
III.2.3. caractérisation	42
III.2.4. Synthèse des NPs par extrait de Moringa oleifera	42
III.3. RESULTATS ET DISCUSSION	43
III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X	43
III.3.2. Spectroscopie UV-visible	45
III.3.3. Spectroscopie infra rouge	46
III.4.MÉCANISME DE FORMATION DES NPS PAR MORINGA OLEIFERA	48
Références bibliographiques	49
Conclusion générale	

Liste des figures

N°	Titre des figures	Page
Figure I.1	Echèle nanométrique	05
Figure I.2	Schéma récapitulatif	09
Figure I.3	Applications de nanoparticules	17
Figure II.1	image des feuilles de <i>Moringa oleifera</i>	28
Figure II.2	Les principaux types de métabolites végétaux impliqués dans la synthèse des nanoparticules métalliques: A - terpénoïdes (eugénol); B, C - flavonoïdes (lutéoline, quercétine); D - un hexose réducteur à chaîne ouverte; E, F - acides aminés (tryptophane (E) et tyrosine (F)).	29
Figure II.3	Une représentation schématique de la synthèse des nanoparticules métalliques dans un extrait végétal	30
Figure II.4	Différentes méthodes de synthèse de nanoparticules de Cu	32
Figure II.5	Formes mésomères du phénol	33
Figure II.6	Image photographique de la feuille de thé vert, Schéma des deux polyphénols majoritaires dans la feuille du thé vert Epigallocatechin gallate (EGCG) et gallocatechin gallate (GCG)	34
Figure II.7	les systèmes de défense contre les radicaux libres	36
Figure III.1		42
Figure III.2	synthèse Nanoparticule de Cuivre	43
Figure III.3	Spectre DRX des NPs synthétisées par l'extrait de <i>Moringa Oleifera</i> à 70 °C traitées thermiquement à 400 °C.	43
Figure III.4	Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs CuO synthétisés par l'extrait de <i>Moringa Oleifera</i> . traitées à 400 °C pendant 1h.	45
Figure III.5	Spectre FTIR des NPs synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 1h.	47
Figure III.6	Mécanisme de formation des nanoparticules CuO par l'extrait des Feuilles de <i>Moringa oleifera</i> .	48

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les nanosciences et les nanotechnologies représentent l'un des développements les plus prometteurs des sciences de la matière. Le préfixe « nano », qui signifie très petit en grec, Les nano particules relèvent de la nanotechnologie. L'intérêt croissant porté à ces systèmes provient des propriétés physiques ou chimiques particulières opérant à cette échelle, très différentes de celles du même matériau à l'état massif ou à l'état atomique. Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. Elles sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle.

Les progrès récents en nanotechnologie ont conduit à la vaste le développement dans différents domaines contenant une synthèse de nanoparticules, nanotubes et nano-fils , grâce à leur diffusion Raman en surface améliorée (SERS) et à la résonance Plasmon de surface (SPR). Les nanoparticules métalliques ont une large considération en raison de sa demande dans la variété des domaines, y compris les sciences biomédicales, l'industrie chimique, l'électronique, la livraison de médicaments-gène et biocapteur, etc. [1] . Actuellement, un grand nombre de produits chimiques et physiques .Des approches sont disponibles pour synthétiser divers types de nanoparticules métalliques, mais elles sont seulement limitées. Il y a plusieurs problèmes qui se posent lorsque les nanoparticules sont synthétisées par des méthodes chimiques qui comprennent l'utilisation de produits chimiques toxiques et dangereux par les produits. Cependant, la synthèse de nanoparticules métalliques à travers la voie verte est une méthode écologique et rentable sans utilisation de produits chimiques difficiles [2]. Parmi de nombreuses nanoparticules métalliques, les nanoparticules d'oxyde de cuivre ont suscité leurs propriétés mécaniques et biologiques avec des technologies de pointe [3]. Spécialement, les nanoparticules d'oxyde de cuivre ont récemment été trouvées potentiellement utiles dans les capteurs de gaz et les cellules solaires à colorant [4]. Cependant, des preuves limitées seulement accessibles pour la synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de cuivre et son rôle dans la dégradation du colorant photo-catalytique. Ceci est principalement obtenu par l'utilisation d'extraits de plantes ou de fruits [5]et de bio-organismes [6].

Ces méthodes vertes sont peu coûteuses, rapides, efficaces et conduisent généralement à la formation de nanoparticules cristallines avec une variété de formes (sphères, tiges, prismes, plaques, aiguilles, feuilles ou dendrites), avec des tailles comprises entre 1 et 100 nm. Ces

caractéristiques dépendent principalement des paramètres du processus, tels que la nature de l'extrait végétal et les concentrations relatives de l'extrait et du (s) sel (s) métallique (s), le pH, la température et le temps de réaction, ainsi que le taux de mélange de l'extrait végétal Et sel (s) métallique (s) [7].

Dans ce contexte, l'objectif global de ce travail est d'étudier la possibilité de synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre à l'aide d'extrait des feuilles de *Moringa oleifera*, et caractérisation de ces nanoparticules par XRD, UV visible, FTIR , ainsi démontrer que les nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisés par l'extrait de *Moringa oleifera* présentent certains activités antioxydants et, par conséquent, leurs extraits pourraient être utilisés comme additifs antioxydants naturels dans les produits pharmaceutiques et alimentaires. Le mémoire décrivant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Dans le chapitre I, est consacrée à une étude bibliographique sur nanotechnologies , nanosciences, nanomatériaux et nanoparticule, Où nous avons présenté une synthèse sur les nanoparticules: Méthode de synthèse , les propriétés, les caractérisation et applications de nanoparticules .

Le chapitre II, traite la synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de Cuivre à partir de l'extrait des feuilles de *Moringa oleifera*.

Le chapitre III, présente le méthode de préparation et les résultats obtenus au cours de ce travail.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et les perspectives.

Reference Bibliographique

- [1] K.M. Kumar, M. Sinha, B.K. Mandal, A.R. Ghosh, K.S. Kumar, P.S. Reddy., *Spectrochim. Acta A* 91 , pp. 228-233, 2012.
- [2] R. Sankar, A. Karthik, A. Prabu, S. Karthik, K.S. Shivashangari, V. Ravikumar, *Colloids Surf. B* 108, pp. 80-84, 2013.
- [3] Y. He, *Mater. Res. , Bull.* 42 , pp. 190-195, 2007.
- [4] N.S. Baik, G. Sakai, N. Miura, N. Yamazoe, , *J. Am. Ceram. Soc.* 83, p. 2983–2987, 2000.
- [5] ES. Jin ,GS. Ghodake ,NG. Deshpande ,YP. Lee ,« PEAR FRUIT EXTRACT-ASSISTED ROOMTEMPERATURE BIOSYNTHESIS OF GOLD NANOPATES,» *Colloids Surf B* ., p. 75:584–9, 2010.
- [6] R.Sanghi ,P. Verma , « BIOMIMETIC SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF PROTEIN CAPPED SILVER NANOPARTICLES,» *Bioresour Technol*, 2009;100:501–4.
- [7] M. Noruzi ,D. Zare ,K. Khoshnevisan , D. Davoodi , «RAPID GREEN SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES USING ROSA HYBRIDA PETAL EXTRACT AT ROOM TEMPERATURE,» *Spectrochim Acta A* , p. 79:1461–5, 2011.
- [8] V.K.Vidhu, A. Aromal, D. Philip , «SYNTHESE VERTE DE NANOPARTICULES D'ARGENT EN UTILISANT MACROTYLOMA UNIFLORUM,» *Spectrochim. Acta A* 83, pp. 392-397, 2011.
- [9] R.Sankar, P. Manikandan, V. Malarvizhi, T. Fathima, K.S.Shivashangari, V. Ravikumar, «SYNTHESE VERTE DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE CUIVRE COLLOÏDALUTILISANT CARICA PAPAYA ET SON APPLICATION DANS LA DEGRADATION DU COLORANT PHOTOCATALYTIQUE,» *Spectrochim. Acta Part A* 121, pp. 746-750, 2014.

CHAPITRE I
METHODE DE SYNTHESE ,CARACATESATION ET
APLICATION DE NANOPARTICULES

Chapitre I

METHODE DE SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET APPLICATION DE NANOPARTICULES

I.1. INTRODUCTION

La nanotechnologie se développe à plusieurs niveaux : matériaux, dispositifs et systèmes. Le niveau des nanomatériaux est actuellement le plus avancé, tant dans les connaissances scientifiques que dans les applications commerciales [1]. Les nanoparticules sont inférieures à quelques centaines de 100 nm. Cette réduction de taille entraîne des modifications importantes de leurs propriétés physiques par rapport à celles observées dans les matériaux en vrac. Ils peuvent être métalliques, minéraux, à base de polymères ou une combinaison de matériaux [2]. La plupart de ces changements sont liés à l'apparition d'effets quantiques lorsque la taille diminue et sont à l'origine de phénomènes tels que le super paramagnétisme, le blocage de Coulomb, la résonance plasmonique de surface, etc.

L'augmentation du rapport surface / volume est également une conséquence de la réduction de la taille. Il conduit à l'apparition d'effets de surface liés au nombre élevé d'atomes de surface, ainsi qu'à une zone spécifique élevée, qui sont importants du point de vue pratique [1].

I.2. DEFINITION

I.2.1. Le nano monde

Le monde des nanosciences et des nanotechnologies - le « nano monde » - recouvre les objets de taille nanométrique dont certains phénomènes et effets sont inattendus. Ces spécificités leur ouvrent un large éventail d'applications et même si certaines sont déjà autour de nous, leur potentiel de développement est considérable [3].

I.2.2. Qu'est-ce que le nanomètre ?

Le nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, soit un milliardième de mètre) est l'unité reine du monde des nanosciences et des nanotechnologies. Un nanomètre, c'est environ :

- 500 000 fois plus fin que l'épaisseur du trait de stylo à bille.
- 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu.
- 100 fois plus petit que la molécule d'ADN [4].

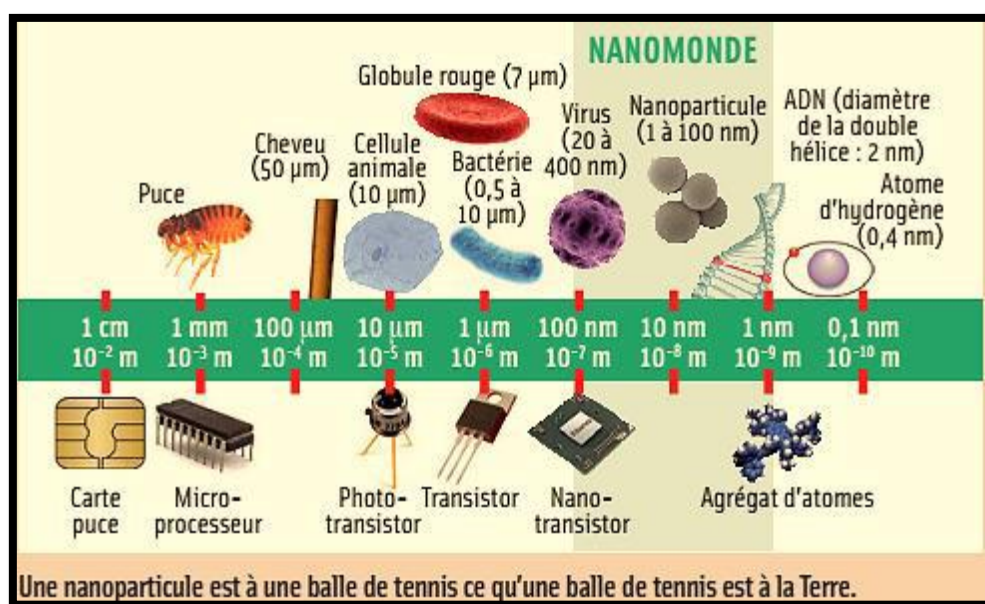


Figure I.1. Echelle nanométrique [5]

I.3. NANOSCIENCES

Les chercheurs en nanotechnologies, eux, travaillent quotidiennement sur des molécules d'un milliardième de mètre. Pour cela, ils utilisent des instruments très spéciaux, comme le microscope à effet tunnel qui, grâce à une pointe métallique très fine, peut se déplacer à quelques nanomètres d'une surface et "voir" les atomes de la surface. Les nanosciences concernent l'étude des phénomènes observés pour des objets dont la taille est de quelques nanomètres et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique. D'une manière générale la « nanoscience » est l'étude des phénomènes et la manipulation des matériaux aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés diffèrent significativement de celles à plus grande échelle.

I.4. NANOTECHNOLOGIES

« Nanotechnologie » est un terme générique qui décrit des applications dans de nombreux domaines scientifiques mais recouvre d'une manière générale la recherche sur les principes et propriétés existant à l'échelle nanométrique. L'objectif des nanotechnologies consiste à produire des objets ou matériaux inférieurs à 100 nanomètres. C'est-à-dire regroupent tout ce qui touche à la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, dispositifs et systèmes par contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique. Les nanotechnologies relèvent de la recherche appliquée. Les applications concernées présentent

un potentiel économique important dans de nombreux domaines tels que la médecine, la chimie, l'énergie, l'économie des ressources ou encore l'environnement [6].

I.5. NANOMATERIAUX

Le 18 octobre 2011, la Commission européenne publie ses recommandations relatives à la définition des nanomatériaux (recommandation 2011/696/UE) : « on entend par "nanomatériau" un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm » [7]. Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

- **Les nano-objets**
- **Les matériaux nano-structurés**

I.5.1. Les nano-objets

Le terme ne possède toutefois pas une définition unique. Pour certains, un nano-objet est un objet dont toutes les dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre (on entend par là comprises entre 1 et 100 nanomètres). Pour d'autres, Les nano-objets sont des objets dont au moins une des dimensions (longueur, diamètre, épaisseur) est comprise entre approximativement entre 1 et 100 nm. Ils peuvent se présenter sous la forme de particules fibres ou tubes, de couches minces ou de constituants structurels. Les nano-objets sont utilisés soit en tant que tel soit en vue de l'élaboration d'un nouveau matériau [8] [9]. Nous distinguerons :

- ❖ **Si les 3 dimensions externes sont inférieures à 100 nm : ce sont des nanoparticules**
- ❖ **Si 2 dimensions externes sont inférieures à 100 nm : ce sont des nano-fibres**
 - Nano-fibres creuses : ce sont les nanotubes
 - Nano-fibres pleines : ce sont les nano-tiges
 - Nano-fibres électriquement conductrices ou semi-conductrices : ce sont les nano-fils
- ❖ **Si 1 dimension externe est inférieure à 100 nm : ce sont les nano-plaques**

(Sachant que les dimensions externes les plus grandes ne sont pas nécessairement à l'échelle nanométrique) : Nano-feuil ; Nano-couches ; Nano-revêtement.

I.5.1.1. Les nanoparticules

Les nanoparticules sont des nano-objets dont les trois dimensions sont comprises entre un et cent nanomètres. La forme n'a aucune importance dans cette définition. Seul le paramètre de taille doit être respecté. Ainsi, on rencontre des nanoparticules de formes sphériques, oblongues ou encore anguleuses aussi bien sous forme amorphe que cristalline. Certains outils de synthèse (par exemple les torches à plasma) délivrent dans certains cas des nano-objets à l'état vitreux. On peut également citer les fullerènes, qui sont une forme cristalline particulière du carbone pur. Certains fullerènes, tels les « buckyballs » sont de formes sphériques et peuvent dès lors être qualifiés de nanoparticules. [6]

I.5.1.2. Les Nano-fibres

Les nano-fibres sont des nano-objets dont seulement deux des trois dimensions sont comprises entre un et cent nanomètres. On peut rencontrer plusieurs formes de nano-fibres.

