



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de La
Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar EL-OUED

Faculté des Technologies

Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat LMD

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

SUJET DE LA THESE :

Etude de l'effet du pH de milieu réactionnel sur les propriétés des nanoparticules d'oxyde métallique obtenue par méthode verte

Présenté par:

GHERBI Bachir

Soutenu publiquement Le : 26/05/2024

Devant le jury composé de :

Mme. HEMMAMI Hadia	MCA	Président	Université d'El-Oued
Mr. CHENNOUF Nasreddine	Professeur	Examineur	Université de Ouargla
Mr. SELAMI Mohammed Hassan	Professeur	Examineur	Université de Ouargla
Mr. ZEGHOUD Laid	MCA	Examineur	Université d'El-Oued
Mr. LAOUINI Salah Eddine	Professeur	Rapporteur	Université d'El-Oued
Mme. MENECEUR Souhaila	MCA	Co-Rapporteur	Université d'El-Oued

Année universitaire: 2023/2024

Remerciements

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche. Tout d'abord, je remercie sincèrement mon directeur de thèse, Monsieur LAOUINI Salah Eddine, ainsi que son assistante, Madame MENECEUR Souhaila, pour leur confiance, leur soutien indéfectible, leurs précieux conseils et leur patience tout au long de ce parcours.

Je suis reconnaissant envers les membres distingués du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail et d'apporter leur expertise : Madame HEMMAMI Hadia, Monsieur SELAMI Mohammed Hassan, Monsieur CHENNOUF Nasreddine et Monsieur ZEGHOUD Laid. Leur temps et leurs efforts consacrés à l'examen de cette recherche sont grandement appréciés.

Mes remerciements s'adressent également à mes chers collègues doctorants de l'Université d'El Oued, qui m'ont encouragé et manifesté un vif intérêt pour mon travail dès le début de cette aventure.

Je ne saurais oublier le soutien inconditionnel de ma famille, mes parents, mes frères et sœurs, ainsi que ma chère épouse, qui ont été des piliers essentiels dans les moments les plus difficiles. Leur amour et leurs encouragements m'ont permis de persévérer.

En guise de conclusion, j'aimerais exprimer ma profonde gratitude à l'égard de tous ceux qui, par leurs précieux encouragements, leur soutien indéfectible et leurs conseils avisés, ont joué un rôle crucial dans l'accomplissement de ce projet. Que ce soit de loin ou de près, leur contribution a été inestimable et je leur en suis infiniment reconnaissant.

Résumé

ملخص

Abstract

Résumé

La synthèse verte de nanoparticules d'oxydes métalliques à partir d'extraits végétaux est une alternative prometteuse à la méthode traditionnelle de synthèse physique ou chimique. Dans cette étude, des nanoparticules (NPs) de ZnO ont été synthétisées de manière verte à différentes valeurs de pH de 4, 6, 9,5 et 11 via l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea*, et l'effet du pH sur les propriétés optiques et structurales a été étudié. Les propriétés optiques ont été caractérisées par des spectrophotomètres UV-Vis et la spectroscopie FTIR a caractérisé les propriétés optiques. Parallèlement, les propriétés structurales ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X (DRX). De plus, leur dégradation photocatalytique du colorant a été examinée par rapport au colorant méthylorange.

Les résultats de caractérisation ont confirmé le succès de la biosynthèse de nanoparticules de ZnO d'une taille comprise entre 22,17 et 27,38 nm. L'analyse ultraviolette (UV-Vis) montre une absorption maximale dans la plage de 350 à 380 nm appartenant au Zn-O. Les spectres FT-IR montrent un pic distinct à 474 cm^{-1} , attribué à la vibration Zn-O. L'image au microscope électronique à balayage (MEB) montre que les nanoparticules obtenues ont généralement une forme sphérique ou ovale. La valeur du pH de synthèse a influencé de manière significative les propriétés optiques et morphologiques des NPs de ZnO. Les résultats ont également indiqué la haute performance des NPs de ZnO synthétisées de manière verte pour la dégradation des colorants.

Mots clés : Synthèse verte; *Portulaca oleracea*; Oxyde de zinc; Nanoparticules métalliques ; Photocatalyse; Méthylorange; Durabilité.

Abstract

The green synthesis of metal oxide nanoparticles from plant extracts is a promising alternative to the traditional method of physical or chemical synthesis. In this study, ZnO nanoparticles (NPs) were greenly synthesized at different pH values of 4, 6, 9.5, and 11 via *Portulaca oleracea* leaf extract, and the effect of pH on the optical and structural properties was studied. The optical properties were characterized by UV-Vis spectrophotometers, and FTIR spectroscopy characterized the optical properties. Meanwhile, the structural properties were characterized via Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). Furthermore, their photocatalytic dye degradation was examined against methyl orange dye.

The characterization results have confirmed the successful biosynthesis of ZnO nanoparticles with a size ranging between 22.17 to 27.38 nm. Ultraviolet (UV-Vis) analysis shows maximum absorption in the range 350–380 nm nm belonging to Zn-O. FT-IR spectra show distinct peak at 474 cm^{-1} , which are attributed to the Zn-O vibration. The scanning electron microscope (SEM) image shows that the obtained nanoparticles generally have a spherical or oval. The synthesis pH value significantly influenced ZnO NPs optical and morphological properties were significantly. The results have also indicated the high performance of the greenly synthesized ZnO NPs for dye degradation.

Keywords: : *Green synthesis; Portulaca oleracea; Zinc oxide; Metallic nanoparticles; Photocatalysis; Methyl orange; Sustainability*

ملخص

يعد التوليف الأخضر لجسيمات أكسيد المعدن النانوية من المستخلصات النباتية بديلاً واعداً للطريقة التقليدية للتوليف الفيزيائي أو الكيميائي. في هذه الدراسة، تم تصنيع جسيمات أكسيد الزنك النانوية (NPs) باستخدام التخليق الأخضر عند قيم أس هيدروجيني مختلفة هي 4، 6، 9.5، و11 عن طريق مستخلص أوراق رجلة، وتمت دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني على الخصائص البصرية والتركيبية. تم تشخيص الخواص البصرية باستخدام مقاييس الطيف الضوئي UV-Vis، كما تم تشخيص الخواص البصرية بواسطة التحليل الطيفي FTIR. وفي الوقت نفسه، تم تشخيص الخصائص الهيكلية باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وحيود الأشعة السينية (XRD). علاوة على ذلك، تم فحص تحلل صبغتها الضوئية مقابل صبغة الميثيل البرتقالية.

أكدت نتائج التوصيف نجاح التخليق الحيوي لجسيمات أكسيد الزنك النانوية ذات حجم يتراوح بين 22.17 إلى 27.38 نانومتر. يُظهر تحليل الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) أقصى امتصاص في النطاق 380-350 نانومتر ينتمي إلى Zn-O. تُظهر أطياف FT-IR ذروة مميزة عند 474 سم⁻¹، والتي تعزى إلى اهتزاز Zn-O. تظهر صورة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها عادة ما تكون كروية أو بيضاوية. أثرت قيمة الرقم الهيدروجيني التخليقي بشكل كبير على الخصائص البصرية والمورفولوجية لـ ZnO NPs. أشارت النتائج أيضاً إلى الأداء العالي لمركبات ZnO NPs المركبة بالتخليق الأخضر لتدهور الصبغة.

الكلمات المفتاحية: التخليق الأخضر، رجلة، أكسيد الزنك، الجسيمات النانوية المعدنية، التحفيز الضوئي، ميثيل برتقالي، الاستدامة

Liste des figures

Chapitre I : Étude Ethnobotanique de *Portulaca Oleracea* L.

Figure (I.1):	<i>Une image de Portulaca oleracea</i> L.....	13
Figure (I.2):	<i>Fleur de Portulaca oleracea</i> L.....	14
Figure (I.3):	<i>Reproduction végétale et aspect végétatif de Portulaca oleracea</i> L. (a) Tige (b) Graine	14
Figure (I.4):	<i>Source et répartition géographique de Portulaca oleracea</i> L.....	16

Chapitre II : Etat de l'art sur les Nanoparticules

Figure (II.1) :	Comparaison de la taille des nanoparticules aux structures chimiques et biologiques primaires	29
Figure (II.2) :	Efficacité comparative de homogène, hétérogène et nanocatalyseurs.....	31
Figure (II.3) :	Propriétés intrinsèques du nanocatalyseur	32
Figure (II.4) :	Mécanismes de l'activité antibactérienne des nanoparticules	35
Figure (II.5) :	Caractéristiques dépendantes des nanoparticules de la taille et de la forme : (A–C) Modifications des propriétés optiques (couleur).....	37
Figure (II.6) :	Différents types de nanomatériaux	38
Figure (II.7) :	Classification des nanomatériaux (NM) Basé sur la dimensionnalité.....	41
Figure (II.8) :	La synthèse de nanomatériaux par des approches descendantes et ascendantes	43
Figure (II.9) :	Cellule de wurtzite ZnO, Zn en jaune, O en gris, la coordination tétraédrique est indiquée pour les deux types d'atomes	46
Figure (II.10) :	Schéma de la méthode sol-gel	49
Figure (II.11) :	L'illustration de la synthèse des nanoparticules Ag/ZnO	50

Figure (II.12) :	Biosynthèse écologique de nanoparticules d'oxyde de zinc	52
-------------------------	--	----

