



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



Université Echahid Hamma Lakhdar –EL OUED

Faculté de Technologie

Département de Génie procédés et la pétrochimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de

Master Académique

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème

Etude bibliographique sur la synthèse verte des nanoparticules métalliques

Présentée Par :

TABAI Wissam

DJOUDI Djamel

GOSSA Haithem

Soutenue le : 17/ 06/2021

Devant le jury composé de :

Dr. BARANI Djamel

Rapporteur

Université d'El-Oued

Dr. LAOUINI Salaheddine

Examineur

Université d'El-Oued

Dr. Belghith Mouhamed yazid

Président

Université d'El-Oued

Dédicaces

*Nous dédions ce travail, qui est l'aboutissement de toutes les années d'études, qui ne
: se sont pas terminées sans votre amour et vos encouragements*

*Nous remercions Dieu Tout-Puissant de nous avoir donné le courage, la patience et
.la volonté de faire ce travail*

*Nous dédions cet acte humble, en particulier à nos parents pour les encourager et les
.aider. Merci de votre patience à nous accompagner toutes ces années*

.A nos chers frères et sœurs pour leur présence constante et leurs encouragements

Pour toute la famille

Tous les amis

*Et à ceux qui nous sont chers et à ceux qui nous ont aidés de près ou de loin dans
l'accomplissement de ce travail*

Remerciement

À la fin de ce travail, nous voulons remercier Dieu Tout-Puissant de nous avoir donné la foi et le succès pour y parvenir.

Un grand merci à notre encadreur pour ce travail, Dr. Barani Djamel, pour son aide et ses conseils afin d'assurer le succès de ce travail.

Un grand merci aux membres du jury, à tous nos professeurs qui n'ont ménagé aucun effort pour nous transmettre leurs connaissances au cours de notre cursus universitaire. Nous remercions également tous nos amis et collègues du lot génie chimique 2020/2021.

Nous remercions également tous les employés ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

Dans cette étude, une recherche bibliographique sur la synthèse verte de nanoparticules de ZnO, Fe₃O₄, CuO et AgNO₃ et NiO, et en poudre utilisant l'extrait naturel de *Phoenix Dactylifera.L*, *Syzygium cumini*, *Anthemis nobilis*, *Tomate* et *Solanum trilobatum* respectivement a été réalisé. Les propriétés cristallographique, structurale et optique des nanoparticules ont été caractérisés par spectroscopie UV-Vis, rayons X (DRX) et infrarouge (FTIR).

L'utilisation de l'extrait aqueux des plantes dans la synthèse verte de nanoparticules d'oxydes métallique est une technique simple, peu coûteuse et respectueuse de l'environnement.

Mots-clés

Synthèse verte ; oxydes métalliques ; plantes ; extrait aqueux.

Abstract

In this study, a literature search on the green synthesis of ZnO, AgNO₃, NiO, Fe₃O₄ and CuO nanoparticles in powder form using the natural extract of *Phoenix Dactylifera.L*, *Syzygium cumini*, *Anthemis nobilis*, *Tomato* and *Solanum trilobatum* respectively was performed. The crystallographic, structural and optical properties of the nanoparticles were characterized by UV-Vis, X-ray (DRX) and infrared (FTIR) spectroscopy .

The use of aqueous plant extract in the green synthesis of metal oxide nanoparticles is a simple, low cost and environmentally friendly technique.

Keywords

Green synthesis; metal oxides; plants; aqueous extract.

Table des matières

Dédicaces	I
Remerciement	II
Résumé	III
Table des matières	IV
List des tableaux	VII
Liste des figures	VIII

Chapitre I : Présentation de plantes étudiées

Partie 1 : Présentation des plantes

1. Introduction	5
2. Plantes étudiées	5
2.1 Le palmier dattier	5
2.2 Solanum lycopersicum	8
2.3 Syzygium cumini	9
2.4 Chamaemelum Nobile	11
2.5 Solanum trilobatum	12

Partie 2 : Les composés phénoliques

1. Généralités	12
2. Définition des composés phénoliques	14
3. Classification	14
4. Propriétés physico-chimique des composés phénoliques	16
5. Biodisponibilité des composés phénoliques	16
6. Conclusion	16

Chapitre II : Généralités et propriétés des nanoparticules métalliques

1. Introduction	21
2. Nanoparticules métallique	21
3. Applications de nanoparticules métalliques	21

4. Propriétés des nanoparticules métalliques	23
5. Méthodes de synthèse des nanoparticules métalliques	25
5.1 Procédés par voie physique	25
5.2 Procédés par voie chimique	25
5.3 Synthèse verte	27
6. Mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques	28
Conclusion	28

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules métalliques

1. Introduction	33
2. Synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait de feuille de Phoenix Dactylifera. L	33
2.1 Préparation de l'extrait de phoenix Dactylifera. L	33
2.2 synthèse verte de nanoparticules de ZnO	34
2.3 Résultats et discussion	35
3. Synthèse verte de nanoparticules de Fe ₃ O ₄ à l'aide d'extrait des graines de Syzygium cumini	39
3.1 Préparation de l'extrait de Syzygium cumini	39
3.2 Synthèse de nanoparticules de Fe ₃ O ₄	40
3.3 Résultats et discussion	40
4. Synthèse verte de nanoparticules de CuO à l'aide d'extrait des fleurs d'Anthemis nobilis.	42
4.1 Préparation de l'extrait d'Anthemis nobilis	42
4.2 Biosynthèse des NPs CuO à l'aide d'extrait de fleurs d'anobilis	43
4.3 Résultats et discussion	43
5. Synthèse verte de nanoparticules d'AgNO ₃ à l'aide de l'extrait de Tomate	45
5.1 Préparation de l'extrait de Tomate	45
5.2 Synthèse de nanoparticules d'AgNO ₃	46
5.3 Résultats et discussion	46
6. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de feuilles de Solanum trilobatum	49
6.1 Préparation de l'extrait de feuilles de Solanum trilobatum	49

6.2 Synthèse de nanoparticules de NiO	50
6.3 Résultats et discussion	50
Conclusion	52
Conclusion générale	54

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différents classes des composés phénoliques

15

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1:	Palmier Dattier	5
Figure I.2 :	Schéma du palmier dattier	6
Figure I.3 :	Feuilles de palmier dattier	7
Figure I.4 :	Coupe anatomique d'une tomate	9
Figure I.5	Arbre <i>Syzygium cumini</i>	9
Figure I.6 :	Fleurs <i>Syzygium cumini</i>	10
Figure I.7 :	Fruit <i>Syzygium cumini</i>	11
Figure I.8 :	Fleure de <i>Chamaemelum Nobile</i>	12
Figure I.9 :	Fleur de <i>Solanum trilobatum</i>	13
Figure I.10 :	Différentes classes des composés phénoliques	14

Chapitre III

Figure III.1	Image de <i>Phoenix Dactylifera. L</i>	34
Figure III.2 :	Schéma de la synthèse des nanoparticules de ZnO	35
Figure III.3 :	Absorbance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisée avec différentes concentrations d'acétate de zinc	36
Figure III.4 :	Spectres de transmittance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparée avec différentes concentrations	36
Figure III.5 :	Spectre FTIR de <i>Phoenix Dactylifera. L</i> et les nanoparticules de ZnO préparées	37
Figure III.6 :	Diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO en fonction de la concentration	38
Figure III.7 :	Images MEB de nanoparticules de ZnO synthétisées	39
Figure III.8 :	Image de <i>Syzygium cumini</i>	40
Figure III.9 :	Schéma de diffraction des rayons X de Fe_3O_4 SMNPs (a) Spectres Raman de Fe_3O_4 SMNPs	41
Figure III.10:	Spectres FTIR d'extrait de <i>S. cumini</i> (a) Fe_3O_4 SMNPs (b)	42

Figure III.11:	Image des fleurs d' <i>Anthemis nobilis</i>	43
Figure III.12:	Spectre UV-vis des NPs de CuO bio synthétisées à l'aide d'un extrait aqueux de fleurs d' <i>Anthemis nobilis</i> entre 3 min et 30 jours	44
Figure III.13:	Spectres FT-IR de l'extrait aqueux de fleurs d' <i>Anthemis nobilis</i> (A) et des NPs de CuO synthétisées (B)	45
Figure III.14:	Image de <i>Solanum lycopersicum</i> (tomate)	46
Figure III.15:	Spectroscopie UV-visible des AgNps d'argent	47
Figure III.16:	Spectres FTIR d'AgNps synthétisés avec Tomate	48
Figure III.17:	Modèle XRD d'Ag NPs synthétisé avec Tomate	48
Figure III.18:	Images MEB de nanoparticules d'Ag NPs utilisant extrait de Tomate	49
Figure III.19:	Fleure de <i>Solanum trilobatum</i>	50
Figure III.20:	Modèle DRX de nanoparticules NiO préparées à partir d'extrait de plante <i>Solanum trilobatum</i>	51
Figure III.21:	Spectres FT-IR de nanoparticules NiO	52

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les nanomatériaux ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs effets de taille quantique qui présentent des propriétés magnétiques, optiques, électriques et catalytiques uniques. Des propriétés chimiques et physiques uniques sont présentées par les nanoparticules d'oxyde de métal de transition conçues par rapport à celles de leurs homologues en vrac et sont utilisées dans diverses applications chimiques, physiques, biomédicales, biologiques et pharmaceutiques [1].

La synthèse de nanoparticules à l'aide de micro-organismes et de plantes par la technologie de synthèse verte est biologiquement sûre, rentable et respectueuse de l'environnement. Les plantes et les micro-organismes ont établi le pouvoir de dévorer et d'accumuler les ions métalliques inorganiques de leur niche voisine. Les entités biologiques sont connues pour synthétiser des nanoparticules à la fois extra et intracellulaire. La capacité d'un système vivant à utiliser ses processus intrinsèques de chimie organique pour remodeler les ions métalliques inorganiques en nanoparticules a ouvert un domaine d'analyse biochimique encore inconnu. La nanotechnologie en conjonction avec la biologie donne naissance à un domaine avancé de la nanobiotechnologie qui implique des entités vivantes d'origine procaryote et eucaryote, telles que les algues, les cyanobactéries, les actinomycètes, les bactéries, les virus, les levures, les champignons et les plantes. Chaque système biologique varie dans ses capacités à fournir des nanoparticules métalliques. Cependant, tous les organismes biologiques ne peuvent pas produire de nanoparticules en raison de leurs activités enzymatiques et de leurs processus métaboliques intrinsèques. Ainsi, des entités biologiques ou leurs extraits sont utilisés pour la synthèse verte de nanoparticules métalliques par bio-réduction de particules métalliques conduisant à la synthèse de nanoparticules [2].

Ce mémoire est une recherche bibliographique sur la synthèse verte de nanoparticules des oxydes métallique utilisons les extraits aqueux des plantes. Dans son ensemble notre travail, est partagé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est une présentation des plantes étudiées.
- Le deuxième chapitre présente des généralités et propriétés sur les oxydes métalliques.

- Le troisième chapitre expose la synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques et ses caractérisations.

En fin une conclusion générale.

Références

- [1] A. A. Ezhilarasi, J. J. Vijaya, K. Kaviyarasu, X. Zhang, and L. J. Kennedy, "Green synthesis of nickel oxide nanoparticles using *Solanum trilobatum* extract for cytotoxicity, antibacterial and photocatalytic studies," *Surfaces and Interfaces*, vol. 20, p. 100553, 2020.
- [2] D. Zhang, X.-l. Ma, Y. Gu, H. Huang, and G.-w. Zhang, "Green Synthesis of Metallic Nanoparticles and Their Potential Applications to Treat Cancer," *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, 2020.

Chapitre I : Présentation des plantes étudiées

Partie 1 : Présentation des plantes

1. Introduction

Les plantes contiennent généralement des composés chimiques différents et variés selon chaque type, et l'un de ces composés est les composés phénoliques que l'on trouve dans presque toutes les plantes, car un grand nombre de types de composés phénoliques ont été distingués et ont attiré l'attention des scientifiques dans ces dernières années en raison de leurs nombreux effets positifs sur la santé humaine.

2. Plantes étudiées

2.1 Le palmier dattier

2.1.1 Généralités sur le palmier dattier

Le palmier est un arbre vivace qui vit jusqu'à 150 ans et mesure environ vingt-trois mètres de longueur, appartient à la famille des Arecaceae, il est cultivé dans les îles Canaries, Moyen-Orient, Mexique, Pakistan, L'Inde, l'Afrique du Nord et l'État étranger de Californie, où la caractéristique la plus importante du palmier est ses fruits. Il était la principale source de nourriture dans les temps anciens et est encore à ce jour en raison de sa longue durée de vie et de la possibilité de sécher et la transformation et les nutriments utiles qu'il contient, dont la plupart sont du sucre, des protéines, graisses et minéraux, en plus d'être une bonne source d'antioxydants, tout comme les autres fruits contenant des phénols [1, 2].

La croissance du dattier ainsi que sa production nécessitent des températures moyenne entre 12,7°C et 27,5°C et forte luminosité. il peut supporter des périodes sèches 50°C, ce qui fait l'arbre fruitier distinctif du désert aussi bien que possible survivre à très basse température (-5°C) pendant de courtes durées [3].



Figure I.1: Palmier Dattier.

2.1.2 Classification du palmier dattier

Groupe : Spadiciflore. S.

Embranchement : Angiospermes.

Classe : Monocotylédones.

Ordre : Palmales.

Famille: palmoe

Tribu: Phoenixées

Genre: Phoenix

Espèce : Phoenix D'actylifera. L[4] .

2.1.3 Description morphologique du palmier dattier

➤ Le système racinaire

Le système racinaire fixe les arbres dans le sol et en absorbe l'eau et les éléments minéraux. Les racines du palmier sont des racines adventives fibreuses dont l'épaisseur ne dépasse pas 1,25 cm. Ces racines proviennent du point circonférentiel à la base de la tige et des racines secondaires se ramifient à partir d'elles (figure I.2). Les racines du palmier peuvent s'étendre jusqu'à une profondeur de 25 m[5].