Par exemple, on trouve des fibres qui sont très longues par rapport à leur diamètre, ce qui les rend relativement souples. Il existe également des nanotubes qui sont des cylindres creux et qui peuvent absorber et emprisonner d'autres composés chimiques. On peut encore citer les nano-aiguilles, qui sont généralement bien plus courtes que les fibres mais également moins souples. La morphologie des nano-fibres est importante car certaines de leurs propriétés en dépendent fortement. Ainsi, les nano-aiguilles sont généralement biologiquement plus dangereuses car elles traversent les parois cellulaires plus facilement que d'autres nano-objets.

I.5.1.3. Les Nano-feuillets

Les nano-feuillets sont des objets dont une seule dimension est comprise entre un et cent nanomètres. Bien des formes sont possibles. Il résulte toutefois de la définition que la plupart des nano-feuillets ressemblent à de petites plaques qui peuvent s'empiler ou se recouvrir les unes les autres. [6]

I.5.2. Les matériaux nano structurés

Un matériau nanostructure comporte des nanoparticules dans sa structure, superficiellement (traitement de surface) ou dans tout son volume c.-à-d. qui a une **structure interne** ou de **surface** à l'échelle nanométrique. En 2010, les matériaux nanostructures représentaient environ un tiers du secteur des nanotechnologies. Il est possible de distinguer plusieurs familles, parmi lesquelles:

I.5.2.1.Les agrégats et agglomérats de nano-objet

Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c.-à-d. sous forme de particules primaires), soit sous forme d'agrégats ou agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm [10].

I.5.2.2.Les nano-composites

Le terme nano-composite définit un matériau constitué d'une matrice solide (métal, céramique, polymère...) dans laquelle des nano-objets sont incorporés. La définition ne précise pas si la dispersion doit être homogène ou non. Il importe toutefois de signaler que les propriétés macroscopiques d'un nano-composite dépendent fortement du caractère homogène ou non de la dispersion. Les buts recherchés par l'incorporation de nano-objets sont multiples et variés. Il peut s'agir d'un renforcement du matériau par rapport à certaines dégradations dont notamment la corrosion ou l'abrasion, l'amélioration de propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction ou bien la dureté, ou encore l'amélioration de propriétés comme la conductivité électrique ou thermique. Ces améliorations rendent les nano-composites intéressants et prometteurs pour les applications présentes et futures. [6]

I.5.2.3.Les matériaux nano-poreux

Un matériau nano-poreux est un matériau solide contenant des nano-pores . Un nano-pore est une cavité dont au moins une dimension est à l'échelle nanométrique et qui peut contenir un gaz ou un liquide. Quand les nano-pores sont reliés entre eux, ils peuvent assurer un transport à travers le matériau (perméabilité). Le principal intérêt de ces composés poreux est d'être exploitables en séparation de gaz, en catalyse, en tamisage moléculaire, mais aussi d'offrir des potentialités remarquables comme structure hôte pour des molécules à propriétés optiques non linéaire ou magnétiques.

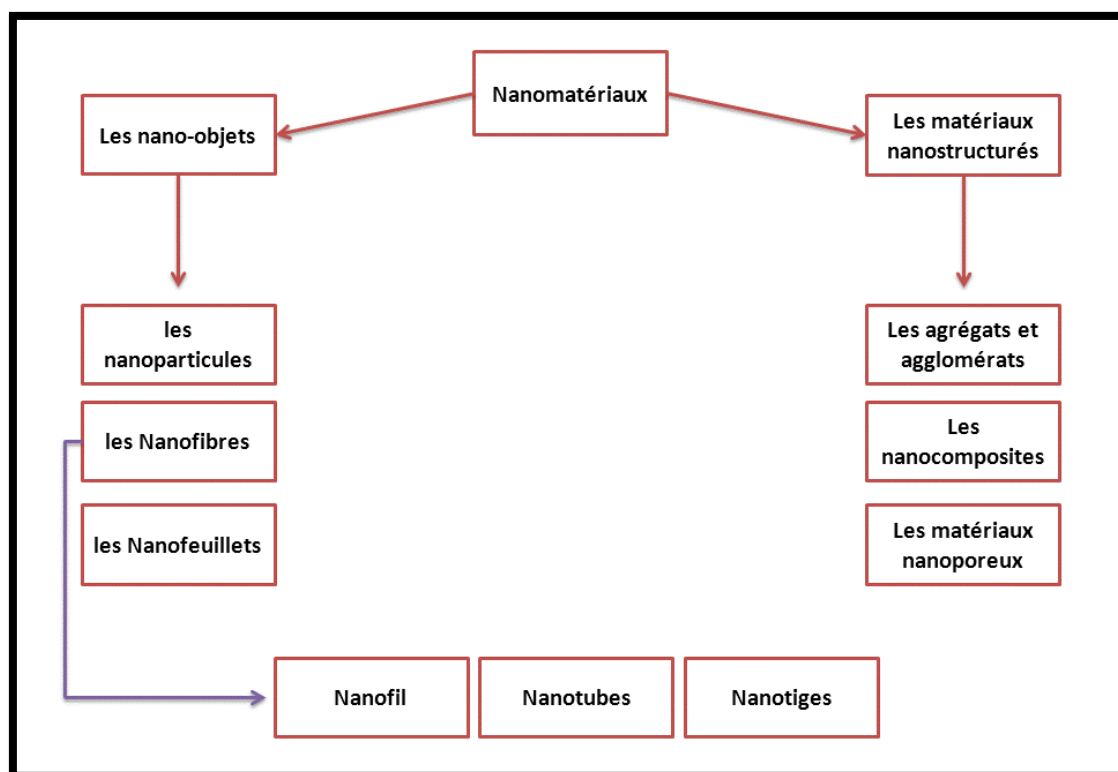


Figure I.2. Schéma récapitulatif

I.6. NANOPARTICULE

I.6.1. Méthode de synthèse de nanoparticule

On sait depuis longtemps que les plantes sont capables de réduire les ions métalliques à la fois sur leur surface et dans divers organes et tissus éloignés du site de pénétration ionique. A cet égard, les plantes (en particulier celles qui ont une très forte ionisation des ions métalliques et une capacité réductrice) ont été utilisées pour extraire des métaux précieux des terres qui seraient économiquement injustifiables aux mines; une approche connue sous le nom de phytomining. les métaux accumulés par les plantes peuvent être récupérés après récolte par des méthodes de frittage et de fusion. Fait intéressant, l'étude du processus de bioaccumulation des métaux dans les plantes a révélé que les métaux sont habituellement déposés sous forme de nanoparticules.

Tout d'abord, la taille et la forme des nanoparticules varient en fonction de leur localisation dans l'usine, qui peut dépendre des différences dans la teneur en ions métalliques dans divers tissus et la possibilité subséquente de nanoparticule mouvement et pénétration.

Ces facteurs pourraient influencer le niveau de dépôt de métal autour nanoparticules déjà existantes, et aussi la perspective de nouveaux événements de nucléation (initiation de la

formation de nanoparticules) [11] . L'hétérogénéité de la taille et de la morphologie des nanoparticules produites dans des plantes entières peut entraver leur utilisation dans des applications spécifiques, finement les tailles et les formes accordées sont requises ; illustrant ainsi l'incapacité d'adapter les nanoparticules synthétisées de plantes entières aux exigences du marché. De plus, efficace extraction, isolation et purification de nanoparticules à partir de matériel végétal est une procédure difficile et problématique ,avec une faible récupération.

À cet égard, les approches *in vitro* ont activement développé ces dernières années, dans lequel des extraits de plantes sont utilisés pour la bio-réduction d'ions métalliques pour former des nanoparticules. Ces approches offrent une plus grande flexibilité contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules.

Exemple, en changeant le pH du milieu et la réaction température), ainsi que facilitant la purification facile. De manière significative, ce processus se produit beaucoup plus rapidement que la synthèse de nanoparticules dans des plantes entières, car la réaction se déroule presque instantanément, sans retard requis pour l'absorption et la diffusion du métal des ions dans toute la plante. Cette approche *in vitro* a été démontré en utilisant des extraits d'une variété de différentes espèces végétales en combinaison avec une variété des acides et les sels de métaux, tels que le cuivre, l'or, l'argent, le platine, le fer et beaucoup d'autres [12, 13, 14, 15].

Par exemple, des extraits de *PELARGONIUM GRAVEOLENS* (rose géranium) ont été utilisés pour réduire les ions d'or en nanoparticules de forme icosaédrique 20-20 nm et les stabiliser [16], alors que les nano-sphères d'or et nano-triangles 0,05-18 μm de taille ont été synthétisé dans des extraits de *CYMBOPOGON FLEXUOSUS* (citronnelle) [17]. L'*AZADIRACHTA INDICA* (neem, Extrait de LILAS INDIEN) a été utilisé pour réduire tétrachloroauric acide (HAuCl_4) aux triangles et aux hexagones plats d'or avec une taille de 50-100 nm. Dans cette étude, il était également démontré que le jus de *A. INDICA* peut réduire l'argent nitrate à des nanoparticules sphériques poly-dispersées avec une taille de 5-25 nm [18]. L'extrait de feuille d'*ALOE BARBADENSIS* (*ALOEVERA*) a été utilisé pour produire cubique In_2O_3 particules 5-50 nm en taille [19]. Il a été démontré utilisant la spectroscopie FTIR qui plante les métabolites tels que les sucres, les terpénoïdes , les polyphénols , les alcaloïdes, acides phénoliques, et les protéines jouent un rôle important dans la réduction des ions métalliques en nanoparticules et en soutenir leur stabilité ultérieure [20, 21, 22]. Il a été suggéré que le contrôle de la taille et la morphologie des nanostructures peut être connectée à l'interaction de ces biomolécules avec des ions métalliques [17]. Diverses plantes diffèrent par la concentration et composition de ces composants biologiquement actifs.

Cela peut expliquer en partie la diversité morphologique des nanoparticules décrites : triangles, hexagones ,pentagones, cubes, sphères, ellipsoïdes, nano-fils, et nano-rods . La diversité dans la morphologie et la taille de nanoparticules synthétisées à partir d'une variété de métal des ions dans des extraits de diverses plantes a été décrit en détail dans les revues [23, 24].

I.6.2. Propriétés des nanoparticules

Une fois que la taille des particules est réduite en dessous de 100 nm, les particules solides commencent à démontrer des propriétés inhabituelles à partir du matériau en vrac basé sur la mécanique quantique. Les propriétés liées à la surface et les propriétés quantiques jouent un rôle fondamental pour faire la différence dans les propriétés du matériau en vrac avec celle des nanoparticules, [25]. Il y a deux types d'effets:

Effets de taille - Selon le matériau utilisé pour produire des nanoparticules, les propriétés comme la solubilité, la transparence, la couleur, l'absorption ou la longueur d'onde d'émission, la conductivité, le point de fusion et le comportement catalytique ne sont modifiées qu'en faisant varier la taille des particules.

Effets de surface - Les propriétés telles que la dispersibilité , la conductivité, le comportement catalytique et les propriétés optiques varient avec les différentes propriétés de surface de la particule. Si les propriétés de surface ne sont pas contrôlées, les nanoparticules se transforment rapidement en particules plus grosses en raison de l'agglomération. La plupart des effets dépendants de la taille sont alors perdus. Pour l'application des nanoparticules, il est donc crucial de contrôler leur comportement d'agglomération. Les nanoparticules dispersées sont nécessaires afin de conserver leurs propriétés spécifiques pour les applications technologiques [26]. Les nanoparticules présentent diverses caractéristiques uniques telles que les propriétés optiques, structurales, thermiques, mécaniques et électromagnétiques décrites ci-dessous.

I.6.2.1. Propriétés optiques

Comme la taille des particules est réduite au nanomètre, selon le type de nanoparticules métalliques et la taille des particules, elles absorbent la lumière avec une longueur d'onde spécifique et grâce à la résonance plasmonique de surface, l'interaction du rayonnement électromagnétique et des électrons dans la conduction. bande autour des nanoparticules [27], elles transmettent des couleurs différentes. Il est possible d'effectuer des analyses quantitatives et qualitatives de la taille des particules et des distributions et de la concentration des particules ainsi que de l'effet de la forme des particules comme conséquence des

changements de spectre optique. Les nanoparticules d'or et d'argent montrent les phénomènes de couleur avec une force de teinte, une saturation des couleurs et une transparence splendide.

Par exemple: l'or en vrac apparaît de couleur jaune, mais l'or nanométrique apparaît de couleur rouge. De plus, comme les nanoparticules sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière visible et que la diffusion de la lumière par les particules devient négligeable, une plus grande transparence peut être obtenue avec les nanoparticules qu'avec le pigment conventionnel. Comme on le voit dans les phénomènes de l'effet Raman, la diminution de la taille de la particule augmentera l'espace KUBO et donc l'énergie émise par les photons changera de fréquence et donc de couleur [28].

I.6.2.2. Propriétés structurales

La grande surface spécifique des nanoparticules est une propriété importante liée à la réactivité, la solubilité, la performance de frittage, etc. et est également liée au transfert de masse et de chaleur entre les particules et leur environnement. En outre, la structure cristalline des particules peut changer avec la taille des particules dans la gamme nanométrique dans de nombreux cas. Ceci est attribué à la force de compression exercée sur les particules en raison de la tension superficielle de la particule elle-même. La taille critique des particules de la structure cristalline et l'effet de la taille diffèrent avec les matériaux.

I.6.2.3. Propriétés thermiques

Comme les atomes et les molécules situés à la surface de la particule deviennent significatifs dans l'ordre nanométrique, le point de fusion du matériau diminue de celui du matériau en vrac, car ils ont tendance à se déplacer plus facilement à la température inférieure. La réduction du point de fusion des particules ultrafines est considérée comme l'une des caractéristiques uniques des nanoparticules liées à l'aggrégation et la croissance des grains des nanoparticules ou amélioration de la performance de frittage des matériaux céramiques. Par conséquent, le point de fusion des nanomatériaux diffère de leurs matériaux en vrac correspondants en tant que résultat final de leur surface libre et de leur taille. Plusieurs exemples ont pu être trouvés pour illustrer la dépression du point de fusion en fonction de la taille des particules [29].

I.6.2.4. Propriétés mécaniques

La dureté des matériaux cristallins augmente avec la taille cristalline décroissante, et la résistance mécanique des matériaux augmente considérablement en micronisant la structure du métal et du matériau céramique ou en les composant dans la gamme nanométrique [30].

