



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  
Département de Génie des procédés et la pétrochimie

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:

Otmani Djemoui

Mim Yahia

Bouzenna Ala Eddine

**Thème**

**Etat de l'art sur la synthèse vert des  
nanoparticules de ZnO à l'aide de l'extrait  
de différentes plantes**

Soutenue 22/06/2021

Devant le Jury:

<b>Dr. BARANI Djamel</b>	Rapporteur	Université El Oued.
<b>Dr. BOUDIAF Moussa</b>	Examineur	Université El Oued.
<b>Dr. MENACEUR Souheila</b>	Président	Université El Oued.

2020/2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# Résumé

## Résumé

Les nanoparticules d'oxyde de zinc ont des propriétés uniques et depuis de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO) ont été dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. ZnO offre un ensemble de caractéristiques qui lui permettent d'être utilisé dans un certain nombre d'applications.

Le présent travail est une recherche bibliographique sur la synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de zinc à travers l'extrait aqueux des feuilles de diverses plantes. Les propriétés optiques, structurales et morphologiques de nanoparticules ont été étudiées par divers techniques de caractérisation comme la microscopie ultraviolette, infrarouge, DRX et MEB.

### Mots-clés

Oxyde de zinc ; nanoparticules ; synthèse verte ; *Phoenix Dactylifera.L* ; *Hibiscus Sabdariffa.L* ; *Moringa oleifera* ; *brocoli*.

### Abstract

Zinc oxide nanoparticles have unique properties and for many years the main applications of zinc oxide (ZnO) have been in the chemical and pharmaceutical industries. ZnO offers a set of characteristics that allow it to be used in a number of applications.

The present work is a bibliographic research on the green synthesis of zinc oxide nanoparticles through the aqueous extract of leaves of various plants. The optical, structural and morphological properties of nanoparticles were studied by various characterization techniques such as ultraviolet, infrared, XRD and SEM microscopy.

### Keywords

Zinc oxide ; nanoparticles ; green synthesis ; *Phoenix Dactylifera.L* ; *Hibiscus Sabdariffa.L* ; *Moringa oleifera* ; *broccoli*.

### المخلص :

تتميز الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك بخصائص فريدة ، فقد كانت التطبيقات الرئيسية لأكسيد الزنك (ZnO) لسنوات عديدة في الصناعات الكيميائية والصيدلانية. تقدم ZnO مجموعة من الخصائص التي تسمح باستخدامها في عدد من التطبيقات.

العمل الحالي هو عبارة عن دراسة نظرية حول التوليف الأخضر للجسيمات النانوية لأكسيد الزنك من خلال المستخلص المائي لأوراق النباتات المختلفة. تمت دراسة الخصائص الضوئية والهيكلية والمورفولوجيا للجسيمات النانوية من خلال تقنيات التوصيف

المختلفة مثل الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء والأشعة السينية والمجهر SEM

**كلمات مفتاحية :** أكسيد الزنك، الجسيمات النانوية، التوليف الأخضر، ورق النخيل، ورق الكركدية، المورينغا، القرنبيط

# 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'apport unité d'effectuer ce travail de thème dans les meilleures conditions.*

*Nous voudrions témoigner toute notre reconnaissance à (**BOUDIAF Moussa**) et à (**MENACEUR Souheila**) d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.*

*Nous aimerions exprimer notre admiration sans limite pour Monsieur le Docteur **Barani djamel**, directeur de ce thème. Grâce à sa bonté et sa gentillesse, 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, surtout dans la correction de ce manuscrit.*

*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.*

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

# *Dédicace*

*À nos très chers pères!*

*À cette source de tendresse, de patience et de générosité,*

*À nos mères!*

*À nos chers sœurs et frères!*

*À tous nos amis et collègues!*

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

	<b>page</b>
<b>Chapitre I : Présentation des plantes étudiées</b>	
Introduction générale	01
1 Introduction	04
2 Plantes étudiés	04
2.1 Phoenix Dactylifera. L	04
2.2 Hibiscus sabdariffa	05
2.3 Moringa oleifera	07
2.4. Brocoli	08
Conclusion	10
Références bibliographiques	11
<b>Chapitre II : Généralités, propriétés et application du ZnO</b>	
1. Introduction	13
2. Propriétés de ZnO	13
2.1 Propriétés cristallographiques	13
2.2 Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO	14
2.3 Propriétés optiques	14
2.4 Propriétés électriques	15
2.5 Propriétés chimiques et catalytiques	15
3. Méthodes de synthèse de ZnO	15
3.1. Méthodes physiques	15
3.2 Méthodes chimiques	16
3.3 Synthèse verte	17
4. Applications de ZnO	18
Conclusion	21
Références bibliographiques	22
<b>Chapitre III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO</b>	
1.Introduction	26
2. Synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide de l'extrait de feuilles de Phoenix Dactylifera.	26
2.1 Préparation de l'extrait de Phoenix Dactylifera. L	26
2.2 Synthèse verte de nanoparticules de ZnO.	26
2.3 Résultats et discussion.	27

# Sommaire

---

3. Synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait de feuille H-sabdariffa	31
3.1 Préparation de l'extrait de H. sabdariffa.	31
3.2 Synthèse de nanoparticules de ZnO.	31
3.3 Résultats et discussion.	32
4. Synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait de feuille de Moringa oleifera.	35
4.1 Préparation de l'extrait de Moringa oleifera.	35
4.2 Synthèse de nanoparticules de ZnO	36
4.3 Résultats et discussion.	36
5. Synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait de feuille de Brocoli	39
5.1 Préparation de l'extrait de brocoli.	39
5.2 Synthèse de nanoparticules de ZnO.	40
5.3 Résultats et discussion.	40
Conclusion	44
Références bibliographiques.	45

# Liste des figures

---

## Liste des figures

	<b>Titre de la figure</b>	<b>Page</b>
Figure I.1	Phoenix Dactylifera.L	05
Figure I.2	Branche de fruit de roselle (préparée par Bahaeldeen B.)	06
Figure I.3	Feuilles de Moringa	07
Figure I.4	Brocoli	09
Figure II.1	Structures cristallines du ZnO : (a) rock Salt cubique ,(b) zinc blende, (c) hexagonale würtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir	13
Figure III.1	Synthèse verte de nanoparticule	27
Figure III.2	Absorbance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisée avec différentes	28
Figure III.3	Spectres de transmittance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc	28
Figure III.4	Spectre FTIR de Phoenix Dactylifera. L et les nanoparticules de ZnO préparées	29
Figure III.5	Diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO en fonction de la concentration	30
Figure III.6	Images MEB de nanoparticules de ZnO synthétisées	31
Figure III.7	Effet du rapport extrait de plante/ acétate de zinc sur le rendement (%) de la synthèse de ZnO NPs; B( spectres UV-VIS de PZN30, PZN60 et PZN100	32
Figure III.8	Spectres FTIR d'extraits de plantes lyophilisées PZN60 et PZN100 montrant respectivement l'apparition de bandes de transmittance pour différents groupes fonctionnels de l'extrait de la plante associé à ZnO NPs	33
Figure III.9	Spectres de XRD de ZnO à une température plus élevée PZN30, PZN60 et PZN 100 respectivement	34
Figure III.10	Image MEB de ZnO synthétisé. A) PZN30 à l'échelle de 1 µm; B) PZN30 à l'échelle de 500 nm; Pour Les particules PZN60 étaient de nature sphérique et chaque particule était l'agrégation de nombreuses particules plus petites. C (PZN60 à l'échelle de 1 µm; D) PZN60 à l'échelle de 500 nm .Pour PZN100 haltère en forme de plus grandes particules en raison	35

## Liste des figures

---

	de cristal croissance. E) PZN100 à l'échelle de 1 $\mu\text{m}$ ; F ( PZN100 à l'échelle de 500 nm	
Figure III.11	Organigramme pour la synthèse verte de ZnO NPs	36
Figure III.12	Spectre UV Vis de ZnO NPs à température ambiante	37
Figure III.13	Spectre FTIR de Moringa oleifera et les nanoparticules de ZnO préparées	38
Figure III.14	Modèle XRD de ZnO NPs	39
Figure III.15	Images MEB de NPs ZnO synthétisés	39
Figure III.16	Spectres d'absorption UV-vis de broc-ZnO et nb-ZnO les nanoparticules	41
Figure III.17	FTIR de (a) broc-ZnO, (b) nb-ZnO et (c) Extrait de brocoli	42
Figure III.18	Modèles P-DRX de (a) broc-ZnO et (b) nb-ZnO les nanoparticules	42
Figure III.19	Images MEB de nanoparticules de ZnO synthétisées	43

# Liste des Tableau

---

## Liste des tableaux

	<b>Titre du tableau</b>	<b>Page</b>
Tableau I.1	Classification de l'espèce Phoenix Dactylifera.L	04
Tableau I.2	La proposition systématique actuelle d'Hibiscus sabdariffa	06
Tableau I.3	Classification de l'espèce Moringa oleifera	07
Tableau II.1	Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO	14

# **INTRODUCTION GENERALE**

# INTRODUCTION GENERALE

---

## Introduction générale

Actuellement, la demande pour le développement de nanoparticules de ZnO augmente dans de nombreux secteurs d'activité tels que le raffinage [1], la pétrochimie [2], la Santé [3], la Microélectronique [4], les cosmétiques [5] et l'énergie [6]. La recherche est orientée vers l'amélioration des propriétés des matériaux et le développement de nouvelles propriétés. Une attention particulière est portée à l'utilisation des nanomatériaux car il est possible de modifier leurs propriétés (physico-chimiques ou mécaniques) en interagissant avec leurs tailles. Il est donc nécessaire de concevoir des procédés permettant de contrôler la morphologie, la taille et la distribution des nanoparticules au cours de leur développement. Ces procédés doivent respecter l'environnement tout en permettant la production à grande échelle d'une large gamme de nanomatériaux pour répondre aux exigences des différents secteurs d'activité. L'obtention de nanoparticules d'oxyde de zinc nécessite l'utilisation de matières moins coûteuses, non toxiques, abondantes et non dangereuses.

Le présent travail est une recherche bibliographique sur la synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de zinc à travers l'extrait aqueux des feuilles de diverses plantes. Le plan de travail est divisé en trois chapitres comme suit :

- Le premier chapitre est une généralité sur les plantes et leurs propriétés.
- Le deuxième chapitre présente les propriétés et les méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc ainsi que ses applications.
- Le troisième chapitre présente la synthèse verte de nanoparticules de ZnO à partir de diverses plantes élaborée par plusieurs chercheurs, ainsi que leurs résultats et discussions.

Finalement une conclusion générale.

### Références

1. Al-Sabahi, J., et al., Controlled defects of zinc oxide nanorods for efficient visible light photocatalytic degradation of phenol. *Materials*, 2016. **9**(4): p. 238.
2. Das, D., et al., Synthesis of ZnO nanoparticles and evaluation of antioxidant and cytotoxic activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013. **111**: p. 556-560.
3. Rajendrachari, S., et al., Antimicrobial investigation of CuO and ZnO nanoparticles prepared by a rapid combustion method. *Physical Chemistry Research*, 2019. **7**(4): p. 799-812.
4. Lee, S., et al., Solution-processed ZnO nanoparticle-based semiconductor oxide thin-film transistors. *Superlattices and Microstructures*, 2008. **44**(6): p. 761-769.
5. Augustine, R., et al., Electrospun polycaprolactone membranes incorporated with ZnO nanoparticles as skin substitutes with enhanced fibroblast proliferation and wound healing. *Rsc Advances*, 2014. **4**(47): p. 24777-24785.
6. Beek, W.J., M.M. Wienk, and R.A. Janssen, Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer. *Advanced Materials*, 2004. **16**(12): p. 1009-1013.



# CHAPITRE I

*Présentation  
des plantes  
étudiées*

## 1. Introduction

La synthèse de nanoparticules à l'aide d'extraits de plantes est souvent appelée méthode de synthèse verte qui réduit ou élimine la production de substances dangereuses [1]. Le Mécanisme de biosynthèse des nanoparticules dans les plantes peut être associé au concept de phyto remédiation. Les nanoparticules des d'oxydes métalliques (NPs) sont considérées comme une nouvelle génération potentielle ou désinfectants, qui trouvent applicable dans le domaine de préoccupation clinique, produits de consommation et dans d'autres industries demandes [2]. Aujourd'hui, nous allons étudier quatre plantes utilisées dans la synthèse verte de nanoparticules de l'oxyde de zinc. Où les propriétés de leurs extraits sont ce qui les a mis comme un agent réducteur très prometteur dans la synthèse verte de NPs.