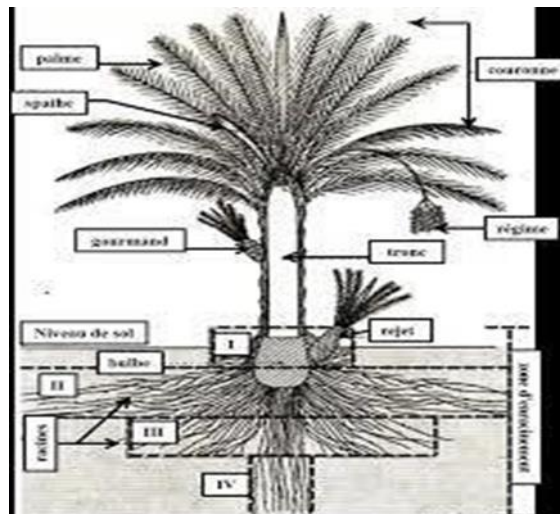


Figure I.2 : Schéma du palmier dattier .

➤ Le stipe ou tronc

Palmier dattier est une plante arborescente à tronc monopodique de forme généralement cylindrique uniforme, certains cultivars peuvent cependant avoir un tronc de forme relativement conique et pouvant se rétrécir en fonction des mauvaises conditions d'entretien, des maladies, des insectes et avec l'âge. Le tronc porte le nom

de tige ou stipe. Il a un port élancé, de couleur brune, lignifié, La hauteur du palmier adulte est de 10 à 40 m [5, 6].

➤ **Feuilles**

Les feuilles de palmier sont très grandes (5 mètres ou plus pour la datte). Chaque année, une nouvelle rosette de feuilles se forme dans le bourgeon terminal. Ces feuilles durent quelques années puis tombent dans des conditions naturelles, laissant leurs cicatrices et leurs faisceaux conducteurs qui participent à la construction du stipe (figure I.3) [4].



Figure I.3. Feuilles de palmier dattier.

2.1.4 Répartition géographique du *Phoenix Dactylifera. L*

➤ **Dans le monde**

La culture du palmier est très répandue dans l'hémisphère nord entre les 9° et 33° parallèles (Cameroun et Elche en Espagne) [4]. Il était cultivé intensivement dans les zones arides et semi-arides du continent africain, de moyen orient et en Espagne (le seul pays européen producteur de datte), et en faible intensité au niveau du Mexique, Argentine, au Etats-Unis d'Amérique et Australie [7, 8].

➤ **Répartition en Algérie**

La culture du palmier dattier occupe en Algérie toutes les régions situées sous l'Atlas saharien depuis la frontière Marocaine à l'Ouest jusqu'à la frontière Est Tuniso-Libyenne. Du Nord au Sud du pays, elle s'étend depuis la limite Sud de l'Atlas saharien jusqu'à Reggan à l'Ouest, Tamanrasset au centre et Djanet à l'Est. Les principales palmeraies d'Algérie sont situées dans les régions suivantes :

L'Ouest : Saoura (Beni Ouanif, Bechar, Beni Abbès...), Touat (Adrar), Gourara (Timimoune), Tidikelt (Reggane). A l'Est : Ziban (Biskra, Tolga, Sidi Okba...), Oued

Righ (Mghair, Djamaa, Touggourt), El Oued (Guemar, Débila...), Ouargla (El Bour, Ngoussa, Rouissat...), Ghardaïa (El Attef, Bounoura...) [9]

2.2 Solanum lycopersicum

2.2.1 Définition

Solanum lycopersicum est une vigne originaire des tropiques, appartenant à la famille des Solanacées, appartenant au genre Solanum, et il en existe plus de 1 300 espèces. Dans le processus de croissance naturelle indéterminée, la plante produit une grappe de fruits charnus pour trois feuilles. La tomate est un fruit populaire qui a été adapté à la consommation de masse dans toutes les régions du monde. Sa culture est adaptée à de nombreux climats, principalement parce que la production sous serre en offre la possibilité. Deux principaux types de production coexistent : la production de fruits frais, selon les régions, issus de serres, d'abris ou de plein champ, et la production de fruits destinés à la transformation industrielle, principalement issus de cultures ouvertes [10].

2.2.2 Classification

Règne : Plantae

Sous règne : Trachenobionta.

Division : Magnoliophyta

Classe : Magnoliopsida

Sous-classe : Asteridae

Ordre : Solonales

Famille : Solanaceae

Genre : Solanum

Espèce: Lycopersicon esculentum[10].

2.2.3 Description botanique

La tomate est une sorte de fruit, mais elle est cultivée et utilisée Comme un légume. Il se compose de trois parties : la peau (peau et parties charnues), le gel (contenu dans des compartiments) et les graines. Quatre à cinq couches de peau L'épiderme ou les cellules sous-cutanées sous la mince couche (Figure 4). Autoriser détaillé Différentes parties de la tomate [11].

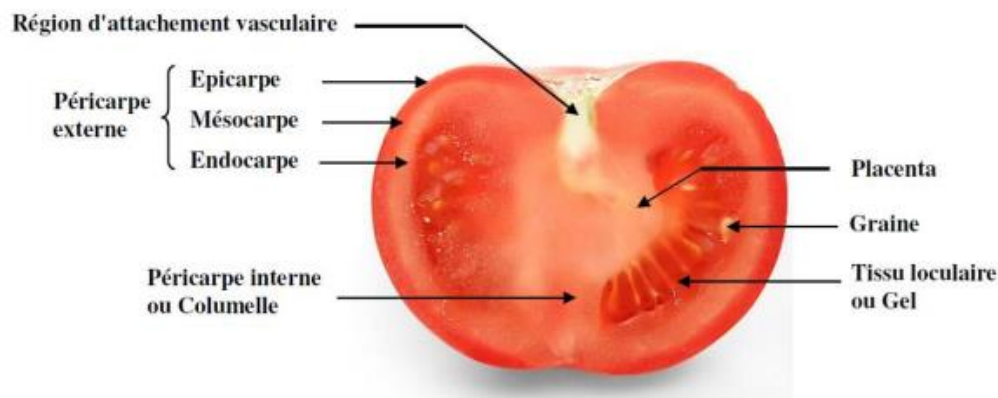


Figure I.4. Coupe anatomique d'une tomate.

2.2.4 Répartition géographique

L'origine de la tomate se situe en Amérique de sud, Dans le 16^{ème} siècle, la tomate fut rapportée en Europe par les conquistadors espagnols. Et après cela, le domaine de la culture est devenu dans la plupart des régions du monde, même les plus chaudes[11].

2.3 *Syzygium cumini*

2.3.1 Définition

Appartenant aux Myrtacées, un grand arbre à feuilles persistantes atteignant 30 m de hauteur et une circonférence de 3,6 m avec un fût jusqu'à 15 m trouvé à travers l'Inde jusqu'à une altitude de 1, 800 m³. La plupart des parties végétales de *Syzygium cumini* sont utilisées dans le système traditionnel de médicaments en Inde (figure I.5) [12].



Figure I.5. Arbre *Syzygium cumini*.

2.3.2 Classification

Royaume : plant

Non classé :Angisperms

Non classé :Eudicots

Non classé :Rosids

Ordre :Myrtales

Famille : Myrtacées

Genre : Syzygium

Espèce :Cumini

Nom binomial :*Syzygium cumini* (L) Skeels[12].

2.3.3 Description botanique

Un arbre à feuilles persistantes d'une hauteur de 10 mètres, avec des fleurs blanches allant de 1 à 2 cm, et pousse de début avril à fin mai et son odeur est distinctif. Les fruits ressemblent aux olives, de couleur violette, de taille de 1,5 à 3,5 cm (Figure I.6) [12].



Figure I.6 : Fleurs *Syzygium cumini*.



Figure I.7 : Fruit *Syzygium cumini*.

2.3.4 Origine et répartition géographique

L'origine de *Syzygium cumini* est l'Inde ou l'Est Indes. On le trouve aussi en Thaïlande, Philippines, Madagascar et d'autres pays. Il a été planté avec succès dans de nombreux d'autres pays tropicaux comme les Antilles, l'Afrique de l'Est et de l'Ouest et certaines régions subtropicales, y compris la Floride, la Californie, l'Algérie [12].

2.4 Chamaemelum Nobile

2.4.1 Définition

C'est un genre de plantes à fleurs de la sous-famille Asteraceae Il y a environ 40 espèces, Il est considéré comme une plante herbacée vivace son habitat principal se trouve dans les climats subtropicaux et tempérés, comme la région méditerranéenne [13].

2.4.2 Classification systématique

Règne : Plantae

Sous-embranchement : Angiospermes

Classe : Dicotylédones

Sous-classe : Astérides

Ordre : Astrales

Famille : Asteraceae

Genre : Chamaemelum

Espèce : Chamaemelum Nobile (L) [14].

2.4.3 Description botanique

Sa hauteur varie de 10 à 30 cm Ses tiges sont vertes et la plupart du temps dressées ses feuilles sont divisées en lobes. Au bout de la tige, les fleurs sont de couleur blanche et jaune avec une odeur parfumée. Période de fleurs entre juin et septembre [13].



Figure I.8 : Fleures de *Chamaemelum Nobile*.

2.4.4 Répartition géographique

Son habitat d'origine se trouve dans les régions méditerranéennes, On le trouve en Europe, en Afrique du Nord, dans les régions tempérées d'Afrique, en Asie et en Amérique du Nord. On le trouve en haute altitude comme les montagnes [13].

2.5 *Solanum trilobatum*

2.5.1 Définition

Solanum trilobatum est l'une des plantes médicinales couramment disponibles dans plusieurs parties du monde, et cette plante est utilisé dans le système indien de médicaments pour guérir diverses maladies chez l'homme et les animaux [15].

2.5.3 La Classification

Nom : *Solanum trilobatum*

Genre : *Solanum*

Nom de l'espèce : *Trilobatum*

Famille : Solanaeace

Ordre: Solanales[15].

2.5.4 Description botanique

Solanum trilobatum a sa place dans la famille Solanaceae, l'usine de morelle est originaire de l'ordre de Solanales, avec 102 genres en plus près de 2500 espèces. C'est une plante grimpante épineuse à fleur blanc bleuté et pousse comme grimpant sous un arbuste. C'est une plante aromatique récurrente diffuse, verte brillante, boisée au fond, de 2-3 m de hauteur, que l'on trouve partout sur le continent asiatique, principalement dans les endroits secs comme plante sauvage le long des chemins et dans un environnement hostile. La plante ayant des buissons grimpants pointus et très ramifiés. Les feuilles sont deltoïdes, trilatérales ou cunéiformes au moyen de lobes irréguliers. Les fleurs sont bleu violacé, en cymes. La baie est globuleuse, rose ou cramoisi.[15](Figure I.11).



FigureI.9 : Fleur de *Solanum trilobatum*.

2.5.5 Répartition géographique

Cette plante distribuée dans Sri Lanka, Uttar Pradesh, Bengale et dans le sud de l'Inde [16].

Partie 2 : Les composés phénoliques

1. Généralités

Tous les composés phénoliques (Surtout ceux qui sont solubles) peuvent être considérés comme des paramètres importants des qualités organoleptiques (couleur, saveur, Arôme) et nutritionnelles des produits alimentaires d'origine végétale. De multiples facteurs d'ordre génétique, moléculaire, physiologique et environnemental, déterminent les teneurs et la spécificité d'accumulation des composés phénoliques chez les végétaux. De plus, toutes les techniques de conservation et de transformation qui perturbent l'intégrité cellulaire peuvent conduire à d'importants changements dans

l'équipement phénolique avec apparition de brunissements (l'oxydation des composés phénoliques) [17].

2. Définition des composés phénoliques

Les composés phénoliques ou les polyphénols, sont des molécules spécifiques du règne végétal. Cette appellation générique désigne un vaste ensemble de substances aux structures variées qu'il est difficile de définir simplement. A l'heure actuelle, plus de 8000 molécules ont été isolés et identifiés. Selon leurs caractéristiques structurales, ils se répartissent en une dizaine de classes chimiques, qui présentent toutes un point commun : la présence dans leur structure moins d'un cycle aromatique à 6 carbones, lui-même porteur d'un nombre variable de fonctions hydroxyles (OH).

Ils sont divisés en plusieurs catégories : anthocyanes, coumarines, lignanes, flavonoïdes, tannins, acides phénols et les flavonoïdes qui représentent le groupe le plus commun et largement distribué (Figure 14).

La grande diversité structurale des composés phénoliques rend difficile une présentation globale des méthodes qui permettent leur extraction et leur isolement, des processus mis en jeu au cours de leur biosynthèse, de leurs propriétés physico-chimiques et biologiques [18].

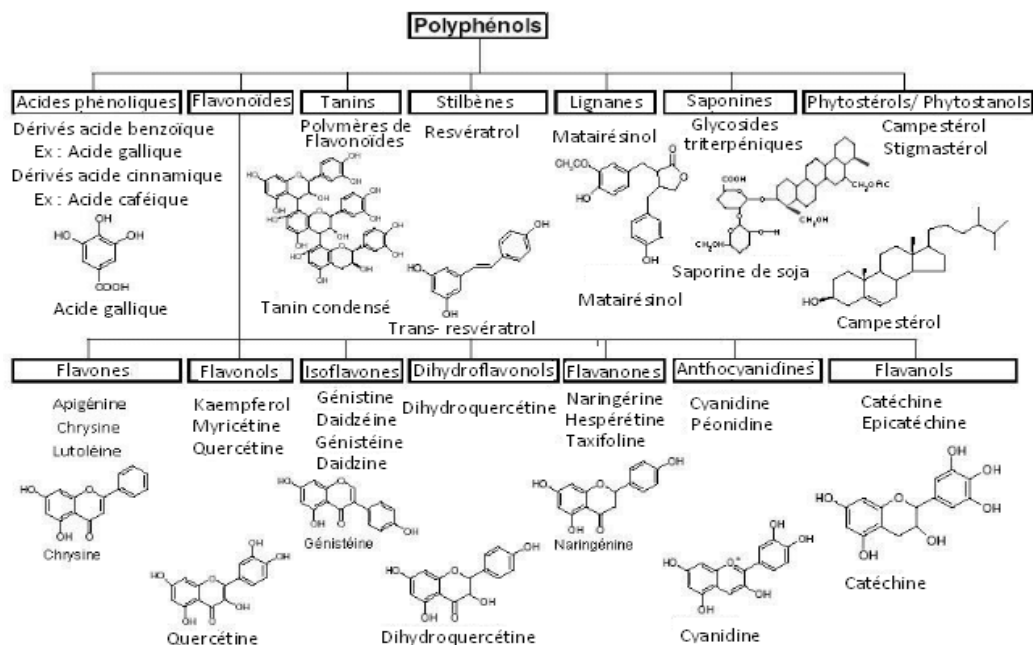


Figure I.10 : Différentes classes des composés phénoliques.[19]

3. Classification

Les composés phénoliques constituent un groupe très vaste et diversifié de composés chimiques. Ces composés peuvent être classés de plusieurs manières.