I.6.2.5. Propriétés électromagnétiques

Lorsque les matériaux sont réduits au nanométrique, les forces électromagnétiques deviennent prédominantes dans ces nanoparticules. La masse de l'objet à l'échelle nanométrique est si petite que la gravité devient négligeable et que les forces électromagnétiques dépassent la force gravitationnelle. Les nanoparticules sont des matières premières pour un certain nombre de dispositifs électroniques. Les propriétés électromagnétiques jouent un grand rôle pour l'amélioration de la performance du produit. La taille minimale des particules pour conserver la propriété ferroélectrique diffère selon le type et la composition des matériaux. En ce qui concerne la propriété magnétique, les fines particules ferromagnétiques ont une seule structure de domaine magnétique car elles deviennent très petites, de l'ordre de moins de 1 μm environ, et présentent une propriété super-paramagnétique lorsqu'elles sont plus fines. Dans ce cas, bien que les particules individuelles soient ferromagnétiques avec la structure à domaine magnétique unique, les particules se comportent collectivement comme paramagnétiques. Il est magnétisé dans son ensemble dans la même direction que le champ magnétique externe mais l'aimantation disparaît par la fluctuation thermique, lorsque le champ magnétique externe est enlevé. Le temps pour la disparition de l'aimantation dépend de la taille des particules, comme, l'aimantation du matériau répond avec le champ magnétique externe comme paramagnétique lorsque les particules sont suffisamment petites mais il diminue progressivement à mesure que la taille des particules devient plus grande. L'or qui est une substance stable en vrac présente des caractéristiques catalytiques uniques comme les nanoparticules [31].

I.6.3. Caractérisation Des Nanoparticules

L'application technique des nanoparticules dépend principalement de leur surface. Il est donc crucial pour le chimiste de contrôler la surface et donc les propriétés des particules. Cependant, l'analyse qualitative et quantitative de la surface d'une seule nanoparticule ou d'un ensemble de nanoparticules est difficile [25]. Les méthodes suivantes sont utilisées pour caractériser les nanoparticules :

I.6.3.1.Spectroscopie UV-Vis

Les structures électroniques d'atomes, d'ions, de molécules ou de cristaux à travers les électrons excitateurs allant du sol aux états excités (absorption) et relaxants des états excités à la masse (émission) sont utilisées pour la détermination en spectroscopie UV-Vis. Il traite de l'étude des transitions électroniques entre orbitales ou bandes d'atomes, d'ions ou de molécules à l'état gazeux, liquide et solide.

Les petites nanoparticules métalliques ont la propriété d'absorber et de diffuser les rayonnements électromagnétiques. Les nanoparticules métalliques sont également connues pour présenter différentes couleurs caractéristiques. L'absorption du rayonnement électromagnétique par les nanoparticules métalliques provient de l'oscillation cohérente des électrons de la bande de valence induite par une interaction avec le champ électromagnétique [32]. Ces résonances sont connues sous le nom de plasmons de surface, qui n'apparaissent que dans le cas des nanoparticules et non dans le cas des particules métalliques en vrac [33]. Ainsi, la spectroscopie UV-Vis peut être utilisée pour étudier les propriétés optiques uniques des nanoparticules [34].

I.6.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

Dans la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la technique vibrationnelle utilisée est l'interaction des photons avec des espèces dans un échantillon qui entraîne un transfert d'énergie vers ou depuis l'échantillon par excitation vibratoire ou désexcitation pour la caractérisation. Ces fréquences vibrationnelles fournissent l'information des liaisons chimiques dans les échantillons de détection. Il traite de la vibration des liaisons chimiques dans une molécule à diverses fréquences en fonction des éléments et des types de liaisons. Après avoir absorbé le rayonnement électromagnétique, la fréquence de vibration d'une liaison augmente, entraînant une transition entre l'état fondamental et plusieurs états excités. Ces fréquences d'absorption représentent des excitations de vibrations des liaisons chimiques et sont donc spécifiques au type de liaison et au groupe d'atomes impliqués dans la vibration. L'énergie correspondant à ces fréquences correspond à la région infrarouge du spectre électromagnétique. La mesure FT-IR peut être utilisée pour étudier la présence de la molécule de protéine dans la solution, comme les spectres FT-IR dans les 1400 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} région fournit des informations sur la présence de groupes -CO- et -NH-.

I.6.3.3. Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer la structure cristalline des solides, y compris les constantes et la géométrie du réseau, l'identification des matériaux inconnus, l'orientation des monocristaux, les défauts, etc. Les diagrammes de diffraction des rayons X sont obtenus en mesurant les angles auxquels un faisceau de rayons X est diffracté par les phases cristallines de l'échantillon. L'équation de BRAGG rapporte la distance entre deux plans hkl (d) et l'angle de diffraction (2θ) comme :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

où,

λ = longueur d'onde des rayons X

n = un nombre entier connu sous le nom d'ordre de réflexion

(h, k et l représentent les indices de Miller des plans respectifs).

A partir des diagrammes de diffraction, on peut déterminer l'unicité de la structure des nanocristaux, la pureté de la phase, le degré de cristallinité et les paramètres des cellules unitaires des matériaux nanocristallins. La technique de diffraction des rayons X est non destructive et ne nécessite pas de préparation d'échantillons élaborée, ce qui explique en partie la large utilisation des méthodes de DRX dans la caractérisation des matériaux. L'analyse d'élargissement par diffraction des rayons X a été largement utilisée pour déterminer la taille des cristaux de matériaux à l'échelle nanométrique. La taille moyenne des nanoparticules peut être estimée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer:

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta$$

où

D = épaisseur du nano-cristal

k est une constante

λ = longueur d'onde des rayons X

β = largeur à mi-hauteur de la réflexion (111) à l'angle de Bragg 2θ [35, 36] .

I.6.3.4. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Les microscopes électroniques sont des instruments scientifiques qui utilisent un faisceau d'électrons énergétiques pour examiner des objets à très petite échelle. Le microscope électronique à transmission (MET) a été le premier type de microscope électronique à être développé et est exactement reproduit sur le microscope à transmission de lumière, sauf qu'un faisceau focalisé d'électrons est utilisé à la place de la lumière pour « voir à travers » l'échantillon. Il a été développé par Max Knoll et Ernst Ruska en Allemagne en 1931. La microscopie électronique à transmission est généralement utilisée pour l'imagerie haute résolution de couches minces d'un échantillon solide pour l'analyse nano structurale et compositionnelle. Les informations topographiques obtenues par TEM au voisinage de la résolution atomique peuvent être utilisées pour la caractérisation structurale et l'identification de diverses phases de nanomatériaux. La technique implique : (i) l'irradiation d'un échantillon très mince par un faisceau d'électrons de haute énergie, qui est diffracté par les réseaux d'un matériau cristallin ou semi-cristallin et propagé dans différentes directions, (ii) l'imagerie et la

distribution angulaire des électrons diffusés vers l'avant (contrairement aux MEB où des électrons rétrodiffusés sont détectés), et (iii) une analyse énergétique des rayons X émis [37] .

I.6.3.5. Le Microscope électronique à Balayage MEB

La microscopie électronique à balayage est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible (de 35 à 100 000), avec une profondeur de champ importante ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux. Par ailleurs les différents détecteurs d'électrons présents dans le microscope permettent de choisir entre plusieurs signaux détaillés ci-dessous. La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisé d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons ré-émis par l'échantillon. Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants...etc. Dans un microscope électronique à balayage le faisceau est focalisé de manière à obtenir une sonde de 1 μm à 0,1 μm de diamètre. Cette sonde balaye une surface carrée sur l'échantillon, le grossissement est donné par le rapport de la taille de l'image fournie par le microscope sur la taille de l'aire balayée. La résolution est déterminée par la taille de la sonde et par la taille du volume d'interaction qui dépend du signal utilisé. Enfin l'échantillon irradié émet également des photons (sur un domaine qui s'étend du visible aux rayons X) qui proviennent des réarrangements du cortège électronique des atomes après une ionisation. L'analyse en énergie des photons X dont l'énergie, comme nous l'avons vu lors de la description de la méthode PIXE, est caractéristique de l'atome émetteur et permet d'effectuer une analyse élémentaire locale. De toutes les observations effectuées dans un MEB c'est l'analyse élémentaire qui offre la moins bonne résolution à cause du parcours important des rayons X dans la matière, l'information obtenue provient en effet d'un volume autour du point d'impact de taille caractéristique 1 μm^3 pour un métal de masse moyenne comme le cuivre. [38]

I.6.4. Applications de nanoparticules

Les nanoparticules ont des applications larges champs indifférents comme le montre la figure I.3.

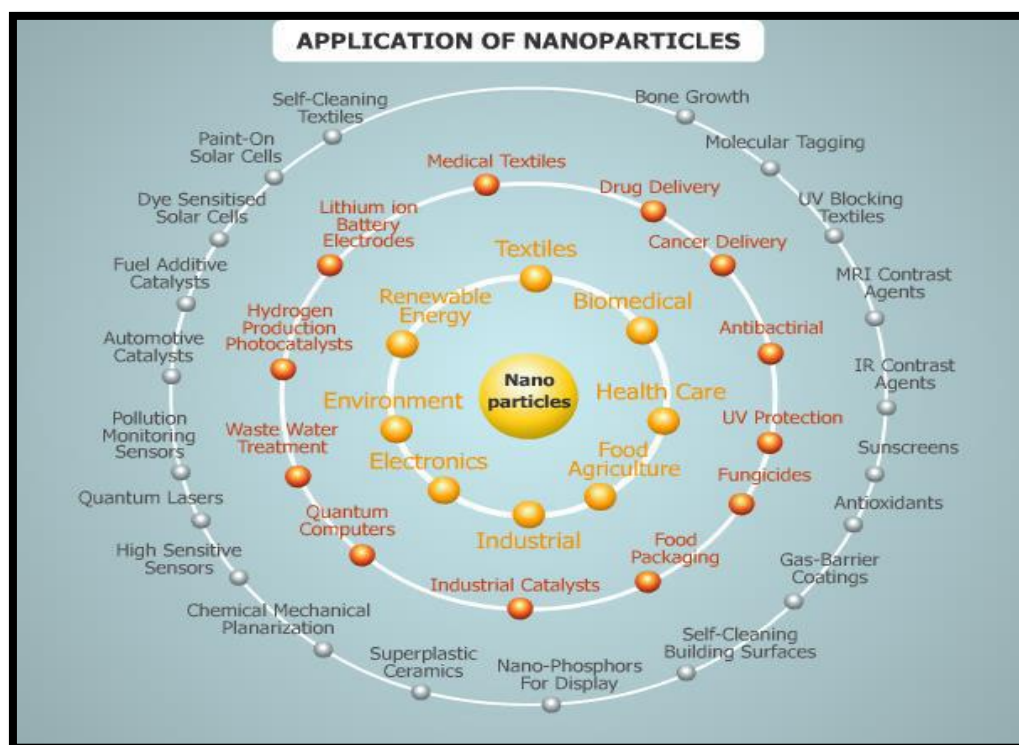


Figure I.3. Applications de nanoparticules

I.6.4.1. Applications de nanoparticules en médecine

Le changement de surface des nanoparticules remplies de protéines [39, 40] s'est révélé affecter la capacité de la nanoparticule à stimuler les réponses immunitaires. Les chercheurs pensent maintenant que ces nanoparticules peuvent être utilisées dans des vaccins inhalables. Les communautés scientifiques développent des moyens d'utiliser des nanoparticules de carbone appelées Nano-diamants dans des applications médicales [41]. Nano-diamants avec des molécules de protéines attachées peuvent être utilisés pour augmenter la croissance osseuse autour des implants dentaires et articulaires. Les chercheurs testent l'utilisation de chimiothérapies attachées à des nano-diamants pour traiter les tumeurs cérébrales. D'autres chercheurs étudient l'utilisation de chimiothérapies attachées à des nano-diamants pour traiter la leucémie. Une autre nanoparticule auto-collectrice a été produite que les tumeurs objectives, pour aider les spécialistes à analyser la malignité avant. La nouvelle nanoparticule soutient l'adéquation de l'IRM [42, 43] en examinant particulièrement les récepteurs qui se trouvent dans les cellules malignes. La nanoparticule est recouverte d'une protéine exceptionnelle qui recherche les signes particuliers dégagés par les tumeurs. Quand il en découvre un, il commence à communiquer avec les cellules dangereuses; cette coopération enlève la couverture protéique, créant la nanoparticule à s'auto-amasser dans une molécule beaucoup plus grande de sorte qu'il est plus indubitable sur le balayage.

Un autre type de nanoparticule a démontré un potentiel de transport plus efficace de la chimiothérapie pour traiter la croissance. Dans les études de centre de recherche, les analystes ont créé et essayé une autre sorte de nanoparticule capable de transmettre de plus grandes mesures d'un médicament [44] et de ne pas libérer le médicament pendant que la molécule se dirige vers l'objectif. Nanoparticule a le potentiel pour la livraison plus efficace de médicaments chimio- thérapeutiques pour traiter le cancer [45, 46]. Dans des études récentes, les chercheurs ont mis au point une nouvelle nanoparticule capable de délivrer d'énormes quantités d'un médicament et de ne pas laisser fuir le médicament lorsque la particule circule dans la circulation sanguine avant d'atteindre la cible [47] .

I.6.4.2. Avantages de l'utilisation de nanoparticules dans la découverte de médicaments

La taille de la molécule et les qualités de surface des nanoparticules peuvent être efficacement contrôlées pour accomplir à la fois haut et bas le médicament dynamique en se concentrant après l'organisation parentérale [48, 49] . Ils contrôlent et maintiennent la décharge du médicament pendant le transport et sur le site de la limitation, en ajustant la dissémination du médicament et la voie consécutive du médicament de manière à réaliser également une augmentation de l'efficacité du médicament, en diminuant les symptômes. Une focalisation particulière sur le site peut être réalisée en connectant la focalisation sur les ligands à la surface des particules ou en utilisant une direction attractive. Le cadre peut être utilisé pour différents cours d'organisation, y compris orale, nasale, parentérale, intra-visuelle et ainsi de suite. Les nanoparticules peuvent mieux véhiculer des médicaments vers des territoires mineurs à l'intérieur du corps. Construire sur cette échelle permet aux scientifiques d'exercer un choix de plus, un contrôle déjà inconcevable sur les propriétés physiques des polymères et des différents biomatériaux [50]. Les nanoparticules surmontent la résistance annoncée par les frontières physiologiques dans le corps puisque le transport compétent de médicament à différentes parties du corps est directement influencé par la taille de la molécule. Les nanoparticules aident à transporter efficacement les médicaments pour améliorer la solvabilité des liquides des médicaments inefficacement dis-solvables qui améliorent la biodisponibilité pour la décharge temporisée des particules de médicament, et le médicament exact se concentrant sur. Les propriétés de surface des nanoparticules peuvent être ajustées pour focaliser sur le transport de médicament, par ex. De petites particules, des protéines, des peptides et des nanoparticules d'acides nucléiques empilés ne sont pas perçus par un cadre sûr et se concentrent avec compétence sur des sortes de tissus spécifiques.

Axé sur les transporteurs de drogue Nano [51] réduire la toxicomanie quoi de plus, donner un transport de médicaments plus efficace. Nano-transporteurs détient la garantie de transmettre des médicaments biotechnologiques sur différents points anatomiques les plus éloignés du corps.