Chapitre III : Synthèse verte et Caractérisation

Figure (III.1):	Une représentation schématique de la biosynthèse médiée par les plantes des nanoparticules	74
Figure (III.2):	Illustration schématique des étapes suivies dans la biosynthèse des ZnO en utilisant d'extraits aqueux de feuilles de <i>Portulaca oleracea</i>	77
Figure (III.3):	Le principe de la loi de Bragg illustré dans un diagramme	79
Figure (III.4):	Schéma montrant des bandes dans un solide dans le cas d'un isolant, d'un métal et d'un semi-conducteur.....	84
Figure (III.5):	Comparaison des transitions électroniques dans les semi-conducteurs à gap direct et indirect.....	84
Figure (III.6):	Observation visuelle de la synthèse des NPs ZnO (a) Solution d'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O$), (b) extrait végétal, (c) NPs d'oxyde de zinc... ..	87
Figure (III.7):	Mécanisme proposé de formation des NPs ZnO Mécanisme proposé de formation des NPs ZnO en utilisant d'extraits de feuilles de <i>Portulaca oleracea L</i>	88
Figure (III.8):	Spectre UV-visible des échantillons synthétisées à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5 et 11) en utilisant l'extrait de feuille de <i>Portulaca oleracea</i>	89
Figure (III.9):	La bande interdite directe E_{g1}^{opt} des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5 et 11)	90
Figure (III.10):	La bande interdite indirecte E_{g2}^{opt} des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5 et 11)	91
Figure (III.11):	L'énergie d'Urbach des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5 et 11)	92
Figure (III.12):	Spectre FTIR de NPs ZnO à différentes valeurs de pH, après recuit à 500 ° C dans une atmosphère d'air et extrait de feuille de <i>Portulaca oleracea L</i> ...	94
Figure (III.13):	Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5 et 11).....	96
Figure (III.14):	Images SEM et distributions granulométriques des NPs d'oxyde de zinc de biosynthèse avec différentes valeurs de pH : (a, b) pH = 11, (c, d) pH = 9,5, (e, f) pH = 6, (g, h) pH = 4.....	99

Figure (III.15):	Spectres EDX de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées par l'extrait de feuille de <i>Portulaca oleracea</i> L.....	99
-------------------------	--	----

Chapitre IV : Etude de L'activité Photocatalytique du Méthyle Orange

Figure (IV.1) :	Industries chargées de rejeter des effluents de colorant dans l'environnement, avec redessiner.....	111
Figure (IV.2):	Le méthyle orange en poudre	113
Figure (IV.3):	Réaction à effet temporel des NPs d'oxyde de zinc sur la photodégradation de MO à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5, 11) : (a, b) obtenu par pH = 11, (c, d) obtenu par pH = 9.5, (e,f) obtenu par pH = 6, (g,h) obtenu par pH = 4.....	119
Figure (IV.4):	tracé de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps (c) pour les NPs ZnO à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5, 11) dégradation catalysée du colorant MO : (a, b) obtenu par pH = 11 ; (c, d) obtenu par pH = 9,5 ; (e,f) obtenu par pH = 6 ; (g,h) obtenu par pH = 4.....	120
Figure (IV.5):	<i>Mécanisme de photodégradation du colorant méthylorange (MO) utilisant des NPs de ZnO.....</i>	122

Liste des tableaux

Chapitre I : Étude Ethnobotanique de *Portulaca Oleracea* L.

Tableau (I.1) :	<i>Classification systématique de la plante de Portulaca oleracea</i> L.....	12
Tableau (I.2) :	Compositions phytochimiques quantitatives des feuilles, tiges et racines des extraits aqueux et éthanoliques de <i>Portulaca oleracea</i> (%).....	17

Chapitre II : Etat de l'art sur les Nanoparticules

Tableau (II.1) :	Nano-métaux et nanoparticules d'oxydes métalliques avec leurs mécanismes d'action antimicrobienne proposés	33
Tableau (II.2) :	Relation entre la taille et la couleur des nanoparticules.....	36

Chapitre III : Synthèse verte et Caractérisation

Tableau (III.1) :	L'effet de différentes valeurs de pH des NPs d'oxyde de zinc on gap optique pour la transition directe E_{g1}^{opt} et indirect E_{g2}^{opt} , et énergie d'Urbach E_U	92
Tableau (III.2) :	Taille des cristallites des NPs d'oxyde de zinc obtenues par différentes valeurs de pH	96

Chapitre IV : Etude de L'activité Photocatalytique du Méthyle Orange

Tableau (IV.1) :	Les propriétés physico-chimiques du MO	114
Tableau (IV.2) :	Couleurs de l'indicateur méthyle orange	114
Tableau (IV.3) :	Temps de dégradation, efficacité de dégradation, R^2 et constante de vitesse sur la photodégradation de MO par NPs d'oxyde de zinc synthétisée à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5, 11).....	121

Liste des Abréviations

NPs :	Nanoparticules
NM :	Nanomatériaux
ZnO :	Oxyde de zinc
Zn :	Zinc
MO :	Méthylorange
UV-Vis :	Ultraviolet-Visible
DRX :	Diffracton des Rayons X
EDX :	Analyse par Rayons X à Dispersion d'énergie
FTIR :	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
MEB :	Microscope Electronique à Balayage
OH :	Groupe hydroxyle

TABLE
DES
MATIÈRES

Table des Matières

Remerciements	II
Résumé / ملخص / Abstract	IV
Liste des figures	VII
Liste des tableaux	X
Liste des abréviations	XII
Introduction générale	02

Chapitre I : Étude Ethnobotanique de *Portulaca Oleracea L.*

I. MONOGRAPHIES DE PLANTES MEDICINALES :	11
I.1. L'espèce <i>Portulaca oleracea L.</i>	11
I.1.1. Étymologie	11
I.1.2. Position Systématique	11
I.1.3. Description botanique	12
I.1.4. Origine et répartition géographique	15
I.1.4.1. Dans le monde:	15
I.1.4.2. En Algérie:	16
I.1.5. Composition phytochimique de <i>Portulaca oleracea L.</i>	16
I.1.6. Culture et récolte de <i>Portulaca oleracea L.</i>	18
Références bibliographiques	22

Chapitre II : Etat de l'art sur les Nanoparticules

II.1. Généralité sur les nanomatériaux	28
II.1.1. Les nanomatériaux	28
II.1.1.1. Historique	28
II.1.2. Les nanoparticules métalliques	29
II.1.3. Propriétés des nanomatériaux.....	30
II.1.3.1. <i>Propriétés catalytiques</i> :	30
II.1.3.2. <i>Propriétés antimicrobiennes</i> :	33
II.1.3.4. <i>Propriétés optiques</i> :.....	36
II.1.3.5. <i>Propriétés électroniques</i> :.....	37
II.1.4. Classification des nanomatériaux en fonction de leur composition chimique	38
II.1.4.1. Classification des nanomatériaux en fonction de leurs dimensions	40
II.1.4.2. Classification basée sur la source du nanomatériau	41
II.1.5. Approches de synthèse des nanomatériaux	42
II.2. Oxyde de zinc.....	44
II.2.1. Atome de Zinc	44
II.2.2. Complexes d'acétate de zinc	45
II.2.3. Structure d'Oxyde de Zinc	46
II.3. Méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques	47
II.3.1. Synthèse d'oxydes métalliques NPs par sol-gel	47
II.3.2. Synthèse des NPs par processus hydrothermal	50
II.3.3. Synthèse des NPs par la synthèse bio/verte.....	51
II.4. Application des nanoparticules d'oxyde de zinc.....	52
II.4.1. Activité antibactérienne:.....	52
II.4.2. Activité anticancéreuse :	53

II.4.3. Activité anti-inflammatoire :	53
II.4.4. Activité photocatalytique :	54
Références bibliographiques.....	56

Chapitre III : Synthèse verte et Caractérisation

III.1. Synthèse verte à partir d'extraits des plantes	71
III.1.1. Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes :	73
III.1.2. Effet des métabolites secondaires dans la réaction de bioréduction :	74
III.2. Matériels et méthodes :	75
III.2.1. Matériels végétaux :	75
III.2.2. Méthodologie :	75
III.2.2.1. Préparation de l'extrait de plantes :	75
III.2.2.2. Synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de zinc :	76
III.2.3. Techniques de caractérisation :	77
III.2.3.1. Propriétés structurales et morphologiques :	77
III.2.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) :	77
III.2.3.1.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) :	81
III.2.3.2. Propriétés optiques :	82
III.2.3.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible :	82
III.2.3.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :	85
III.3. Résultats et discussion	86
III.3.1. Phytoréduction des ions de zinc et mécanisme impliqué :	86
III.3.1.1. Mécanisme :	87
III.3.2. Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc:	88
III.3.2.1. Caractérisations optiques:	88
III.3.2.1.1. Spectromètre d'absorption UV-visible:	88
III.3.2.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :	93

III.3.2.2. Caractérisations structurales et morphologiques:	95
III.3.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX):	95
III.3.2.2.2. Microscopie électronique à balayage:.....	97
III.4. Conclusion	100
Références bibliographiques.....	102
Chapitre IV : Etude de L'activité Photocatalytique du Méthyle Orange	
IV.1. Colorants organiques dans les eaux usées	110
IV.1.1. Les colorants textiles et leur impact sur l'environnement:.....	110
IV.1.2. Types de colorants:	111
IV.1.3. Élimination du colorant par adsorption:	112
IV.1.4. Photocatalysis:.....	112
IV.1.5. Le méthyle orange:.....	113
IV.1.5.1. Définition.....	113
IV.1.5.2. Couleurs de l'indicateur méthyle orange	114
IV.2. Evaluation de l'activité photocatalytique	115
IV.2.1. Réactifs chimiques:.....	115
IV.2.2. Préparation des suspensions des nanoparticules d'oxyde de zinc :	115
IV.2.3. Activité Photocatalytique :.....	116
IV.3. Résultats de l'Activité photocatalytique des NPs d'oxyde de zinc pour la dégradation des colorants azoïques	117
IV.4. Conclusion.....	122
Références bibliographiques.....	124
Conclusion générale et perspectives.....	130
Annexes.....	133

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

La nanotechnologie apparaît comme l'une des avancées les plus prometteuses du 21^e siècle. Cela implique la transformation des théories des nanosciences en applications pratiques grâce à l'observation, la mesure, la manipulation, l'assemblage, le contrôle et la fabrication de matériaux à l'échelle nanométrique. La National Nanotechnology Initiative (NNI) aux États-Unis définit la nanotechnologie comme « une discipline englobant la science, l'ingénierie et la technologie menée à l'échelle nanométrique, allant de 1 à 100 nanomètres. Cette échelle permet l'émergence de phénomènes uniques qui conduisent à des applications innovantes ». Dans un large éventail de domaines, allant de la chimie, de la physique et de la biologie à la médecine, à l'ingénierie et à l'électronique". Cette définition met en évidence deux aspects clés de la nanotechnologie. Premièrement, il souligne l'importance de l'échelle, où la nanotechnologie implique le contrôle précis de la forme et de la taille des structures au niveau nanométrique. Deuxièmement, il met en évidence la nouveauté inhérente à la nanotechnologie, qui exploite les propriétés uniques qui émergent à l'échelle nanométrique [1].