## 2. Plantes étudiés

### 2.1 Phoenix Dactylifera. L

#### 2.1.1 Définition

Le Palmier dattier ou Dattier (Phoenix Dactylifera L.) est une plante monocotylédone de la famille des Arécacées (Palmiers) et de la sous-famille des Coryphoideae, largement cultivé d'abord pour ses fruits : les dattes. Dans l'agriculture d'oasis saharienne, c'est la plante (qui n'est pas un arbre à proprement parler) qui domine la strate arborée des arbres fruitiers qui poussent à son ombre et qui, eux-mêmes, couvrent cultures maraîchères, fourragères, voire céréalières.

Cette plante monocotylédone n'est pas un arbre, au sens botanique, car elle ne produit pas de vrai bois. C'est donc abusivement que le terme d'arbre est utilisé pour parler d'un dattier. Toutefois ce palmier constitue souvent une des strates arborées dans son milieu [3]

Tableau I.1: Classification de l'espèce Phoenix Dactylifera.L [3]

<b>Embranchement</b>	Phanérogames
<b>Sous- Embranchement</b>	Angiospermes
<b>Classe</b>	Monocotylédones
<b>Groupe</b>	Phoenocoides
<b>Ordre</b>	Palmales
<b>Famille</b>	Palmacées
<b>Sous-Famille</b>	Coryphoideae

<b>Genre</b>	Phoenix
<b>Espèce</b>	Phoenix Dactylifera

### 2.1.2 Description

C'est un grand palmier de 15 à 30 m de haut, au tronc cylindrique, le stipe, portant une couronne de feuilles (les palmes).

Les feuilles sont pennées, finement divisées et longues de 4 à 7 mètres.

L'espèce est dioïque et porte des inflorescences mâles ou femelles, appelées spadices, enveloppées d'une très grande bractée membraneuse, la spathe.

Les fleurs femelles ont trois carpelles indépendants, dont un seul se développe pour former la datte.

Les fruits, les dattes, groupées en régimes, sont des baies, à chair sucrée entourant un «noyau» osseux qui est en fait la graine [4]



Figure I.1: Phoenix Dactylifera.L

## 2.2 Hibiscus sabdariffa

### 2.2.1 Définition

L'Oseille de Guinée, était cultivée au Soudan, en Europe, au Mexique, dans certaines régions d'Amérique centrale. Il est maintenant cultivé à des fins culinaires dans une grande partie du monde tropical. L'utilisation de la fibre de *H. sabdariffa* semble s'être développée dans des régions autres que l'Afrique. La plupart des élevages d'Oseille de Guinée l'ont été pour son rendement en fibres. Le Soudan est actuellement le principal producteur d'Oseille de Guinée; cependant, les agriculteurs le considèrent comme un aliment de famine. Lorsqu'une sécheresse est attendue, les agriculteurs préfèrent cultiver l'Oseille de Guinée plutôt que les céréales en raison de sa rusticité dans des conditions défavorables. Son nom commun est

Hibiscus sabdariffa [5]



Figure I.2: Branche de fruit d'hibiscus [5]

### 2.2.2 Classification phylogénique APG (Angiosperm Phylogeny Group)

Tableau I.2 :Classification de l'espèce Hibiscus sabdariffa [6]

Embranchement	Spermaphyte
Sous- embranchement	Angiosperme
Série	Thalamiflore
Classe	Dicotylédone
Sous-classe	Dialypétale
Ordre	Malvale
Famille	Malvaceae
Genre	<i>Hibiscus</i>
Espèce	Hibiscus sabdariffa

### 2.2.3 Utilisation alimentaire

Les calices, du fait de leur concentration élevée en acides, pectines, vitamine C et surtout en anthocyanes, constituent la partie de la plante la plus utilisée. Ils interviennent dans la production de boissons en Afrique et en Asie [6]

## 2.3 Moringaoleifera

### 2.3.1 Définition

C'est une plante colonisatrice d'alluvions récentes et dans ses pays d'adoption, c'est dans les

mêmes biotopes, à proximité de cours d'eau et de mares, qu'elle se rencontre. L'arbre pousse très facilement et très rapidement. *M. oleifera* est la plante la plus populaire et la plus connue parmi les espèces du genre Moringa.

*M. oleifera* est un arbuste avec une hauteur maximale de 15 m originaire de l'Inde et cultivé partout dans le monde. Chaque partie du *M. oleifera* a des propriétés bénéfiques qui peuvent être utiles à l'homme [7]



Figure I.3 : Feuilles de Moringa [7]

### 2.3.2 Identification du Moringa et taxonomie

La classification botanique du *Moringa oleifera* est mentionnée dans le tableau I.3 comme suit :

Tableau I.3: Classification de l'espèce *Moringa oleifera* [7]

Embranchement	spermatophytes
Sous Embranchement	Angiosperme
Classe	Dicotylédones
Sous Classe	Dilleniidae
Ordre	Capparales (capparidacées)
Famille	Moringaceae
Genre	Moringa
Espèce	<i>Oleifera.</i>

On trouve aussi d'autres variétés du Moringa telle que [7]:

- *Moringa Arborea*

- *MoringaBorziana*
- *MoringaConcanensis*
- *MoringaDrouhardii*
- *MoringaHildebrandtii*
- *MoringaLongituba*
- *MoringaOvalifolia*
- *MoringaPeregrina*
- *MoringaPygmaea*
- *MoringaRivae*
- *MoringaRuspoliana*
- *MoringaStenopetala*

### **2.3.3 Utilisations du Moringa**

Parmi les utilisations de cet arbre, on peut citer, fourrage du bétail (vaches, moutons, chèvres, porc, lapins) et aliment pour les poissons (ex : les carpes), production de biogaz, teinture (de couleur bleu) et tannin pour les peaux de bêtes, fertilisation et prévention de certaines maladies des plantes (ex : *Pythiumdebaryanum*) , substance nutritive pour l'appareil foliaire (augmentation du rendement des récoltes de plus de 30%), engrais vert, fabrication de papier, de cordes, etc.....[8]

## **2.4. Brocoli**

### **2.4.1 Définition**

Le brocoli, Brassicaoleracea, est une plante herbacée annuelle ou bisannuelle cultivée pour ses capitules comestibles qui sont utilisés comme légume. La plante de brocoli a une tige verte épaisse, ou tige, qui donne lieu à des feuilles épaisses, coriaces et oblongues qui sont de couleur gris-bleu à vert. La plante produit de grandes têtes de fleurs vertes ramifiées couvertes de nombreuses fleurs blanches ou jaunes. Le brocoli peut également être appelé brocoli germé et est probablement originaire de la Méditerranée bien que l'emplacement exact n'ait pas été déterminé[9].



Figure I.4: Brocoli [9]

### 2.4.2 Propagation

Exigences de base le brocoli est une culture de saison fraîche qui peut être cultivée au printemps et à l'automne. Les plantes prospèrent dans les climats frais et doivent être plantées pour l'automne dans les régions aux étés chauds. Le brocoli pousse mieux dans un sol humide et fertile avec un pH légèrement acide entre 6,0 et 7,0 et à des températures entre 15,5 et 18 ° C. Le brocoli a un besoin élevé en azote et en raison de l'activité réduite des microbes du sol à la fin de l'automne et en hiver, de la matière organique doit être ajoutée au sol tout au long de l'année pour assurer un approvisionnement adéquat en nutriments lorsque le brocoli est planté. De plus, le brocoli nécessite de l'eau régulière, surtout en période de sécheresse, pour éviter que les plantes ne se transforment en graines [10]

**Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons abordé quatre plantes importantes dans la synthèse verte de l'oxyde de zinc d'eux de manière très moderne, et ces plantes sont considérées comme l'une des plus importantes de ces plantes vertes qui poussent dans notre pays. Ce type des plantes est toujours disponible et cela se fait à travers de nombreux facteurs tels que l'environnement ainsi que le climat atmosphérique.

**Références**

1. Thombre, R., et al., Studies on antibacterial and antifungal activity of silver nanoparticles synthesized using *Artocarpus heterophyllus* leaf extract. *Biotechnol. Bioinf. Bioeng*, 2012. **2**(1): p. 632-637.
2. Haverkamp, R.G., A.T. Marshall, and D. van Agterveld, Pick your carats: nanoparticles of gold–silver–copper alloy produced in vivo. *Journal of Nanoparticle Research*, 2007. **9**(4): p. 697-700.
3. Mansouri, A., et al., Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (*Phoenix dactylifera*). *Food chemistry*, 2005. **89**(3): p. 411-420.
4. Telli, A., et al., Optimisation des conditions d'extraction des polyphénols de dattes lyophilisées (*Phoenix dactylifera* L.) variété ghars. *Annales des sciences et technologie*, 2010. **2**(2): p. 107-114.
5. Mohamed, B.B., A.A. Sulaiman, and A.A. Dahab, Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) in Sudan, cultivation and their uses. *Bull. Environ. Pharmacol. Life Sci*, 2012. **1**(6): p. 48-54.
6. KIARI, B.K.K., Effet de NPK (15-15-15) sur la production des écotypes d'oseille de guinée (*Hibiscus sabdariffa* L.) au Niger. *Revue Marocaine des Sciences Agronomiques et Vétérinaires*, 2021. **9**(4).
7. Price, M.L., The moringa tree. ECHO technical note, 2007. **17391**: p. 1-19.
8. Matthew, A., Moringa leaf extract on the growth and yield of pepper (*Capsicum annum* L.). *ARPN J. Agric. Biol. Sci*, 2016. **11**(3): p. 107-109.
9. CABI, C., Crop protection compendium. CAB International, UK. URL: <http://www.cabi.org/cpc>, 2005.
10. Rimmer, S.R., V.I. Shattuck, and L. Buchwaldt, Compendium of brassica diseases. 2007: American Phytopathological Society (APS Press).



# **CHAPITRE II**

*Généralités,  
propriétés et  
application du ZnO*

## 1. Introduction

Pendant des nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO) se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Le ZnO présente un ensemble des propriétés permettant son utilisation dans un certain nombre d'applications comme, par exemple : Cellules photovoltaïques, capteur piézoélectrique, capteurs de gaz, domaine pharmaceutique...etc.

A l'état nanométrique (le matériau est composé de quelques centaines d'atomes), ces propriétés sont beaucoup plus intéressantes que celles du massif. En effet, lorsqu'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées. La synthèse de nano systèmes est également un enjeu majeur au niveau industriel [1]

## 2. Propriétés de ZnO

### 2.1 Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Du point de vue cristallographique l'oxyde de zinc peut cristalliser suivant trois formes selon les conditions d'élaboration; la structure Wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure Rock Salt cubique (NaCl) (figure II.1). La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées, la troisième c'est la structure Rock Salt qui apparaît sous des pressions très élevées c'est pour ces raisons que nous allons nous intéresser aux deux premières structures seulement, car elles possèdent des énergies de formation très voisines. Le tableau (II.1) illustre la différence entre ces deux structures [2].