Harborne et Simmonds en 1964 ont classés ces composés sur la base du nombre d'atomes de carbone dans la molécule (tableau I.1).

Tableau I.1 : Différents classes des composés phénoliques.[20]

Structure	Classe
C6	Composés phénoliques simples, benzoquinones
C6-C1	Acide hydroxybenzoïques
C6-C2	Acétophénones ,phenylaceticacids
C6-C3	Acides hydroxycinnamiques, phenylprpanoïdes (coumarins, isocoumarins, chromones, chromenes)
C6-C4	Napthoquinones
C6-C1-C6	Xanthones
C6-C2-C6	Stilbenes, anthraquinones
C6-C3-C6	Flavonoïdes, isoflavonoïdes
(C6-C3)2	Lignanes, neolignanes
(C6-C3-C6)2	Biflavonoïdes
(C6-C3) n	Lignines
(C6-C3-C6) n	Tannins condensés (proanthocyanidines or flavolanes)

4. Propriétés physico-chimique des composés phénoliques

4.1 La solubilité

La solubilité des composés phénoliques dépend de leur nature chimique dans la plante, qui varie de composés simples comme les acides phénoliques, les phénols et les catéchol (ce sont des composés rares dans la nature) ont fortement polymérisés comme les tanins. Les matières végétales peuvent contenir des quantités variables d'acides phénoliques, anthocyanines, et tanins. Cette diversité structurale est responsable de la grande variabilité des propriétés physico-chimiques influençant l'extraction des polyphénols. Entre autres, la solubilité des composés phénoliques est affectée par la polarité du solvant utilisé. Par conséquent, il est très difficile de développer un procédé d'extraction approprié à l'extraction de tous les composés phénoliques de la plante [21].

4.2 Réactivité

La réaction entre le phénol et le formaldéhyde en solution alcaline conduit à l'introduction d'un groupe hydroxy méthyle sur le noyau aromatique aux positions ortho et para du groupe phénolique. La réaction correspond à une substitution aromatique électrophile [22].

5. Biodisponibilité des composés phénoliques

Les principales sources de composés phénoliques sont les fruits, les légumes et les boissons, comme le café, le thé et les jus de fruits frais. Outre ses effets potentiels de protection contre plusieurs maladies chroniques, il est essentiel de comprendre les modifications intervenues sur ces composés après la transformation des aliments, et sa biodisponibilité. Une meilleure connaissance des modifications induites par différentes méthodes de traitement dans les composés phénoliques est essentielle pour évaluer de manière appropriée la biodisponibilité de ces composés [23].

6. Conclusion

Dans ce chapitre, dans la première partie, nous avons présenté une description morphologique de *Phoenix Dactylifera*, le Tomate, *Syzygium cumini*, *Chamaemelum Nobile*, et *Solanum trilobatum* ainsi que leurs répartitions géographiques. Dans la deuxième partie nous avons présenté une classification de composés phénolique et ces propriétés chimiques en général, en plus de la biodisponibilité des composés phénoliques.

L'Algérie est riche en plantes et en arbres et procédant une source d'une matière première renouvelable ce qui permet de la mise en œuvre dans plusieurs domaines.

Références

- [1] M. Siddiq, S. M. Aleid, and A. A. Kader, *Dates: postharvest science, processing technology and health benefits*: John Wiley & Sons, 2013.
- [2] M. Al-Farsi, C. Alasalvar, A. Morris, M. Baron, and F. Shahidi, "Comparison of antioxidant activity, anthocyanins, carotenoids, and phenolics of three native fresh and sun-dried date (*Phoenix dactylifera* L.) varieties grown in Oman," *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 53, pp. 7592-7599, 2005.
- [3] S. M. Al-Turki, *Antioxidant properties of date palm (Phoenix dactylifera L.) cultivars*: Colorado State University, 2008.
- [4] M. Djerbi, "Précis de phoeniculture," *Ed. FAO, Rome*, pp. 23-191, 1994.
- [5] M. H. Sedra, *Le palmier dattier base de la mise en valeur des oasis au Maroc: techniques phoenicoles et création d'oasis*: INRA Editions, 2003.
- [6] K. RAHMOUNI, "Activité antimicrobienne des extraits de datte des trois variétés de palmier dattier *Phoenix dactylifera* L. de la région de Boussaâda," Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2019.
- [7] P. Munier, "The date palm," *Techniques Agricoles et Productions Tropicales*, 1973.
- [8] A. D. MERANEH, "Détermination du sexe chez le palmier dattier: Approches histocytologiques et moléculaires," Thèse doctorat. diversité et adaptation des plantes. Université Montpellier ..., 2010.
- [9] D. BARANI, "Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera* L.," Université Mohamed Khider-Biskra, 2020.
- [10] A. Outis, Y. Yahia, and F. E. Boukhalfa, "Effet du séchage au micro-onde et à l'étuve sur la composition et l'activité anti oxydante de la tomate (*Solanum lycopersicum* L.)," 2016.
- [11] S. BELAIDI and A. DOKARI, "Cinétique de conservation (congélation) des tomates et suivi de la stabilité des caroténoïdes," Université de Bouira, 2018.
- [12] V. Jadhav, S. Kamble, and V. Kadam, "Herbal medicine: *Syzygium cumini*: a review," *Journal of Pharmacy Research*, vol. 2, pp. 1212-1219, 2009.
- [13] N. Pillonel, S. Fischer, and C. Baroffio, "Causes for the decline of roman chamomile," *Revue Suisse de Viticulture, Arboriculture et Horticulture*, vol. 44, pp. 234-241, 2012.
- [14] A. E. Al-Snafi, "Medical importance of *Anthemis nobilis* (*Chamaemelum nobile*)-a review," *Asian Journal of Pharmaceutical Science & Technology*, vol. 6, pp. 89-95, 2016.
- [15] P. Balakrishnan, T. Ansari, M. Gani, S. Subrahmanyam, and K. Shanmugam, "A perspective on bioactive compounds from *Solanum trilobatum*," *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 7, pp. 507-512, 2015.
- [16] A. A. Ezhilarasi, J. J. Vijaya, K. Kaviyarasu, X. Zhang, and L. J. Kennedy, "Green synthesis of nickel oxide nanoparticles using *Solanum trilobatum* extract for."
- [17] C. El Kalamouni, "Caractérisations chimiques et biologiques d'extraits de plantes aromatiques oubliées de Midi-Pyrénées," 2010.
- [18] N. BENHAMMOU, "Activité antioxydante des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien," 2011.
- [19] I. Hmid, D. Elothmani, H. Hanine, A. Oukabli, and E. Mehinagic, "Comparative study of phenolic compounds and their antioxidant attributes of eighteen pomegranate (*Punica granatum* L.) cultivars grown in Morocco," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. S2675-S2684, 2017.
- [20] I. Rejeb, "Study of irradiation effect on curcuma polyphenols; Etude de l'effet de l'irradiation sur les polyphenols du curcumin," 2008.
- [21] S. Mahmoudi, M. Khali, and N. Mahmoudi, "Etude de l'extraction des composés phénoliques de différentes parties de la fleur d'artichaut (*Cynara scolymus* L.)," *Nature & Technology*, p. 35, 2013.

- [22] A. H. Conner, "Predicting the reactivity of phenolic compounds with formaldehyde under basic conditions: An ab initio study," *Journal of applied polymer science*, vol. 78, pp. 355-363, 2000.
- [23] I. O. Minatel, C. V. Borges, M. I. Ferreira, H. A. G. Gomez, C.-Y. O. Chen, and G. P. P. Lima, "Phenolic compounds: Functional properties, impact of processing and bioavailability," *Phenolic Compd. Biol. Act*, pp. 1-24, 2017.

Chapitre II : Généralités et propriétés des nanoparticules métalliques

1. Introduction

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 [1].

2. Nanoparticules métallique

Les nanoparticules métalliques sont uniquement constituées de précurseurs métalliques en raison de leur possession de propriétés photoélectriques uniques, par exemple, les nanoparticules de métaux nobles tels que le cuivre et l'argent ont une large plage d'absorption dans la région visible du spectre électromagnétique solaire et ainsi les nanoparticules métalliques pénètrent en des applications dans de nombreux domaines de recherche. Le revêtement de nanoparticules d'or est largement utilisé pour l'échantillonnage SEM (Scanning Electron Microscope), pour améliorer le flux d'électrons, ce qui aide à obtenir des images SEM de haute qualité [2].

3. Applications de nanoparticules métalliques

Les particules inorganiques de taille nanométrique, de nature simple ou complexe, présentent des propriétés physiques et chimiques uniques et représentent un matériau de plus en plus important dans le développement de nouveaux nano dispositifs qui peuvent être utilisés dans de nombreuses applications physiques, biologiques, biomédicales et pharmaceutiques, par exemple :

3.1 Applications en médicaments

La capacité des nanoparticules à fournir des médicaments dans la gamme de doses optimale augmente l'efficacité thérapeutique des médicaments et entraîne moins d'effets secondaires, ce qui en fait l'objet de l'intérêt des chercheurs. Par exemple les

particules d'oxyde de fer telles que la magnétite (Fe_3O_4) ou sa forme oxydée (Fe_2O_3) sont les plus couramment utilisées pour les applications biomédicales. La sélection de nanoparticules pour obtenir un contraste efficace pour les applications d'imagerie biologique et cellulaire ainsi que pour les applications photo thérapeutiques est basée sur les propriétés optiques des nanoparticules [2].

3.2 Applications en électroniques

Dans l'industrie de l'électronique et des communications, les nanomatériaux permettent des vitesses de traitement plus rapides et une plus grande capacité d'enregistrement telle que : des mémoires à haute densité et des processeurs miniaturisés, de nouvelles cellules solaires, batteries et cellules à combustion, des composantes digitales logiques, des écrans plats à éclairage brillant, un couplage silice/substances organiques. Les propriétés structurales, optiques et électriques uniques des semi-conducteurs et des nanomatériaux unidimensionnels en font le bloc structurel clé pour une nouvelle génération de matériaux électroniques, de capteurs et photoniques [2].

3.3 Applications dans la récupération d'énergie :

L'insuffisance et les limites des combustibles fossiles en raison de leur nature non renouvelable ont poussé les scientifiques à concentrer leur stratégie de recherche sur la production d'énergies renouvelables à partir des ressources disponibles au coût le plus bas possible. L'utilisation de nanoparticules était la meilleure option dans la production d'énergie en raison de leur grande surface, de leur comportement optique et de leur nature catalytique, en particulier dans les applications photo catalytiques, dans l'analyse électrochimique et photo électrochimique de l'eau. Les nanoparticules sont également utilisées dans les applications de stockage d'énergie en augmentant la capacité de stockage électrique pour économiser l'énergie sous diverses formes à l'échelle nanométrique.

Récemment, des nano générateurs sont créés, qui peuvent convertir l'énergie mécanique en électricité à l'aide de piézoélectriques, qui est une approche non conventionnelle pour générer de l'énergie [2].

3.4 Applications dans les industries mécaniques

Les nanoparticules offrent de bonnes propriétés de glissement et de délaminage, ce qui pourrait également avoir un effet sur le faible frottement et l'usure, et donc augmenter l'effet de lubrification. L'utilisation de peinture donne de nombreuses propriétés mécaniques fortes et souhaitées car elle améliore la durabilité et la résistance à la corrosion, comme des nanoparticules à base de carbone ainsi que de l'alumine et de l'oxyde de titane sont utilisés dans les revêtements [2].

3.5 Applications en textile

Des propriétés mécaniques intéressantes des nano composites sont développées grâce à l'incorporation d'organismes connectés, en particulier des nano composites en fibres de polymère en raison de leur haute résistance, de leur transparence, de leurs propriétés ignifuges et de leur poids très faible donnant au matériau textile une meilleure qualité [2].

4. Propriétés des nanoparticules métalliques

4.1 Propriétés optique

Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont dominées par l'excitation collective des électrons de conduction résultant de l'interaction avec le rayonnement électromagnétique. Ces propriétés sont observées dans les particules d'or, d'argent et de cuivre, à cause de la présence d'électrons de conduction. Le champ électrique du rayonnement incident provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans la particule. Pour compenser cet effet, une force se crée dans la nanoparticule, à une fréquence de résonance unique.

La fréquence d'oscillation dépend de plusieurs facteurs dont la taille, la forme de nanoparticule et la nature du milieu environnant. De plus, lorsque les particules sont suffisamment proches les unes des autres, des interactions entre elles ont lieu, qui modifient les résultats obtenus [3].

4.2 Propriétés catalytiques

Ce large pourcentage d'atomes de surface rend les matériaux plus réactifs d'un point de vue chimique, ce qui en fait des candidats potentiels très prometteurs pour les applications en catalyse hétérogène. La mise en évidence des nanoparticules d'or d'environ 3 nm de diamètre catalyse activement l'oxydation du CO tandis qu'elles

sont inactives pour des tailles supérieures à 10 nm. Depuis ces observations, des efforts considérables ont été faits afin d'étudier l'influence de la taille des nanoparticules sur l'activité catalytique. L'oxydation catalytique du monoxyde de carbone (CO) augmente avec la taille des nanoparticules de ruthénium de 2 à 6 nm de diamètre. Il est important de noter que d'autres facteurs tels que la forme, la composition ou l'état d'oxydation des nanoparticules peuvent également jouer un rôle dans la réactivité des nanoparticules [4-6]

4.3 Propriétés Antimicrobiens

Les nanoparticules métalliques représentent un « réservoir » d'ions, permettant de conserver une activité antimicrobienne pendant un intervalle de temps plus long que dans le cas d'une inclusion sous forme de sels. L'argent ionique est actif pour une courte période de l'ordre de quelques jours, alors que les nanoparticules d'argent peuvent libérer des ions jusqu'à 100-200 jours en fonction de leur quantité et de la nature de la matrice. Par conséquent, les nanoparticules d'argent sont plus réactives que l'argent massif. Le relargage d'ions Ag^+ contribue donc à l'activité antimicrobienne des nanoparticules d'argent.

L'activité bactéricide des nanoparticules d'or (diamètre ~ 22nm) par la méthode de diffusion sur disque contre les bactéries pathogènes, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi*, *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*. Les résultats obtenus montrent que *P. aeruginosa* et *E. coli* ont une zone d'inhibition plus importante. Les auteurs expliquent que ces variations sont dues à la différence dans la composition de la paroi cellulaire bactérienne [7-10].