La nanobiotechnologie est le résultat de l'intersection entre la nanotechnologie et la biologie, aboutissant à la création d'une nouvelle catégorie de dispositifs et de systèmes multifonctionnels. Tirant parti des propriétés exceptionnelles des nanomatériaux, la nanobiotechnologie a trouvé diverses applications dans divers domaines, notamment la biotechnologie, le génie chimique, le génie civil et les sciences médicales. Curieusement, dans l'industrie alimentaire, l'ensemble des applications potentielles de la nanobiotechnologie n'a pas été universellement reconnu par les scientifiques et les ingénieurs [2].

Les méthodes de synthèse durables gagnent en importance dans les domaines de la chimie et des technologies chimiques. Ce changement s'explique par divers facteurs, notamment la demande de techniques plus respectueuses de l'environnement en réponse à l'augmentation des coûts et aux besoins énergétiques accrus associés aux processus physiques et chimiques. Par conséquent, les scientifiques recherchent activement des méthodes de synthèse plus rentables. Un autre facteur convaincant est le fait que les approches conventionnelles de synthèse de nanoparticules impliquent généralement l'utilisation de réducteurs nocifs tels que le borohydrure de sodium ou l'hydrazine, nécessitant souvent plusieurs étapes dans le processus de synthèse, y compris des traitements thermiques qui aboutissent fréquemment à la génération de sous-produits dangereux. Pour atténuer l'impact environnemental de la synthèse des nanoparticules, les chercheurs explorent depuis plus d'une

décennie des alternatives plus vertes. Les principes de la chimie verte, tels que décrits par Anastas et Warner, fournissent un cadre complet comprenant 12 principes qui résument avec éloquence l'essence de la chimie verte [3]. La chimie verte s'efforce de minimiser les déchets, de réduire la consommation d'énergie, d'utiliser des matériaux renouvelables et d'utiliser des méthodes qui atténuent les risques potentiels. Dans le contexte de la synthèse verte pour la préparation de nanoparticules, trois concepts clés entrent en jeu : le choix d'un milieu solvant respectueux de l'environnement, de préférence l'eau ; l'utilisation d'un agent réducteur durable ; et l'adoption d'un matériau non toxique pour la stabilisation des nanoparticules [4].

La synthèse verte est apparue comme une approche fiable, durable et respectueuse de l'environnement pour produire un large éventail de nanomatériaux, notamment des oxydes métalliques, des hybrides et des matériaux bio-inspirés dans le domaine de la science des matériaux [5]. Les nanoparticules métalliques captivent la communauté scientifique depuis plus d'un siècle et ont trouvé de nombreuses applications dans les domaines des sciences et de l'ingénierie biomédicales [6]. Compte tenu de leur taille unique (généralement comprise entre 1 et 200 nm), de leurs propriétés dépendant de la forme et de leur polyvalence dans des domaines tels que la médecine, la production de biocarburants, la catalyse, l'électronique et la biotechnologie, la synthèse de nanoparticules métalliques constitue un domaine crucial au sein de la recherche nanotechnologie [7]. Par conséquent, la synthèse verte a été reconnue comme un outil crucial pour atténuer les effets néfastes associés aux nanoparticules couramment fabriquées dans les laboratoires et les industries par des méthodes de synthèse traditionnelles. Cette revue propose une exploration complète des techniques établies de synthèse verte utilisées à l'échelle mondiale, avec un accent particulier sur la synthèse verte à base d'algues.

Parmi les différents nanomatériaux, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NP) se distinguent et attirent particulièrement l'attention en raison de leurs propriétés remarquables. Le ZnO est un matériau inorganique multifonctionnel non toxique largement applicable dans divers domaines [8]. Il possède une structure cristalline de wurtzite, ce qui en fait un semi-conducteur électronique et photonique de premier plan avec une énergie de liaison d'exciton élevée de 60 meV à température ambiante et une bande interdite directe substantielle de 3,37 eV [9,10]. Cette énergie de liaison élevée aux excitons facilite les processus excitoniques, même à température ambiante, conduisant à une forte recombinaison radiative pour l'émission naturelle et à une faible tension de seuil pour l'émission laser. L'absence de centre de symétrie dans la structure wurtzite, associée à des propriétés électromécaniques impressionnantes, confère au ZnO des caractéristiques piézoélectriques et pyroélectriques robustes, ce qui le

rend favorable à une utilisation dans les actionneurs mécaniques et les capteurs piézoélectriques [11,12].

Le développement et la conception de nanoparticules utilisant des produits chimiques non toxiques, des ressources renouvelables, des solvants écologiques et enfin des déchets dégradables sont quelques-uns des 12 principes de chimie verte qui constituent la base de la stratégie de synthèse verte des nanoparticules [13]. La chimie verte considère l'utilisation d'un milieu solvant sûr, d'un agent réducteur non toxique et d'agents stabilisants écologiques comme trois éléments cruciaux dans la production de nanoparticules [4]. Le choix de l'agent de coiffage utilisé pour passiver la surface des nanoparticules est une considération supplémentaire clé. Les gammes de tailles, les morphologies et les applications ciblées changent toutes considérablement en raison de l'agent de coiffage. L'utilisation de matériaux d'origine végétale a attiré une attention particulière et est reconnu comme le meilleur matériau en raison de sa biodégradabilité, de sa simplicité et de son abondance.

De nombreuses études ont affirmé que les NPs de ZnO synthétisées par des méthodes respectueuses de l'environnement présentent d'importantes activités photocatalytiques, anticancéreuses, antioxydantes et antibactériennes, ce qui les rend inestimables dans la production de divers produits pharmaceutiques et un sujet de grand intérêt parmi les chercheurs [14,15]. *Portulaca oleracea L.*, communément appelé pourpier, est abondamment trouvé dans diverses régions du monde, y compris en Algérie, où il porte le nom de « Réglé ». Les graines et les feuilles de *Portulaca oleracea L.* ont été utilisées pour leurs diverses applications thérapeutiques, notamment leurs propriétés diurétiques, antiasthmatiques, antipyrétiques, anti-inflammatoires et antitussives [16]. De plus, des recherches approfondies ont mis en évidence le potentiel pharmacologique de *Portulaca oleracea L.* en association avec des agents hypoglycémisants [17], la gestion du diabète sucré de type 2 [18], les effets hypocholestérolémisants [19], l'activité antivirale contre les virus de la grippe A [20] et l'antioxydant. propriétés [21]. *Portulaca oleracea L.* possède un riche profil de composés bioactifs, notamment des acides gras oméga-3 (tels que l'acide α -linoléique et l'acide linoléique), des alcaloïdes, des flavonoïdes, des coumarines et des composés phénoliques (y compris les acides p-hydroxybenzoïque et protocatéchique) [22]. Notamment, les graines de pourpier ont été identifiées comme particulièrement fiables à cet égard [23]. Dans le contexte d'une résistance croissante aux antibiotiques, l'utilisation de NPs d'oxyde métallique apparaît comme une alternative viable et efficace.

Grâce à une expérience de dégradation du méthyl orange (MO) sous la lumière solaire, les activités photocatalytiques des NPs de ZnO ont été examinées.

L'objectif de ce travail est de développer un protocole de synthèse et la caractérisation de nanoparticules d'oxyde de Zinc par un procédé de chimie verte en utilisant l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea L.*, à différents pH variés de 4, 6, 9,5 et 11 et étudier leur activités photocatalytiques.

Notre étude s'articule autour de quatre chapitres :

- ❖ Le premier chapitre traite d'une étude bibliographique réalisée sur l'espèce *Portulaca Oleracea L.*
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographique des nanoparticules, des méthodes de leur synthèse, des types et des propriétés chimiques et physiques.
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous présentons d'abord le protocole expérimental développé, expliquons les techniques d'analyse et de caractérisation adoptées, et discutons les résultats de la caractérisation.
- ❖ Dans le quatrième chapitre, nous avons évalué l'activités photocatalytiques de méthyl orange (MO) par d'échantillons de nanoparticules d'oxyde de Zinc.