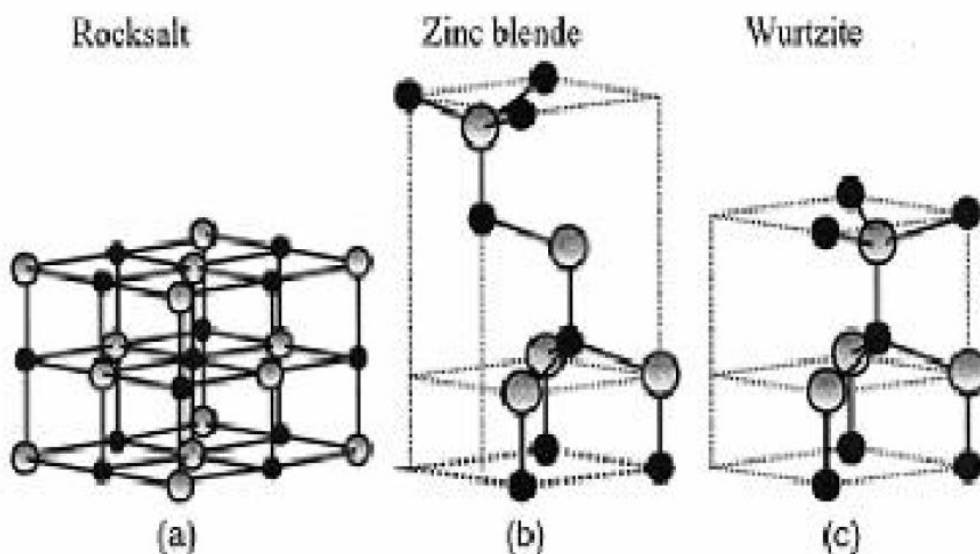


Figure II.1 : Structures cristallines du ZnO : (a) rock salt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale würtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir [2]

Tableau II.2: Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO [2]

Réseau	Hexagonale Würtzite
Paramètres de maille	$a=3.2499\text{Å}$ $c=5.2060\text{Å}$ $c/a=1.6019$
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{+2}$	Suivant l'axe $c$ $d=1.96\text{Å}$
Rayon ionique	Pour les autres voisins $d=1.98\text{Å}$
Rayon atomique	$Zn^{+2} = 0.60\text{Å}$ $O^{2-} = 1.38\text{Å}$

## 2.2 Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

Sous l'effet d'une tension mécanique, le cristal ZnO se polarise (effet direct) et que, à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Du fait de l'anisotropie, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation [3].

## 2.3 Propriétés optiques

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents dans le domaine du visible grâce à son énergie de gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (*transparent conductive oxide*) lorsqu'il est dopé. Il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1.90 et 2.20. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3.4\text{ eV}$ ) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons.

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant [4].

## 2.4 Propriétés électriques

Les propriétés électriques de ZnO peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène, ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents si l'on veut augmenter la conductivité, ou par des atomes monovalents si l'on veut la réduire. Ceci modifie également les propriétés optiques du matériau. Le principal paramètre qui fait l'objet de l'étude des propriétés électriques des couches minces de ZnO est la résistivité qui peut être contrôlée sur une large gamme allant de  $10^{-12}$  à  $10^{-4} \Omega.cm$  par effet de la stœchiométrie et du dopage [5].

## 2.5 Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices.

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [6]

## 3. Méthodes de synthèse de ZnO

### 3.1. Méthodes physiques

Beaucoup de travaux sur la synthèse de l'oxyde de zinc par voie physique ont été publiés. Ces méthodes nécessitent l'emploi de haute température et la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Parmi ces méthodes on cite : La condensation de vapeur, les méthodes laser et la méthode de pyrolyse par jet [7].

#### 3.1.1 La condensation de vapeur

Dans un premier temps, une poudre métallique est condensée sous gaz inerte après qu'une sursaturation d'une vapeur en métal concerné soit obtenue au sein de la chambre de préparation. Ensuite, dans un second temps, la poudre est oxydée en introduisant de l'oxygène à l'intérieur de la chambre réactionnelle. Il s'agit d'une réaction fortement exothermique qui peut atteindre environ  $1000^\circ C$ . Une étape conséquente de recuit à plus haute température est souvent nécessaire pour achever l'oxydation. Après refroidissement, les nanostructures se sont formées sur la paroi du four [8]

### 3.1.2 Les méthodes laser

L'évaporation par laser est obtenue par la mise au point d'un laser pulsé à haute énergie sur un barreau du métal souhaité. La température au point de focus peut excéder 10000K et peut vaporiser toute substance. Des atomes métalliques chauds sont alors obtenus et peuvent réagir avec l'oxygène pour former une phase vapeur d'oxyde métallique[9]

### 3.1.3 La méthode de pyrolyse par jet

Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, encore appelé « spray pyrolysis », part de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc et les vaporisent sous pression atmosphérique pour déposer des couches de ZnO. Les matériaux de départ sont des précurseurs chimiques, généralement des sels, en solution. Le procédé nécessite de générer un aérosol constitué de gouttes par « atomisation » de la solution de départ. Les gouttes subissent une évaporation suivie d'une condensation, d'un séchage, d'une thermolyse des particules précipitées à haute température pour former des particules microporeuses, et finalement, une étape de recuit est nécessaire pour obtenir les particules denses [10].

## 3.2 Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques ont l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, moins coûteuses et elles permettent généralement un bon contrôle de la morphologie. Les méthodes les plus pertinentes et les plus rencontrées dans la littérature sont :La méthode sol-gel, la méthode Solvothermale /hydrothermale, électrodéposition et la méthode de précipitation [11].

### 3.2.1 La méthode sol-gel

La méthode sol-gel est la méthode la plus utilisée pour obtenir des oxydes métalliques nanostructurés. Le terme sol-gel signifié « solution gélification », La littérature fournit un grand nombre de publications mettant en jeu cette méthode de synthèse. La synthèse des nanoparticules d'oxyde par sol-gel consiste à préparer une solution homogène de précurseurs métalliques puis un traitement thermique de ce dernier pour obtenir l'oxyde et la formation du cristal. Les nanoparticules de ZnO synthétisé par le mélange de l'acétate de zinc et l'acide oxalique dans l'éthanol. Le principe de cette réaction est basé sur la substitution des ions acétates par les ions oxalate afin d'obtenir un gel. Ce gel est ensuite séché à une température de 500°C pour obtenir des poudres nanostructurées [12].

### 3.2.2 La méthode Solvothermale /hydrothermale

La synthèse de nanoparticules par voie solvothermale se déroule en présence de solvants aqueux tels que la triméthylamine ou le diméthylformamide à une température supérieure à leur température d'ébullition. Les nanoparticules obtenues par cette méthode sont séparées du solvant par décantation [13, 14]. Les synthèses réalisées par voie solvothermale assurent un

meilleur contrôle de la morphologie, de la cristallinité et de la mono dispersité des nanoparticules que par la voie hydrothermale [15].

La méthode hydrothermale est une technique simple qui n'implique aucun traitement supplémentaire ni utilisation de solvants organiques. La synthèse a lieu dans un autoclave où le mélange de réactifs est chauffé progressivement à une température comprise entre 100 et 300 ° C et laissé pendant plusieurs jours. Les graines cristallines sont façonnées puis se croissent à la suite du refroidissement. Cette méthode de synthèse basée sur l'utilisation de solutions aqueuses pour dissoudre, à haute température et à haute pression, des substances (sulfures ou oxydes) pratiquement insolubles dans des conditions normales. Le produit synthétisé possède un haut degré de cristallinité et le produit obtenue est pure [16, 17]

### **3.2.3 La méthode de précipitation**

Ce procédé est parmi les méthodes les plus conventionnelles pour la préparation de nanoparticules d'oxydes métalliques. Celle-ci met en jeu d'une réaction de précipitation par ajout d'une base à une solution d'un sel de zinc. Les oxydes métalliques se forment et précipitent généralement dans l'eau en ajoutant une solution basique telle qu'une solution d'hydroxyde d'ammonium ou d'hydroxyde de sodium. Après un lavage et une filtration, les sels chlorés résiduels (NaCl ou NH<sub>4</sub>Cl) sont nettoyés et séparés et l'hydroxyde de métal est calciné pour obtenir la poudre finale [18]. L'oxyde de zinc a pu ainsi être préparé par ajout de KOH à une solution aqueuse d'acétate de zinc [19]. L'un des moyens utilisés pour empêcher la croissance de cristallites est l'utilisation d'agents tensioactifs dans les procédés de synthèse de nanoparticules par précipitation. La présence de ces composés affecte non seulement la nucléation et la croissance des particules, mais également leur coagulation et leur floculation [20].

### **3.3 Synthèse verte**

La synthèse des nanoparticules de ZnO est dominée par diverses méthodes physiques et chimiques qui nécessitent de haute pression et température, En général, les méthodes physiques consomment de l'énergie supplémentaire et le vide poussé obligatoire [21, 22]. Alors que les méthodes chimiques sont des méthodes de production de masse coûteuses et nuisibles [23, 24]. Ainsi, Les méthodes de synthèse chimique conduisent souvent à la présence de certaines espèces chimiques toxiques adsorbées sur la surface qui peuvent avoir des effets indésirables dans les applications médicales [25]

Le besoin de biosynthèse de nanoparticules a augmenté étant donné que les processus physiques et chimiques étaient coûteux. Pour réduire les coûts, les chercheurs ont utilisé des extraits de plantes et des microorganismes pour la synthèse de nanoparticules. Les méthodes

vertes encouragent les scientifiques à minimiser l'utilisation de produits chimiques toxiques et à réduire la production de déchets en effectuant des opérations en milieu aqueux. La synthèse verte est une nouvelle approche pour lutter contre la pollution en prévenant les problèmes environnementaux.

La synthèse verte des nanoparticules devance les autres méthodes car elle est simple, rentable et relativement reproductible et se traduit souvent par des matériaux plus stables. Les matériaux à base de plantes semblent être les meilleurs candidats. Ce sont des nanoparticules de production à grande échelle et des alternatives respectueuses de l'environnement aux méthodes physiques et chimiques.

Des techniques pourraient être envisagées pour la synthèse de nanoparticules de métal d'origine naturelle à l'aide de réactifs tels que des plantes (feuilles, racines, latex, graines et tiges) et des microorganismes.

La synthèse verte de nanoparticules est un type d'approche ascendante dans laquelle la réaction principale est la réduction / oxydation. Les phytochimiques végétaux antioxydants ou les enzymes microbiennes sont généralement responsables de la réduction des composés métalliques dans leurs propres nanoparticules. L'agent actif primordial dans certaines de ces synthèses est les composés phénoliques.

De nos jours, on s'intéresse de plus en plus à l'utilisation de précurseurs non toxiques et respectueux de l'environnement, l'abaissement de la température de réaction, l'absence de rejets de sous-produits non désirés et la pollution sont les principaux problèmes qui méritent une attention particulière dans une stratégie de synthèse verte [25].

## **4. Applications de ZnO**

### **4.1 Cellules photovoltaïques**

Par définition, l'effet photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique. La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons/trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homojonction, soit une hétérojonction. L'oxyde de zinc est envisagé comme matériau support dans les cellules solaires. Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des nano fils de ZnO comme semi-conducteur de type *n* dans celles-ci, afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs, l'hybridation de ces nano fils avec des colorants, pourrait élargir leurs spectres d'absorption, ce qui augmenterait aussi le rendement de ces cellules [26].

---

#### **4.2 Vitrages intelligents et couches de revêtements anti UV**

Le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultraviolet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV. De plus, il a été montré que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes : elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique; ce changement de couleur a pour effet de modifier les propriétés de transmission de la lumière du ZnO. Ceci permet d'envisager son utilisation dans l'élaboration de vitrages intelligents qui moduleraient la lumière transmise en fonction de son intensité. Ainsi on pourrait contrôler l'éclairage à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtres [26]

#### **4.3 Capteur piézoélectrique**

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteur de pression. La piézoélectricité est un processus physique réversible et on distingue : L'effet piézoélectrique direct où, sous l'action d'une déformation mécanique le matériau voit sa polarisation électrique variée. Ceci, permet de mesurer des grandeurs physiques telles que : l'accélération, la pression...etc. On a alors un capteur piézoélectrique. L'effet piézoélectrique inverse est obtenu lorsqu'on applique un champ électrique sur le solide celui-ci se déforme [27].

#### **4.4 Protection UV**

L'absorption de la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires, beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle...), curatif (produits hygiène et soin) ou préventif (crème solaire). Le ZnO agit comme un obstacle invisible qui dissipe le rayonnement ultraviolet de la peau plutôt que de permettre à son énergie destructive d'être absorbée [28].

#### **4.5 Capteurs de gaz**

Les oxydes métalliques et le ZnO sont des semi-conducteurs à grand gap, dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H<sub>2</sub>...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique, alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface [29].

**Conclusion**

L'utilisation des plantes pour synthétiser des nanoparticules de zinc a pour principal avantage de permettre leur disponibilité, de les manipuler en toute sécurité et d'avoir une grande capacité de transformation des métabolites lorsqu'elles peuvent contribuer à la réduction. Les nanoparticules à base d'oxyde de zinc sont de plus en plus utilisées non seulement dans la nanoélectronique et l'optique, mais également dans des domaines industriels tels que les cosmétiques, les aliments, le caoutchouc, les produits pharmaceutiques, les produits chimiques ménagers, etc.