4.4 Propriétés magnétiques

Les matériaux ferromagnétiques se caractérisent par un alignement spontané des moments magnétiques de chaque entité élémentaire dans la même direction, contrairement aux matériaux paramagnétiques pour lesquels l'orientation est aléatoire. Les nanotubes de nickel de 12 nm sont super paramagnétiques et ont une saturation magnétique quatre fois plus élevée que celle des nanoparticules sphériques de nickel. Il est à noter que certains matériaux non magnétiques à l'état massif le deviennent à l'échelle nanométrique, comme par exemple le rhodium [11, 12].

4.5 Propriétés vibrationnelles

En ce qui concerne les vibrations, le passage du cristal massif au nano cristal de taille finie provoque la perte de la périodicité du réseau. La brisure de symétrie due au confinement dans les nano cristaux conduit alors à de nouveaux modes vibrationnels résultant du couplage entre les modes longitudinaux et transversaux. Les modes de respiration acoustique basse fréquence de nanoparticules métalliques cœur-coquille (Au-Pb) par spectroscopie résolue en temps. Leurs résultats montrent que ces modes de respiration sont perturbés lorsque les deux métaux ont des propriétés élastiques différentes [13-15].

5. Méthodes de synthèse des nanoparticules métalliques

5.1 Procédés par voie physique

5.1.1 Implantation ionique

Elle est utilisée pour implanter les ions d'un matériau dans un autre solide, changeant de ce fait les propriétés physiques de ce solide. L'implantation ionique est utilisée dans la fabrication des dispositifs à semi-conducteurs, pour le traitement de surface des métaux, ainsi que pour la recherche en science des matériaux. Les ions permettent à la fois de changer les propriétés chimiques de la cible, mais également les propriétés structurales car la structure cristalline de la cible peut être abîmée ou même détruite [16]

5.1.2 Pyrolyse LASER

Elle repose sur l'interaction en jets croisés entre un faisceau laser infrarouge CO₂ et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie provoque une élévation de température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés, une flamme apparaît dans laquelle des nanoparticules sont formées sans interaction avec les parois du réacteur. Les précurseurs peuvent être gazeux ou liquides. Des nano-objets de différents matériaux ont été synthétisés par cette méthode de même que des nanoparticules de métaux nobles tels que l'argent et l'or ainsi que de semi-conducteurs tels que TiO₂ [14-16] .

5.2 Procédés par voie chimique

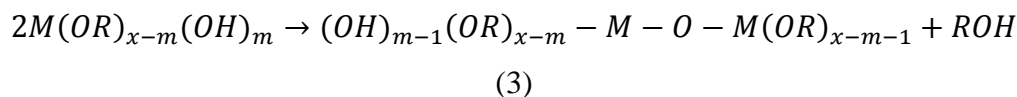
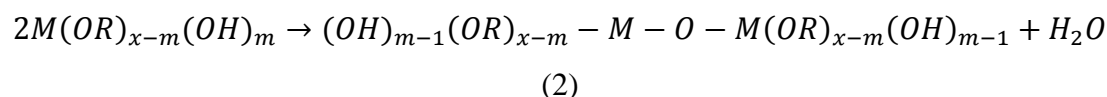
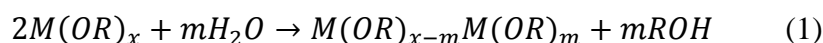
5.2.1 Méthode micellaire inverse

Les micelles inverses (MI) sont des gouttelettes d'eau dans un solvant, stabilisées par un tensioactif. Ce dernier est une molécule amphiphile qui va se placer à l'interface eau-solvant, abaissant ainsi la tension inter faciale. Les MI sont utilisés comme microréacteur pour réaliser la synthèse de nanoparticules. Nous pouvons ensuite distinguer deux modes opératoires pour la réduction : soit l'introduction directe d'agent réducteur en phase aqueuse dans le milieu micellaire, soit l'introduction d'une autre solution micellaire contenant l'agent réducteur. Sous l'effet du mouvement brownien, de multiples et incessantes collisions se produisent, les cœurs aqueux s'échangent et la réaction a alors lieu. Un agent stabilisant est ajouté à la solution et s'adsorbe à la surface des nanoparticules, assurant leur stabilité et permettant ainsi leur extraction du milieu de synthèse. Plusieurs lavages successifs permettent de retirer le tensioactif résiduel et une sélection en taille par précipitation affine la distribution de taille. Des nanoparticules de nombreux matériaux ont pu être synthétisées par ce mode de synthèse tel le cobalt, le cuivre, l'or [17-19]

5.2.2 Méthode Sol – gel

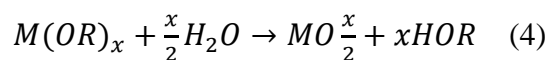
Cette méthode est un procédé de « chimie douce » en solution liquide permettant l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organique/inorganique dans une large variété de structures telles que des films minces, des fibres optiques, ou encore des nano poudres calibrées, nanoparticules [20]

Le principe de cette méthode est basé sur les réactions inorganiques de polymérisation. Le processus sol-gel suit quatre étapes : l'hydrolyse, la polycondensation, le séchage et la décomposition thermique. Le précurseur (M) (métallique ou non-métallique) s'hydrolyse avec de l'eau ou de l'alcool suivant la réaction (1) Cette étape est suivie de la condensation, qui s'effectue soit en présence d'eau (réaction (2)) ou d'alcool (réaction (3)) :



Où R est un radical organique

La réaction globale peut être exprimée par :



Selon le pH de la solution (par addition d'un acide ou d'une base), on peut favoriser l'hydrolyse de l'ion précurseur. Dans le cas du milieu acide, le précurseur réagit avec l'acide.



Après évaporation du solvant, la solution forme un gel. Dans le cas d'un solvant organique, des températures très élevées sont nécessaires pour sa décomposition. La taille des particules dépend des conditions opératoires telles que la composition de la solution, le pH et la température [20]

5.3 Synthèse verte

Les nanoparticules métalliques sont généralement installées par divers processus physiques et chimiques mentionnés ci-dessus. Les produits chimiques utilisés dans ces synthèses est souvent nuisible à l'homme et à l'environnement ensemble.

Pour y remédier, des recherches ont été récemment menées sur la synthèse des nanoparticules en utilisant des produits biologiques naturels tels que les plantes. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits ou sous forme d'huiles essentielles solubles. L'intérêt de ce domaine de recherche est principalement au fait que les produits naturels et écologiques. Les extraits de plantes sont considérés comme des antioxydants et peuvent agir à la fois comme agents réducteurs et agents stabilisant.

Au cours des dernières années, des nanoparticules de nombreux matériaux ont pu être synthétisées par ce mode de synthèse :

D. Philip et al. (2009), a utilisé le miel naturel pour une synthèse verte des nanoparticules d'or. L'éventuel agent réducteur est le fructose et les protéines présentes dans le miel sont responsables de la stabilisation.

S. Yallappa et al. (2013) ont synthétisé des nanoparticules de cuivre de forme sphérique et de taille d'environ 23 nm par irradiation micro-ondes en utilisant l'extrait d'écorce de T. Arjuna comme agent réducteur et agent stabilisant. La réduction complète des ions Cu^{2+} s'est produite en environ 8 minutes. F. Gholamhoseinpoor et

al. (2015) ont synthétisé des nanoparticules d'argent à température ambiante de taille moyenne de 20 nm en utilisant un extrait de plante de *Z. tenuior* (Zt). La croissance des nanoparticules d'argent est arrêtée dans les 35 min de temps de réaction. Des nanoparticules bimétalliques or/argent ont été synthétisées à température ambiante en utilisant le jus de fruit de grenade par M. Meena Kumari et al. (2015), la réduction simultanée des ions d'or et d'argent conduit à la formation de l'alliage [21-24].

6. Mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques

En général, le mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques dans les extraits de plantes comprend trois phases principales :

- **La phase d'activation :** Pendant cette période la réduction des ions métalliques et la nucléation des atomes métalliques réduits se produisent.
- **La phase de croissance :** Pendant cette période, de petites nanoparticules adjacentes fusionnent spontanément en particules plus grosses (forment directement des nanoparticules par nucléation et croissance hétérogènes et réduction supplémentaire des ions métalliques ; appelée maturation d'Ostwald), ce qui s'accompagne d'Augmenter la stabilité thermodynamique des nanoparticules.
- **La phase de terminaison :** Le processus déterminant la forme finale des nanoparticules [25, 26]

Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre une généralité sur les nanomatériaux, ainsi que les propriétés optiques, catalytiques et Antimicrobiens et magnétiques et vibrationnelles, et les méthodes de leur synthèse Physique et chimique et le mécanisme de sa synthèse en plusieurs étapes Pour de nombreuses nanoparticules métalliques qui lui donnent des aptitudes remarquables pour des utilisations très variées.

Références

- [1] B. R. Cuenya, "Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 3127-3150, 2010.
- [2] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," *Arabian journal of chemistry*, vol. 12, pp. 908-931, 2019.
- [3] M. WAUTELET, *Les Nanoparticules Inorganiques*: Ed. Techniques Ingénieur, 2004.
- [4] M. Haruta, "Size-and support-dependency in the catalysis of gold," *Catalysis today*, vol. 36, pp. 153-166, 1997.
- [5] C. Wang, D. van der Vliet, K.-C. Chang, H. You, D. Strmcnik, J. A. Schlueter, *et al.*, "Monodisperse Pt₃Co nanoparticles as a catalyst for the oxygen reduction reaction: Size-dependent activity," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 19365-19368, 2009.
- [6] M.-J. Jeon, J.-K. Jeon, D. J. Suh, S. H. Park, Y. J. Sa, S. H. Joo, *et al.*, "Catalytic pyrolysis of biomass components over mesoporous catalysts using Py-GC/MS," *Catalysis Today*, vol. 204, pp. 170-178, 2013.
- [7] E. Fortunati, S. Mattioli, L. Visai, M. Imbriani, J. L. G. Fierro, J. M. Kenny, *et al.*, "Combined effects of Ag nanoparticles and oxygen plasma treatment on PLGA morphological, chemical, and antibacterial properties," *Biomacromolecules*, vol. 14, pp. 626-636, 2013.
- [8] I. Sondi and B. Salopek-Sondi, "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria," *Journal of colloid and interface science*, vol. 275, pp. 177-182, 2004.
- [9] S. Pal, E. J. Yoon, Y. K. Tak, E. C. Choi, and J. M. Song, "Synthesis of highly antibacterial nanocrystalline trivalent silver polydiguamide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 16147-16155, 2009.
- [10] K. B. A. Ahmed, S. Subramanian, A. Sivasubramanian, G. Veerappan, and A. Veerappan, "Preparation of gold nanoparticles using *Salicornia brachiata* plant extract and evaluation of catalytic and antibacterial activity," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 130, pp. 54-58, 2014.

- [11] L. Néel, "Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites," *Ann. géophys.*, vol. 5, pp. 99-136, 1949.
- [12] F. Tao, M. H. Qiao, Z. H. Li, L. Yang, Y. J. Dai, H. G. Huang, *et al.*, "Adsorption of phenylacetylene on Si (100)-2× 1: Reaction mechanism and formation of a styrene-like π -conjugation system," *Physical Review B*, vol. 67, p. 115334, 2003.
- [13] E. Duval, A. Boukenter, and B. Champagnon, "Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass: Observation by very-low-frequency Raman scattering," *Physical Review Letters*, vol. 56, p. 2052, 1986.
- [14] A. Courty, A. Mermet, P. Albouy, E. Duval, and M. Pileni, "Vibrational coherence of self-organized silver nanocrystals in fcc supra-crystals," *Nature materials*, vol. 4, pp. 395-398, 2005.
- [15] J. H. Hodak, A. Henglein, and G. V. Hartland, "Coherent Excitation of Acoustic Breathing Modes in Bimetallic Core– Shell Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 5053-5055, 2000.
- [16] D. Sanhes, "Nouveaux ligands dihydroanthracène vers la formation de nanoparticules et de complexes de palladium. Etudes de leur comportement catalytique dans différents milieux," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2008.
- [17] C. Petit and M. Pileni, "Nanosize cobalt boride particles: Control of the size and properties," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 166, pp. 82-90, 1997.
- [18] C. Petit, P. Lixon, and M. P. Pileni, "In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, pp. 12974-12983, 1993.
- [19] J. Wilcoxon, R. Williamson, and R. Baughman, "Optical properties of gold colloids formed in inverse micelles," *The Journal of chemical physics*, vol. 98, pp. 9933-9950, 1993.
- [20] C. B. Murray, a. C. Kagan, and M. Bawendi, "Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies," *Annual review of materials science*, vol. 30, pp. 545-610, 2000.
- [21] N. J. Reddy, D. N. Vali, M. Rani, and S. S. Rani, "Evaluation of antioxidant, antibacterial and cytotoxic effects of green synthesized silver nanoparticles by

- Piper longum fruit," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 34, pp. 115-122, 2014.
- [22] D. Philip, "Honey mediated green synthesis of gold nanoparticles," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 73, pp. 650-653, 2009.
- [23] S. Yallappa, J. Manjanna, M. Sindhe, N. Satyanarayan, S. Pramod, and K. Nagaraja, "Microwave assisted rapid synthesis and biological evaluation of stable copper nanoparticles using T. arjuna bark extract," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 110, pp. 108-115, 2013.
- [24] B. Sadeghi and F. Gholamhoseinpoor, "A study on the stability and green synthesis of silver nanoparticles using Ziziphora tenuior (Zt) extract at room temperature," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 134, pp. 310-315, 2015.
- [25] I. O. Minatel, C. V. Borges, M. I. Ferreira, H. A. G. Gomez, C.-Y. O. Chen, and G. P. P. Lima, "Phenolic compounds: Functional properties, impact of processing and bioavailability," *Phenolic Compd. Biol. Act.*, pp. 1-24, 2017.
- [26] S. Si and T. K. Mandal, "Tryptophan-based peptides to synthesize gold and silver nanoparticles: a mechanistic and kinetic study," *Chemistry—A European Journal*, vol. 13, pp. 3160-3168, 2007.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules métalliques

1. Introduction

L'avancée dans le domaine des nanobiotechnologies, en particulier la capacité à préparer des nanomatériaux à base d'oxyde métalliques végétaux de taille et de forme spécifiques, sont susceptibles de conduire au développement de nouveaux agents antibactériens. Les activités fonctionnelles des nanoparticules sont influencées en grande partie par leurs tailles. Par conséquent, les nanoparticules sont intéressantes en raison de leurs propriétés biologiques physiques, chimiques uniques dans divers champs, y compris la médecine. Les propriétés des nanoparticules peuvent facilement être modifiées par la réduction ou le changement de leur taille[1]

2. Synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait de feuille de *Phoenix Dactylifera. L*

Djamel Barani et son équipe en 2019, Ils ont mené cette étude pour la première fois pour examiner l'efficacité de l'extrait de feuille Phoenix Dactylifera. L avec l'acétate de zinc pour la synthèse de nanoparticules de ZnO. L'effet de la concentration de sel dans l'extrait sur les propriétés de nanoparticules de ZnO a été étudié. La caractérisation des NPs de ZnO a été effectuée par les techniques suivantes : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales, l'UV-vis caractérise la nature d'absorbance de molécules obtenues, l'infrarouge à transformation de Fourier (FTIR) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les NPs, en fin le MEB pour voir la morphologie des nanoparticules synthétisées [2].