Enfin, la conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus et les points de vue qu'il convient d'approfondir pour une étude plus approfondie.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- [1] F. Allhoff, On the Autonomy and Justification of Nanoethics, *Nanoethics*. 1 (2007) 185–210. <https://doi.org/10.1007/s11569-007-0018-3>.
- [2] H. Jafarizadeh-Malmiri, Z. Sayyar, N. Anarjan, A. Berenjian, Nanobiotechnology at a Glance BT - Nanobiotechnology in Food: Concepts, Applications and Perspectives, in: H. Jafarizadeh-Malmiri, Z. Sayyar, N. Anarjan, A. Berenjian (Eds.), Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 1–17. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05846-3_1.
- [3] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green chemistry*, *Frontiers (Boulder)*. 640 (1998) 850.
- [4] P. Raveendran, J. Fu, S.L. Wallen, Completely “Green” Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13940–13941. <https://doi.org/10.1021/ja029267j>.
- [5] J. Singh, T. Dutta, K.-H. Kim, M. Rawat, P. Samddar, P. Kumar, ‘Green’ synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation, *J. Nanobiotechnology*. 16 (2018) 84. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0408-4>.
- [6] G. Lespes, S. Faucher, V.I. Slaveykova, Natural Nanoparticles, Anthropogenic Nanoparticles, Where Is the Frontier?, *Front. Environ. Sci.* 8 (2020). <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00071>.
- [7] R. Ganesan, P. Narasimhalu, A.I.J. Joseph, A. Pugazhendhi, Synthesis of silver nanoparticle from X-ray film and its application in production of biofuel from jatropha oil, *Int. J. Energy Res.* 45 (2021) 17378–17388. <https://doi.org/10.1002/er.6106>.
- [8] D. Segets, J. Gradl, R.K. Taylor, V. Vassilev, W. Peukert, Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility, and surface energy, *ACS Nano*. 3 (2009) 1703–1710. <https://doi.org/10.1021/nn900223b>.
- [9] Z.L. Wang, Nanostructures of zinc oxide, *Mater. Today*. 7 (2004) 26–33. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00286-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00286-X).
- [10] C.N.R. Rao, A. Govindaraj, G. Gundiah, S.R.C. Vivekchand, Nanotubes and nanowires, Royal Society of Chemistry, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.067>.
- [11] D. Zaouk, Y. Zaatar, R. Asmar, J. Jabbour, Piezoelectric zinc oxide by electrostatic spray pyrolysis, *Microelectronics J.* 37 (2006) 1276–1279. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2006.07.024>.
- [12] S.C. Ko, Y.C. Kim, S.S. Lee, S.H. Choi, S.R. Kim, Micromachined piezoelectric membrane acoustic device, *Sensors Actuators, A Phys.* 103 (2003) 130–134. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(02\)00310-2](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(02)00310-2).
- [13] J. Virkutyte, R.S. Varma, Green synthesis of metal nanoparticles: Biodegradable

- polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization, *Chem. Sci.* 2 (2011) 837–846. <https://doi.org/10.1039/c0sc00338g>.
- [14] U. Wijesinghe, G. Thiripuranathar, H. Iqbal, F. Mena, Biomimetic synthesis, characterization, and evaluation of fluorescence resonance energy transfer, photoluminescence, and photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticles, *Sustain.* 13 (2021) 1–22. <https://doi.org/10.3390/su13042004>.
- [15] U. Wijesinghe, G. Thiripuranathar, F. Mena, H. Almukhlifi, Eco-friendly Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Assessment of their Activities as Efficient Antioxidant Agents, *Curr. Nanosci.* 19 (2022) 132–146. <https://doi.org/10.2174/1573413718666220513094848>.
- [16] M. Daniel, *Medicinal plants: chemistry and properties*, Science publishers, 2006.
- [17] M.Z. Cui, H. Liu, C.Y. Li, Changes of blood glucose in diabetic rats and the interventional effect of purslane, *Chinese J. Clin. Rehabil.* 9 (2005) 92–93.
- [18] M.I.K. El-Sayed, Effects of *Portulaca oleracea* L. seeds in treatment of type-2 diabetes mellitus patients as adjunctive and alternative therapy, *J. Ethnopharmacol.* 137 (2011) 643–651. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2011.06.020>.
- [19] A. Movahedian, A. Ghannadi, M. Vashirnia, Hypocholesterolemic effects of purslane extract on serum lipids in rabbits fed with high cholesterol levels, *Int. J. Pharmacol.* 3 (2007) 285–289. <https://doi.org/10.3923/ijp.2007.285.289>.
- [20] Y.H. Li, C.Y. Lai, M.C. Su, J.C. Cheng, Y.S. Chang, Antiviral activity of *Portulaca oleracea* L. against influenza A viruses, *J. Ethnopharmacol.* 241 (2019) 112013. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2019.112013>.
- [21] Y.Y. Lim, E.P.L. Quah, Antioxidant properties of different cultivars of *Portulaca oleracea*, *Food Chem.* 103 (2007) 734–740. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.025>.
- [22] A. Gunenc, O. Rowland, H. Xu, A. Marangoni, F. Hosseinian, *Portulaca oleracea* seeds as a novel source of alkylresorcinols and its phenolic profiles during germination, *Lwt.* 101 (2019) 246–250. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.10.075>.
- [23] N. Culpeper, *Culpeper's complete herbal : a book of natural remedies for ancient ills.*, UK. (1995) 603.

CHAPITRE I

Étude Ethnobotanique de

Portulaca Oleracea L.

La famille des *Portulacaceae* comprend la plante annuelle succulente, herbacée et de climat chaud *Portulaca oleracea* L. avec une aire de répartition mondiale. Les noms communs incluent le pourpier aux États-Unis et en Australie, le rigla en Égypte, l'amarante en Angleterre, le pourpier en France et le Ma-Chi-Xian en Chine [1]. La région méditerranéenne et les nations asiatiques tropicales l'utilisent largement comme herbe potagère et pour assaisonner les soupes et les salades [2]. Il est largement dispersé dans les régions tropicales et subtropicales du monde, y compris de nombreuses régions des États-Unis. Les graines de cette plante sont moulues en farine par les aborigènes américains et australiens pour être utilisées dans la bouillie et le pain [3]. En raison de sa richesse en acides gras oméga-3 et de ses qualités antioxydantes, la *Portulaca oleracea* offre également des avantages nutritionnels [4].

De nombreux pays ont utilisé la *Portulaca oleracea* comme remède populaire en raison de ses effets fébrifuges, antiseptiques, vermifuges et autres [5]. Il présente un large spectre d'activités pharmacologiques, telles que des propriétés antibactériennes [6], antiulcérogènes [7], anti-inflammatoires [8], antioxydantes [9] et cicatrisantes [10]. L'Organisation mondiale de la santé la répertorie comme l'une des herbes thérapeutiques les plus populaires et la qualifie de "panacée mondiale" [11]. Dans la mythologie chinoise, il était qualifié de "légume de longue vie" et la médecine traditionnelle chinoise l'utilise depuis des milliers d'années [12]. Il est destiné à refroidir le sang, à arrêter les saignements, à expulser la chaleur et à éliminer les toxines. Il est de nature froide et de saveur aigre. Une dose suggérée de 9 à 15 g de la partie aérienne séchée de cette plante est conseillée pour le traitement de la fièvre, de la dysenterie, de la diarrhée, de l'anthrax, de l'eczéma et de l'hématochézie [13].

Portulaca oleracea est très prometteuse pour une utilisation comme aliment pour les humains et les animaux ainsi que comme agent pharmacologique en thérapeutique. Les propriétés phytochimiques et pharmacologiques de cette plante sont explorées dans cet essai, ainsi que son potentiel d'étude, d'exploitation et d'application futures.

I. Monographies de plantes médicinales :

I.1. L'espèce *Portulaca oleracea* L.

I.1.1. Étymologie

Le pourpier, connu en arabe sous le nom de (بقلة), est une mauvaise herbe/herbe. Les feuilles de pourpier le sont. Utilisé dans les salades à travers le Moyen-Orient.

La structure particulière de la capsule du fruit à maturité, avec son petit couvercle qui s'ouvre, a donné son nom au genre latin *Portulaca*, dérivé du mot latin porta, signifiant "porte".

De manière imagée, l'appellation "pourpier" proviendrait d'une déformation de l'expression latine "pulli pes", littéralement "pied de poulet", faisant référence à la forme des feuilles de cette plante.

En raison du couvercle de la capsule, le nom *Portulaca* est un terme préhistorique dont on dit qu'il est originaire du latin et signifie "petite porte ou passerelle" [14]. *Oleracea* vient du mot latin *holus*, ou *troueur*, qui signifie légume. Il était et est toujours consommé comme légume [15]. On ne sait pas d'où vient le nom "pourpier". Alors qu'il est connu sous le nom de "pussly" dans les prairies nord-américaines, il est connu sous le nom de "procelayne" et "purcelaine" dans certaines herbes anciennes.

Nom scientifique: *Portulaca oleracea* L. (Porcelane)

Noms vernaculaires français: Pourpier potager, Pourpier maraîcher.

Nom vernaculaire arabe: بزر قلاية، برطلاق، رجلة، بقلة

Nom targui ou berbère: Arrhilem, Bouguel, Benderaech, Tafrita [16].

I.1.2. Position Systématique

Il existe plus de 100 espèces de plantes herbacées annuelles, charnues ou grimpantes dans le genre *Portulaca* [17]. En raison de la conception de l'ouverture de sa capsule, il tire son nom du latin *Portula*, qui signifie "petite porte". Le **Tableau (I.1)** contient la classification botanique de *Portulaca oleracea* L. développée par Julve (2014) [18].

La classification systématique de *Portulaca oleracea* L. par les botanistes est présentée dans le **Tableau (I.1)** ci-dessous :

Tableau (I.1) : Classification systématique de la plante de *Portulaca oleracea* L.

Règne	Plantae
Sous règne	Tracheobionta
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Sous-classe	Caryophyllidae
Ordre	Caryophyllales
Famille	Portulacaceae
Genre	Portulaca
Espèce	<i>Portulaca oleracea</i> L.
Nom vernaculaire algérien : : برطلاق أو رجلة	Français : Pourpier

I.1.3. Description botanique

La plante annuelle *Portulaca oleracea* appartient à la famille des *Portulacacées*, une petite famille avec 21 genres et 580 espèces. Il est connu sous le nom de "pourpier potager". Comme cette petite plante proliférante est maintenant présente partout dans le monde, là où le climat est tempéré chaud, il est assez difficile de déterminer son origine géographique. Il est domestiqué depuis de nombreuses années. Il y avait déjà 2000 ans de consommation égyptienne.