**Références**

1. Özgür, Ü., et al., A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 2005. **98**(4): p. 11.
2. Byrappa, K., et al., Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO. *Bulletin of materials science*, 2006. **29**(5): p. 433-438.
3. Taabouche, A., Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique. 2015, Université de Constantine 1.
4. Ghomri, R., Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé. 2017, Thèse de Doctorat: Etude des surfaces et Interfaces Nano Structurées et ...
5. Benelmadjat, H., Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés. 2011, Thèse de Doctorat, Université Constantine.
6. Benramache, S., Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium. 2012, Université Mohamed Khider-Biskra.
7. Sun, Y., G.M. Fuge, and M.N. Ashfold, Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods. *Chemical Physics Letters*, 2004. **396**(1-3): p. 21-26.
8. Hu, J., et al., Synthesis of uniform hexagonal prismatic ZnO whiskers. *Chemistry of Materials*, 2002. **14**(3): p. 1216-1219.
9. Zhao, X., et al., Preparation and characterization of single phase  $\gamma$ -Fe nanopowder from cw CO<sub>2</sub> laser induced pyrolysis of iron pentacarbonyl. *Materials Letters*, 1994. **21**(3-4): p. 285-288.
10. Huang, M.H., et al., Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *science*, 2001. **292**(5523): p. 1897-1899.
11. Pillai, S.C., et al., The effect of processing conditions on varistors prepared from nanocrystalline ZnO. *Journal of Materials Chemistry*, 2003. **13**(10): p. 2586-2590.
12. Rodríguez-Moreno, J., et al., Electrochemically grown vertically aligned ZnO nanorod array/p+-Si (100) heterojunction contact diodes. *Thin Solid Films*, 2013. **548**: p. 235-240.
13. Marai, A.B., et al., Preparation and characterization of CuInSe<sub>2</sub> nanoparticles elaborated by novel solvothermal protocol using DMF as a solvent. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. **648**: p. 1038-1042.

14. Ungula, J. and B. Dejene, Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the sol-gel method. *Physica B: Condensed Matter*, 2016. **480**: p. 26-30.
15. Vauriot, L., Synthèse microfluidique de nanomatériaux multifonctionnels par laser. 2012, Bordeaux 1.
16. B Djurisic, A., X. Y Chen, and Y. H Leung, Recent progress in hydrothermal synthesis of zinc oxide nanomaterials. *Recent patents on nanotechnology*, 2012. **6**(2): p. 124-134.
17. Tsuzuki, T., et al., Reduction of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for UV protection applications. *International journal of nanotechnology*, 2012. **9**(10-12): p. 1017-1029.
18. Guo, L., et al., Regularly shaped, single-crystalline ZnO nanorods with wurtzite structure. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**(50): p. 14864-14865.
19. Kołodziejczak-Radzimska, A., T. Jesionowski, and A. Krysztalkiewicz, Obtaining zinc oxide from aqueous solutions of KOH and Zn (CH<sub>3</sub>COO) 2. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2010. **44**: p. 93-102.
20. Wang, X., et al., Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves. *Science*, 2007. **316**(5821): p. 102-105.
21. Ameen, S., M.S. Akhtar, and H.S. Shin, Highly dense ZnO nanowhiskers for the low level detection of p-hydroquinone. *Materials Letters*, 2015. **155**: p. 82-86.
22. Chen, Y. and S. Ma, Preparation and photoluminescence studies of high-quality AZO thin films grown on ZnO buffered Si substrate. *Materials Letters*, 2016. **162**: p. 75-78.
23. Fan, F., et al., Facile synthesis and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles self-assembled spherical aggregates. *Materials Letters*, 2015. **158**: p. 290-294.
24. Parashar, U.K., P.S. Saxena, and A. Srivastava, Bioinspired synthesis of silver nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, 2009. **4**(1).
25. Mohanpuria, P., N.K. Rana, and S.K. Yadav, Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of nanoparticle research*, 2008. **10**(3): p. 507-517.
26. Bozetine, H., Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications. 2017, Université Mouloud Mammeri.
27. BOUCHIKHI, I., Etude numérique des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde du zinc comme un matériau conducteur transparent. 12-09-2019.

28. BARANI, D., Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera. L. 2020, Université Mohamed Khider-Biskra.
29. Amara, S., Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques. 2018.



## **CHAPITRE III**

### *Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO*

## 1. Introduction

La toxicité des produits chimiques utilisés pour synthétiser les nanoparticules conduit à des sous-produits qui peuvent avoir des effets nocifs sur l'environnement. La biosynthèse des nanoparticules est une méthode prometteuse qui utilise des extraits végétaux pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde métallique. En effet, la biosynthèse s'est révélée être une technique écologique efficace pour synthétiser les nanoparticules d'oxyde métallique. Par conséquent, le présent travail est une étude bibliographique sur la synthèse de l'oxyde de zinc à partir de l'extrait aqueux de différentes plantes.

## 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.

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

Les feuilles fraîches de *Phoenix Dactylifera. L* 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 [1].

### 2.2 Synthèse verte 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. 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 [1].

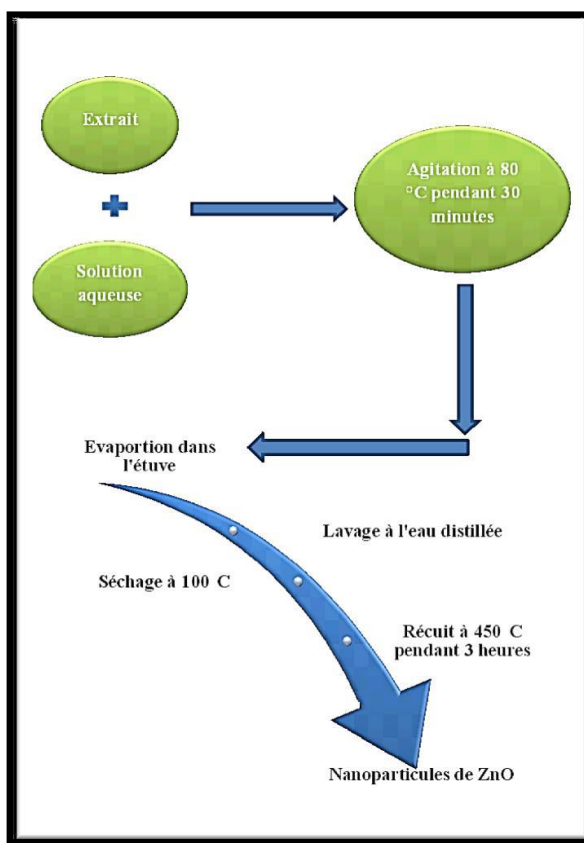


Figure III.1: Synthèse verte de nanoparticule

## 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.2. 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.

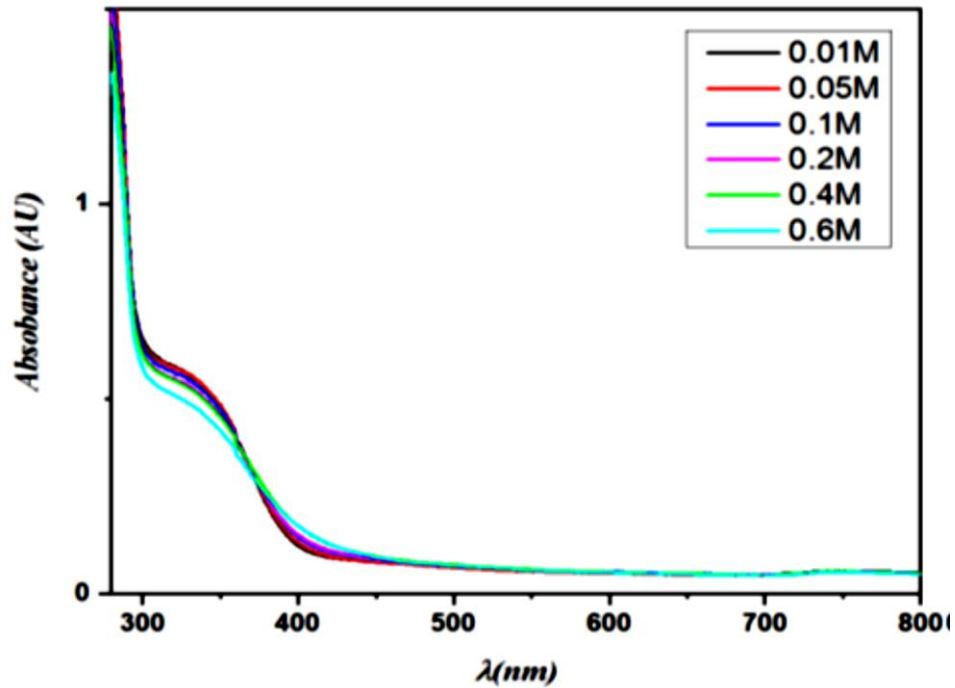


Figure III.2: Absorbance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisée avec différentes concentrations d'acétate de zinc [1]

Ce que montre la Figure III.3 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) [1].

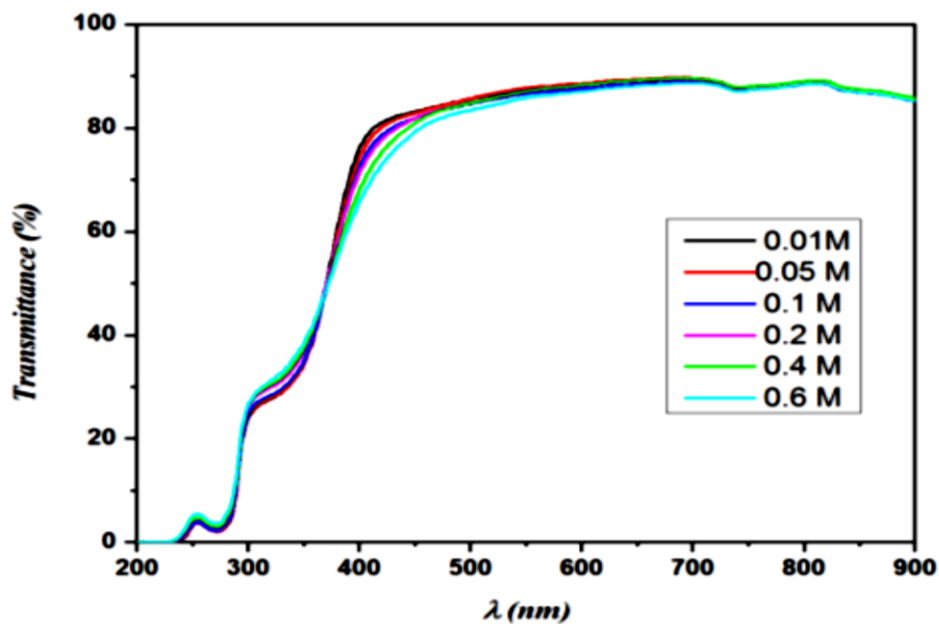


Figure III.3: Spectres de transmittance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparée avec différentes concentrations [1]

### 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.4, 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 (Csp<sup>3</sup>-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 CO<sub>2</sub>, 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 [1].

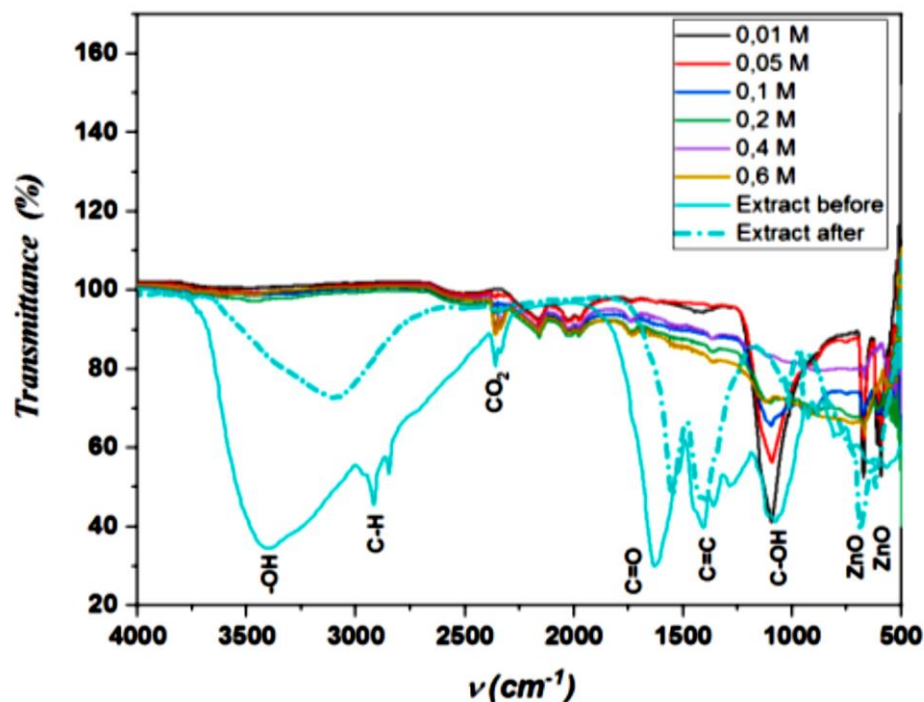


Figure III.4 : Spectre FTIR de Phoenix Dactylifera. L et les nanoparticules de ZnO préparées [1]

### 4.3 Analyse par DRX

La Figure III.5 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 [1].