I.6.4.3.Applications de nanoparticules dans les matériaux de fabrication

Les nanoparticules de silicate sont utilisées pour fournir une barrière aux gaz (par exemple l'oxygène), ou l'humidité dans un film plastique utilisé pour l'emballage [52]. Cela pourrait ralentir le processus de détérioration ou de dessèchement des aliments. Les nanoparticules d'oxyde de zinc [53] sont utilisées dans les revêtements industriels comme dispersions pour protéger le bois, le plastique et les textiles de l'exposition aux rayons UV. Les nanoparticules cristallines de dioxyde de silicium [54, 55] peuvent être utilisées pour remplir les espaces entre les fibres de carbone, ce qui aide à renforcer les raquettes de tennis. La nanotechnologie est appliquée dans la production, le traitement, la sécurité et l'emballage des aliments. Il est possible que la nanotechnologie permette la manipulation des formes moléculaires de la nourriture pour fournir plus de capacité, un prix inférieur et une durabilité plus élevée qu'aujourd'hui [56]. Une procédure de couverture de nano-composite devrait améliorer le groupage de subsistance en opposant directement les opérateurs microbiens à la surface du film couvert et pourrait créer ou réduire la pénétrabilité au gaz nécessaire pour les articles distinctifs. Ils peuvent également améliorer les propriétés de résistance mécanique et thermique et réduire le taux de transmission de l'oxygène. Il devrait également être possible d'appliquer la nanotechnologie à la détection de substances chimiques et biologiques pour la détection de changements biochimiques dans les aliments, qui s'étendront à l'ensemble de la chaîne alimentaire à l'avenir.

I.6.4.4.Nanoparticules et l'environnement

Les scientifiques ont fourni l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de tungstène de cuivre photo-catalytique pour décomposer l'huile en composés biodégradables [57, 58] . Ces nanoparticules fournissent une grande surface pour la réaction qui est activée par la lumière du soleil et peut travailler dans l'eau, ce qui les rend utiles pour nettoyer les déversements d'hydrocarbures. Les chercheurs utilisent des nanoparticules d'or délimitées dans un oxyde de manganèse poreux à un catalyseur à température ambiante pour décomposer les polluants organiques volatils dans l'air. Les nanoparticules de fer sont utilisées pour nettoyer la pollution au tétrachlorure de carbone dans les eaux souterraines [59] . Les nanoparticules d'oxyde de fer sont également utilisées pour nettoyer l'arsenic des puits d'eau.

I.6.4.5.Applications de nanoparticules dans l'électronique

Les chercheurs ont utilisé des nanoparticules appelées nano-tétrapodes parsemées de nanoparticules de carbone pour développer des électrodes à bas coût pour les piles à combustible. Cette électrode peut être utilisée pour remplacer le platine coûteux nécessaire pour les catalyseurs de pile à combustible. Un catalyseur utilisant des nanoparticules de platine-cobalt a été développé pour les piles à combustible qui augmente l'activité catalytique plus de douze fois que le platine pur [60]. Afin de réaliser cette performance, les chercheurs recuisent les nanoparticules pour les former en une structure de type réseau cristallin, réduisant les espaces entre les atomes de platine sur la surface et améliorant leur réactivité. Les chercheurs ont démontré que la lumière solaire concentrée sur les nanoparticules pouvait produire de la vapeur avec une efficacité énergétique élevée [61] . Le "dispositif à vapeur solaire" est destiné à être utilisé dans des zones de pays en développement sans électricité pour des applications telles que la purification de l'eau ou la désinfection d'instruments dentaires. Les nanoparticules semi-conductrices sont appliquées dans un procédé d'impression à basse température qui permet la fabrication de cellules solaires à faible coût.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] O. Salata, « APPLICATIONS DE NANOPARTICULES EN BIOLOGIE ET EN MÉDECINE, » *J Nanobiotechnology*, 2004.
- [2] Sachindri Rana ; P. T. Kalaichelvan, «ÉCOTOXICITÉ DES NANOPARTICULES,» pp. 1-11, 2013.
- [3] M. Tchangna, « LES NANOTECHNOLOGIES ET LES RISQUES DE SANTÉ, » *Nature*, pp. 1-42, 2008.
- [4] G. De and D. E. L. a Recherche, , « ENJEUX ET DÉFIS DE L'INDUSTRIE DES NANOPARTICULES, » 2010.
- [5] <http://www.lepointveterinaire.fr/images/769/d99b785330e995ae764005310534a.jpg>..
- [6] Stéphanie GEORGE, Nicolas LAMPROYE, «Caractérisation des nano-objets, .» *Tech L'ingénieur*.
- [7] M. Ricaud et O. Witschger, «LES NANOMATÉRIAUX. DÉFINITIONS, RISQUES TOXICOLOGIQUES, » *Inst. Natl. Rech.* , pp. 1-52, 2012.
- [8] A.- Moselle et A. Moselle, «NANO-OBJETS, NANOMATÉRIAUX».
- [9] Afsset, « LES NANOMATÉRIAUX : EFFETS SUR LA SANTÉ DE L'HOMME ET SUR L'ENVIRONNEMENT, » Juillet 2006.
- [10] M. Ricaud et O. Witschger, «Les nanomatériaux. Définitions, risques toxicologiques caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, » *Inst. Natl. Rech.* : 1-52, 2012.
- [11] J.L.Gardea-torresdey, J.Parsons ,E. Gomez ,J. Peralta-Videa ,H. Troiani , Santiago P., Yacaman M., «FORMATION ET CROISSANCE DES NANOPARTICULES AU SEIN DES PLANTES VIVANTES DE LUZERNE, » *nano Lett*, Vols. %1 sur %2397-401, p. V .2, 2002.
- [12] A. T.Harris, R.Bali, «SUR LA FORMATION ET L'ÉTENDUE DE L'ABSORPTION DE NANOPARTICULES D'ARGENT PAR DES PLANTES VIVANTES, » *J. nanoparticle Res*, vol. 2, p. 691–695, 2006.
- [13] S.Ghosh, S.Patil, M.Ahire, R.Kitture, D.D.Gurav, A.M.Jabgunde, S.Kale, K.Pardesi, V.Shinde, J .Bellare, «L'EXTRAIT DE FLEURS DE GNIDIA GLAUCA A PERMIS LA SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'OR ET L'EVALUATION DE SON POTENTIEL CHIMIO-CATALYTIQUE, » *J. nanobiotechnology*, vol. 10, p. 17, 2012.

- [14] M.Khan, S.F.Adil, M.N.Tahir, W.Tremel, H.Z.Alkhathlan, A.Al-Warthan, M.R Siddiqui, «SYNTHÈSE VERTE DE NANOPARTICULES D'ARGENT MÈDIÉE PAR L'EXTRAIT DE PULICARIA GLUTINOSA,» *Int. J. nanomedicine*, vol. 8, p. 1507–1516, 2013.
- [15] M.Rai, A.Yadav, «LES PLANTES COMME SYNTHÉTISEUR POTENTIEL DE NANOPARTICULES DE MÉTAUX PRÉCIEUX: PROGRÈS ET PERSPECTIVES,» *LET Nanobiotechnol*, vol. 7, n° 13, pp. 117-124, 2013.
- [16] S.Shiv Shankar, A.Ahmad, M.Sastry, «BIOSYNTHESE ASSISTÉE PAR FEUILLES DE GERANIUM DES NANOPARTICULES D'ARGENT,» *Biotechnol. Prog*, vol. 19, pp. 1627-1631, 2003.
- [17] S.Shiv Shankar, A.Ahmad, R.Pasricha, M. J. Sastry, «LA BIOREDUCTION DES IONS CHLOROAUROATE PAR LES FEUILLES DE GERANIUM ET SON CHAMPIGNON ENDOPHYTE DONNE DES NANOPARTICULES D'OR DIFFÉRENTES FORMES,» *Mater. Chem*, vol. 13, pp. 1822-1846, 2003.
- [18] S.Shiv Shankar, A.Rai, A.Ahmad, M.Sastry, «SYNTHÈSE RAPIDE DE NANOPARTICULES D'AU, D'AG ET DE BIMÉTALLIQUES D'AU AU NOYAU D'AG AU MOYEN D'UN BOUILLON DE FEUILLES DE NEEM (AZADIRACHTA INDICA,» *J. Colloid. Interface. Sci.*, vol. 175, pp. 496-502, 2004.
- [19] S.Maensiri, P.Laokul, J.Klinkaewnarong, S.Prokha, V.Promark, S.Seraphin, «NANOPARTICULES D'OXYDE D'INDIUM (IN₂O₃) UTILISANT L'EXTRAIT D'ALOE VERA: SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES,» *Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 2, pp. 161-165, 2008.
- [20] A. R. Vilchis-Nestor, V.Sánchez-Mendieta, M.A.Camacho -López, R.M.Gómez-Espinosa, J.A.Arenas-Alatorre, «SYNTHÈSE SANS SOLVANT ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE NANOPARTICULES AU ET D'AG À L'AIDE DE L'EXTRAIT DE CAMELLIA SINENSIS,» *Mater. Lett.*, vol. 62, pp. 3103-3105, 2008.
- [21] J.Y.Song, E.Y.Kwon, B.S.Kim, «SYNTHÈSE BIOLOGIQUE DE NANOPARTICULES DE PLATINE À L'AIDE DE L'EXTRAIT DE FEUILLE DE DIOPYROS KAKI,» *Bioprocess. Biosyst. Eng*, Vols. 1 sur 2, pp. 159-164, p. 33, 2010.
- [22] J.Y.Song, B.S.Kim, «SYNTHÈSE BIOLOGIQUE RAPIDE DE NANOPARTICULES D'ARGENT À L'AIDE D'EXTRAITS DE FEUILLES DE PLANTES,» *Bioprocess. Biosyst. Eng*, vol. 32, n° 1, pp. 79-84, 2009.
- [23] R.Haverkamp, A.Marshall, «LE MÉCANISME DE FORMATION DES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES CHEZ LES PLANTES: LIMITES D'ACCUMULATION,» *J. nanoparticle. Res.*, vol. 11, n° 16, pp. 1453-1464, 2009.
- [24] P.Raveendran, J.Fu, S.L.Wallen, «SYNTHÈSE TOTALEMENT "VERTE" ET STABILISATION DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES,» *Am. chem. Soc.*, vol. 125, n° 146, pp. 13940-13941, 2003.

- [25] E. Roduner, «LA TAILLE COMPTE: POURQUOI LES NANOMATERIAUX SONT DIFFERENTS,» *Chem. Soc. Rev*, vol. 35, pp. 583-592, 2006.
- [26] Paul JA Borm, David Robbins, Stephan Haubold, Thomas Kuhlbusch, Heinz Fissan, Ken Donaldson, Roel Schins, Vicki Stone, Wolfgang Kreyling, Jurgen Lademann, Jean Krutmann, David Warheit et EvaOberdorster, «LES RISQUES POTENTIELS DES NANOMATERIAUX,» *areview carried out for ECETOC*, pp. 7-10, 2006.
- [27] P. Mulvaney, «SPECTROSCOPIE PLASMONIQUE DE SURFACE DES PARTICULES METALLIQUES NANOMETRIQUES,» *Article citations* , pp. 12-788, 1996.
- [28] XU, X. ; M.B.CORTIE, , «SHAPE CHANGE AND COLOR GAMUT IN GOLD NANORODS, DUMBBELLS AND DOG-BONES,» *Advanced Functional Materials*, vol. 16, pp. 2170-2176, 2006.
- [29] P. Srivastava, «ROLES DES PROTEINES DE CHOC THERMIQUE DANS L'IMMUNITE INNEE ET ADAPTATIVE,» *Nature Reviews Immunology*, vol. 2, pp. 185-194, 2002.
- [30] K. Niihara, «NOUVEAU CONCEPT DE DESIGN DE NANOCOMPOSITES STRUCTURAUX CERAMIQUES-CERAMIQUES,» *J.Ceram Soc* , vol. 99, pp. 974-982, 1991.
- [31] I. Matsui, «NANOPARTICULES POUR LES APPLICATIONS DE DISPOSITIFS ELECTRONIQUES,» *A Brief Review*, vol. 38, n° 18, pp. 535-546, 2005.
- [32] F. M, «RELATIONS EXPERIMENTALES DE L'OR (ET D'AUTRES METAUX) A LA LUMIERE,» *Philos. Trans. R. Soc*, pp. 147,145-181, 1857.
- [33] G. C. Papavassiliou, «PROPRIETES OPTIQUES DE PETITES PARTICULES METALLIQUES INORGANIQUES ET ORGANIQUES,» *Prog. Solid St. Chem*, vol. 12, pp. 185-271, 1979 .
- [34] Stephan Link, Mostafa A. El-Sayed, «PROPRIETES SPECTRALES ET DYNAMIQUE DE RELAXATION DES OSCILLATIONS ELECTRONIQUES PLASMATIQUES DE SURFACE DANS LES NANODOTS ET NANO-NODULES D'OR ET D'ARGENT,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, n° 140, pp. 8410-8426, 1999 .
- [35] Rau, R.C. Mon, «APPLICABILITÉ DE MÉTHODES DE ROUTINE D'ANALYSE DE TAILLE DE CRISTALLITE,» 1962.
- [36] LS .Birks, H. Friedman, «DETERMINATION DE LA TAILLE DES PARTICULES A PARTIR DE L'ELARGISSEMENT DE LA LIGNE DES RAYONS X,» *J Appl Phys* , 1946.
- [37] Fryer, J.N. , «UN TEST DE RADIORECEPTEUR POUR L'HORMONE DE CROISSANCE TELEOSTEE PURIFIEE,» *Gen. Comp. Endocrinol*, vol. 39, pp. 123-130, 1979.

- [38] K.Janssens et R. V. Grieken, «MICROANALYSE NON DESTRUCTIVE DES MATERIAUX DU PATRIMOINE CULTUREL», 2004.
- [39] WU. Marwat , « SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE DES NANO-FERRITES DE MAGNESIUM ET DE CADMIUM,» *J Material Sci Eng*, vol. 3, p. 15, 2014.
- [40] V. Tiwari, MK .Khokar, M. Tiwari, S. Barala, M. Kumar , « ACTIVITÉ ANTIBACTÉRIENNE DES NANOPARTICULES D'ARGENT COIFFÉES DE POLYVINYLPYRROLIDONE SUR LA SOUCHE RESISTANTE AU CARBAPENÈME D'ACINETOBACTER BAUMANNII,» *J Nanomed Nanotechnol* , vol. 5, p. 246, 2014.
- [41] K .Madhumathi, STS. Kumar, MT. Sanjeed, SA. Muhammed, S. Nazrudeen, et al. , «LES NANOPARTICULES D'HYDROXYAPATITE CO-SUBSTITUÉES D'ARGENT ET D'IONS GADOLINIUM COMME AGENT DE CONTRASTE BIMODAL POUR L'IMAGERIE MÉDICALE,» *Bioceram Dev Appl* , vol. 4, p. 79, 2014.
- [42] A .Swed, T. Cordonnier, F .Fleury, F .Boury. , « ENCAPSULATION DE PROTÉINES DANS LES NANOPARTICULES DE PLGA PAR UNE NOUVELLE MÉTHODE DE SÉPARATION DE PHASE EN UTILISANT DES SOLVANTS NON-TOXIQUES,» *J Nanotechnol nanomed*, vol. 5, p. 241, 2014.
- [43] K.Higashisaka ,A. Kunieda , Y.Iwahara , K.Tanaka ,K. Nagano , et al. , « LA NEUTROPHILIE DUE AUX NANOPARTICULES DE SILICE INDUIT LA LIBÉRATION D'ADN DOUBLE BRIN,» *J Nanotechnol nanomed*, vol. 5, p. 236, 2014.
- [44] N .Pantidos, LE. Horsfall , «SYNTHÈSE BIOLOGIQUE DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES PAR LES BACTÉRIES, LES CHAMPIGNONS ET LES PLANTES,» *J Nanotechnol nanomed*, vol. 5, p. 233, 2014.
- [45] N.Nagai , Y.Ito , « UNE NOUVELLE MÉTHODE DE PRÉPARATION POUR LES NANOPARTICULES DE MÉDICAMENTS OPHTALMIQUES,» *Pharm Anal Acta*, vol. 5, p. 305, 2014.
- [46] A. Banu, V. Rathod , «BIOSYNTHESE DES NANOPARTICULES D'ARGENT MONODISPERSEES ET LEUR ACTIVITÉ CONTRE MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS .,» *J Nanomed Biotherapeut Discov* , vol. 3, p. 110, 2013.
- [47] B .Morris, F. Behzad , « LES EFFETS DES NANOPARTICULES D'OR ET D'ARGENT SUR UNE RÉACTION ENZYMATIQUE ENTRE LA PEROXYDASE DE RAIFORT ET LA 3,3 ', 5,5'-TETRAMETHYLBENZIDINE,» *Biochem Pharmacol* , vol. 3, p. 146, 2014.
- [48] SK.Jana , B.Chakravarty ,K. Chaudhury , «LETROZOLE ET LES NANOPARTICULES DE PLGA CHARGÉES DE CURCUMINE: UNE STRATÉGIE THÉRAPEUTIQUE POUR L'ENDOMETRIOSE,» *J Nanomedine Biotherapeutic Discov* , vol. 4, p. 123, 2014.