P. oleracea est souvent une annuelle [19], cependant sous les tropiques elle peut être vivace. Il peut atteindre 30 cm de haut et forme une touffe en grandissant [20] **Figure (I.1)**. Une racine pivotante donne naissance à des tiges glabres, charnues, rouge violacé à vertes qui sont souvent prostrées et créent des tapis. Les feuilles charnues ont un sommet obtus ou tronqué-émarginé et sont alternes, subalternes ou opposées. Dans les sols fertiles, les feuilles peuvent varier en taille de 40 mm x 15 mm à 60 mm x 25 mm. 2–5 feuilles **Figure (I.1)**, généralement 4 dans le verticille apical. Les poils axillaires sont absents, à peine visibles ou à peine présents. Au bout de la tige, une grappe de fleurs est présente **Figure (I.2)**. Les deux sépales peuvent se combiner pour former une carène de 3 à 4 mm de long et peuvent recouvrir le fruit lorsqu'ils sont réunis à la base de l'ovaire. Il y a 6-15 (3-20) étamines et (4)5(6) pétales jaunes qui mesurent entre 3 et 10 mm de long et 2 et 8 mm de large. La tige est longue de 0,2 à 0,5 mètre,

cylindrique, épaisse, unie, succulente et complètement glabre, souvent rougeâtre [21] **Figure (I.3a)**. Les branches de style vont de 3 à 6, et l'ouverture de la capsule est au milieu ou juste en dessous. Les graines peuvent être rouges ou brunes lorsqu'elles sont immatures, mais lorsqu'elles sont matures, elles sont noires. Les graines ont généralement des surfaces granuleuses à plates et étoilées et mesurent entre 0,6 et 1 mm de long **Figure (I.3b)**. Il est possible de voir différents modèles, tels que ceux avec des surfaces étoilées et tuberculées élevées.

Plante annuelle, *Portulaca oleracea* se reproduit en produisant des graines qui sont transportées par le vent, l'eau et les oiseaux. Son cycle de développement est rapide (2 à 4 mois). Des fragments de tige de plantes coupées peuvent également être utilisés pour examiner la reproduction végétative. Bien qu'il soit comestible, une consommation excessive peut être dangereuse pour les animaux de compagnie en raison de sa forte concentration en oxalate. Pour les petits ruminants, elle peut être mortelle.



Figure (I.1): Une image de *Portulaca oleracea* L.



Figure (I.2): Fleur de Portulaca oleracea L.

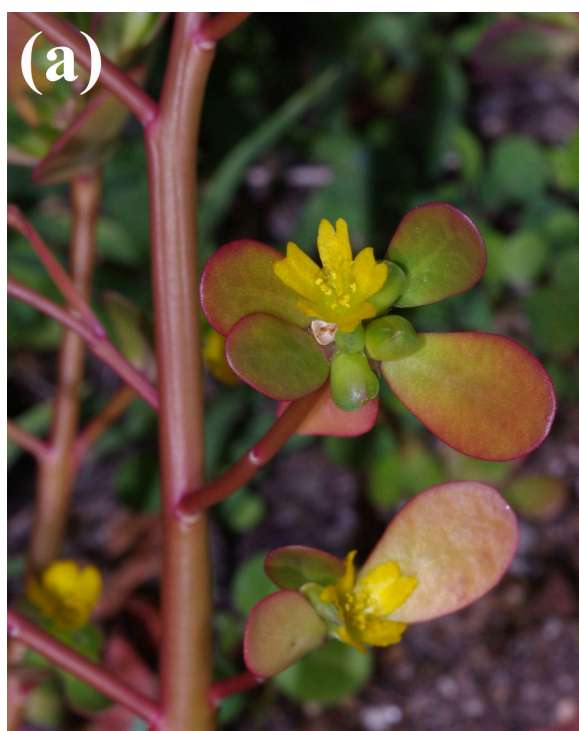


Figure (I.3): Reproduction végétale et aspect végétatif de Portulaca oleracea L. (a) Tige (b) Graine

I.1.4. Origine et répartition géographique

I.1.4.1. Dans le monde:

Une des cultures végétales largement présentes durant l'ère antique était la pourpière, *Portulaca oleracea* L. Cette plante a traversé les continents, introduite en Amérique ainsi qu'en Europe où elle ornait les potagers bordant les chemins [19].

Selon l'histoire, le pourpier était un légume typique dans tout l'Empire romain. L'origine du pourpier est inconnue, mais les rapports sur sa présence remontent à environ 4 000 ans. Le pourpier a peut-être évolué et s'est adapté aux climats désertiques du Moyen-Orient et de l'Inde en raison de ses tiges succulentes et de ses feuilles spongieuses. On le trouve en Asie, en Australie, en Amérique du Nord, en Europe et en Afrique [10].

Adventice ubiquiste, *Portulaca oleracea* prolifère aisément sous les climats torrides, étant présente sur l'ensemble du continent africain tropical. Ses origines culturelles demeurent nébuleuses, peut-être issues des contrées indiennes ou d'Asie occidentale. Consommée des rives européennes jusqu'au Japon, en Australie et aux Amériques, elle compte parmi les plantes potagères les plus anciennes. Plusieurs nations africaines l'apprécient, telles la Côte d'Ivoire, le Bénin, le Cameroun, le Kenya, l'Ouganda, l'Angola et l'Afrique du Sud. Au Soudan et en Égypte, cette plante très prisée porte l'appellation arabe de "rigla" **Figure (I.4)**.

Originnaire d'Amérique et une mauvaise herbe que l'on trouve couramment dans les climats chauds. Elle est apparue pour la première fois en Nouvelle-Calédonie vers 1870. Elle est particulièrement répandue sur les terres rouges du sud et est l'une des principales adventices des cultures. Cependant, il prospère dans une variété de sols sablonneux et argileux. Les plages arrières et autres conditions ensoleillées et sèches lui sont acceptables. Forte résistance à l'arrachage grâce à ses branches délicates qui empêchent les racines de se retirer. En plus de produire des graines, il peut également créer des branches qui peuvent développer des racines par elles-mêmes. Les humains peuvent le consommer et le bétail l'utilisera occasionnellement comme aliment.

Bien que s'accommodant de diverses typologies pédologiques, *Portulaca oleraceae* L. affectionne particulièrement les sols fertiles, humides, limoneux, calcaires et légèrement acides [22,23]. Cette espèce halophyte parvient à se développer en milieu salin dès que la teneur en NaCl atteint 0,5% [24]. Un apport conséquent en phosphore constitue un facteur clé pour son implantation [25]. Sa croissance requiert également des niveaux azotés importants [26]. Enfin,

des sols riches en éléments nutritifs tels le calcium, le magnésium, le phosphore et le potassium lui sont indispensables [23].

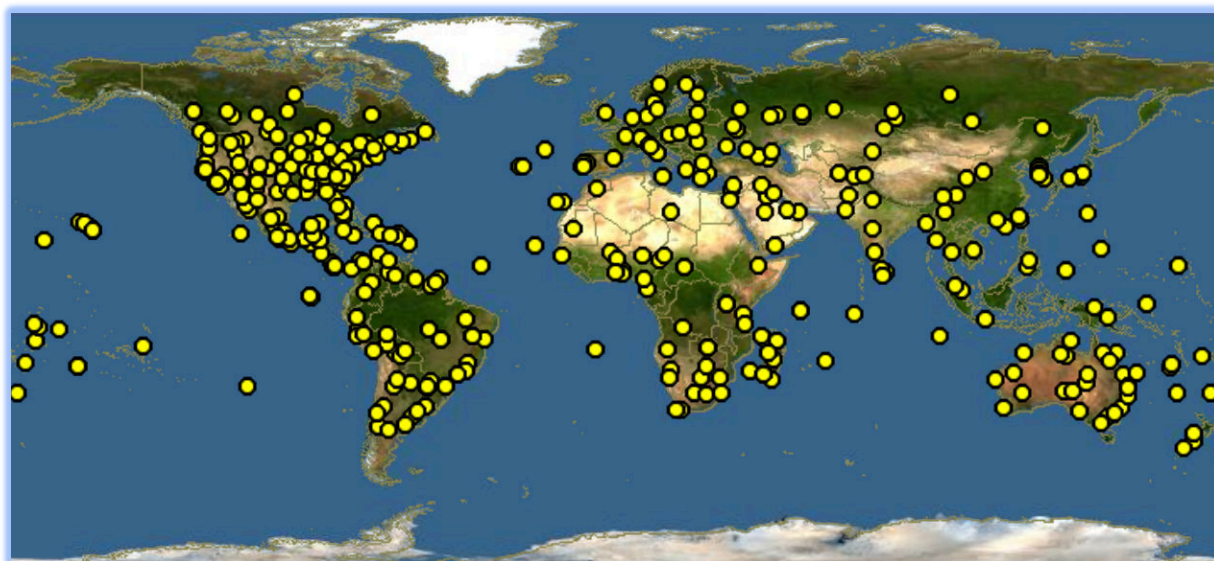


Figure (I.4) : Source et répartition géographique de Portulaca oleracea L.

I.1.4.2. En Algérie:

La pourpière, *Portulaca oleracea L.*, se rencontre fréquemment en Algérie, colonisant les terres agricoles, les potagers, mais également les terrains vagues et les zones de cultures. Son aire de répartition s'étend des régions telliennes aux hautes plaines, englobant les monts des Aurès ainsi que les oasis méridionales [16].