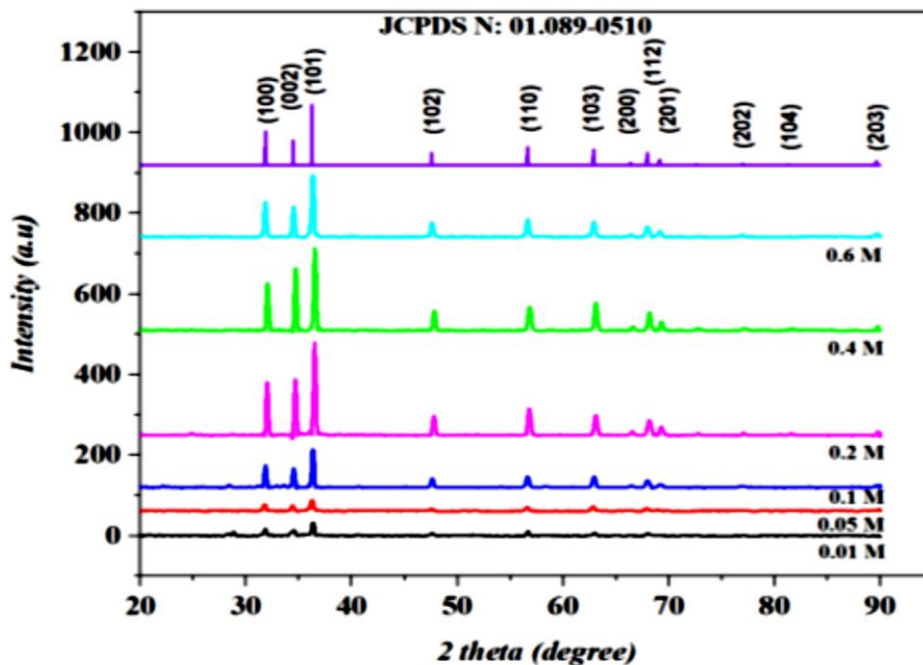


Figure III.5 : Diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO en fonction de la concentration [1]

#### 2.3.4 Analyse par MEB

La figure III.6 (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.6 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.6 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) [1].

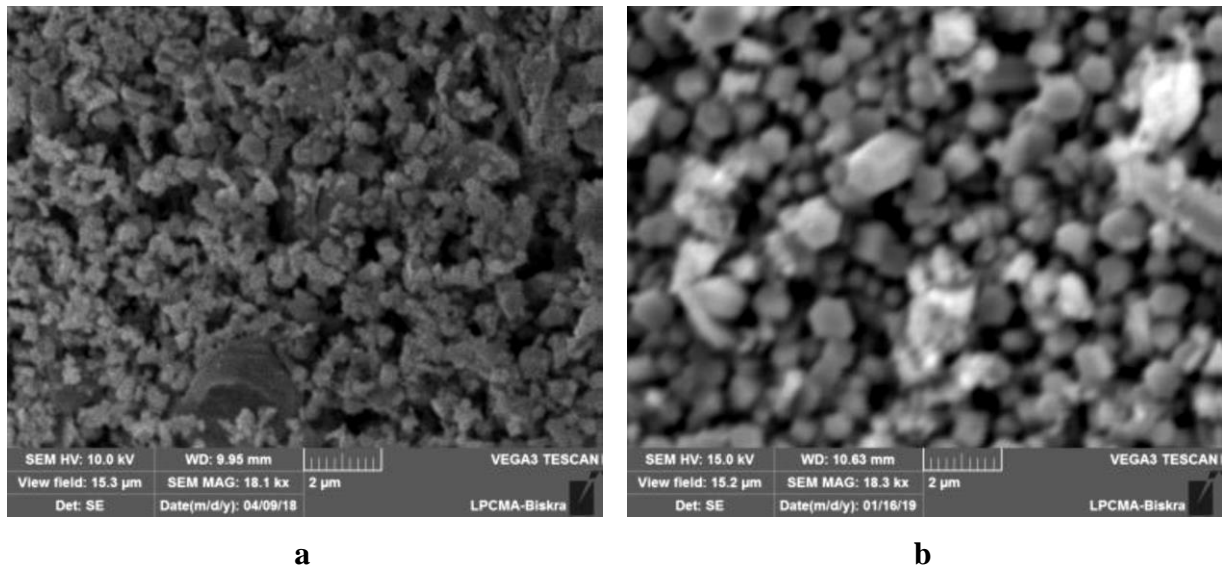


Figure III.6: Images MEB de nanoparticules de ZnO synthétisées [1]

### 3. Synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait de feuille d'*Hibiscus Sabdariffa*.L

Niranjan Bala et son équipe en 2015 ont été synthétisés les nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait de feuille *H. subdariffa*, pour étudier la croissance des NPs à différentes températures.

#### 3.1 Préparation de l'extrait de *H. sabdariffa*

5g de feuilles de *H. sabdariffa* ont été soigneusement lavés avec l'eau distillée et les feuilles ont été stérilisées en utilisant de l'alcool en frottant doucement. Ces feuilles ont été chauffées pendant 30 min dans 100 ml d'eau distillée à 50 °C. Ensuite, l'extrait a été filtré avec du papier filtre Whitman no 1. Le filtrat final a été stocké dans un endroit frais et sec pour une utilisation ultérieure [2].

#### 3.2 Synthèse de nanoparticules de ZnO

20 ml de l'extrait végétal ont été chauffés à 50 °C pendant 10 min et 50 ml de 91 mmol de solution d'acétate de zinc (1g de l'acétate de zinc a été dissous dans 50 ml d'eau distillée) goutte à goutte sous agitation. Le mélange réactionnel devient jaune et un précipité d'hydroxyde de zinc de couleur crème se forme. Le mélange réactionnel est laissé pour réduction complète en hydroxyde de zinc pendant 30 minutes. Le précipité est ensuite recueilli par centrifugation à 16 000 tr / min.

Nous avons attendu 10 minutes à 4 degrés Celsius. Le précipité a été séché en milieu sous vide à 30 °C et l'échantillon (PZN30) a été stocké pour étude. Deux autres échantillons ont été préparés par chauffage de PZN30 pendant 4 heures à 60 °C (PZN60) et 100 °C (PZN100) [2]

### 3.3 Résultats et discussion

#### 3.3.1 Analyse par spectroscopie UV-visible

Le précipité séché a été optiquement analysé par spectroscopie UV-VIS. D'après les spectres UV-VIS (Figure III.7B), il était clair que l'échantillon séché à 30 °C (PZN30) ne présentait aucune bande d'absorption caractéristiques, ce qui indique l'absence de NPs ZnO, tandis que le ZnO séché à 60 °C (PZN60) et 100 °C (PZN100) présentait des bandes de résonance plasmonique de surface aiguës à 377 nm confirmant la présence de NPs ZnO. Les échantillons calcinés à 100 °C ont montré une intensité d'absorption supérieure à celle de celui qui a été calciné à 60 °C, ce qui était dû à la formation de phases plus intenses de ZnO NPs [2].

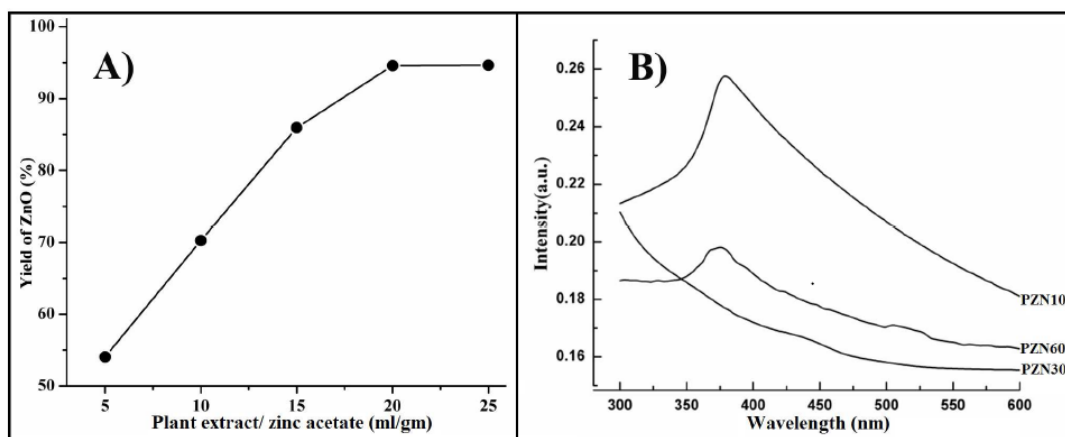


Figure III.7 : (A) Effet du rapport extrait de plante/ acétate de zinc sur le rendement (%) de la synthèse de ZnO NPs ;(B) spectres UV-VIS de PZN30, PZN60 et PZN100 [2]

#### 3.3.2 Analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Les spectres FTIR ont montré la présence de bandes caractéristiques pour plusieurs groupes fonctionnels dans l'extrait aqueux de *H. subdariffa*, PZN60 et PZN100 (Figure III.8 D,E et F) respectivement. Les pics pour -OH étirement de l'eau a été observé vers 3441, 3478 et 3450  $\text{cm}^{-1}$ [3]. Des composés aromatiques étaient présents et confirmés par C=C l'étirement de l'amine aromatique, aromatique C-H, étirement asymétrique de C=C-C, symétrique tronçon de -C-C=C et C=C ont été observés vers 1381, 2889, 1474,1576 et 1780  $\text{cm}^{-1}$ [3, 4]. Flexion vibration de l'alcool-C-OH vibration d'étirement -NH<sub>2</sub> des groupes amine secondaire et -C=O du cycle aromatique ayant conjugaison ont été reflété par la présence de pic à 1102, 1629 et 1422  $\text{cm}^{-1}$ . La présence de ZnO a été confirmée par un pic à 482 $\text{cm}^{-1}$  dans PZN60 et PZN100. Pics pour la liaison osidique de C-O-C et du groupe alcoolique secondaire ont été observés à 1565 et 1225  $\text{cm}^{-1}$  respectivement [5, 6]. Les résultats sont étayés par certains rapports précédents sur les constituants phytochimiques de *H. subdariffa* [7]. L'extrait aqueux de plante contient des composés phénoliques, flavonoïdes, saponines, tanins et alcaloïdes, amines. Les bandes IR de ces composés justifiaient leur présence.