2.1 Préparation de l'extrait de *Phoenix Dactylifera. L*

Les feuilles fraîches de Phoenix Dactylifera. L (figure III.1) ont été récoltées dans la région d'El Oued. D'abord ont été lavés plusieurs fois pour éliminer les impuretés et poussières. Après le séchage à l'ombre à température ambiante pendant 5 à 7 jours, on fait le broyage pour obtenir une poudre fine. L'extrait a été préparé en mettant 10 g de la poudre avec 100 ml d'eau distillée dans un bécher en verre de 500 ml. Le mélange a été agité pendant 24 heures à température ambiante. L'extrait était filtré avec un papier filtre et conservé dans une bouteille hermétique à 6 °C [2].



Figure III.1 : Image de *Phoenix Dactylifera. L.*

2.2 Synthèse de nanoparticules de ZnO

L'extrait aqueux de *Phoenix Dactylifera. L.* a été mis à réagir avec la solution déshydratante d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans un système de bain aqueux avec agitation continue à 80°C pendant 30 minutes (figure III.2). Le rapport volumique entre l'extrait de feuille et le zinc l'acétate a été pris comme 100 ml / 200 ml.

La formation de nanoparticules d'oxyde de zinc est indiquée par un changement de couleur du mélange solution du vert au brun foncé. Les produits obtenus étaient recueilli par centrifugation à 4000 tr / min pendant 15 minutes, puis lavé à l'eau distillée et séché à 100°C avant son recuit à 450°C pendant 3 heures. Les poudres résultantes ont été stockées pour différentes caractérisations [2].

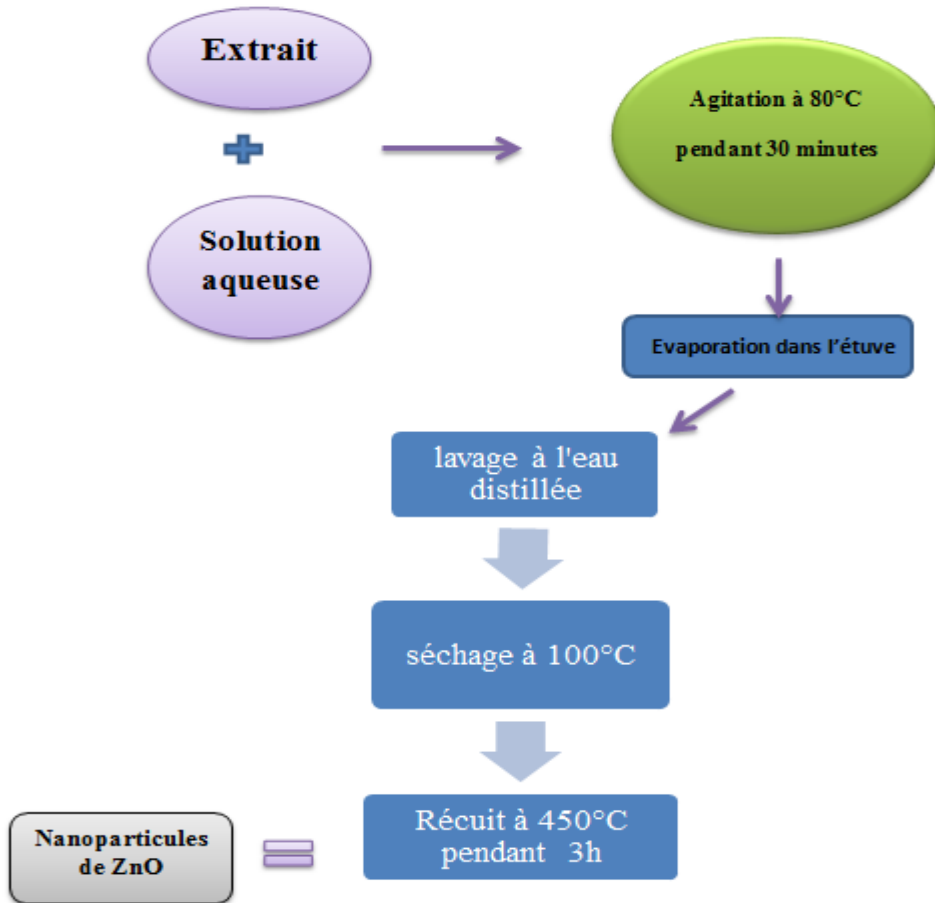


Figure III.2 : Schéma de la synthèse des nanoparticules de ZnO.[2]

2.3 Résultats et discussion

2.3.1 Analyse par spectroscopie UV-visible

Spectres UV-Vis de la solution de NP d'oxyde de zinc synthétisée, utilisant l'extrait de feuilles Phoenix Dactylifera. L, sont montrés sur la Figure III.3. Comme le montre cette figure, l'absorption de la bande est exposée à environ 350 nm, ce qui est attribué à la formation d'oxyde de zinc. Une augmentation de l'intensité de la bande avec l'augmentation de la concentration d'acétate de zinc est observée. Cela peut être dû au nombre croissant de nanoparticules formées en raison des transformations des ions zinc, qui peuvent être causés par l'extrait [2].

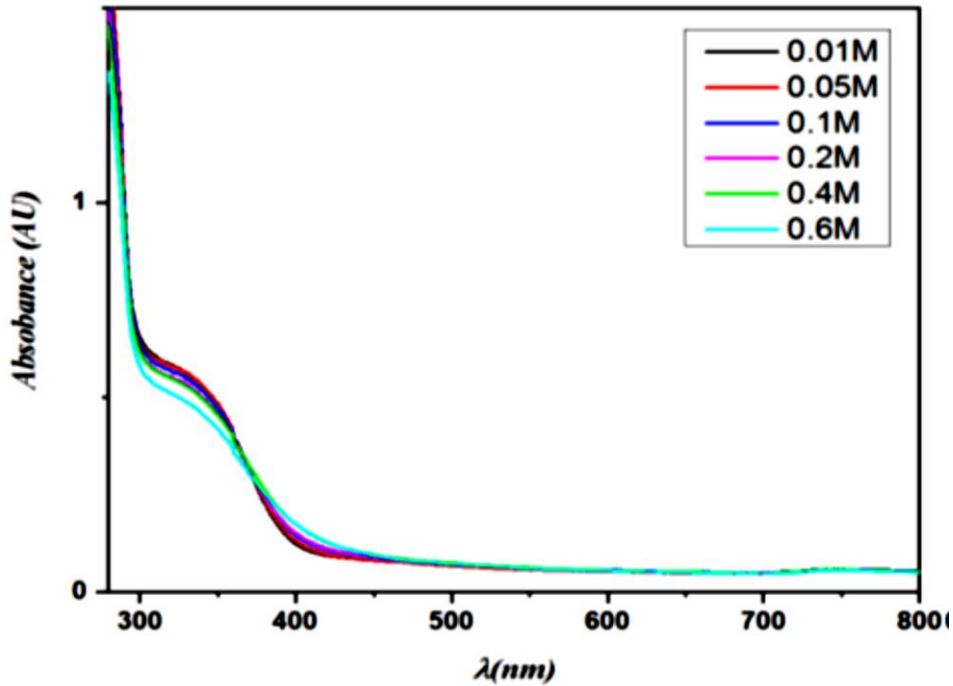


Figure III.3 : Absorbance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisée avec différentes concentrations d'acétate de zinc.[2]

Ce que montre la Figure III.4 sont les spectres de transmittance UV-Vis des mêmes échantillons, qui pour tous ceux-ci étaient plus de 88% dans la région (400-900 nm). Une diminution brutale de cette transmittance dans la région inférieure à 400 nm a été observée, ce qui représente les bandes d'absorption fondamentales (bande de valence à bande de conduction des nanoparticules de ZnO) [2].

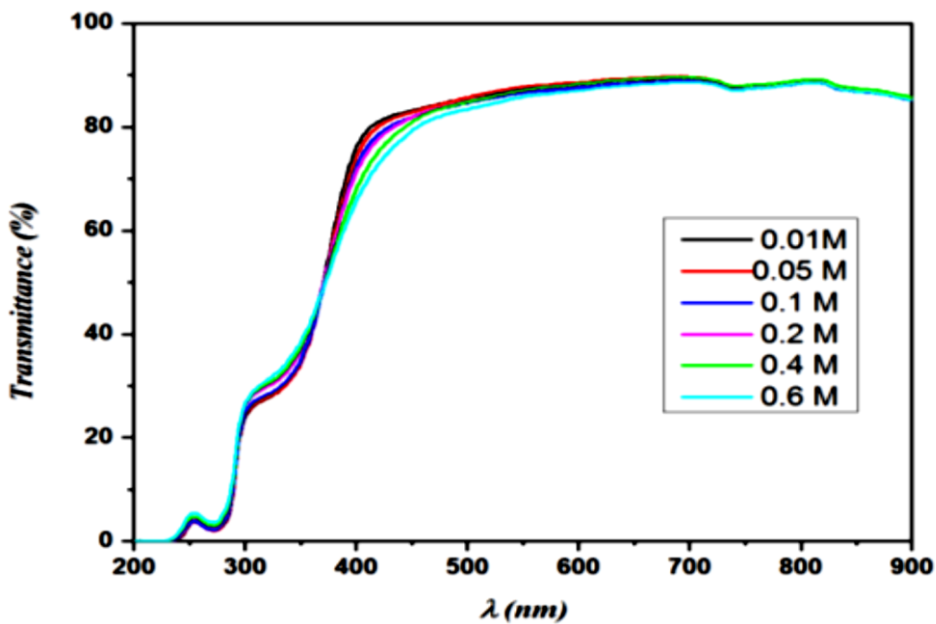


Figure III.4 : Spectres de transmittance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparée avec différentes concentrations.[2]

2.3.2 Analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

L'étude par spectroscopie infrarouge FTIR a été utilisée pour trouver les biomolécules possibles dans l'extrait de Phoenix Dactylifera. L'impliqué dans la formation et la stabilisation des NPs ZnO. Les groupes fonctionnels possibles de l'extrait avant son utilisation sont indiqués dans la figure III.5, les spectres d'absorption des NPs ZnO préparés et l'extrait avant et après son utilisation ont été exposés. Pour les échantillons de ZnO NPs synthétisés et calcinés à 450°C, les pics d'adsorption à 593 et 674 cm^{-1} sont attribués aux NPs ZnO.

En outre, le spectre FTIR de l'extrait avant son utilisation montre des pics et des bandes forts à 3422, 2934, 1631, 1402, 1208, et 1070 cm^{-1} . La bande de vibrations d'étirement large la plus remarquable correspond à 3422 cm^{-1} est liée à l'O-H libre dans les liaisons de groupe de molécule et d'O-H. Les bandes de 2934, 1631, 1402 et vont de 1208 à 1070 cm^{-1} représentent les hydrocarbures saturés C-H (Csp₃-H), le groupe carbonyle (C=O), l'étirement de l'anneau aromatique C=C et les liaisons C-OH, respectivement. Alors que la bande autour de 2354 cm^{-1} correspond au mode de vibration du CO₂, qui peut être entré dans l'extrait, de son environnement environnant. De telles conceptions nous conduisent à proclamer que les agents responsables de la formation des NPs ZnO sont les composés phénoliques [2].

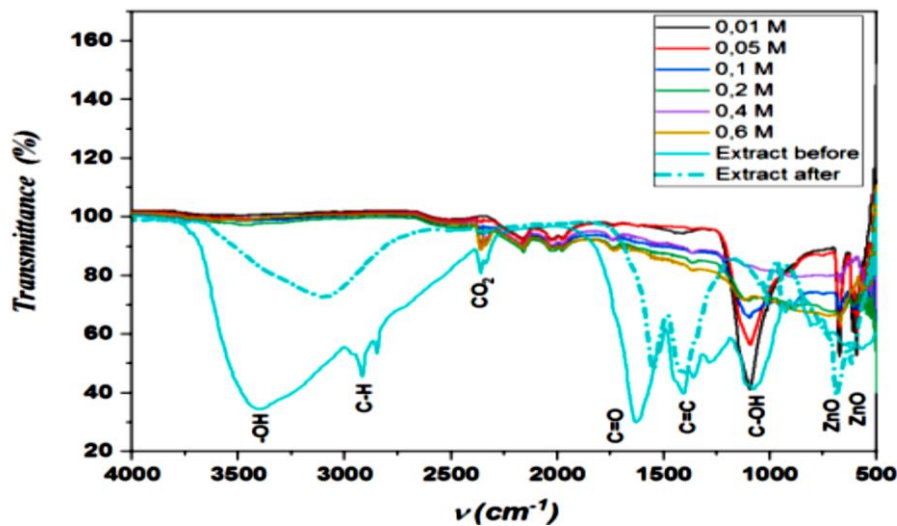


Figure III.5 : Spectre FTIR de Phoenix Dactylifera. L et les nanoparticules de ZnO préparées.[2]

2.3.3 Analyse par DRX

La Figure III.6 présente les spectres XRD des nanoparticules de ZnO synthétisées avec différentes concentrations d'acétate de zinc. On voit clairement que des pics de

diffraction sont présents dans tout le spectre de l'échantillon. Différents plans cristallins tels que (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (202) (104) et (203) correspondent bien à la structure würtzite hexagonale de ZnO ayant la carte JCPDS N° : 01.089-0510. Les intensités des pics (100), (002) et (101) augmentent légèrement avec l'augmentation de la concentration d'acétate de zinc dans la solution jusqu'à 0,4 M puis diminuer pour la dernière concentration. La présence de pics (100), (002) et (101) dans le spectre XRD indique la formation de la haute pureté de cristallinité des nanoparticules de ZnO. De plus, aucun pic n'était observé en raison d'autres impuretés [2].