I.1.5. Composition phytochimique de *Portulaca oleracea L.*

Les résultats de l'analyse phytochimique sont présentés dans le **Tableau (I.2)**. Les extraits aqueux et à l'éthanol de la feuille, de la tige et de la racine comprenaient des alcaloïdes, des tanins, des saponines, des stérols, des flavonoïdes, des terpénoïdes et des glycosides cardiaques. Les deux composés phytochimiques avec les concentrations les plus élevées dans les extraits aqueux et à l'éthanol des parties de la plante étaient l'alcaloïde et la saponine, avec les quantités les plus élevées dans les feuilles. Le pourcentage de teneur en phénol dans l'extrait à l'éthanol de la tige était le plus élevé ($0,21 \pm 0,03$) et le plus bas ($0,01 \pm 0,00$). L'extrait aqueux de la racine avait la plus faible teneur en saponine ($1,17 \pm 0,01\%$) tandis que l'extrait à l'éthanol de la feuille ($1,56 \pm 0,06\%$) avait la plus élevée ($1,56 \pm 0,06\%$). La racine avait les concentrations les plus faibles de stérol et de tanin ($0,09 \pm 0,00$; $0,40 \pm 0,00$ %) et la feuille avait les concentrations les plus élevées ($0,24 \pm 0,01$; $0,84 \pm 0,02$ %). L'extrait à l'éthanol de la tige avait

la concentration de terpénoïdes la plus élevée ($0,17\pm 0,03\%$), tandis que l'extrait aqueux de la feuille avait la plus faible ($0,09\pm 0,00\%$). L'extrait à l'éthanol de la racine avait la plus faible valeur de composition en glycosides cardiaques ($0,09\pm 0,00\%$) et l'extrait aqueux de la tige ($0,23\pm 0,00\%$). De faibles niveaux de composition de glycosides cyanogènes ont été trouvés dans les feuilles des extraits à l'éthanol et aqueux ($1,76\pm 0,06\%$ et $1,67\pm 0,04\%$, respectivement), mais aucun n'a été trouvé dans les racines, les tiges ou les racines de l'extrait à l'éthanol **Tableau (I.2)**. Implication possible des solvants dans l'extraction des alcaloïdes. À $p > 0,05$, les glycosides cyanogènes, les flavonoïdes et les stérols n'étaient pas significatifs, contrairement aux glycosides cardiaques, à la saponine, au tanin et aux terpénoïdes **Tableau (I.2)**[27].

Tableau (I.2) : Compositions phytochimiques quantitatives des feuilles, tiges et racines des extraits aqueux et éthanoliques de *Portulaca oleracea* (%)

Compositions	Extrait aqueux			Extrait d'éthanol		
	Feuille	Tige	Racine	Feuille	Tige	Racine
Alcaloïde	1.61 ± 0.01^c	1.46 ± 0.04^b	1.09 ± 0.00^a	1.67 ± 0.03^d	1.43 ± 0.00^b	1.14 ± 0.02^a
Flavonoïde	0.63 ± 0.00^c	0.54 ± 0.00^d	0.39 ± 0.02^a	0.61 ± 0.02^e	0.50 ± 0.00^c	0.44 ± 0.02^b
Phénol	0.14 ± 0.02^c	0.18 ± 0.00^{cd}	0.06 ± 0.00^b	0.17 ± 0.03^{cd}	0.21 ± 0.03^d	0.01 ± 0.00^a
Saponine	1.50 ± 0.03^c	1.27 ± 0.03^b	1.17 ± 0.02^a	1.56 ± 0.06^c	1.32 ± 0.04^b	1.24 ± 0.02^{ab}
Stérol	0.19 ± 0.00^b	0.17 ± 0.04^b	0.12 ± 0.00^a	0.24 ± 0.01^c	0.17 ± 0.00^b	0.09 ± 0.00^a
Tanin	0.78 ± 0.00^c	0.62 ± 0.02^c	0.45 ± 0.00^b	0.84 ± 0.02^f	0.67 ± 0.00^d	0.40 ± 0.00^a
Terpénoïde	0.09 ± 0.00^a	0.13 ± 0.00^b	0.10 ± 0.00^a	0.13 ± 0.03^b	0.17 ± 0.03^c	0.16 ± 0.00^{bc}
Glycoside cardiaque	0.16 ± 0.00^b	0.23 ± 0.00^c	0.20 ± 0.00^c	0.10 ± 0.00^a	0.22 ± 0.03^c	0.09 ± 0.00^a
Glycoside cyanogène	1.67 ± 0.04^b	0.85 ± 0.00^a	-	1.76 ± 0.06^c	-	-

Les données sont la moyenne \pm l'écart type des déterminations en triple. La ligne avec le même exposant n'est pas significativement différente.

Selon les rapports, le pourpier serait riche en acides gras, en particulier l'acide alpha-linoléique (acide gras oméga-3), qui se trouve dans le pourpier dans les concentrations les plus élevées dans les légumes à feuilles. On dit également qu'il est riche en polysaccharides, en amidon, en tanins, en glycoside d'acide glutamique d'anthraquinone et en α -tocophérol. Les recherches effectuées sur l'extrait méthanoïque ont permis la séparation des composés phénoliques totaux capables de stopper l'activité des radicaux libres [28]. Vitamine B (B1, B2), vitamine C et minéraux dont le magnésium, le manganèse, le calcium et le potassium [29], ainsi que le fer, le phosphore et le zinc [30] y sont tous présents.

I.1.6. Culture et récolte de *Portulaca oleracea* L.

Il peut pousser à partir de graines, qui sont dispersées directement dans le lit de semence. Pour leur germination initiale, la lumière est bénéfique. 15 à 20 jours s'écoulent après le premier semis. A partir de ce moment, si vous les mettez en pépinière, vous devez attendre qu'ils mesurent 5 cm avant de les déplacer vers leur emplacement ultime. Après avoir été planté dans un endroit ensoleillé, le sol doit être juste assez humide.

Après le semis, les feuilles peuvent être cueillies après 60 jours. Prélevez 2 centimètres de feuilles du sol et lavez-les soigneusement. Vous pouvez également récolter et consommer les fleurs. C'est une plante exceptionnellement résistante aux maladies et insensible aux parasites. Lorsque les semis ont atteint une taille moyenne, ils peuvent supporter le manque d'eau sans aucun problème et la plante continue de croître. Lors de la culture de plantes en serre, les plantes sont cueillies au stade 4 à 5 feuilles, environ 20 jours après le semis [19]. Lorsque les feuilles et les tiges charnues sont complètement formées, ce qui prend généralement deux à trois mois après le semis en culture de plein air, elles sont récoltées [31].

I.1.7. Utilisation médicinale de *Portulaca oleracea* L.

Les niveaux élevés d'acide alpha-linolénique de la plante et les avantages anti-inflammatoires associés intéressent les chercheurs en tant que thérapie potentielle pour des maladies comme le cancer, l'asthme et les maladies cardiovasculaires, même s'il n'y a pas beaucoup d'études cliniques humaines sur le pourpier. D'autres constituants du pourpier peuvent également avoir des propriétés antibactériennes et aider les maladies neurologiques.

❖ **Activité Anti-Asthmatique :** L'inflammation des poumons et des voies respiratoires est la marque de l'asthme, une maladie chronique. Dans des contextes *in vitro* et *in vivo*, il a été démontré qu'un certain nombre de composants du pourpier, notamment la quercétine, inhibent la contraction des muscles lisses et la croissance cellulaire. L'interaction compliquée entre la quercétine, l'acide alpha-linolénique et d'autres substances anti-inflammatoires dans le pourpier qui réduisent les cytokines pro-inflammatoires tout en augmentant la synthèse des cellules immunitaires peut être le mécanisme d'action. De plus, il a été démontré dans un modèle animal que l'extrait de pourpier agit comme un bronchodilatateur et stimule les muscles trachéaux [32].

Les patients asthmatiques qui ont pris un extrait de pourpier ont rapporté une fonction pulmonaire considérablement meilleure au cours des études cliniques. Les effets étaient équivalents à ceux du sirop de théophylline, un bronchodilatateur commun qui était à l'origine

fabriqué à partir de thé (*Camellia sinensis*, *Theaceae*), mais qui est maintenant produit commercialement par synthèse chimique [33].

❖ **Activité antidiabétique** : Le pourpier a réduit la résistance à l'insuline, augmenté la sensibilité à l'insuline et amélioré le métabolisme des lipides lors d'essais sur des animaux. L'extrait aqueux de pourpier a réduit la dysfonction endothéliale et l'inflammation vasculaire diabétique chez la souris. Ceci est probablement causé en partie par les polysaccharides du pourpier [34].

Dans une recherche clinique, la supplémentation en poudre de graines de pourpier a entraîné chez les patients atteints de diabète de type 2 des taux de cholestérol HDL plus élevés et des taux de cholestérol LDL, de triglycérides, de glycémie à jeun et après les repas et de poids corporel plus faibles. Les résultats étaient comparables à ceux du groupe témoin actif utilisant la metformine, un médicament contre le diabète, qui est basé sur un composant chimique naturel présent dans la rue de la chèvre (*Galega officinalis*, *Fabaceae*) [35].

❖ **Activité neuroprotectrice** : Le pourpier contient des antioxydants qui éliminent les radicaux libres, protègent les cellules de l'oxydation, déclenchent l'apoptose (mort cellulaire naturelle préprogrammée) et atténuent les effets de la privation de dopamine [34]. Ces traits suggèrent que le pourpier pourrait être utile comme traitement complémentaire pour les maladies neurodégénératives comme la maladie de Parkinson. Les extraits de pourpier ont diminué les dommages hypoxiques, amélioré la viabilité des neurones et protégé les cellules nerveuses des dommages hypoxiques dans les expérimentations animales. L'activité de l'acétylcholinestérase (AChE) a été considérablement et dose-dépendante réduite in vitro par un extrait de pourpier alcaloïde [36]. Inhibiteurs de l'AChE sont maintenant utilisés comme thérapie pour la maladie d'Alzheimer.

❖ **Activité antitumorale** : De manière dose-dépendante, l'extrait de graines de pourpier a réduit la viabilité des cellules cancéreuses du foie humain dans une culture de laboratoire [37]. Une molécule de pourpier appelée *Portulacérébroside A* a favorisé la mort des cellules cancéreuses du foie, tandis que les *Portulacanonnes B-D* avaient un effet cytotoxique spécifique contre les cellules cancéreuses du poumon et du cerveau [34]. Les polysaccharides de pourpier, qui ont des propriétés antivirales et analgésiques, se sont avérés capables de supprimer le développement de tumeurs et de stimuler la réponse immunitaire lors de tests sur des animaux [37].