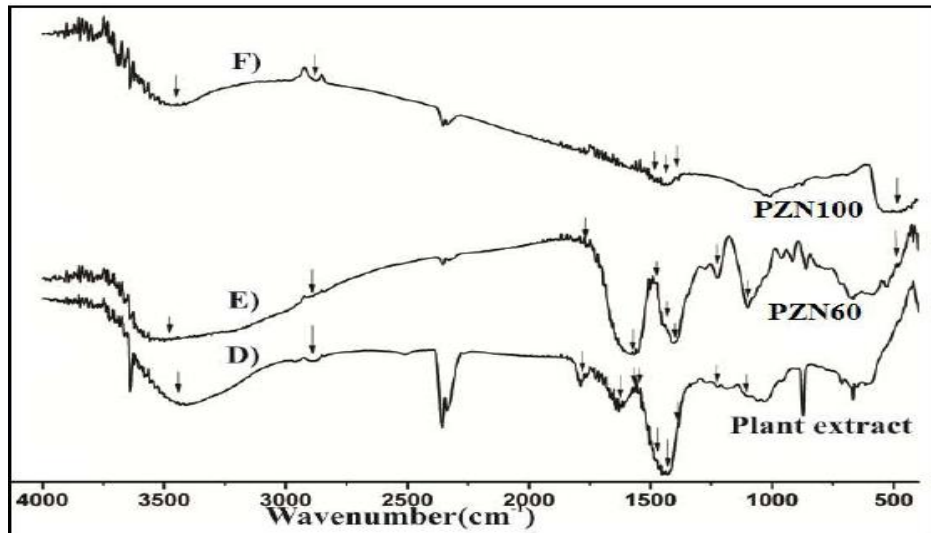


Figure III .8 : Spectres FTIR d'extraits de plantes lyophilisées, PZN60 et PZN100 montrant respectivement l'apparition de bandes de transmittance pour différents groupes fonctionnels de l'extrait de la plante associé à ZnO NPs [7]

### 3.3.3 Analyse par DRX

Les spectres de DRX des échantillons ont été montrés à la figure 3III.9. La DRX montre des valeurs de  $2\theta$  à  $31,77^\circ$ ,  $34,40^\circ$ ,  $36,22^\circ$ ,  $47,61^\circ$ ,  $56,58^\circ$ ,  $62,85^\circ$ ,  $66,41^\circ$ ,  $67,93^\circ$ ,  $69,08^\circ$ ,  $72,54^\circ$  et  $76,85^\circ$  correspondent à (100), (002), (101), (102 (110) ,(103) ,(200) ,(112) ,(201) ,(004),et (202) ont confirmé la présence de NPs ZnO. Tous les sommets étaient dûment attribués à l'aide du fichier JCPDS N° 361451. Les pics de caractéristiques pour ZnO étaient présents dans les modèles DRX des échantillons PZN60 et PZN100. Cependant, l'échantillon PZN30 était dépourvu de pics caractéristiques car il était amorphe dans la nature. Les spectres XRD ont confirmé que la formation de ZnO avait commencé au-dessus de  $30^\circ\text{C}$  et que la cristallinité de l'échantillon avait augmenté avec augmentation de la température [7].

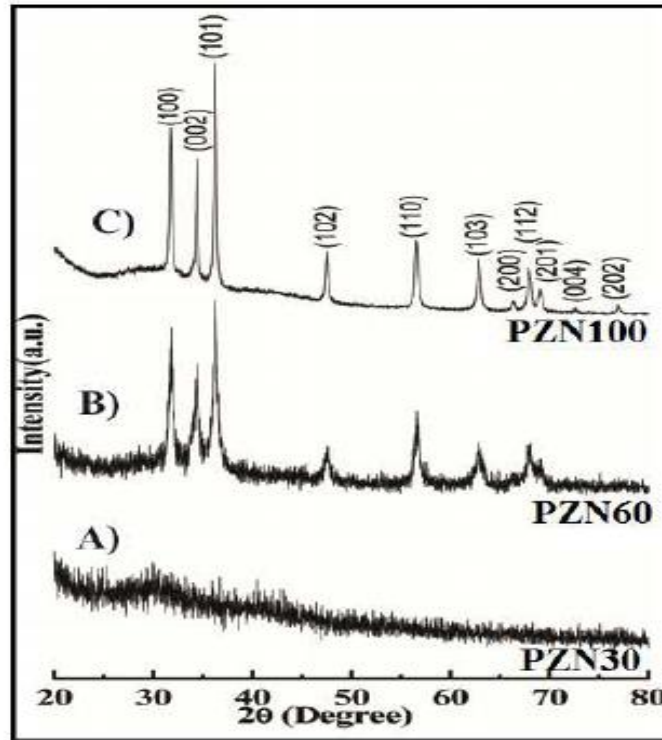


Figure III.9 : Spectres de DRX de ZnO à une température plus élevée PZN30, PZN60 et PZN 100 respectivement [7]

### 3.3.4 Analyse par MEB

D'après les micrographies (Figure III.10), il était noté que PZN30 présentait une morphologie de surface irrégulière (Figure III.10 (A et B) et était de nature amorphe, Précédemment confirmé par XRD (figure III.10). Une structure sphérique se trouve dans PZN60 (Figure III.10(C et D), qui a montré l'assemblage d'un groupe de particules sphériques plus petites allant de 16 à 60 nm (illustré par la flèche) [7].

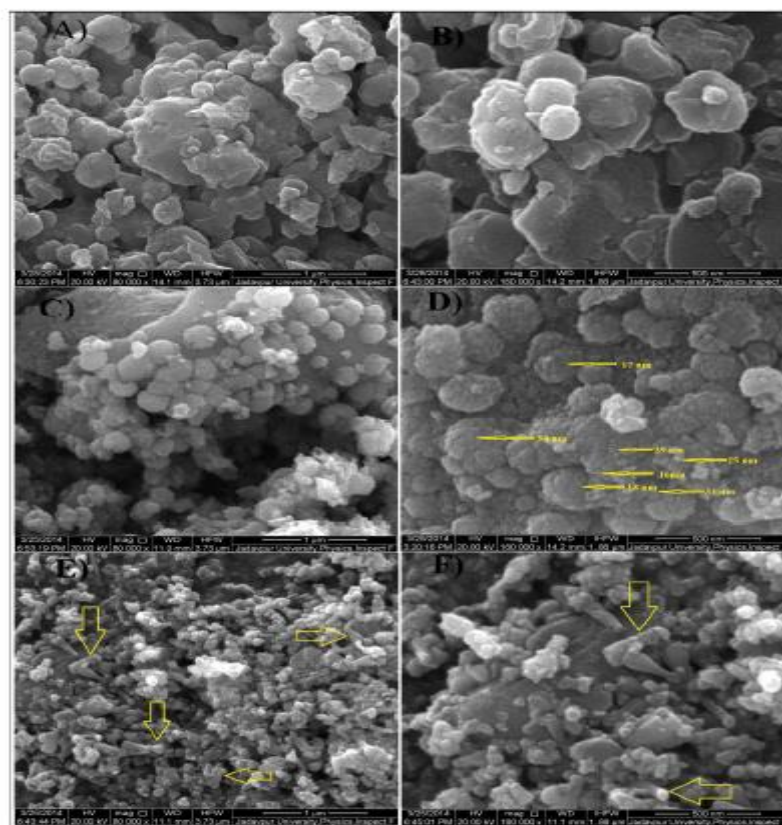


Figure III.10 : Image MEB de ZnO synthétisé. (A) PZN30 à l'échelle de 1 µm ;(B) PZN30 à l'échelle de 500 nm;(C) PZN60 à l'échelle de 1 µm ;(D) PZN60 à l'échelle de 500 nm ;(E) PZN100 à l'échelle de 1 µm ;(F) PZN100 à l'échelle de 500 nm [7]

#### 4. Synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait de feuille de *Moringa oleifera*

K. Elumalai et son équipe en 2015 ont étudié l'utilisation de l'extrait de feuille de *Moringa oleifera* dans la synthèse de nanoparticules de ZnO.

##### 4.1 Préparation de l'extrait de *Moringa oleifera*

Les *Moringa oleifera* collectés ont été lavés à l'eau du robinet et après cela a suivi avec de l'eau distillée pour éliminer les indésirables impuretés telles que l'écume, la poussière et d'autres matériaux. Les feuilles on a laissé sécher à température ambiante (32 °C) et on a pris 20 g pour la synthèse de l'objectif. Les feuilles pesées de 20 g ont été bouillies avec 100 ml d'eau distillée double pendant 20 min à 60 °C. Une solution de couleur jaune clair a été formée et qui était frais à température ambiante. Après cela, le jaune d'extrait coloré a été filtré avec du papier filtre (Whitman N° 1) et stocké au réfrigérateur [8].

## 4.2 Synthèse de nanoparticules de ZnO

20 ml d'extrait aqueux de feuilles de *M. oleifera* ont été prélevés de la solution mère (conservée au réfrigérateur) et bouillie à 60–80 °C en utilisant un agitateur magnétique. Lorsque la température de la solution a été atteint à 60 °C, 2 g de nitrate de zinc hexa hydraté ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a été ajouté. Ensuite, le mélange a été bouilli jusqu'à ce qu'il devienne pâte de couleur jaune foncé. Ensuite, il a été transféré à un creuset en céramique et chauffé au four à 400 C pendant 2 h. Enfin, obtenu poudre de couleur jaune clair. Ce produit en poudre (ZnO NPs) a été utilisé pour les études ultérieures. L'organigramme utilisé pour la préparation de ZnO NPs est représenté à la Figure III.11[8].

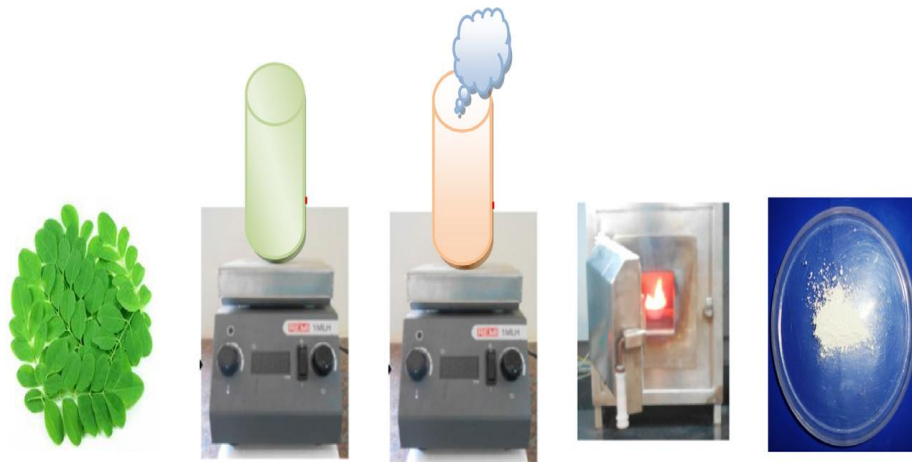


Figure III.11: Organigramme pour la synthèse verte de ZnO NPs

## 4.3 Résultats et discussion

### 4.3.1 Analyse par spectroscopie UV-visible

Figure III.12 montre le spectre d'absorption du ZnO NPs synthétisées avec le pic d'absorption autour de 370 nm. Il indique que ZnO NPs présentent une absorption d'exciton (à 370 nm) en raison de leur grande énergie de liaison de l'exciton à température ambiante. L'absorption dans l'longueur d'onde de 370 nm confirme en outre que le spectre d'absorption est légèrement décalée en bleu par rapport à la valeur de masse (377nm) du ZnO NPs. Ce décalage bleu du bord d'absorption est en raison de l'effet de confinement quantique entre l'individuelle nanoparticule [8].

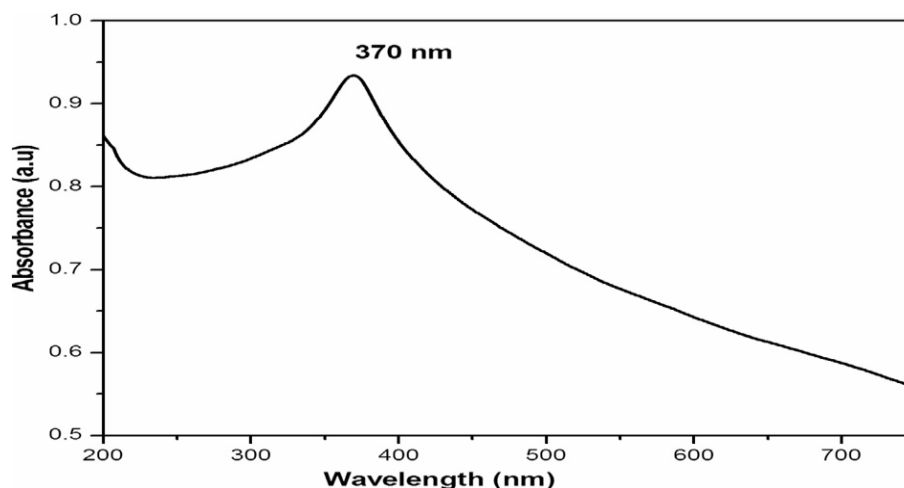


Figure III.12 : Spectre UV-Vis de ZnO NPs à température ambiante [8]

#### 4.3.2 Analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

La mesure FTIR a été effectuée dans la plage de nombres d'ondes de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  en utilisant la méthode KBr à température ambiante indiquée dans la Figure III.13 pour la synthèse verte ZnO NPs et *M. oleifera* extrait de feuille respectivement. Un pic est apparu dans la basse région d'énergie à 459  $\text{cm}^{-1}$  montrant la vibration de flexion de liaison ZnO. La région entre (400 et 600)  $\text{cm}^{-1}$  attribuée au métal-oxygène.