- [49] CP. Reis, S. Candeias, C. Fernandes, N. Martinho, N. Aniceto, et al., «NANOPARTICULES D'IBUPROFENE POUR ADMINISTRATION ORALE: PREUVE DE CONCEPT», *J Nanomedine Biotherapeutic Discov*, vol. 3, p. 119, 2013.
- [50] NEL. Said, AT. Kassem, HF. Aly, «NANOEMULSION POUR LA NANOTECHNOLOGIE SYNTHESE A CONTROLE DE TAILLE DES NANOPARTICULES DE PD (II) VIA LA MEMBRANE LIQUIDE NANOEMULSION», *J Membra Sci Technol*, vol. 3, p. 125, 2013.
- [51] C. Aguiar Ferreira, ALB. Barros, «NANOPARTICULES FONCTIONNALISEES APTAMER POUR LE CIBLAGE DU CANCER», *J Mol Pharm Org Process Res*, vol. 1, p. 105, 2013.
- [52] S. Abdeen, PK. Praseetha, «DIAGNOSTICS ET TRAITEMENT DES CANCERS METASTATIQUES AVEC DES NANOPARTICULES MAGNETIQUES», *J Nanomedine Biotherapeutic Discov*, vol. 3, p. 115, 2013.
- [53] PD. Parchi, O. Vittorio, L. Andreani, N. Piolanti, G. Cirillo, et al., «COMMENT LA NANOTECHNOLOGIE PEUT VRAIMENT AMELIORER L'AVENIR DES IMPLANTS ORTHOPEDIQUES ET DES ECHAFAUDAGES POUR LES DEFAUTS DE L'OS ET DU CARTILAGE», *J Nanomedine Biotherapeutic Discov*, vol. 3, p. 114, 2013.
- [54] A. Gallud, AD. Silva, M. Maynadier, I. Basile, S. Fontanel, et al., «NANOPARTICULES FONCTIONNALISEES POUR L'ADMINISTRATION DE MEDICAMENTS, LA THERAPIE PHOTODYNAMIQUE A UN ET DEUX PHOTONS COMME TRAITEMENT PROMETTEUR DU RETINOBLASTOME», *J Clin Exp Ophthalmol*, vol. 4, p. 288, 2013.
- [55] AR. Hashemian, GA. Mansoori, «NANODIAGNOSTICS DU CANCER ET NANOTHERAPIE A TRAVERS LES NANOPARTICULES CONJUGUEES AU FOLATE», *J Bioanal Biomed*, vol. 5, pp. 61-64, 2013.
- [56] M. Bhatia, A. Girdhar, B. Chandrakar, A. Tiwari, «IMPLICATION DES NANOPARTICULES COMME AGENTS DE BIODEGRADATION POTENTIELS: UN EXAMEN», *J Nanotech Nanomed*, vol. 4, p. 175, 2013.
- [57] HP. Borase, CD. Patil, RB. Salunkhe, BK. Salunke, SV. Patil, «NANOPARTICULES D'ARGENT PHYTO-SYNTHETISEES: UN AGENT BIOLAVICIDE PUISSANT», *J Nanomed Biotherapeut Discov*, vol. 3, p. 111, 2013.
- [58] E. Saghafi, A. Farahbakhsh, «EFFETS DES NANOPARTICULES SUR LA PERFORMANCE DU BIOCAPTEUR DE LA PEROXYDASE DU RAIFORT», vol. 4, p. 136, 2013.
- [59] S. K. V, «APPLICATIONS BIOMEDICALES ET BIOANALYTIQUES BASEES SUR LES NANOPARTICULES MAGNETIQUES», *J Nanomed Nanotechol*, vol. 4, p. 130, 2013.

- [60] V. Saklani, Suman, VK. Jain, « SYNTHÈSE MICROBIENNE DES NANOPARTICULES D'ARGENT: UN EXAMEN,» *J Biomateriaux Biomateriaux*, 2012.
- [61] MF. Shih, Wu CH, JY. Cherng , «BIOEFFECTS DE L'ECHOGRAPHIE TRANSITOIRE ET DE FAIBLE INTENSITÉ SUR LES NANOPARTICULES POUR UNE DELIVRANCE D'ADN SURE ET EFFICACE,» *J nanotechnique Nanotechnol*, vol. 6, p. 276, 2011.

CHAPITRE II
SYNTHESE VERTE DES NANOPARTICULES DE
CUivre

CHAPITRE II

SYNTHESE VERTE DES NANOPARTICULES DE CUIVRE

II.1. INTRODUCTION

Le but de cette partie est de présenter la méthode de synthèse des NPs de cuivre par chimie verte utilisée dans notre travail avec des tailles et des formes bien contrôlées qui restent toujours un défi majeur. Dans ce contexte, nous cherchons à développer de nouvelles stratégies de synthèse simples, reproductibles en utilisant le minimum possible de réactifs chimiques non toxiques, afin de limiter les sous-produits de réactions et/ou ions résiduels qui risqueraient d'inhiber les propriétés intrinsèques du matériau final.

II.2. SYNTHESE DES NPs PAR CHIMIE VERTE

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

II.3. PROCEDE DE SYNTHESE DES NPs PAR CHIMIE VERTE

Dans ce travail, nous avons synthétisé les NPs de cuivre à l'aide de l'extrait des feuilles de *Moringa oleifera*, c'est une extraction par solvant organique. Nous présenterons par la suite les protocoles d'extraction et synthèse des NPs.

II.4. MORINGA OLEIFERA

II.4.1. Définition

Moringa oleifera, C'est un arbre avec des branches droites d'une longueur allant jusqu'à 6 mètres. La floraison après pollinisation donne de longs fruits cornés que chaque fruit contient un certain nombre de graines d'affilée, La graine est grosse et ressemble un peu aux pistaches [1] .

Son origine de l'Inde, pousse dans les régions tropicales et subtropicales du monde. Il est communément appelé «arbre de pilon» ou «arbre de raifort».

Le moringa peut résister à la fois à une sécheresse sévère et à de légères gelées et est donc largement cultivé à travers le monde.

Avec ses valeurs nutritives élevées, chaque partie de l'arbre convient à des fins nutritionnelles ou commerciales. Les feuilles sont riches en minéraux, vitamines et autres composés photochimiques essentiels.

Moringa oleifera appartenant à la famille des Moringaceae est un remède efficace contre la malnutrition. Le Moringa est riche en nutrition en raison de la présence d'une variété de composés photochimiques essentiels présents dans ses feuilles, gousses et graines. En fait, le moringa fournit 7 fois plus de vitamine C que les oranges, 10 fois plus de vitamine A que les carottes, 17 fois plus de calcium que le lait, 9 fois plus de protéines que le yaourt, 15 fois plus de potassium que les bananes et 25 fois plus de fer. épinards [2]. Le fait que le moringa soit facilement cultivable en fait un remède durable contre la malnutrition. Des pays comme le Sénégal et le Bénin traitent les enfants avec le moringa [3].



Figure II.1. image des feuilles de *Moringa oleifera*

II.4.2. Le rôle des métabolites des plantes dans la liaison et la réduction des ions métalliques

Divers métabolites végétaux, y compris les terpénoïdes, les polyphénols, les sucres, les alcaloïdes, les acides phénoliques et les protéines, jouent un rôle important dans la bioéduction des ions métalliques, donnant des nanoparticules.

Des exemples des principaux types de composés capables de réduire les ions métalliques sont représentés sur la Figure II.2.

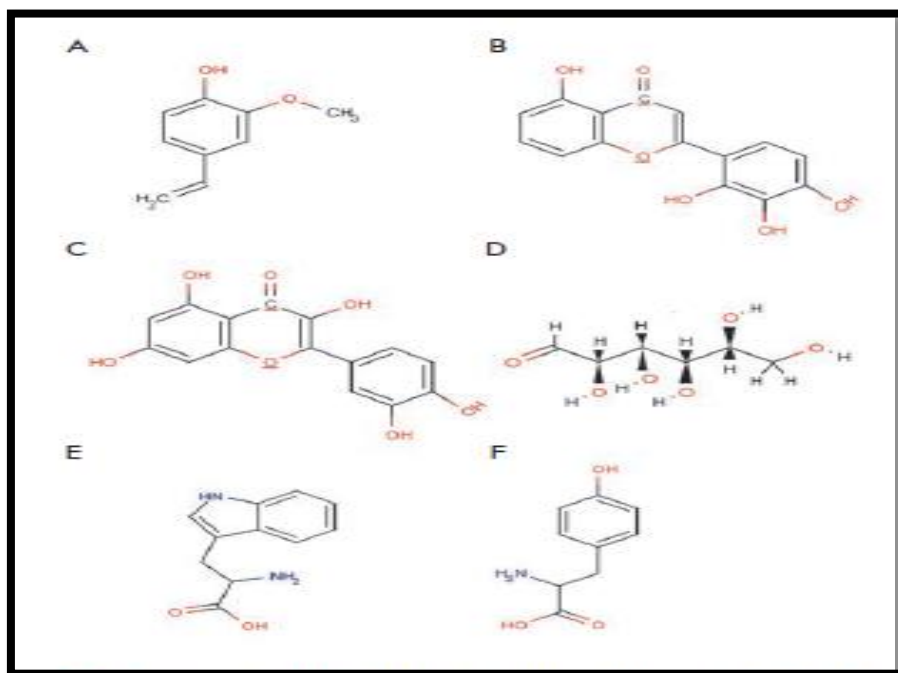


Figure II.2. Les principaux types de métabolites végétaux impliqués dans la synthèse des nanoparticules métalliques: A - terpénoïdes (eugénol); B, C - flavonoïdes (lutéoline, quercétine); D - un hexose réducteur à chaîne ouverte; E, F - acides aminés (tryptophane (E) et tyrosine (F)).

II.5. LE MECANISME DE LA SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES METALLIQUES

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

- **La phase d'activation** pendant laquelle se produisent la réduction des ions métalliques et la nucléation des atomes métalliques réduits;
- **La phase de croissance** durant laquelle les petites nanoparticules adjacentes se fusionnent spontanément en particules de plus grande taille (formation directe de nanoparticules par nucléation et croissance hétérogènes et réduction supplémentaire des ions métalliques; Dénommée maturation Ostwald), qui s'accompagne d'une augmentation de la stabilité thermodynamique des nanoparticules;
- **La phase de terminaison** du processus déterminant la forme finale des nanoparticules [6, 7].

Le procédé de formation de nanoparticules est représenté schématiquement sur la Figure II.3. Les ions métalliques se lient aux métabolites réducteurs et aux agents stabilisants et sont réduits en atomes métalliques. Le complexe résultant de l'ion métallique et du métabolite interagit avec des complexes similaires formant une petite nanoparticule métallique. Ensuite, la croissance et la coalescence de petites particules séparées en particules plus grandes se produisent au cours du processus de grossissement. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que les particules prennent une forme et une taille stables.

À mesure que la durée de la phase de croissance augmente, les nanoparticules s'accumulent pour former des nanotubes, nano prismes, nano hexaèdres et une variété d'autres nanoparticules de forme irrégulière, ainsi [44, 46]. Par exemple, les nano triangles ont une énergie de surface très élevée, ce qui les rend moins stables, et si la stabilité des nanoparticules n'est pas supportée dans des extraits donnés, les nano triangle obtiendront une morphologie plus stable, comme un triangle tronqué, afin de minimiser l'énergie libre de Gibbs.

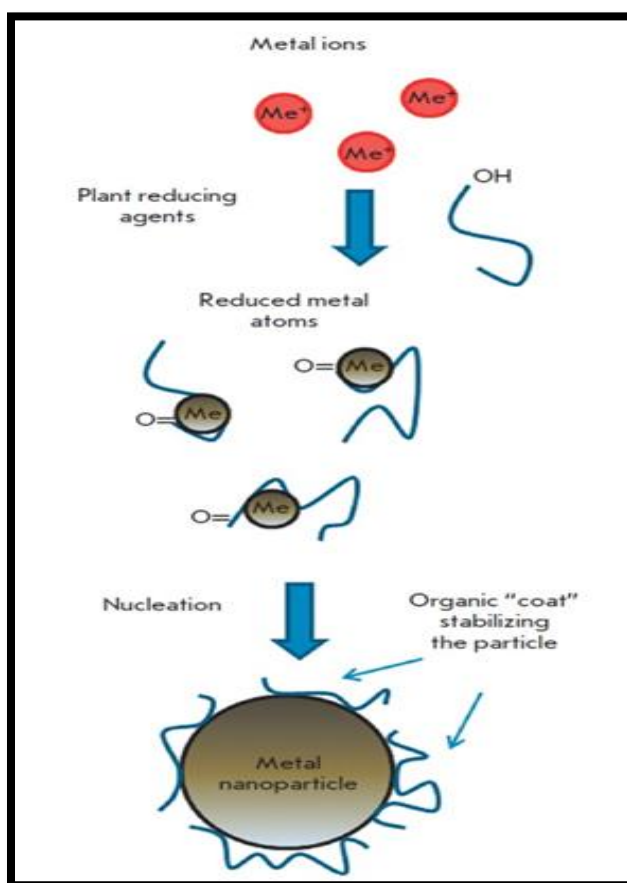


Figure II.3. Une représentation schématique de la synthèse des nanoparticules métalliques dans un extrait végétal.

II.6. FACTEURS INFLUENT SUR LA FORMATION DE NPS METALLIQUES DANS LES PLANTES

Par conséquent, le processus de réduction des ions métalliques avec la formation de nanoparticules est affecté par un grand nombre de facteurs; En plus de la nature d'un extrait végétal contenant des biomolécules actives dans différentes combinaisons et concentrations (dont les effets sont décrits ci-dessus), ceux-ci comprennent le pH du mélange réactionnel, la température d'incubation, le temps de réaction, la concentration et le potentiel électrochimique d'un ion métallique [4,5, 9, 10].

II.6.1. Effet de la température

Le taux de formation de nanoparticules d'argent a également augmenté avec l'augmentation de la température.