❖ **Autres utilisations :** De nombreux produits chimiques présents dans les asperges ont des propriétés antibactériennes et l'extrait d'asperge peut être utile comme agent antimicrobien. Il a été constaté qu'un extrait méthanolique de pomme de terre fonctionne bien contre les souches de bactéries Gram-positives et Gram-négatives, telles que *Streptococcus faecalis*, *Bacillus subtilis* et *Staphylococcus aureus*. *Pseudomonas aeruginosa*, *Neisseria gonorrhoea* et *Escherichia coli* sont les souches de bactéries à Gramme négatif [34,38]. De plus, il a bien fonctionné contre *Candida albicans*.

Dans une recherche pilote, de la poudre de graines de pourpier torréfiées a été administrée à 30 patientes présentant des saignements utérins anormaux pendant deux cycles menstruels successifs [38]. Vingt-six patientes (87%) ont observé un contrôle menstruel et aucun effet secondaire négatif n'a été noté.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- [1] E.S. Elkhayat, S.R.M. Ibrahim, M.A. Aziz, Portulene, a new diterpene from *Portulaca oleracea* L., *J. Asian Nat. Prod. Res.* 10 (2008) 1039–1043. <https://doi.org/10.1080/10286020802320590>.
- [2] U.R. Palaniswamy, B.B. Bible, R.J. McAvoy, Effect of nitrate: ammonium nitrogen ratio on oxalate levels of purslane, *Trends New Crop. New Uses.* 11 (2002) 453–455.
- [3] A.I. Mohamed, A.S. Hussein, Chemical composition of purslane (*Portulaca oleracea*), *Plant Foods Hum. Nutr.* 45 (1994) 1–9. <https://doi.org/10.1007/BF01091224>.
- [4] U.R. Palaniswamy, R.J. McAvoy, B.B. Bible, Stage of harvest and polyunsaturated essential fatty acid concentrations in purslane (*Portulaca oleracea*) leaves., *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 3490–3493. <https://doi.org/10.1021/jf0102113>.
- [5] A.S. Lee, J.S. Kim, Y.J. Lee, D.G. Kang, H.S. Lee, Anti-TNF- α activity of *Portulaca oleracea* in vascular endothelial cells., *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 5628–5644. <https://doi.org/10.3390/ijms13055628>.
- [6] X.J. Zhang, Y.B. Ji, Z.H.Y. Qu, J.C. Xia, L. Wang, Experimental studies on antibiotic functions of *Portulaca oleracea* L. in vitro, *Chin J Microecol.* 14 (2002) 277–280.
- [7] G. Karimi, H. Hosseinzadeh, N. Eftehad, Evaluation of the gastric antiulcerogenic effects of *Portulaca oleracea* L. extracts in mice., *Phytother. Res.* 18 (2004) 484–487. <https://doi.org/10.1002/ptr.1463>.
- [8] K. Chan, M.W. Islam, M. Kamil, R. Radhakrishnan, M.N. Zakaria, M. Habibullah, A. Attas, The analgesic and anti-inflammatory effects of *Portulaca oleracea* L. subsp. *Sativa* (Haw.) Celak., *J. Ethnopharmacol.* 73 (2000) 445–451. [https://doi.org/10.1016/s0378-8741\(00\)00318-4](https://doi.org/10.1016/s0378-8741(00)00318-4).
- [9] B. Chen, H. Zhou, W. Zhao, W. Zhou, Q. Yuan, G. Yang, Effects of aqueous extract of *Portulaca oleracea* L. on oxidative stress and liver, spleen leptin, PAR α and FAS mRNA expression in high-fat diet induced mice., *Mol. Biol. Rep.* 39 (2012) 7981–7988. <https://doi.org/10.1007/s11033-012-1644-6>.
- [10] A.N. Rashed, F.U. Afifi, A.M. Disi, Simple evaluation of the wound healing activity of

- a crude extract of *Portulaca oleracea* L. (growing in Jordan) in *Mus musculus* JVI-1., *J. Ethnopharmacol.* 88 (2003) 131–136. [https://doi.org/10.1016/s0378-8741\(03\)00194-6](https://doi.org/10.1016/s0378-8741(03)00194-6).
- [11] X. Xu, L. Yu, G. Chen, Determination of flavonoids in *Portulaca oleracea* L. by capillary electrophoresis with electrochemical detection, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 41 (2006) 493–499. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.01.013>.
- [12] C.-J. Chen, W.-Y. Wang, X.-L. Wang, L.-W. Dong, Y.-T. Yue, H.-L. Xin, C.-Q. Ling, M. Li, Anti-hypoxic activity of the ethanol extract from *Portulaca oleracea* in mice., *J. Ethnopharmacol.* 124 (2009) 246–250. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2009.04.028>.
- [13] J. Li, X. Wu, Y. Chen, Z. Tang, Y. Xu, J. Jiang, Y. Gu, J. Chen, D. Yang, D. Wang, Antidiarrheal properties of different extracts of Chinese herbal medicine formula Bao-Xie-Ning., *J. Integr. Med.* 11 (2013) 125–134. <https://doi.org/10.3736/jintegrmed2013019>.
- [14] P.A. Munz, *A flora of southern California*, Univ of California Press, 2022.
- [15] B.S. Chauhan, D.E. Johnson, Seed germination ecology of *Portulaca oleracea* L.: an important weed of rice and upland crops, *Ann. Appl. Biol.* 155 (2009) 61–69. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.2009.00320.x>.
- [16] A. Beloued, *Les plantes médicinales d'Algérie*. Ed, (2005).
- [17] L.H. Bailey, E.Z. Bailey, *Hortus third: a concise dictionary of plants cultivated in the United States and Canada*, MacMillan Publishing Co., 1976.
- [18] P. Julve, *Baseflor. Index botanique, écologique et chorologique de la flore de France*. Version: 06 janvier 2014, (2014).
- [19] J.E. Hernández Bermejo, J. León, *Cultures marginalisées 1492: une autre perspective*, (1994).
- [20] T. Le Bourgeois, *Les mauvaises herbes dans la rotation cotonnière au Nord-Cameroun (Afrique), Amplitude d'habitat-Degré d'infestation*. USTL Montpellier, Fr. Montpellier II. (1993).
- [21] I.O. Akobundu, C.W. Agyakwa, *Guide des adventices d'Afrique de l'Ouest*, IITA, 1989.
- [22] E. Häflinger, J. Brun-Hool, *Tavole delle malerbe*, CIBAGEIGY Ed. Basle. (1981).

- [23] M. Kiyoko, P.B. Cavers, The biology of Canadian weeds *Portulaca oleracea* L, *Can J Plant Sci.* 60 (1980) 957–963.
- [24] J.A. Aronson, *Haloph*, a data base of salt tolerant plants of the world. Tucson, AZ: Office of Arid Land Studies, (1989).
- [25] H.J. Hoppen, Growth of common purslane as influencing control and importance as a weed, *Weed Sci.* 20 (1972) 20–23.
- [26] C.A. Zimmerman, Growth characteristics of weediness in *Portulaca oleracea* L., *Ecology.* 57 (1976) 964–974.
- [27] C. Ezeabara, Ike, C. Ilodibia, B. Aziagba, O. Ogochukwu, E.I. Mbaekwe, Determination of phytochemical, proximate and mineral compositions of *Portulaca oleracea* L., *J. Plant Sci.* 2 (2015) 294–298.
- [28] Y.Y. Lim, E.P.L. Quah, Antioxidant properties of different cultivars of *Portulaca oleracea*, *Food Chem.* 103 (2007) 734–740. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.025>.
- [29] A. Alam, A.S. Juraimi, M.R. Yusop, A.A. Hamid, A. Hakim, Morpho-physiological and mineral nutrient characterization of 45 collected Purslane (*Portulaca oleracea* L.) accessions, *Bragantia.* 73 (2014) 426–437.
- [30] M. Uddin, A.S. Juraimi, M.S. Hossain, M. Nahar, A. Un, M. Ali, M.M. Rahman, Purslane weed (*Portulaca oleracea*): a prospective plant source of nutrition, omega-3 fatty acid, and antioxidant attributes, *Sci. World J.* 2014 (2014).
- [31] F. Couplan, *Le régal végétal: plantes sauvages comestibles*, Editions Ellebore, 2009.
- [32] M.R. Khazdair, A. Anaeigoudari, M. Kianmehr, Anti-Asthmatic Effects of *Portulaca Oleracea* and its Constituents, a Review., *J. Pharmacopuncture.* 22 (2019) 122–130. <https://doi.org/10.3831/KPI.2019.22.016>.
- [33] F. Malek, M.H. Boskabady, M.T. Borushaki, M. Tohidi, Bronchodilatory effect of *Portulaca oleracea* in airways of asthmatic patients, *J. Ethnopharmacol.* 93 (2004) 57–62. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jep.2004.03.015>.
- [34] Y.-X. Zhou, H.-L. Xin, K. Rahman, S.-J. Wang, C. Peng, H. Zhang, *Portulaca oleracea* L.: A Review of Phytochemistry and Pharmacological Effects, *Biomed Res. Int.* 2015

- (2015) 925631. <https://doi.org/10.1155/2015/925631>.
- [35] M.-I.K. El-Sayed, Effects of *Portulaca oleracea* L. seeds in treatment of type-2 diabetes mellitus patients as adjunctive and alternative therapy, *J. Ethnopharmacol.* 137 (2011) 643–651. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2011.06.020>.
- [36] Z. Yang, D. Zhang, J. Ren, M. Yang, S. Li, Acetylcholinesterase inhibitory activity of the total alkaloid from traditional Chinese herbal medicine for treating Alzheimer's disease, *Med. Chem. Res.* 21 (2012) 734–738. <https://doi.org/10.1007/s00044-011-9582-8>.
- [37] V.B. Rahimi, F. Ajam, H. Rakhshandeh, V.R. Askari, A Pharmacological Review on *Portulaca oleracea* L.: Focusing on Anti-Inflammatory, Anti-Oxidant, Immunomodulatory and Antitumor Activities., *J. Pharmacopuncture.* 22 (2019) 7–15. <https://doi.org/10.3831/KPI.2019.22.001>.
- [38] H. Kaur, AN ANALYSIS OF PHARMACOLOGICAL ACTIVITIES OF *PORTULACA OLERACEA*, *Int. J. Pharm. Sci. Res.* 11 (2020) 5995–6004. [https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.11\(12\).5995-04](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.11(12).5995-04).