Le pic dans la région de haute énergie à (3431\_3344) $\text{cm}^{-1}$  est dû à la vibration d'étirement du groupe O H. La bande de vibration d'étirement C H se pose à environ (2933–2922)  $\text{cm}^{-1}$  et représente la présence d'un groupe alcanes. Les pics autour de (1633-1647) et (1506-1546)  $\text{cm}^{-1}$  sont dus à la région amide I et amide II caractéristiques des protéines / enzymes. Les bandes intenses observées à (1120-1060)  $\text{cm}^{-1}$  C-O stretching vibration dépeint la présence d'alcools, groupe d'acide carboxylique. Les spectres FTIR confirment la structure de *M. oleifera* avec la bande d'absorption à 3344, 2922, 1647, 1546, 1060  $\text{cm}^{-1}$  respectivement comme le montre la Figure III.13. Ces pics se sont produits en raison de *M. oleifera* qui est enrichi en phytochimiques tels que les acides aminés, alcaloïdes, flavonoïdes et phénoliques. L'observation globale prouve l'existence de certains phénoliques composés, terpénoïdes ou protéines liés à la surface de NPs de ZnO. Changements observés dans les spectres FTIR de la synthèse de ZnO NPs après bio réduction a indiqué la participation de polyols, terpénoïdes et protéines ayant des groupes fonctionnels d'amines [8].

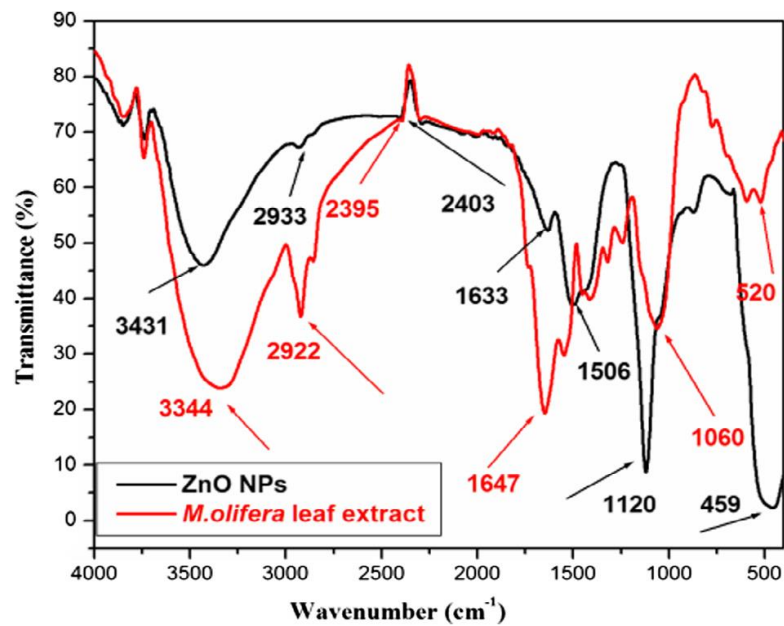


Figure III.13: Spectre FTIR de *Moringa oleifera* et les nanoparticules de ZnO préparées [8]

#### 4.3.3 Analyse par DRX

Caractériser la détermination de la phase cristalline de ZnO NPs à l'aide de rayons X Technique de diffraction (figure III.14). Modèles de diffraction des rayons X pour la synthèse verte NPs Montrer différents pics de diffraction tels que (100) ,(002) ,(101) ,(102) ,(004) ,(201) ,(112) ,(200) ,(103) ,(110) et (202). Ils ont confirmé l'existence de NPS ZnO. Tous les sommets sont définis correctement à l'aide du fichier JCPDS # 361451]. Toutes les propriétés de la densité de crête en relief étaient des propriétés hexagonales de la structure de würtzite. Des pics de diffraction rugueux et étroits indiquent que le produit a une bonne structure cristalline. Il n'y a pas de changement remarquable dans les pics de diffraction et autres impuretés cristallines qui sont passées inaperçues. L'intensité maximale relativement élevée (101) indique une croissance anisotrope et une orientation préférée Crystal [8].

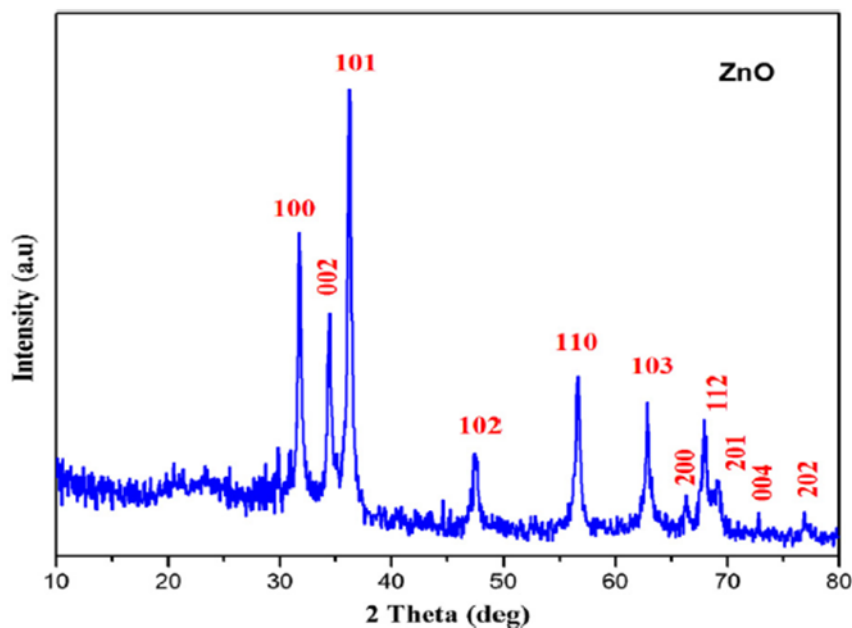
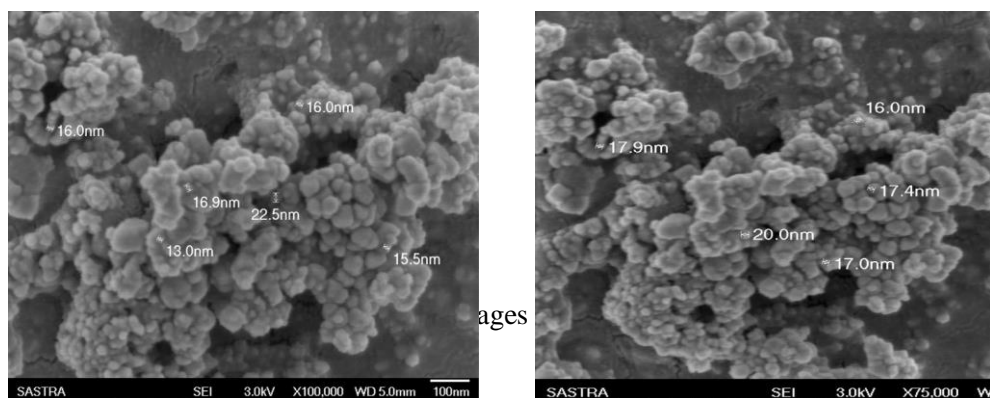


Figure III.14 : Modèle DRX de ZnO NPs [8]

#### 4.3.4 Analyse par MEB

La figure III 15 (a,b) montre les images MEB de NPs ZnO synthétisés. Les photos sont montrées NPs ZnO individuel ainsi qu'un certain nombre d'agrégats. L'image révèle que les particules sont sphériques et granulaires. L'image MEB indique clairement la taille et la forme à partir de NPs de ZnO. La gamme de tailles de particules situées entre 16 et 20 nm comme le montre la figure III 15 (a,b) respectivement [8].



## 5. Synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait de feuille de brocoli

Jejenija Osuntokun et son équipe en 2019 ont été étudié l'utilisation de l'extrait de feuille de brocoli dans la synthèse verte de nanoparticules de ZnO.

### 5.1 Préparation de l'extrait de brocoli

Les feuilles de brocoli ont été coupées et séchées à l'air en laboratoire. Après séchage, ils étaient pulvérisés et stocké correctement pour une utilisation ultérieure. Environ 8 g des

farines de brocoli séchées ont été pesées, lavées avec de l'eau désionisée pour se débarrasser de la surface ou impuretés apparentes. Le brocoli pulvérisé a été mélangé avec 80 ml d'eau désionisée et chauffée à 70 ° C pour 20 min. Le mélange a été laissé refroidir à la pièce température, filtrée et le filtrat a été stocké dans le réfrigérateur pour d'autres expériences [9]

### **5.2 Synthèse de nanoparticules de ZnO**

Des nanoparticules de ZnO ont été préparées à la suite d'une modification cation d'une procédure déclarée. Environ 20 ml de l'extrait aqueux de brocoli et ( $\text{ZnCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0,05 M ont été agités en continu pendant environ 30 min. Ensuite transférée dans une fiole conique de 100 ml et bouillie à 70 ° C pendant 20 min avec agitateur magnétique et chauffé jusqu'à ce qu'un précipité de couleur brune, qui a marqué le plissement de la réaction, a été observé. Le précipité est collecté pendant que le produit était centrifugé à 6000 tr/min pendant 20 min, lavé 3 fois à l'éthanol et distillé de l'eau pour isoler le produit pur et par la suite séché au four à 80 ° C pendant 6 h avec un blanc pâle poudre. Le produit a été calciné à 450 ° C offrir des nanoparticules de ZnO, étiquetées comme broc-ZnO. Cette expérience a été répétée en utilisant de la soude hydroxyde de zinc, suivi d'une calcination et le produit était étiqueté comme nb-ZnO[9]

### **5.3 Résultats et discussion**

#### **5.3.1 Analyse par spectroscopie UV-visible**

Le spectrophotomètre UV-vis est une technique utilisée pour évaluer la propriété optique des nanomatériaux. Les nanoparticules subissent un changement d'optique bien par rapport à leur contrepartie en vrac en raison d'emprisonnement quantique. Les spectres d'absorption optique des nanoparticules de ZnO ont été étudiés dans les températures comprises entre 300 et 700 nm, comme le montre la figure III.16. Les pics d'absorption du broc-ZnO et du nb-ZnO ont été 303 et 320 nm, respectivement. Un degré plus élevé de bleu un changement s'est produit dans le broc-ZnO par rapport au nb-ZnO nanoparticules en vrac (environ 367 nm, 3,37 eV). Cela pourrait être dû à la taille plus petite de la cristallite du broc-ZnO. Bien qu'il apparaisse comme une différence marginale dans les deux pics d'absorption, la différence dans la bande d'énergie est observable.

Les bandes gap optiques de broc-ZnO et de nb-ZnO étaient obtenues comme 4.09 et 3.87 eV, respectivement. Dans ce travail, la cristallite les grandeurs des deux nanoparticules étaient plus de 7 nm. Le plus petit la grandeur cristallite de nanoparticules, le plus haut l'énergie d'espace de bande et ce sont typiques de effet de grandeur quantique. La différence dans la bande l'énergie est provenue de la plus petite grandeur cristallite de broc-ZnO était comparable à nb-ZnO [9].