II.6.2. Effet du pH

L'effet du pH a été étudié à trois conditions différentes, y compris les formes acides, neutres et basiques. Le résultat montre que la synthèse des nanoparticules complétée à un état neutre et avec une augmentation du pH ne peut pas montrer de bouleversement dans les spectres UV-vis pour les nanoparticules. D'autre part, dans l'état acide, nous ne pouvons observer aucune bande d'absorbance pour les nanoparticules. L'agrégation des nanoparticules pour former de plus grandes nanoparticules a été considérée comme favorisée par la nucléation.

II.6.3. Effet du temps

Comme nous le savons, le temps est l'un des facteurs les plus importants dans la formation de nanoparticules au cours des techniques de biosynthèse. À mesure que la durée de la réaction augmente, plus de nanoparticules sont formées.

II.6.4. Effet de la concentration de l'extrait végétal

La concentration de matière végétale et les ions métalliques a joué un rôle critique dans la taille et la dispersion des NPs [11].

II.7. OXYDE DE CUIVRE

Au cours des dernières années, les nanoparticules de Cu ont attiré beaucoup d'attention des chercheurs en raison de son application dans les pansements et biocide propriétés [12,13], utilisation industrielle potentielle comme gaz capteurs, processus catalytique, haute température

supraconducteurs et cellules solaires [14,15]. Dans la littérature, les nanoparticules de Cu sont synthétisées à partir de dépôt de vapeur [16], électrochimie réduction [17], réduction de la radiolyse [18], décomposition thermique [19], réduction chimique de sel métallique de cuivre [20] et température ambiante synthèse utilisant de l'hydrate d'hydrazine et de l'amidon [21] (figure II.4). La synthèse verte des CuO-NP implique trois étapes principales, qui doivent être évaluées en fonction des perspectives de la chimie verte, y compris la sélection du milieu solvant, de l'agent réducteur et des stabilisants non toxiques pour les Ag-NP [22].

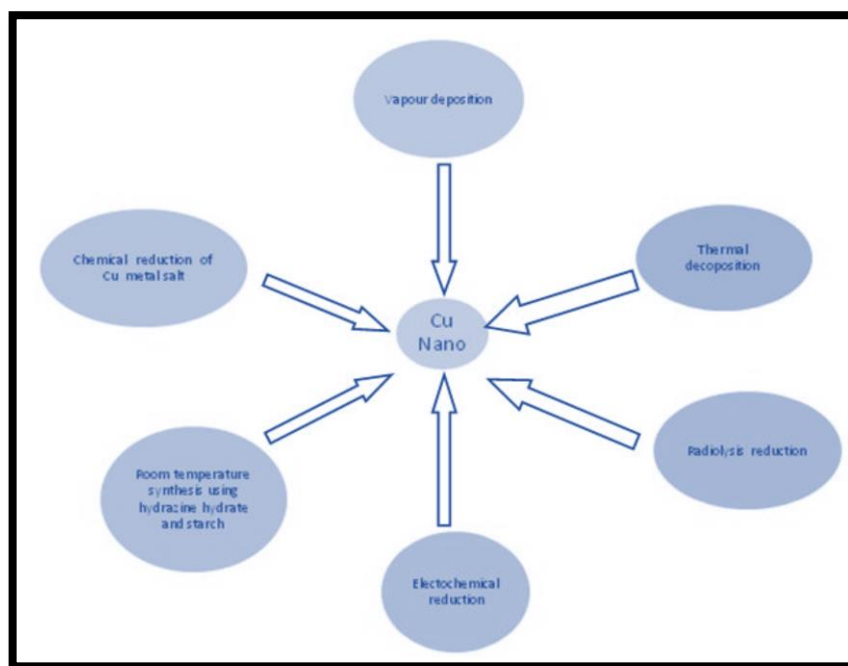


Figure II.4. Différentes méthodes de synthèse de nanoparticules de Cu

II.8. PRESENTATION GENERALE SUR LES POLYPHENOLS

II.8.1. Définition

Les métabolites secondaires comme les polyphénols présentent une large famille de molécules répandues dans le monde végétal, ils sont localisés dans divers organes: des racines jusqu'aux fruits [23]. Les composés phénoliques représentent toutes substances caractérisées par un noyau aromatique ayant au moins un groupement hydroxyle.

L'expression de « composés phénoliques » est utilisée pour toutes substances chimiques possédant dans sa structure un noyau aromatique, portant un ou plusieurs groupements hydroxyles. Ils peuvent être formés d'un seul phénol ou de deux noyaux benzéniques reliés par un hétérocycle. Ces derniers se différencient les uns des autres par la position des deux noyaux, la nature et le nombre de molécules de sucre fixées et par la nature de la liaison hétérosidique.

II.8.2. Classification des polyphénols

Proposé par HARBONE en 1980, les polyphénols sont classifiés par leur nombre total d'atomes et leurs structures de squelette, on distingue les catégories suivantes :

- Les acides phénoliques (acides hydroxy benzoïques, acides hydroxy cinnamiques).
- Les flavonoïdes.
- Les tanins et lignines [24].

II.8. 3. Propriétés physico-chimiques des polyphénols

Les propriétés physico-chimiques des polyphénols sont essentiellement liées à l'effet mésomère des noyaux phénoliques (figure II.5) [25]. La présence des substituants à effet mésomère attracteur (- M) et donneur (+M) d'électrons provoque une délocalisation électronique et produit une charge négative partielle sur les atomes C2, C4, C6. A cet effet, les polyphénols possèdent les propriétés suivantes :

- Nucléophilie
- Propriétés réductrices
- Polarisabilité
- Liaison hydrogène
- Acidité
- Chélation des ions métalliques [26].

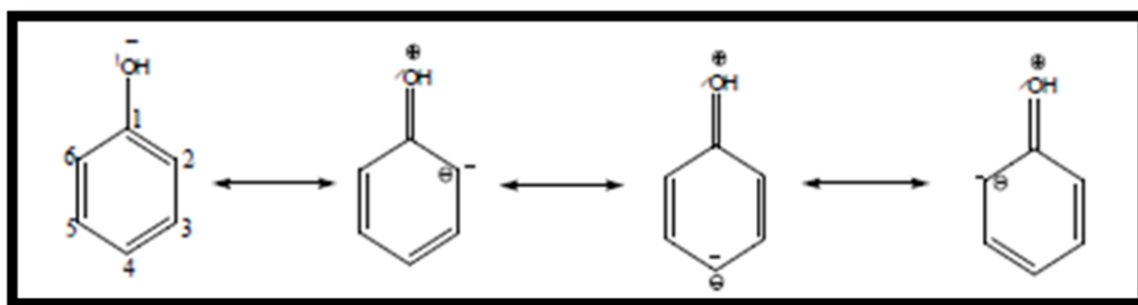


Figure II.5. Formes mésomères du phénol [26].

Grace aux propriétés intéressantes des poly-phénols des expériences ont été réalisées pour la synthèse de nanostructure par exemple : Récemment, Vilchis-Nesto et al. [27] ont rapporté la

synthèse de nanoparticules de Au et Ag en utilisant l'extrait de thé vert à une température ambiante. Un extrait aqueux de thé vert contient gallocatéchine gallate (GCG, > 45%), Épigallocatéchine gallate (EGCG, 36- 40%), Épigallocatéchine (EGC de 0,7 à 2,3%), et Épicatechine (EC 0,5 à 2,2%) [28], qui ont une activité bactéricide et anti-oxydante. Il a été rapporté que ces composés phénoliques ont contribué aux procédés de réduction d'ions métalliques de Au et Ag et que leur cadre chimique était aussi efficace pour s'enrouler autour des nanoparticules pour fournir une excellente robustesse contre agglomération [29] (figure II.6).

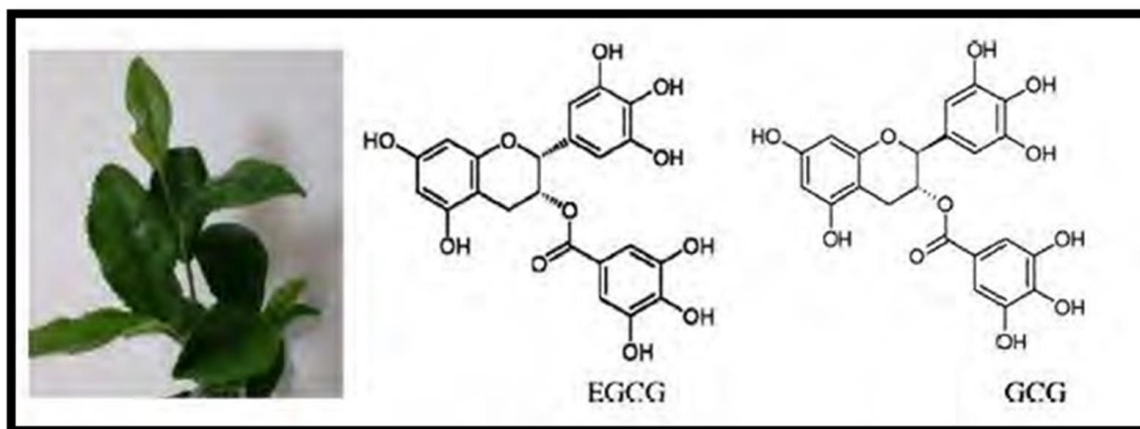


Figure II.6 : Image photographique de la feuille de thé vert, Schéma des deux polyphénols majoritaires dans la feuille du thé vert Epigallocatechin gallate (EGCG) et gallo catechin gallate (GCG) [30].

II.8.4. Activités biologiques des polyphénols

II.8. 4.1. Activité antioxydante

De nos jours, Il existe un intérêt croissant vis-à-vis de la biologie des radicaux libres. Ce n'est pas seulement dû à leur rôle dans des phénomènes aigus tels que le traumatisme ou l'ischémie, mais aussi à leur implication dans de nombreuses pathologies chroniques associées au vieillissement tels que le cancer, les maladies cardiovasculaires et inflammatoires et la dégénérescence du système immunitaire[31]

II.8.4.1.1. Définition d'un radical libre

Les radicaux libres sont des atomes ou des molécules portant un électron non apparié. Cette propriété rend ces éléments très réactifs du fait de la tendance de cet électron à se réappairer, déstabilisant ainsi d'autres molécules. Les molécules ainsi transformées deviennent à leur tour d'autres radicaux libres et initient ainsi une réaction en chaîne. C'est typiquement ce qui se passe lors de la peroxydation lipidique [32,36].

Parmi toutes les espèces radicalaires susceptibles de se former dans les cellules, il convient de distinguer un ensemble restreint de composés radicalaires qui jouent un rôle particulier en physiologie et que nous appellerons radicaux libres primaires, qui dérivent directement de l'oxygène. Les autres radicaux libres, dits radicaux secondaires (radical peroxyde $\text{ROO}\bullet$, radical alkoxyde $\text{RO}\bullet$), se forment par réaction de ces radicaux primaires sur les composés biochimiques de la cellule [33].

L'ensemble des radicaux libres primaires est souvent appelé "espèces réactives de l'oxygène" (ROS). Cette appellation n'est pas restrictive. Elle inclut les radicaux libres de l'oxygène proprement dit : radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$, radical hydroxyl $\text{OH}\bullet$, monoxyde d'azote $\text{NO}\bullet$, mais aussi certains dérivés oxygénés réactifs non radicalaires dont la toxicité est importante : l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$, peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , peroxynitrite ONOO^- [32,34].

II.8.4.1.2. Les antioxydants

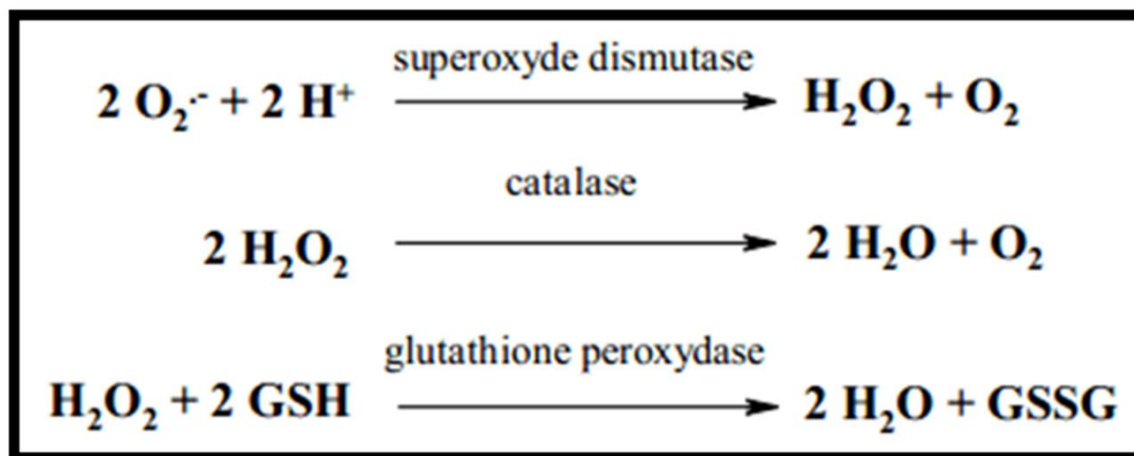
Les antioxydants sont des substances capables de neutraliser ou de réduire les dommages causés par les radicaux libres dans l'organisme et permettent de maintenir au niveau de la cellule des concentrations non cytotoxiques de ROS. [36]

Notre organisme réagit donc de façon constante à cette production permanente de radicaux libres et on distingue au niveau des cellules deux lignes de défense inégalement puissantes pour détoxifier la cellule [34].

a. Les antioxydants primaires

La cellule est pourvue d'enzymes anti oxydantes qui sont des systèmes de défense très efficaces. Cette ligne de défense est constituée de super oxyde dismutase (SOD), de catalase et de peroxydase (glutathion et ascorbate) [37].

Ces enzymes anti oxydantes permettent l'élimination des radicaux libres primaires, selon les réactions suivantes :



De ce fait elles préviennent la formation de radicaux libres organiques à partir des lipides membranaires notamment et contribuent donc à la protection des membranes de la peroxydation lipidique [32].

b. Les antioxydants secondaires

Ce sont des molécules exogènes. Contrairement aux enzymes antioxydantes, une molécule d'antioxydant piège un seul radical libre. Pour pouvoir fonctionner à nouveau, cette molécule d'antioxydant doit donc être régénérée par d'autres systèmes (Fig II.7) [32] .

Plusieurs substances pouvant agir en tant qu'antioxydants in vivo ont été proposés. Elles incluent : la vitamine E, l'acide ascorbique, le β -carotène, les flavonoïdes, les composés phénoliques ... etc. [35].