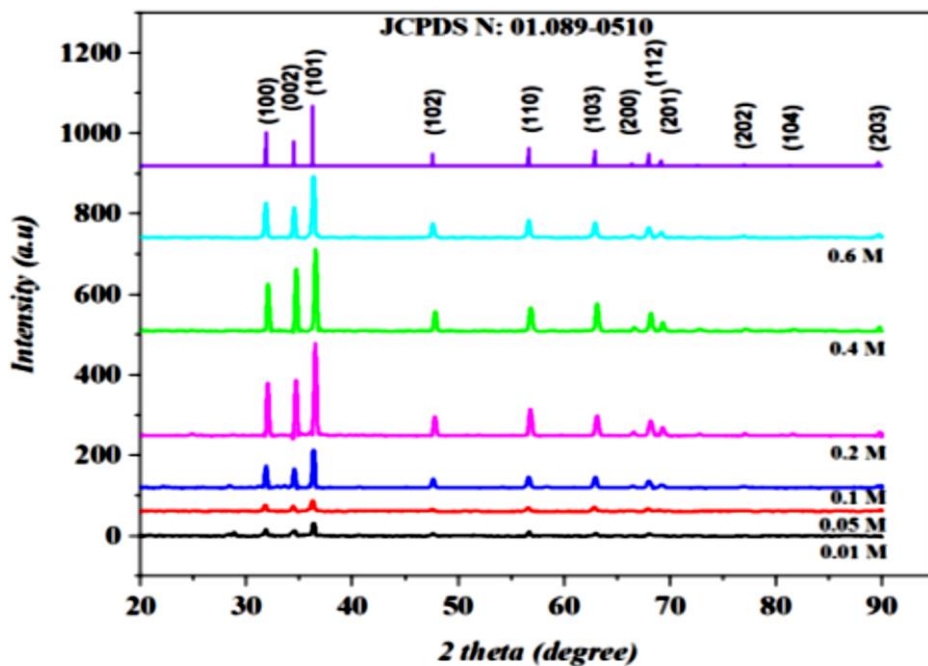


Figure III.6 : Diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO en fonction de la concentration.[2]

2.3.4 Analyse par MEB

La figure III.7 (a et b) présente des images MEB des nanoparticules de ZnO synthétisées. Il est clairement montré que, en général, les nanoparticules dépendent de la concentration de l'acétate de zinc. Différentes formes irrégulières sont observées ; un mélange de coton séché et de feuilles (Figure III.7 a) dans les cas des concentrations (0,01 et 0,05 M). Alors que pour le reste des concentrations de l'acétate de zinc, (Figure III.7 b), il a été observé qu'il existe plus d'une forme (des particules de forme hexagonale et autre de forme longitudinale des nanoparticules de ZnO) [2].

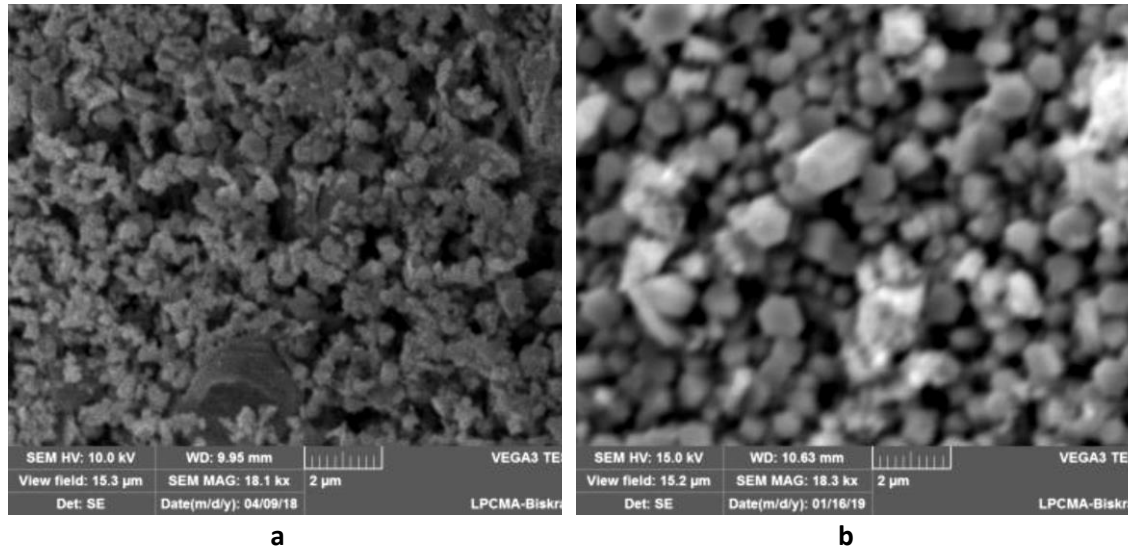


Figure III.7 : Images MEB de nanoparticules de ZnO synthétisées.[2]

3. Synthèse verte de nanoparticules de Fe₃O₄ à l'aide d'extrait des graines de *Syzygium cumini*

Sada Venkateswarlu et son équipe ont été préparés en 2014 des nanoparticules magnétiques sphériques de Fe₃O₄ (SMNPs) en utilisant l'extrait de graines de *Syzygium cumini* (*S. cumini*), qui est un déchet fruitier non toxique et écologique. L'extrait de graines de *S. cumini* agit comme un solvant vert, un agent réducteur dans lequel l'acétate de sodium agit comme agent stabilisateur électrostatique. Les nanoparticules synthétisées vertes ont été caractérisées à l'aide de diverses techniques telles que la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à transmission (TEM) et la spectroscopie FTIR. L'étude XRD a révélé que les SMNPs synthétisés ont une structure cubique de type spinelle inverse. La boucle d'hystérésis des nanoparticules de Fe₃O₄ montre un excellent comportement ferromagnétique avec une valeur de magnétisation à saturation de 13.6 emu/g [3].

3.1 Préparation de l'extrait de *Syzygium cumini*

Les graines collectées ont été soigneusement rincées avec de l'eau à double distillation pour se débarrasser des particules de poussière. Plus tard, les graines de *S. cumini* (Figure III.8) ont été déterrées en petits morceaux et séchées à température pendant environ 21 jours. Les morceaux séchés ont été broyés pour les convertir en poudre.

Une quantité de 10 g de poudre séchée a été mélangée avec 100 ml d'eau dans un ballon à fond rond de 250 ml, et chauffée au reflux pendant 1 h à 70 °C jusqu'à ce que la couleur de la solution passe de la couleur aqueuse à la couleur terre de Sienne brute claire. Ensuite, l'extrait résultant a été refroidi à température et filtré. Le filtrat a été stocké à -4°C afin d'être utilisé pour d'autres expériences [3].



Figure III.8 : Image de *Syzygium cumini*.

3.2 Synthèse de nanoparticules de Fe₃O₄

Les SMNPs Fe₃O₄ ont été préparés de manière simple et écologique méthode. Environ 2,16 g de FeCl₃ 6H₂O et 6,56 g d'acétate de sodium ont été dissous dans 40 ml d'extrait de graines de *S. cumini* fraîchement préparé la solution résultante contient des polysaccharides et d'autres biomolécules et, par conséquent, le mélange a été agité vigoureusement pendant deux heures à 65 °C. dans un ballon à fond rond de 100 ml. Après 2 h, la solution résultante transformée en couleur noire homogène indiquant la formation de SMNPs Fe₃O₄. La solution obtenue a été refroidi à la pièce température et le produit noir obtenu a été isolé en appliquant un flux magnétique externe. Il avait été lavé 3 fois avec de l'éthanol et séché dans une étuve à 90 °C pendant une nuit et éventuellement stocké [3].

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Analyse par DRX

Figure III.9 révèle le modèle XRD de nanoparticules magnétiques Fe₃O₄ obtenues à l'aide d'extrait de graines de *S. cumini*. Les diagrammes XRD des nanoparticules

magnétiques Fe_3O_4 présentent plusieurs pics de réflexion relativement forts dans la région 2θ de 5 à 90°. On a constaté que chacun des pics de réflexion à (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (3 3 3), (4 4 0), (5 3 3) et (7 3 1) sont souvent bien indexés sur la structure cubique à faces centrées en spinelle inverse des nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 (carte JCPDS no. 74-0748) cohérente avec les positions des pics de réflexion et les intensités relatives qui confirment que les nanoparticules synthétisées au cours de cette étude étaient les nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 . La taille de cristallite décidée en appliquant l'équation de Scherrer.

La résultante la taille moyenne des cristallites des SMNPs Fe_3O_4 était de 14 nm coïncidait bien avec le résultat TEM [3].

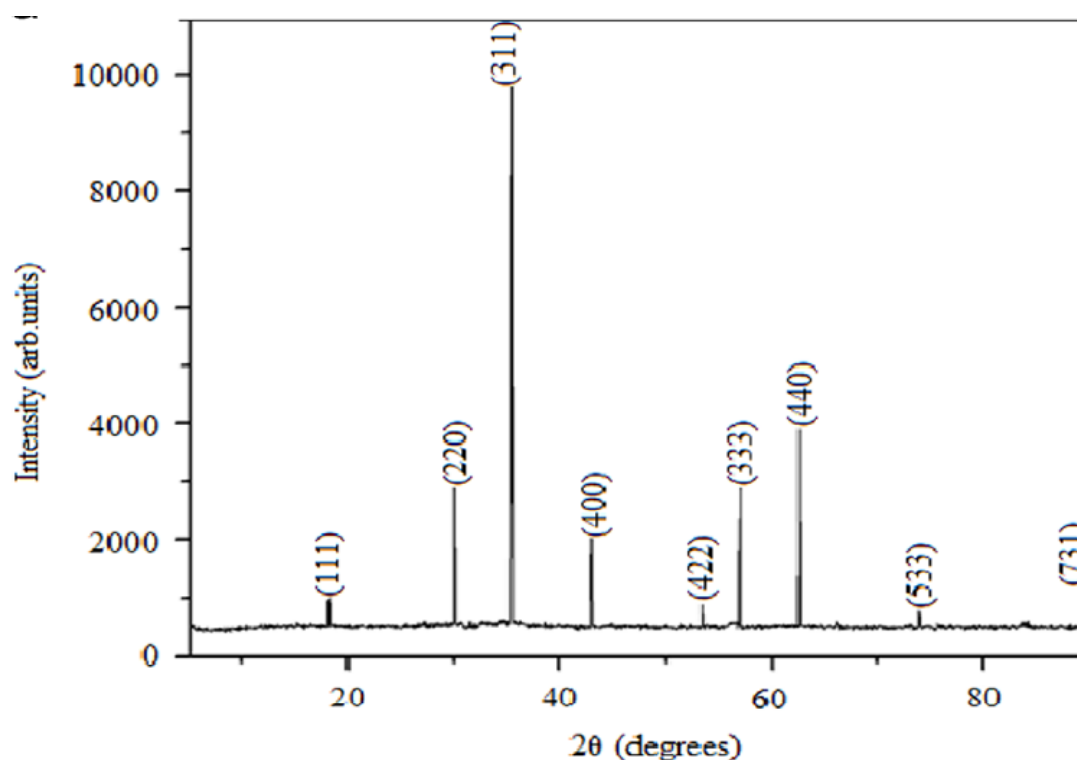


Figure III.9 :Schéma de diffraction des rayons X de Fe_3O_4 SMNPs (a).[3]

3.3.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Figure III.10 représente les spectres FTIR de la courbe d'extrait de *S. cumini* (a) et de la courbe Fe_3O_4 (b). Les 2 courbes suggèrent qu'il y avait une variation dans l'intensité des pics dans plusieurs régions. Un pic grave a été identifié à 3635 cm^{-1} et correspond aux vibrations d'étirement O – H (groupe polyphénolique), ce pic est passé de 3635 à

3458 cm^{-1} ce qui indique l'implication possible des polyphénols dans la synthèse des nanoparticules. L'autre pic qui passe de 2922 à 2851 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement C – H des groupes méthyle et méthoxy et à leur rôle. La hauteur à 1730 cm^{-1} dans la courbe (a) est passée à 1710 cm^{-1} dans la courbe (b) et peut révéler l'implication de la vibration d'étirement C=O des dérivés d'acide et des personnes 1623 cm^{-1} et 1310 cm^{-1} pics ont été attribués à C=C de cycles aromatiques et groupes amide. La courbe (b) indique la bande caractéristique de Fe – O à 579 cm^{-1} et est un signe de Fe_3O_4 . Les résultats FT-IR indiquent également la présence de polyphénols, de flavonoïdes et d'autres biomolécules au sein de la graine de *S. cumini*[3].

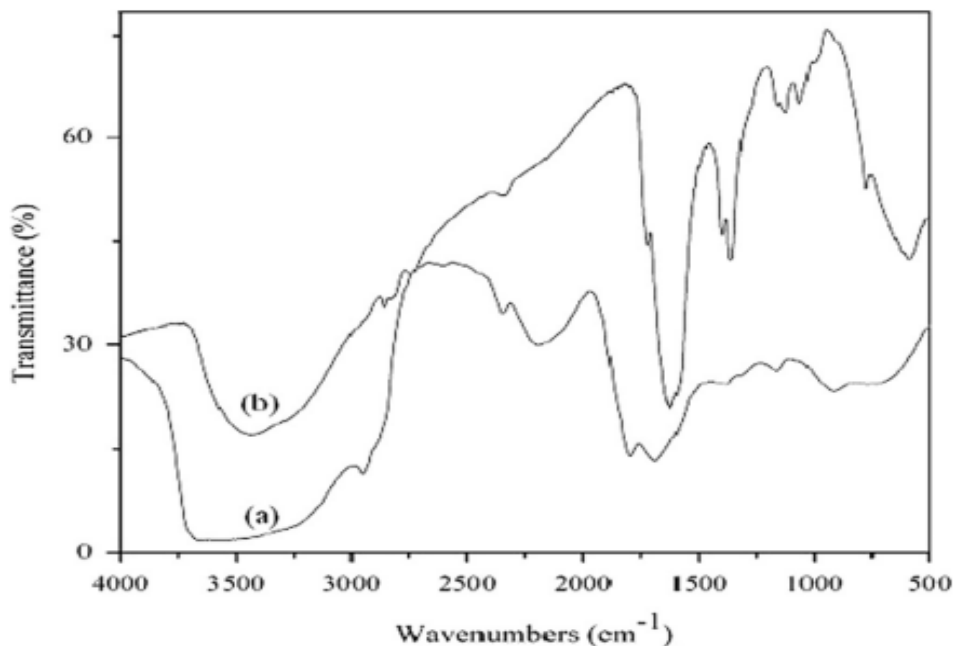


Figure III.10 : Spectres FTIR d'extrait de *S. cumini* (a) Fe_3O_4 SMNPs (b).[3]

4. Synthèse verte de nanoparticules de CuO à l'aide d'extrait des fleurs d'*Anthemisnobilis*

Des nanoparticules (NPs) de CuO ont été préparées par Mahmoud Nasrollahzadeh et son équipe en 2015 ont été utilisé l'extrait de fleurs d'*Anthemisnobilis* comme agent réducteur et stabilisateur. Les NPs de CuO synthétisées ont été caractérisées par des techniques SEM, EDS, XRD, FTIR et UV-visible. La séparation et la réutilisation des NPs de CuO étaient très simples, efficaces et économiques [4].