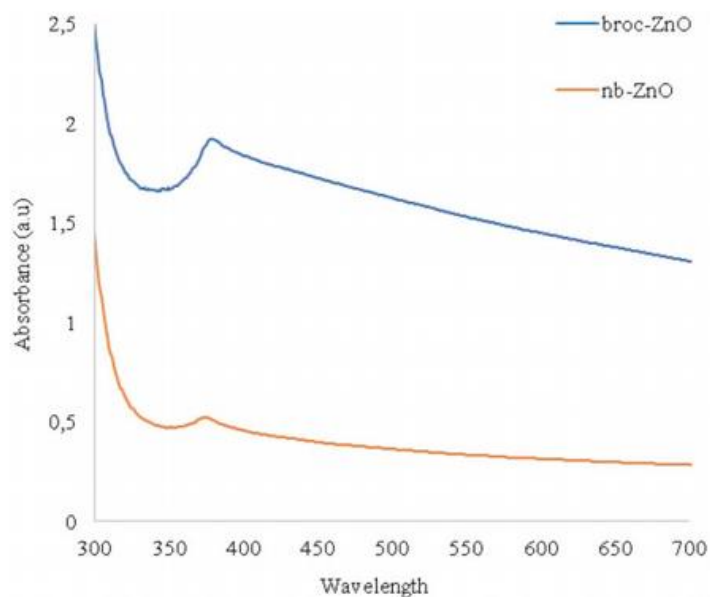


Figure III.16 : Spectres d'absorption UV-vis de broc-ZnO et nb-ZnO les nanoparticules [9]

### 5.3.2 Analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

L'analyse par FTIR a été utilisée pour étudier le potentiel fonctionnel groupes dans l'extrait de brocoli et la bio synthétise de nanoparticules. La figure III.17 présente les spectres FTIR du broc-ZnO, nb-ZnO et extrait de brocoli [10]. Dans le spectre de l'extrait de brocoli, un large pic dans la gamme  $3200-3600\text{ cm}^{-1}$  pourraient être affectés à l'étirement vibration du groupe hydroxyle du phénol, qui chevauchement avec le N-H des amines en raison de différentes composés bioactifs présents dans le brocoli. Deux bas des pics d'intensité autour de  $2916\text{ cm}^{-1}$  correspondaient à la symétrique et asymétrique, C-H du groupe aliphatique. Un pic un peu large vers  $1640\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration de flexion du groupe OH, et pourrait être due à l'humidité chimisorbée et/ou physiosorbée ure à la surface des nanoparticules de ZnO. Le groupe à  $1411\text{ cm}^{-1}$  est associé au groupe C=C, éventuellement comme un résultat des conjugués aromatiques des biomolécules dans l'extrait. Les bandes à  $1031$  et  $692\text{ cm}^{-1}$  représentent la présence de vibrations d'étirement C-O de l'alcool et C-H vibration du -CH=CH du système éthylène, respectivement. Comparer ces pics avec le spectre de broc-ZnO révèle une réduction de l'élargissement du pic de nanoparticules de broc-ZnO. Sommets importants autour de  $454$  et  $357\text{ cm}^{-1}$  sont dus à l'étirement caractéristique du Zn-O-vibration du broc-ZnO et nb-ZnO, respectivement. Les biomolécules étaient responsables de la conversion de  $\text{ZnCl}_2$  à  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  avant la calcination du produit intermédiaire aux nanoparticules de ZnO [10].

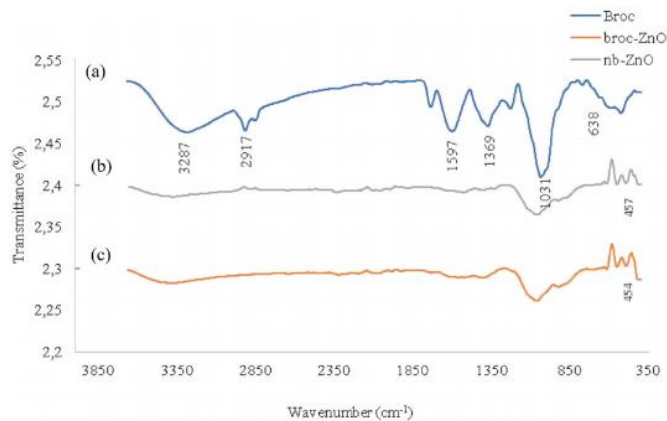


Figure III.17: FTIR de (a) broc-ZnO, (b) nb-ZnO et (c) Extrait de brocoli [10]

### 5.3.3 Analyse par DRX

Les spectres de DRX chevauchés de broc-ZnO et les nanoparticules de nb-ZnO sont représentées à la figure III.18(a), broc-ZnO figure III.18(b), montre des pics distinguables à  $2\theta$  valeurs de  $37.0^\circ$ ,  $40.23^\circ$ ,  $42.39^\circ$ ,  $55.85^\circ$ ,  $66.77^\circ$ ,  $74.62^\circ$  et  $78,89^\circ$  qui pourrait être affecté au (100), (002),(101), (102), (102), (103), (200) les avions de hexagonales phase ZnO. Les motifs affichés par nb-ZnO ont montré ces avions autour de  $37.22^\circ$ ,  $40.38^\circ$ ,  $42.54^\circ$ ,  $55.88^\circ$ ,  $66.93^\circ$ ,  $74.70^\circ$  et  $79.14^\circ$ . Les pics de diffraction correspondent bien avec la norme de diffraction de poudre rapportée pour la phase hexagonale des nanoparticules de ZnO (JCPDS Pas de 79-2205). La présence de pics pointus révèle que les nanoparticules de ZnO étaient hautement cristallines [10].

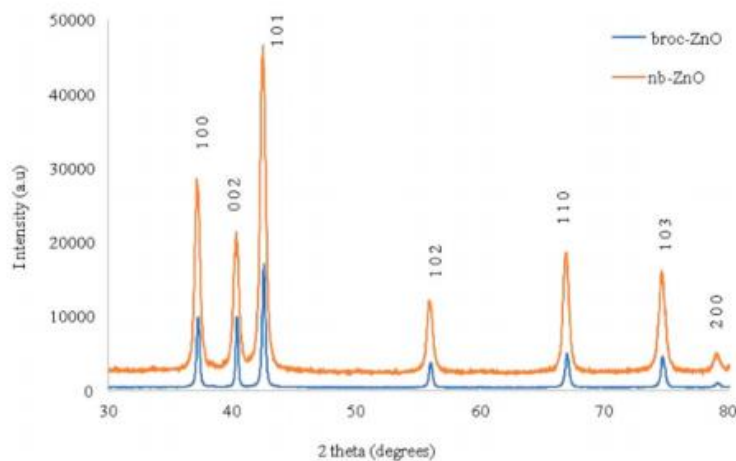


Figure III.18: Spectres de DRX des nanoparticules (a) broc-ZnO et (b) nb-ZnO [10]

### 5.3.4 Analyse par MEB

La figure III.19 (a et c) montrent les photos de MEB de broc- ZnO et nb-ZnO, respectivement. Une morphologie sphérique est observable dans les deux échantillons de ZnO préparés en utilisant différents parcours. Les tailles des cristallites sont comprises entre 5 et 25 nm. La

taille moyenne des particules de broc-ZnO est de 14 nm, tandis que nb-ZnO a une taille moyenne plus grande de 17 nm. La variation de la de la taille des cristallites des nanoparticules a déjà été attribuée à l'effet de l'extrait aqueux de brocoli. Les nanoparticules de broc-ZnO ont une taille de cristallite plus petite que les nanoparticules de ZnO. Les nanoparticules de ZnO ont une morphologie avec légère agglomération. L'image de nb-ZnO présenté sur la figure III.19 (a) a montré agglomération par rapport à l'image MEB de broc-ZnO et avec une plus grande taille de cristallite. Le MEB a montré la présence de franges de réseau dans les deux nanoparticules pré- envoyé dans les figures III.19 (a,c) une indication de bonne cristallinité du broc-ZnO et du nb-ZnO [10].

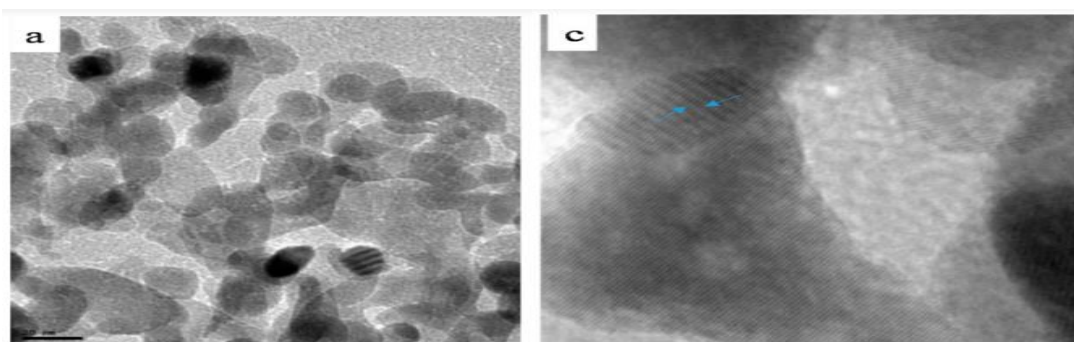


Figure III.19 : Images MEB de nanoparticules de ZnO synthétisées [10]

**Conclusion**

Ces dernières années, les composés naturels présents dans les plantes (également appelés composés phytochimiques) ont trouvé une application croissante dans la synthèse de nanostructures d'oxydes métalliques en raison de leur rôle multiple en tant qu'agents réducteurs, agents de capsulage et/ou agents complexant. En outre, l'utilisation d'agents naturels, tels que les produits phytochimiques, offre un moyen écologique et durable de fabriquer des nanostructures d'oxydes métalliques par rapport aux méthodes chimiques conventionnelles. Cette perspective couvrira divers types de composés phytochimiques dérivés de plantes qui ont été utilisés dans la préparation de nanoparticules d'oxydes métalliques, y compris leurs rôles et les mécanismes de formation associés. Cet examen portera également sur certaines applications potentielles des nanoparticules d'oxydes métalliques d'origine phytochimiques pour le stockage de l'énergie, l'assainissement de l'environnement et les applications liées à la biologie.

**Références**

1. BARANI, D., Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera. L. 2020, Université Mohamed Khider-Biskra.
2. Bala, N., et al., Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Hibiscus subdariffa leaf extract: effect of temperature on synthesis, anti-bacterial activity and anti-diabetic activity. RSC Advances, 2015. **5**(7): p. 4993-5003.
3. Awwad, A.M., N.M. Salem, and A.O. Abdeen, Biosynthesis of silver nanoparticles using Olea europaea leaves extract and its antibacterial activity. Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **2**(6): p. 164-170.
4. Atwan, Z.W. and F. Saiwan, The antibacterial activity of cold aqueous and pigment of Hibiscus rosa sinensis extracts against gram positive and negative bacteria. Bas. J. Vet. Res, 2010. **10**(2): p. 109-118.
5. Joshi, R., Facile photochemical synthesis of ZnO nanoparticles in aqueous solution without capping agents. Materialia, 2018. **2**: p. 104-110.
6. Khan, Z.R., et al., Optical and structural properties of ZnO thin films fabricated by sol-gel method. Materials Sciences and applications, 2011. **2**(5): p. 340-345.
7. De Britto, A.J., D.H.S. Gracelin, and P. Rathna Kumar, Qualitative and quantitative analysis of phytochemicals in Marsilea Minuta (Linn). Internafional Journal of Pharmacy and Biological Sciences, 2013. **4**(1): p. 800-805.
8. Elumalai, K., et al., RETRACTED: green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Moringa oleifera leaf extract and evaluation of its antimicrobial activity. 2015, Elsevier.
9. Pirhashemi, M. and A. Habibi-Yangjeh, Ultrasonic-assisted preparation of novel ternary ZnO/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> nanocomposites and their enhanced visible-light activities in degradation of different pollutants. Solid State Sciences, 2016. **55**: p. 58-68.
10. Davar, F., A. Majedi, and A. Mirzaei, Green synthesis of ZnO nanoparticles and its application in the degradation of some dyes. Journal of the American Ceramic Society, 2015. **98**(6): p. 1739-1746.

# 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 nanoparticules, ce qui pourrait nuire à la santé humaine et à l'environnement. 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.

Au cours de ce travail, nous avons acquis une bonne expérience dans l'utilisation de la synthèse verte des nanoparticules de ZnO, par l'extrait de *Phoenix Dactylifera. L*, *Hibiscus sabdariffa*, *Moringa oleifera*, *Brocoli*, utilisant une technique simple, peu coûteuse et préservant l'environnement. Plusieurs échantillons de nanoparticules de ZnO dans diverses conditions opératoires et avec différents traitements ont été caractérisés, par Diffractomètre à rayons X, Microscopie électronique à balayage, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et UV-visible. L'ensemble de ces techniques expérimentales nous ont permis d'analyser les propriétés structurelles, optiques et électriques, ainsi que la morphologie et la qualité des nanoparticules synthétisées.

Les résultats obtenus démontrent que l'extrait naturel des plantes est un agent efficace dans la synthèse de nanoparticules de ZnO de tailles contrôlées et de formes hautement cristallines.