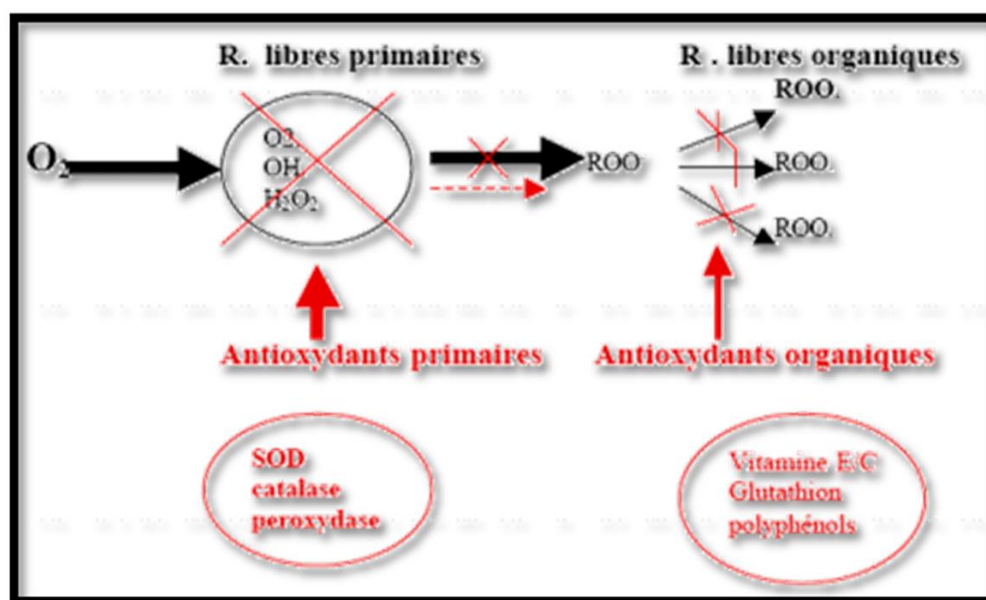


Figure II.7: les systèmes de défense contre les radicaux libres .

II.8.4.1.3. Mécanismes d'action des antioxydants

Les mécanismes d'action des antioxydants sont divers, incluant le captage de l'oxygène singulier, la désactivation des radicaux par réaction d'addition covalente, la réduction de radicaux ou de peroxydes, la chélation des métaux de transition [34].

Références bibliographiques

- [1] <http://www.khayma.com/hawaj/alban.htm>
- [2] J.L. Rockwood, B.G. Anderson, D.A. Casamatta « Potential uses of *Moringa oleifera* and an examination of antibiotic efficacy conferred by *M. oleifera* seed and leaf extracts using crude extraction techniques available to underserved indigenous populations Int. J. Phytotherapy Res., 3 (2013), pp. 61-71
- [3] J.N. Kasolo, G.S. Bimenya, L. Ojok, J. Ochieng, J.W. Ogwal-okeng
Phytochemicals and uses of *Moringa oleifera* leaves in Ugandan rural communities J. Med. Plants Res., 4 (2010), pp. 753-757
- [4] P. Raveendran, Fu J., S.L. Wallen // Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 46. P. 13940–13941.
- [5] R. Haverkamp, A. Marshall // J. Nanoparticle. Res. 2009. V. 11. № 6. P. 1453–1464.
- [6] J. Glusker, A. Katz, C. Bock // Rigaku J. 1999. V. 16. № 2. P. 8–16.
- [7] S. Si, T.K. Mandal // Chemistry. 2007. V. 13. № 11. P. 3160–3168.
- [8] J. Kim, Y. Rheem, B. Yoo, Y. Chong, K.N. Bozhilov, D.Kim, M.J. Sadowsky, H.G. Hur, N.V. Myung // Acta. Biomater. 2010. V. 6. № 7. P. 2681–2689.
- [9] P. Selvakannan, S. Mandal, S. Phadtare, A. Gole, R. Pasricha, S.D. Adyanthaya, M. Sastry // J. Colloid. Interface. Sci. 2004. V. 269. № 1. P. 97–102.
- [10] R. L. Willett, K.W. Baldwin, K.W. West, L.N. Pfeiffer // Proc. Natl. Acad. Sci. 2005. V. 102. № 22. P. 7817–7822.
- [11] A. Baghizadeh, S. Ranjbar, V. Kumar Gupta, M. Asif, S. Pourseyedi, M. J. Karimi, R. Mohammad inejad , « Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *Calendula officinalis* in liquid phase » , Journal of Molecular Liquids 207 (2015) 159–163.
- [12] G. Borkow, « Molecular mechanisms of enhanced wound healing by copper oxide – impregnated dressings » , Wound Repair Regen (2010) 18(2), 266-275.
- [13] G. Borkow, R. C. Zatcoff, J. Gabbay , « Reducing the risk of skin pathologies in diabetics by using copper impregnated socks » , Med Hypotheses (2009) 73(6), 883-886.

- [14] Y.Li,J. Liang,Z.Tao, J. Chen, « CuO particles and plates: synthesis and gas-sensor application » *Mater. Res. Bull.* (2008) 43(8-9), 2380-2385.
- [15] Z. Guo, X. Liang, T. Pereira,R. Scaffaro, H.T.Hahn, « CuO nanoparticle filled vinyl-ester resin nanocomposites: Fabrication, characterization and property analysis » *Compos. Sci. Tech.* (2007) 67(10), 2036-2044.
- [16] C. Hyungsoo, P. Sung-Ho, « Seedless Growth of Free-Standing Copper Nanowires by Chemical Vapor Deposition » *J. Am. Chem. Soc.* (2004) 126(20), 6248–6249.
- [17] L. Huang, H. Jiang, J. Zhang, Z. Zhang, P. Zhang , «Synthesis of copper nanoparticles containing diamond like carbon films by electrochemical method » ,*Electro. Comm.* (2006) 8(2), 262–266.
- [18] S.S. Joshi, S.F. Patil, V. Iyer, S. Mahumuni, « Radiation induced synthesis and characterization of copper nanoparticles » *Nanostru. Mater.*, (1998) 10(7), 1135–1144.
- [19] N. Aruldas, C. P. Raj, A. Gedanken,«Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles » *Chem. Mater.*, (1998) 10(5), 1446–1452.
- [20] H. Hashemipour, M. E. Z .Rahimi, R. Pourakbari, P. Rahimi,« Investigation on synthesis and size control of copper nanoparticle via electrochemical and chemical reduction method » *Int. J. Phys. Sci.*, (2011) 6(18), 4331-4336.
- [21] N.V. Surmawar, S. R .Thakare, N. T. Khaty, « One-Pot, Single Step Green Synthesis of Copper Nanoparticles: SPR Nanoparticles » *International Journal of Green Nanotechnology*, (2011) 3(4), 302–308.
- [22] P .Raveendran, J .Fu, SL .Wallen. « Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles» *J Am Chem Soc.* 2003;125: 13940–13941.
- [23] M. Ozaki, S. Kratochvil, and E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* 102, 146 (1984).
- [24] S. Brice-Profeta, M.-A. Arrio, E. Tronc, N . Menguy, I . Letard, C. Cartier dit Moulin, M. Noguès, C. Chanéac, J.-P .Jolivet, Ph. J. Saintavit, *Magn. Magn. Mater.* 2005, 228, 354.
- [25] E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanéac, M. Noguès, H. Kachkachi, D. Fiorani, A.M. Testa, J.M. Grenèche, J.P. J. Jolivet, *Magn. Magn. Mater.* 2000, 221, 63.
- [26] X. Hu and J. C. Yu, *Adv. Funct. Mater.* 18, 880 (2008).

- [27] S. Iravani, Green Chem. 13, 2638 (2011).
- [28] J.L.Wilson,P.Podddar,A.N.Frey,H.Srihanth,K.Mohomed,J.P.Harmon,S.Kotha,J.
- [29] P. P. Gan and S. F. Y. Li, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 11, 169 (2012).
- [30] P. S. Manchado, V. Cheynier, Les polyphénols en agroalimentaire. Sienc. Tech. agro (2015).
- [31] E . Guinebert, P. Durand, M. Prost, R. Grinand, R. Bernigault (2005) Mesure de la résistance aux radicaux libres. Sixièmes Journées de la Recherche Avicole. Pp : 554-558.
- [32] Y. Dacosta, (2003) Les phytonutriments bioactifs. Ed Yves Dacosta. Paris. 317 p.
- [33] G. P. Novelli (1997) Role of free radicals in septic shock. J Physiol Pharmacol. 48 : 517-527.
- [34] A. Favier (2003) Le stress oxydant. Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. L'actualité chimique. 108-115.
- [35] R. Kohen, A. Nyska (2002) Oxidation of biological systems: Oxidative stress phenomena, antioxidants, redox reactions and methods for their quantification. Toxicolo Pathol. **30**: 620-650.
- [36] G. Vansant (2004) Radicaux libres et antioxydants : principes de base. Ed Institut Danone.
- [34] M. P .Lehucher-Michel, J. F . Lesgards, O. Delubac et autre (2001) Stress oxydant et pathologies humaines. Press Med. **30** : 1076-1081.

CHAPITRE III

SYNTHESE , RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III

SYNTHESE , RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. INTRODUCTION

Ce chapitre présente les méthode expérimentale utilisées dans le cadre de cette étude . Le but de ce chapitre est de présenter la méthode de synthèse des NPs de cuivre par chimie verte utilisée dans notre travail avec des tailles et des formes bien contrôlées qui restent toujours un défi majeur. Dans ce contexte, nous cherchons à développer de nouvelles stratégies de synthèse simples, reproductible en utilisant le minimum possible de réactifs chimiques non toxiques, afin de limiter les sous-produits de réactions et/ou ions résiduels qui risqueraient d'inhiber les propriétés intrinsèques du matériau final. La voie verte des nanoparticules métalliques (NPs) a attiré une attention considérable ces dernières années car ces protocoles sont peu coûteux et plus respectueux de l'environnement que les méthodes de synthèse standard. Dans ce chapitre, nous rapportons une méthode simple et respectueuse de l'environnement pour la synthèse des NPs de cuivre en utilisant une solution aqueuse d'extrait de plante *Moringa oleifera* .en tant que bioréducteur. Les NPs de Cuivre préparés est caractérisés en utilisant une spectroscopie ultraviolette visible, diffraction des rayons X sur NPs et une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

III.2. MATERIEL ET METHODE

III.2.1. Matériel végétal

Les feuilles de *Moringa oleifera* ont été collectées auprès de université hamma lakhdar d'El Oued .

III.2.2. Produits chimiques

- Ethanol
- Eau distillé
- Sulfate de cuivre (CuSO_4)

III.2.3. Caractérisation

- Spectroscopie d'absorption IR
- Spectroscopie UV-visible

- Diffraction des rayons X (DRX)

III.2.4. Synthèse des NPs par extrait de *Moringa oleifera*

L'extrait des feuilles de *Moringa oleifera* est préparé par la méthode suivante : de feuilles de *Moringa oleifera* bien séchée sous l'ombre pendant 72 heures a est broyée à l'aide du mixer jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. 28 gramme de cette poudre a est ajouté à 140ml de solution eau/éthanol (3/7, v/v), le tout est mélangé sous agitation magnétique pendant 24 heure .

le résultat d'extraction est centrifugé puis 0.25 g de solution sulfate de cuivre CuSO_4 est préparé dans un volume de 1 litre d'eau distillée et après on a pris trois concentrations différentes diluées de cette solution mélangée (4ml d'extrait avec 280 ml CuSO_4 , 7ml d'extrait avec 350ml CuSO_4 et 10ml d'extrait avec 300ml CuSO_4) solutions résultantes est transférées dans des béchers puis chauffé dans un plaque chauffante à 70° C pendant 1h .



Figure III.1. Montage synthèse nanoparticule de cuivre

puis un traitement de dilution :1ml de chaque solution avec 4ml d'eau distillée, puis la lecture UV. puis un traitement thermique a été effectué à 400° C dans un four pendant 24 heure.

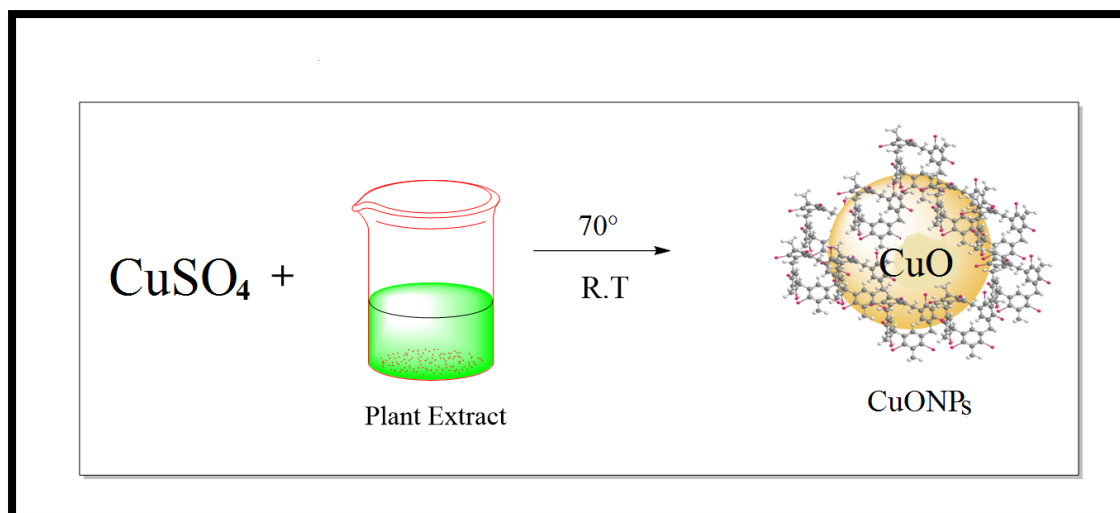


Figure III.2. synthèse Nanoparticule de Cuivre

III.3. RESULTATS ET DISCUSSION

III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les NP CuO vertes synthétisées examinées par XRD affichent un cristallinité. La Figure III.3. montre émotif XRD de poudre de NPs CuO.

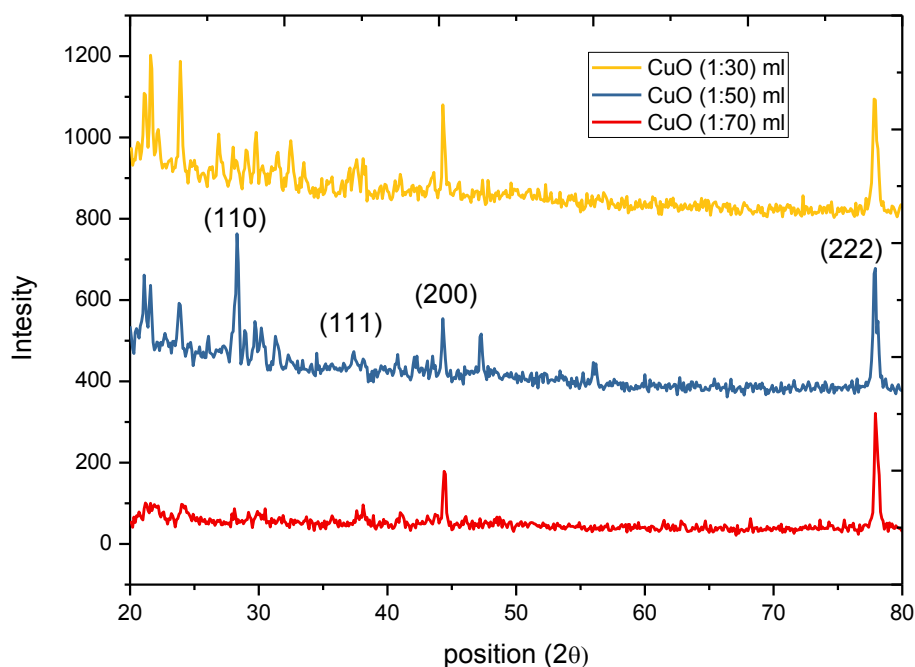


Figure III.3 : Spectre DRX des NPs synthétisées par l'extrait de *Moringa Oleifera* à 70 °C traitées thermiquement à 400 °C.