4.1 Préparation de l'extrait d'*Anthemisnobilis*

50 g de parties aériennes séchées des fleurs d'*anobilis*(figure III.11) ont été mis en poudre et chauffés au reflux à 80 ° C avec 250 ml d'eau distillée stérile pendant deux

heures. Ensuite, on a laissé le mélange refroidir à température et un extrait aqueux a été facilement obtenu par filtration [4].



Figure III.11 : Image des fleurs d'*Anthemisnobilis*.

4.2 Biosynthèse des NPs CuO à l'aide d'extrait de fleurs d'*anobilis*

50 ml de l'extrait aqueux des fleurs végétales ont été ajoutés goutte à goutte à 50 ml de solution 0,003 M bien mélangée de CuCl_2 sous agitation constante à 60°C pendant 2h. Après 20 min, la couleur de la solution a été modifiée pendant le processus de chauffage grâce à l'excitation de la résonance de surface qui indique la formation de CuO NPs. De plus, la stabilité des NPs CuO a été contrôlée par spectroscopie UV – vis à des moments allant de 3 min à au moins un mois. La solution de nanoparticules obtenue est centrifugée à 6500 tr / min pendant 30 min et la précipitation est ensuite séchée à l'air pendant vingt-quatre h à température ambiante [4].

4.3 Résultats et discussion

4.3.1 Analyse par spectroscopie UV-visible

Figure III.12 montre les spectres UV – vis de la formation de CuO NPs. La réaction a été achevée au bout de 3 min. Le spectre obtenu a montré l'absorbance maximale à 250 nm à différentes plages de temps indiquant l'absorption de surface de particules d'oxyde cuivrique nanométriques et la formation de nanoparticules. Telles que contrôlées par UV – vis, les nanoparticules synthétisées par cette méthode sont assez stables sans variance significative dans la forme, la position et la symétrie du pic d'absorption même après 30 jours, ce qui démontre la stabilité des nanoparticules produit [4].

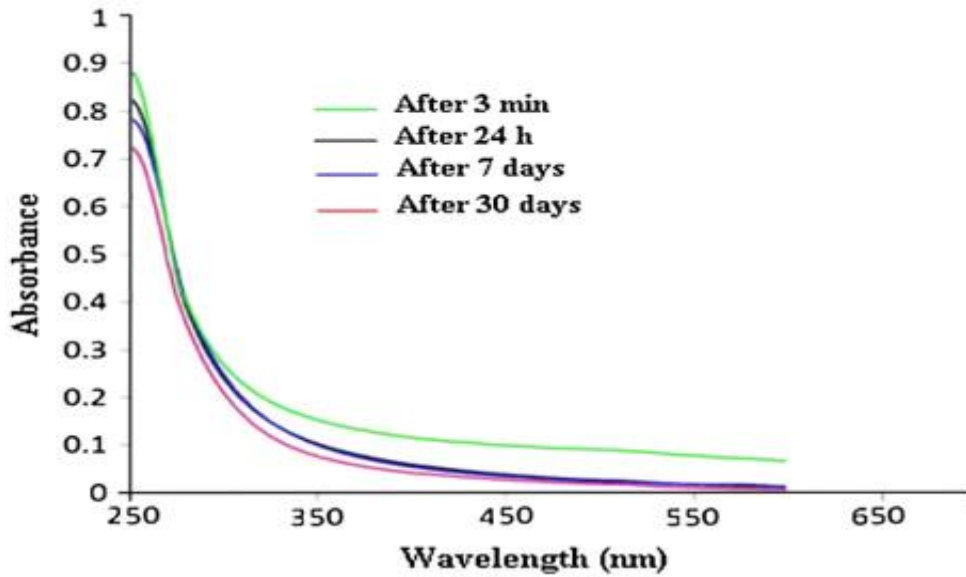


Figure III.12 : Spectre UV-vis des NPs de CuO bio synthétisées à l'aide d'un extrait aqueux de fleurs *d'Anthemis nobilis* entre 3 min et 30 jours.[4]

4.3.2 Analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

L'analyse FTIR (Figure III.13) a été gérée pour démontrer le responsable composé phytochimiques au cours de la synthèse verte de CuO NPs. Le spectre FTIR de l'extrait brut, (Figure III.13 A) a représenté des pics à 3460 cm^{-1} , 2975 cm^{-1} , 1705 cm^{-1} et 1430 cm^{-1} qui représentent OH libre dans la molécule et le groupe OH formant des liaisons hydrogène, des hydrocarbures saturés ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), groupe carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) et étirant le cycle aromatique $\text{C}=\text{C}$, respectivement. En raison de la présence de ces groupes fonctionnels à l'intérieur de la structure des polyphénols, le spectre peut démontrer la présence de phénoliques dans l'extrait de plante et étayer les résultats des littératures associées. En outre, le spectre FTIR des CuO NPs est montré sur la Figure III.13 B. Les bandes apparues sont des modes vibrationnels du réseau indiquant les groupes fonctionnels de biomolécules adsorbées sur des nanoparticules. La large bande en 3462 cm^{-1} est une liaison d'étirement -OH du groupe fonctionnel hydroxyle. Le groupe environ 1415 cm^{-1} est généralement attribué à la vibration de flexion des groupes sp^2 -carbone pour aromatique et 1675 cm^{-1} pour le groupe fonctionnel carbonyle [4].

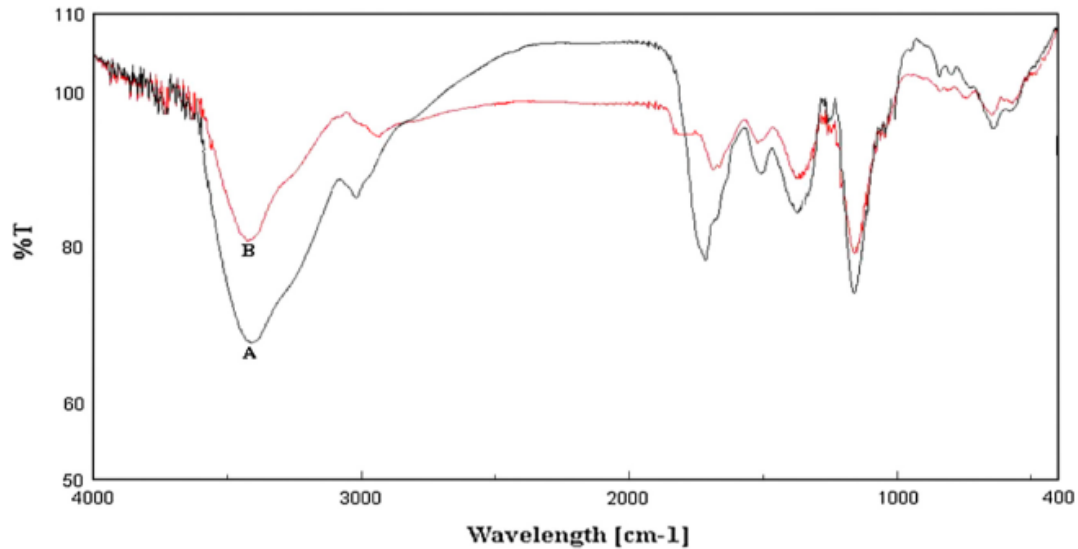


Figure III.13 : Spectres FT-IR de l'extrait aqueux de fleurs *d'Anthemis nobilis*(A) et des NPs de CuO synthétisées (B).[4]

5. Synthèse verte de nanoparticules d'AgNO₃ à l'aide de l'extrait de Tomate

Dans cette section, nous présentons la synthèse verte des nanoparticules d'AgNO₃. Kishore Chand et son équipe ont mené cette étude en 2019 où des nanoparticules d'AgNO₃ ont été synthétisées à partir d'extrait de plante de tomate. La caractérisation des NPs de AgNO₃ a été effectuée par les techniques suivantes : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales, l'UV-vis caractérise la nature d'absorbance de molécules obtenues, l'infrarouge à transformation de Fourier (FTIR) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les NPs, en fin le MEB pour voir la morphologie des nanoparticules synthétisées [5].

5.1 Préparation de l'extrait de Tomate

Tout d'abord, les tomates ont été Couper en petits morceaux et lavées avec de l'eau distillée trois fois, puis 20 g de tomate en poudre ont été mélangés dans 200 ml d'eau distillée dans plusieurs béchers, puis les mélanges ont été chauffés à ébullition pendant 20 min pour obtenir les extraits aqueux. Après refroidissement, les mélanges ont été filtrés par du papier Whitman 1 et stockés à 40 ° C pour une utilisation ultérieure [5].



Figure III.14 : Image de *Solanum lycopersicum* (tomate).

5.2 Synthèse de nanoparticules d'AgNO₃

Une solution 1 mM d'AgNO₃ a été préparée en dissolvant 16,987 g d'AgNO₃ dans 1 L d'eau distillé à l'intérieur du bêcher et a été conservée jusqu'à son utilisation. Des extraits de tomate (10 ml) ont été mélangés avec 10 ml de solution d'AgNO₃ dans le bêcher en utilisant un agitateur pendant 10 minutes et maintenus pendant 24 heures à température standard. La réduction de l'ion Ag a été observée en changeant de couleur du blanc au brun puis au brun foncé. La couleur de la réponse changeait en raison de la formation d'Ag Nps. Au bout de 24 heures, les nanoparticules synthétisées ont été centrifugées à 12 000 tr / min pendant 10 minutes et lavées plusieurs fois avec de l'éthanol et de l'eau distillé. Les échantillons obtenus ont été transférés dans une boîte de Pétri et séchés à 70 ° C pendant une étuve à vide pendant 12 heures[5].

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Analyse par spectroscopie UV-visible

La formation d'Ag NPs synthétisés par des extraits de tomate a montré la bande d'absorbance bien définie à 432 et 450 nm Figure III.15. Les bons développements des bandes indiquent que les nanoparticules ont été formées avec succès par tous les extraits. Cela indique clairement que des agents réducteurs sont présents dans les extraits de tomates. Conformément à la littérature précédente, les pics d'absorption des nanoparticules d'argent sont compris entre 400 et 450 nm [5].

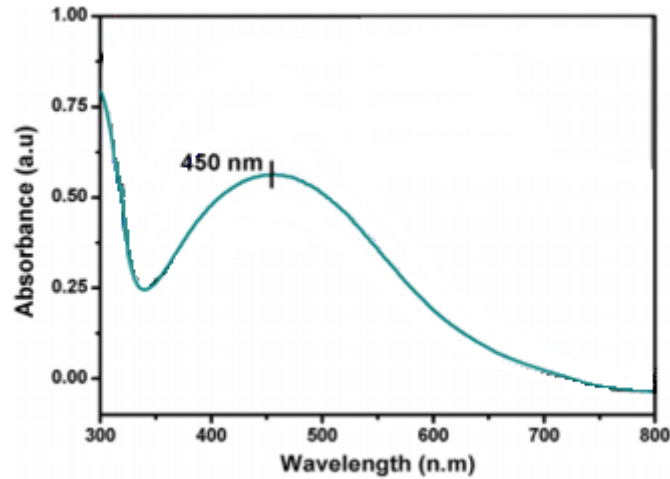


Figure III.15 :Spectroscopie UV-visible des Ag Nps d'argent.[5]

5.3.2 Analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Le spectre FTIR d'Ag Nps synthétisé avec la tomate (Figure III.16),montre différents pics à 3490, 3495, 3480, 1625, 1630, 1370, 1375 et 740 cm^{-1} . Le pic extrême et large à 3500–3200 cm^{-1} désigne les phénols et alcools liés par NAH, OAH et H-étirant respectivement les vibrations des groupes amide. Les bandes apparaissant dans la gamme de 1700–1600 et 1300–1000 cm^{-1} désignent le C,O. Des composés nitro étirant la symétrie et des amines étirant C-N sont présents dans ces extraits végétaux qui sont responsables de la formation d'Ag NPs. Ces biomolécules pourraient jouer le rôle d'agents réducteurs et stabilisants. Conformément aux études précédentes, la bande apparaissant dans les gammes de 1700–1600 cm^{-1} dans le spectre indique la formation d'Ag NPs[5].