Les diffractogrammes des rayons x des poudres synthétisées par *Moringa Oleifera* à 70°C traitées thermiquement à 400°C sont présentées dans la Figure III.2. Tous les pics observés sur les angles suivants : 29°, 37.39° et 44.29° sont attribués aux plans Cristallographiques (110), (111) et (200) de la phase cristalline CuO. L'intensité des pics de diffraction indiquent une bonne cristallinité des nanoparticules. [1]

La spectroscopie à rayons X pour l'étude de la taille et de la composition des NPs CuO. L'analyse DRX sur diverses régions a confirmé la présence de cuivre et d'oxygène. La présence d'oxygène confirme que la nanoparticule de cuivre de taille synthétique est oxydée lors de l'exposition à l'air le recuit.

La taille de cristallite la plus faible des nanoparticules de cuivre synthétisés est calculée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer [2] [3]:

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta$$

où

D - La taille des cristallites des nanoparticules d'oxyde de cuivre,

λ - Représente la longueur d'onde de la source de rayons X 0.15406 nm utilisée en DRX,

β - La largeur totale à la moitié du pic de diffraction,

K - La constante de Scherrer avec une valeur de (0,9 à 1) et θ est l'angle de Bragg.

La taille moyenne des particules de CuO NPs est trouvée 36.64 nm , 36.62 nm et 36.60 nm respectivement pour l'échantillon de rapport 1/30 (ml) , 1/50 (ml) et 1/70 (ml) par l' utilisant la formule de Debye-Scherrer.

Une erreur relative est déduite qui peut être due à plusieurs paramètres :

- Le signal DRX obtenu pour les faibles tailles de nanoparticules présente un bruit relativement intense qui peut influencer la récupération de la ligne de base et donc affecter la précision des mesures.
- Le nombre de particules utilisé pour effectuer la distribution de taille sur les zones observées en microscopie peut être limité. Plus ce nombre augmente, plus l'erreur sur la mesure diminue et par suite l'écart relatif.

Les résultats obtenus par diffraction des RDX sur la composition des poudres sont maintenant comparés à ceux obtenus avec d'autres techniques de caractérisation comme la spectroscopie UV-visible.

III.3.2. Spectroscopie UV-visible

La formation de nanoparticules a été facilement détectée et caractérisée par une spectroscopie UV-visible en raison de la résonance du surface plasmique (SPR), c'est-à-dire l'interaction du rayonnement électromagnétique et des électrons dans la bande de conduction autour des nanoparticules . Les CuO-NP ont été observés fortement dans la gamme de 300-350 nm dans la région visible. Dans le présent travail, les CuO-NP sont rapidement formés après l'addition de l'extrait de *Moringa Oleifera*, évident à partir de l'apparence de la couleur jaune brunâtre et le max apparaît à 350 nm est représenté sur la figureIII.4.

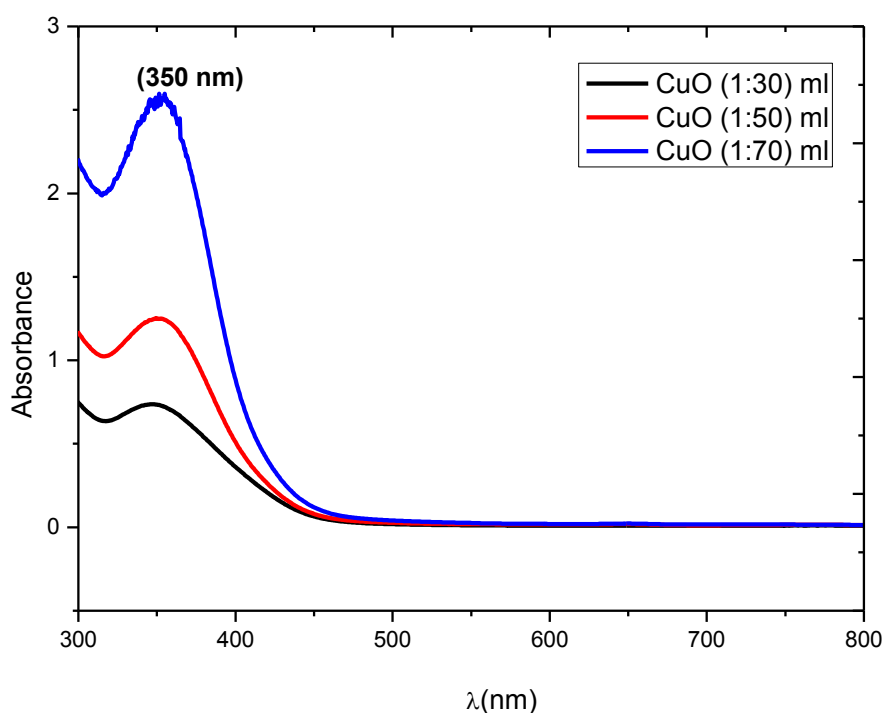


Figure III.4 : Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs CuO synthétisés par l'extrait de *Moringa Oleifera*. traitées à 400 °C pendant 1h.

Spectre d'absorption UV-vis qui a été largement étudié est l'une des méthodes les plus importantes pour révéler les structures énergétiques et propriétés optiques des nanostructures semi-conductrices.

III.3.3. Spectroscopie infra rouge

Les nanoparticules NPs (1/30)ml , NPs (1/50)ml et NPs (1/70)ml ont été caractérisées par FT-IR, et comparées avec l'extrait de *Moringa oleifera*. La figure montre les spectres FTIR de NPs CuO uti pics lisés pour détecter les espèces adsorbées possibles sur les nanocristaux de CuO. Les à 1600, 1100 et 650 nm correspondent à la caractéristique des vibrations de liaison CuO dans le monoclinique CuO [9].

Les larges bandes d'absorption entre 1300 et 2000 cm^{-1} sont principalement attribués au lit chimisorption et / ou molécules physisorption H_2O et CO_2 à la surface des nanostructures cristaux de CuO [27].

Aussi l'absence de pic d'absorption à 610 cm^{-1} correspondant au mode actif infrarouge de Cu_2O [23] confirme que le produit synthétisé est du CuO pur.

Le spectre FT-IR de l'extrait brut (figure 5) montre les pics à 3350 nm, 2300 nm, 1600 nm et 1100 nm, qui représentent OH libre dans la molécule et formant un groupe OH liaisons hydrogène, hydrocarbures saturés (CSp^3H), C-C et de la cycle aromatique

C = C, respectivement. En raison de la présence de ces groupes fonctionnels à l'intérieur de la structure de polyphénols antioxydants, le spectre peut démontrer la présence de composés phénoliques dans l'extrait de plante.

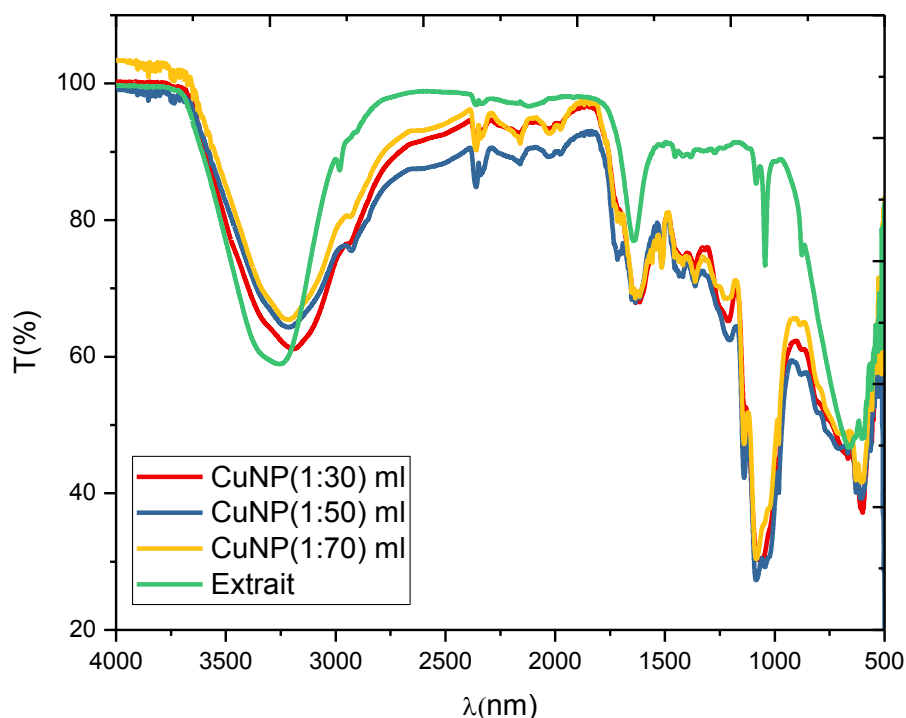


Figure III.5: Spectre FTIR des NPs synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 1h.

III.4. MÉCANISME DE FORMATION DES NPS PAR *MORINGA OLEIFERA*.

En se basant sur les résultats d'analyses précédentes dans la synthèse des nanoparticules CuO on a proposé un mécanisme de formation de ces nanoparticules en utilisant l'extrait aqueux de *Moringa oleifera* présenté dans la figure III.6. Les composés phénoliques sont considérés comme des agents réducteur dans ce cas, il est signalé que le caractère antioxydant des composés phénoliques et précisément le fonction hydroxyle déterminé par la chélation des atomes de Cuivre [7].

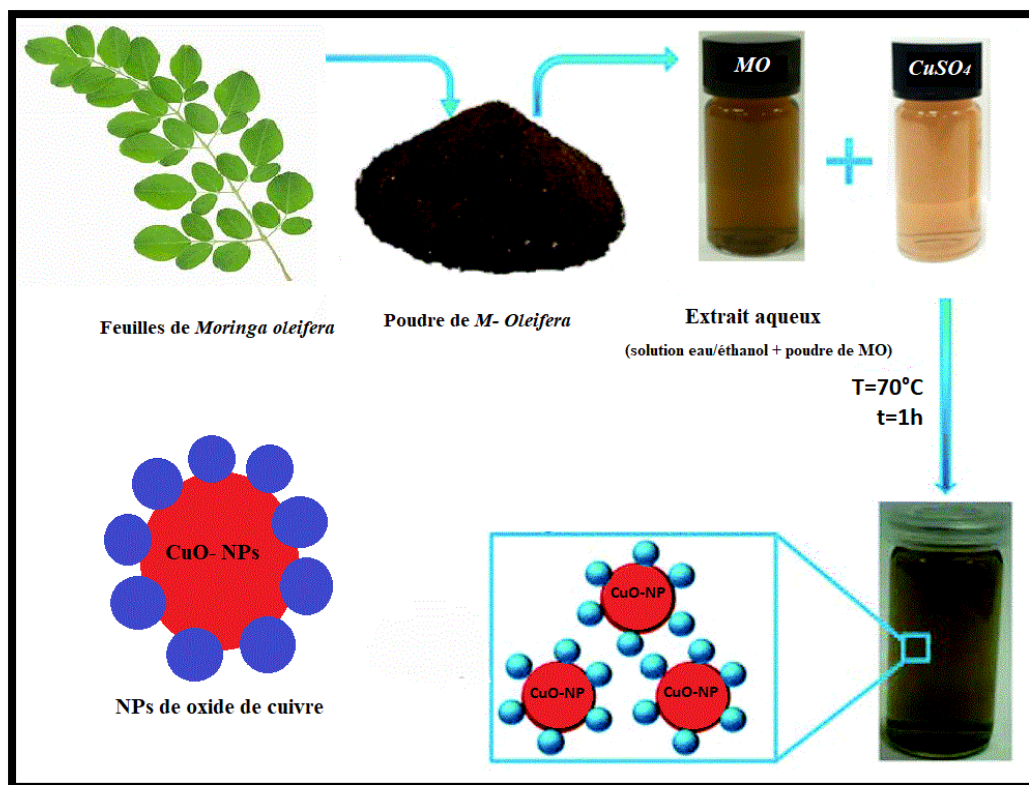


Figure III.6: Mécanisme de formation des nanoparticules CuO par l'extrait des Feuilles de *Moringa oleifera*.

References bibliographiques

- [1] M. Nasrollahzadeh, S.M. Sajadi, M. Maham, *RSC Adv.* 5, 40628 (2015) .
- [2] R. Sankar,P. Manikandan , V. Malarvizhi , T. Fathima,K.S. Shivashangari, V. Ravikumar, «GREEN SYNTHESIS OF COLLOIDAL COPPER OXIDE NANOPARTICLES USING CARICA PAPAYA AND ITS APPLICATION IN PHOTOCATALYTIC DYE DEGRADATION » *Spectrochim. Acta Part A* 121, p. 746–750, 2014.
- [3] V.K. Vidhu , A. Aromal , D. Philip , « GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES USING MACROTYLOMA UNIFLORUM,» *Spectrochim. Acta A* 83, 392–397, 2011.
- [4] I.Y. Erdogan, O. Gullu, *J. Alloy. Compd.* 492 (2010) 378-383.
- [5] K. Karthik, N. Victor Jaya, M. Kanagaraj, S. Arumugam, *Solid State Commun.* 151 (2011) 564-568.
- [6] R. Ranjbar-Karimi, A. Bazmandegan-Shamili, A. Aslani, K. Kaviani, *Physica B* 405 (2010) 3096-3100.
- [7] B. Ahmmad, K. Leonard, M. Shariful Islam, J. Kurawaki, M. Muruganandham, T.Ohkubo, and Y. Kuroda, *Adv. Powder Technol.* 24, 160 (2013).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les synthèses chimiques et physiques des nanoparticules ne peuvent pas être développées facilement à une production à grande échelle en raison de plusieurs inconvénients tels que la présence de solvants organiques toxiques, la production de sous-produits dangereux et des composés intermédiaires et une forte consommation d'énergie.

Cela pourrait conduire à une augmentation de la réactivité et de la toxicité des particules, ce qui pourrait nuire à la santé humaine et à l'environnement en raison de la composition de l'ambiguïté et du manque de prévisibilité. Par conséquent, cela conduit à des méthodes biologiques qui pourraient être plus respectueuses de l'environnement et ne causent aucun dommage à la santé des animaux humains et domestiques.

Les nanoparticules de cuivre (CuO) est synthétisées de l'extrait des feuilles de *Moringa oleifera*. La cinétique de la réaction est étudiée par spectrophotométrie UV-visible. Une résonance Plasmon de surface intense entre 250-300 nm dans le spectre UV-vis révèle clairement la formation des résultats de la spectroscopie infrarouge transformée (FTIR) examiné l'apparition de groupes fonctionnels bioactifs requis pour la réduction des ions cuivre. Les spectres de diffraction des rayons X (XRD) ont confirmé la nature cristalline des nanoparticules de cuivre.

Nous avons démontré une approche verte pour la synthèse de NPs de cuivre en utilisant *Moringa oleifera* comme un bio-réducteur . En appliquant cette méthode, on a préparé des CuSO₄ NPs hautement cristallins, de forme sphérique, sans utiliser d'agents de réduction ou de coiffage nocifs.

Le protocole présenté ici pour la synthèse des Cu NPs peut être étendu à d'autres NPs métalliques en raison du fait que l'extrait végétal de *Moringa oleifera* est fortement oxydé dans la nature et est très susceptible de réduire les métaux dans des conditions physiologiques. De plus, son abondance et son faible coût rendent également l'extrait végétal de *Moringa oleifera* potentiellement attrayant pour la mise à l'échelle de nanomatériaux métalliques pour explorer diverses applications catalytiques.