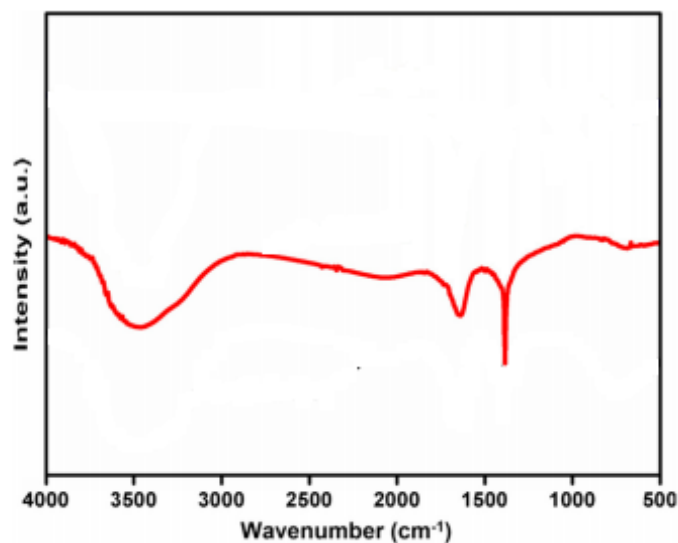


Figure III.16 : Spectres FTIR d'Ag Nps synthésés avec Tomate.[5]

5.3.3 Analyse par DRX

Le pic proéminent d'Ag Nps a été formé dans l'intervalle de (36,5 à 80), le spectre de DRX (Figure III.17), a montré les quatre pics différents à 38,16, 44,3, 64,43 et 77,4 avec la valeur de plan de réseau correspondante enregistrée à (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) et (3 1 1) de cristal d'argent. Les dimensions des nanoparticules ont été calculées à l'aide de l'équation de Scherrer. La taille typique des nanoparticules synthésésés avec et des extraits de tomate était de 22,6 nm [5]

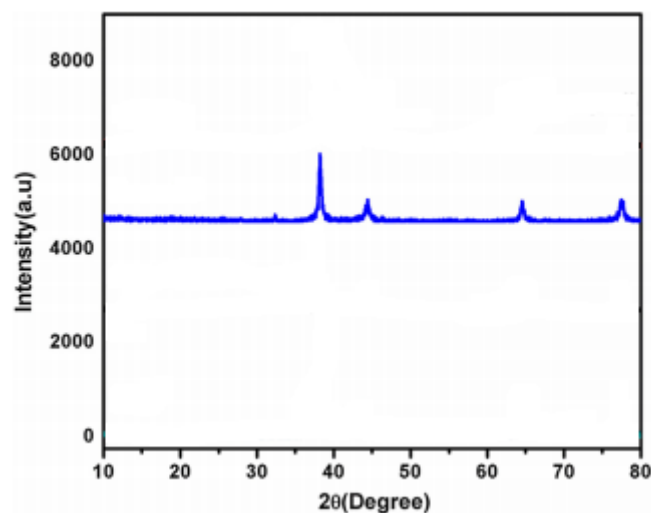


Figure III.17 : Modèle XRD d'Ag NPs synthésésés avec Tomate [5]

5.3.4 Analyse par MEB

La Figure III.18 représente la morphologie de surface et la topographie de nanoparticules d'Ag synthétisées et montre que la morphologie de l'Ag NPs synthétisé est presque de forme sphérique et à l'état aggloméré [5].

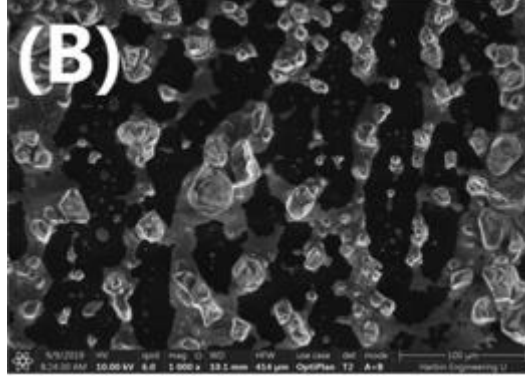


Figure III.18 : Images MEB de nanoparticules d'Ag NPs utilisant extrait de Tomate.[5]

6. Synthèse verte de nanoparticules de NiO à l'aide d'extrait de feuilles de *Solanum trilobatum*

Dans cette section, nous présentons la synthèse verte des nanoparticules NiO. A. Angel Ezhilarasi et son équipe ont mené cette étude en 2019 où des nanoparticules NiO ont été synthétisées à partir d'extrait de plante de *Solanum trilobatum*. La caractérisation des NPs de NiO a été effectuée par les techniques suivantes : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales, l'UV-vis caractérise la nature d'absorbance de molécules obtenues, l'infrarouge à transformation de Fourier (FTIR) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les NPs[6].

6.1 Préparation de l'extrait de feuilles de *Solanum trilobatum*

Environ 25 g de feuilles de *Solanum trilobatum* ont été soigneusement lavés, coupés en morceaux fins et broyés dans un mortier. Les feuilles ont été encore immiscées dans de l'eau désionisée et de l'éthanol et incubées à température ambiante pendant un jour. Plus tard, la solution a été soumise à une agitation constante et l'infusion a été filtrée par du papier filtre Whitman 1. L'extrait résultant a été utilisé comme extrait de

plante *Solanum trilobatum* qui agit comme carburant et agent réducteur pour la préparation du nanomatériau [6].



Figure III.19 : Fleure de *Solanum trilobatum*.

6.2 Synthèse de nanoparticules de NiO

Le nitrate de nickel et l'extrait de feuille de *Solanum trilobatum* ont été utilisés comme précurseurs pour synthétiser des nanoparticules de NiO (NiO NPs) par la méthode de combustion sur plaque chauffante. Environ 80 ml d'une solution 0,1 mM de Ni (NO₃)₂ ont été mélangés avec 20 ml d'extrait végétal sous agitation constante et continue pendant 1 h afin d'obtenir une solution homogène. La solution homogène obtenue a été soumise à un chauffage en plaçant le mélange sur une plaque chauffante à 250°C pendant 15 min. Initialement la solution a bouilli et a subi une déshydratation suivie d'une décomposition et d'un dégagement de gaz donnant une poudre de couleur brune qui a ensuite été séchée dans le four à air chaud à 110 °C. L'oxyde de nickel obtenu sous forme de poudre brune a finalement été recuit à 300 °C pendant deux heures et il avait été estimé à 1,5 g [6].

6.3 Résultats et discussion

6.3.1 Analyse par DRX

Le spectre DRX des nanoparticules de NiO est illustré à la figure III.20 Les pics de haute intensité présentés dans le spectre DRX indiquent la nature cristalline et donc la croissance de la taille des cristallites des NPs NiO. Il est évident qu'aucun pic

caractéristique d'impuretés n'a été enregistré dans le spectre, ce qui confirme la phase de haute pureté de l'échantillon. Les pics de diffraction obtenus sont souvent indexés sur la phase cubique centrée de NiO, et sont en bon accord avec les données standard (JCPDS 04-0835). Les pics larges obtenus correspondent aux évolutions des troubles du réseau et des lacunes en oxygène au sein de l'interface des nanomatériaux NiO. Les pics positionnés aux valeurs 2θ : 37.06, 43.02, 63.06, 75.37 et 79.37 sont souvent indexés à (111), (200), (220), (311) et (222) plans cristallins de NiO, respectivement. La taille des cristallites évaluée à partir du plan de haute intensité s'est avérée être de 23,21 nm. La formation d'oxyde de nickel avec une taille de particules réduite est souvent attribuée à la tactique employée en utilisant l'extrait de feuille de *Solanum trilobatum* car le carburant, qui agit presque comme un bon agent réducteur. Ainsi, les NPs de NiO synthétisées avec une cristallinité élevée liée à une taille de particule réduite et une surface élevée donneraient un effet significatif sur les activités catalytiques [6].

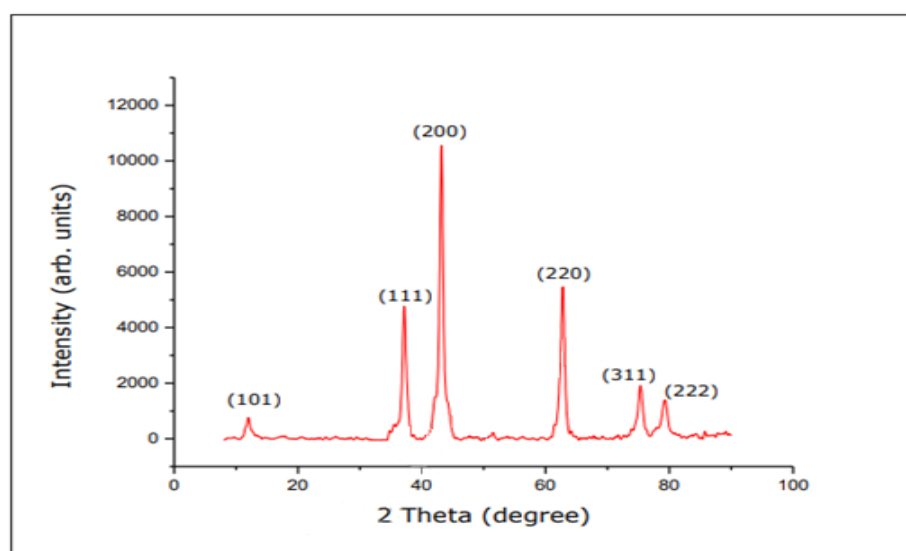


Figure III.20 : Modèle DRX de nanoparticules NiO préparées à partir d'extrait de plante *Solanum trilobatum*. [6]

6.3.2 Analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Les groupes fonctionnels de surface des NP NiO synthétisés a été obtenu par des spectres de transmission FTIR et est montré sur la figure III.21. Généralement le phénomène optique des vibrations inter atomiques en particulier les oxydes métalliques ont des bandes inférieures à 800 cm^{-1} , la large bande à partir de $400 - 874$

cm^{-1} correspond au mode de vibration d'étirement Ni–O. Le large phénomène optique avec un pic centré à 3420 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement O–H des molécules d'eau intercalaires, qui est adsorbée sur les NPs d'oxyde de nickel pendant la calcination. Les bandes fortes et étroites observées à 1088 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} , 1704 cm^{-1} et 1910 cm^{-1} correspondent à la vibration d'étirement C–O, au mode de vibration d'étirement aromatique C=C, à la vibration d'étirement C=O du groupe acide et des cycles aromatiques para-substitués, en raison de la présence d'une diffusion de composés phytochimiques dans l'extrait de feuille de *Solanum trilobatum*. Ainsi, le spectre obtenu indique que les NPs de NiO telles que synthétisées sont de phase de haute pureté et sont en outre en bon accord avec le modèle DRX [6]

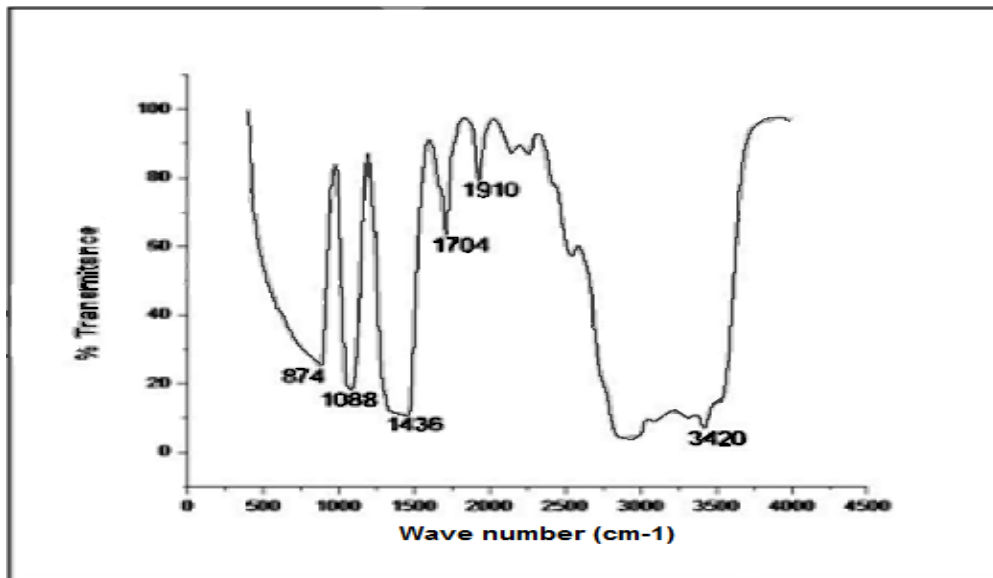


Figure III.21 : Spectres FT-IR de nanoparticules NiO.[6]

Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons présenté une étude bibliographique sur la synthèse de nanoparticule des oxydes métalliques tel que : ZnO, Fe_3O_4 , CuO, AgNO_3 et NiO à partir de l'extrait aqueux de plantes comme la feuille de *Phoenix Dactylifera.L*, les graines de *Syzygium cumini*, les fleurs d'*Anthemis nobilis*, l'extrait de Tomate et les feuilles de *Solanum trilobatum*. Ces nanomatériaux ont été caractérisés par une série de techniques d'analyse à savoir DRX, FTIR et UV-vis pour déterminer les propriétés optiques et structurale des oxydes métalliques et de corrélais les paramètres expérimentaux avec les propriétés structurales et optiques des nanoparticules.

Référence

- [1] R. Dadi, "Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne," Université Paris-Nord-Paris XIII, 2019.
- [2] D. BARANI, "Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L.," Université Mohamed Khider-Biskra, 2020.
- [3] S. Venkateswarlu, B. N. Kumar, C. Prasad, P. Venkateswarlu, and N. Jyothi, "Bio-inspired green synthesis of Fe₃O₄ spherical magnetic nanoparticles using Syzygium cumini seed extract," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 449, pp. 67-71, 2014.
- [4] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, and A. Rostami-Vartooni, "Green synthesis of CuO nanoparticles by aqueous extract of Anthemis nobilis flowers and their catalytic activity for the A₃ coupling reaction," *Journal of colloid and interface science*, vol. 459, pp. 183-188, 2015.
- [5] K. Chand, C. Jiao, M. N. Lakhani, A. H. Shah, V. Kumar, D. E. Fouad, *et al.*, "Green synthesis, characterization and photocatalytic activity of silver nanoparticles synthesized with Nigella Sativa seed extract," *Chemical Physics Letters*, vol. 763, p. 138218, 2021.
- [6] A. A. Ezhilarasi, J. J. Vijaya, K. Kaviyarasu, X. Zhang, and L. J. Kennedy, "Green synthesis of nickel oxide nanoparticles using Solanum trilobatum extract for cytotoxicity, antibacterial and photocatalytic studies," *Surfaces and Interfaces*, vol. 20, p. 100553, 2020.

Conclusion générale

Une recherche bibliographique a été présentée dans le cadre de ce mémoire de Master, étudions les conditions opératoires, les propriétés structurales, optiques et la morphologie des nanoparticules d'oxydes métalliques synthétisées par voie verte, en partant de la réduction de la taille des grains à l'échelle nanométrique, amener à de nouvelles propriétés physiques propriété qui ouvrent des perspectives prometteuses dans l'application de divers domaines.

Les extraits aqueux de diverses plantes telle que la *Phoenix Dactylifera.L*, *Syzygium cumini*, *Anthemis nobilis*, *Tomate* et *Solanum trilobatum* ont été utilisés dans la synthèse verte de nanoparticules d'oxydes métalliques de ZnO, et Fe₃O₄, CuO, AgNO₃ et NiO avec succès.

La caractérisation de nanoparticules d'oxydes métalliques par diffractomètre à rayons X, microscope électronique à balayage, spectroscopie infrarouge de Fourier et spectroscopie ultraviolet-visible est mentionnée dans cette étude. Toutes ces techniques de caractérisation nous permettent d'analyser la structure, les propriétés optiques, la morphologie et la qualité de nanoparticules.

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