CHAPITRE II
Etat de l'art sur les
Nanoparticules

La communauté des chercheurs est extrêmement intéressée à étudier les domaines innovants de la nanotechnologie en raison des progrès rapides et des progrès techniques de la science et de la technologie. La modification de la matière pour que l'une de ses dimensions tombe dans la gamme nanométrique (c'est-à-dire 1-100 nm) est connue sous le nom de nanotechnologie [1]. En raison de leur surface spécifique extrêmement grande, de leur énergie de surface élevée et de leur confinement quantique, les particules produites à l'échelle nanométrique présentent une variété de caractéristiques uniques (optiques, magnétiques, électriques, etc.) [2]. Les nanoparticules ont d'innombrables utilisations dans les domaines de la médecine [3], du cosmétique [4], de l'électronique [5], de l'industrie alimentaire [6] et de l'industrie chimique [7] en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques uniques. Il existe plusieurs techniques pour produire des nanoparticules métalliques, y compris des procédés physiques, chimiques et biologiques [8].

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) sont des oxydes métalliques à faible toxicité pour les cellules humaines et animales mais à toxicité sélective pour les bactéries. En raison de leur biocompatibilité, les NPs ZnO ont été largement utilisées comme supports de médicaments, produits agricoles et conservation des aliments [9]. L'un de ces oxydes métalliques inorganiques qui satisfait à tous les critères susmentionnés est la nanoparticule d'oxyde de zinc, qui peut être utilisée en toute sécurité comme médicament, conservateur dans les emballages et agent antibactérien [10,11]. Il pénètre facilement dans les produits alimentaires, éradique les micro-organismes et protège les gens contre la maladie. Selon les règles de l'Union européenne 1935/2004/CE et 450/2009/CE, un emballage actif est caractérisé comme une matière active en contact avec des aliments qui a le potentiel de modifier la composition de l'aliment ou de l'environnement qui l'entoure [12].

II.1. Généralité sur les nanomatériaux

II.1.1. Les nanomatériaux

II.1.1.1. Historique

Les nanomatériaux, les nanosciences et les nanotechnologies sont désormais des termes largement utilisés dans les études et le discours quotidien. La synthèse de nanoparticules et de nanostructures dans les premières météorites a marqué le début de l'histoire des nanomatériaux (NM) peu après le big bang. De nombreuses autres nanoparticules et nanostructures ont ensuite été produites par la nature. Les scientifiques et ingénieurs du monde entier ont montré un formidable intérêt pour la recherche sur les nanomatériaux ces dernières années. Le terme "NM" fait souvent référence à des matériaux dont les dimensions internes ou externes sont mesurées à l'échelle nanométrique et présentent des caractéristiques spéciales supplémentaires ou inhabituelles. Les nanomatériaux peuvent afficher des caractéristiques mécaniques, magnétiques, conductrices et physiques spéciales qui sont distinctes de celles des mêmes composés chimiques à plus grande échelle. La capacité de créer de nouveaux matériaux uniques et d'améliorer la qualité de vie est rendue possible par une connaissance plus approfondie des caractéristiques du NM. Les NM sont employés dans une variété d'applications et de produits techniques de pointe, y compris une large gamme de biens de consommation, et sont progressivement commercialisés, commençant à apparaître comme des marchandises. Cependant, les nombreux types de NM, y compris ceux basés sur des matériaux organiques, inorganiques, carbonés et composites, présentent divers traits physiques, chimiques et biologiques qui peuvent être exploités à des fins particulières.

L'histoire de la nanotechnologie remonte aux débuts de la science, en particulier ; Les artisans mésopotamiens ont utilisé les nanoparticules (NPs) pour la première fois au IX^e siècle, selon des recherches [13]. Ils ont été utilisés pour créer un look éblouissant sur les surfaces des pots. En raison de la présence de nanoparticules (NPs) d'argent et de cuivre, uniformément disséminées dans la matrice vitreuse, la surface de la céramique est apparue brillante [14]. La poterie du Moyen Âge et de la Renaissance a souvent un éclat métallique unique de couleur or ou cuivre, même maintenant. Ce lustre a dispersé uniformément des nanoparticules (NPs) d'Ag et de Cu dans la matrice vitreuse de la glaçure céramique. Les artisans de l'époque ne connaissaient pas le mot NPs [15].

II.1.2. Les nanoparticules métalliques

Daniel et Astrum [16] ont résumé l'histoire des nanoparticules depuis le début jusqu'au moyen-âge. Les nanoparticules métalliques sont devenues très populaires en raison de leur taille uniforme et de leur distribution de taille distincte en nanomètres. Les nanoparticules métalliques ont démontré une variété de caractéristiques dans le domaine de la nanotechnologie, ce qui a ouvert plusieurs nouvelles voies pour la discipline. Les nanoparticules métalliques sont uniques et contiennent les bons groupes fonctionnels. Il peut être créé et modifié de manière à pouvoir se fixer à des ligands, des anticorps et des médicaments [17].

Les nanoparticules métalliques sont des métaux nanométriques dont la taille varie de 10 à 100 nm **Figure (II.1)**. Les nanoparticules métalliques sont particulières en raison de leurs capacités de résonance optique et de surface des plasmons. Alors qu'une solution de nanosphères d'or de 20 nm a une couleur rouge rubis, une solution de nanosphères de 200 nm a une couleur bleue, donc la couleur de l'or est bien jaune doré. Dans les domaines de la catalyse, de la photographie et de la profession médicale en tant que médicaments anticancéreux et antimicrobiens, les chercheurs ont porté beaucoup d'attention sur les métaux nobles, en particulier l'argent et l'or. Les nanoparticules métalliques ont été initialement découvertes par Faraday en 1908, et "Mie" a fourni une explication quantitative de leur couleur.

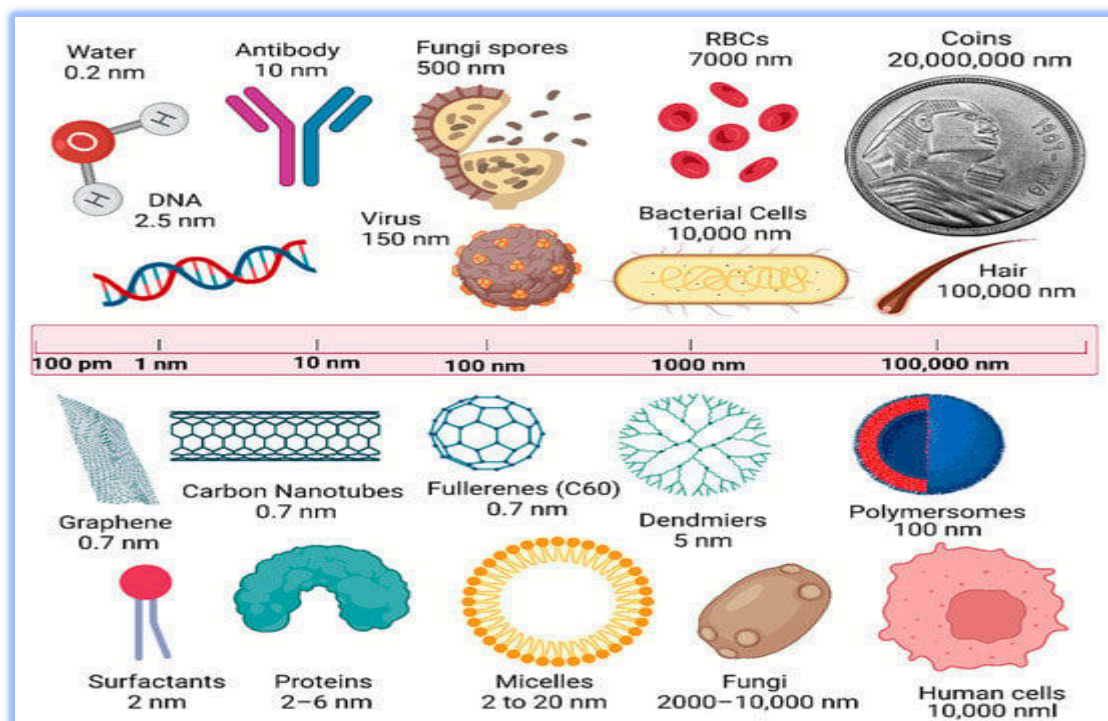


Figure (II.1) : Comparaison de la taille des nanoparticules aux structures chimiques et biologiques primaires [18].

II.1.3. Propriétés des nanomatériaux

Les nanoparticules métalliques ont été très utilisées pour orner les vitraux des églises tout au long du Moyen Âge. Les nanoparticules de métaux nobles occupent une place particulière dans le domaine des nanotechnologies en raison de leurs caractéristiques distinctives. Le rapport surface/volume est la caractéristique la plus cruciale des nanoparticules car il leur permet d'interagir facilement avec d'autres particules. En raison du grand rapport surface/volume des nanoparticules, la diffusion se produit plus rapidement et est possible à des températures plus basses. Les nanoparticules ont également été utilisées pour améliorer les processus optiques sensibles au champ dans l'amélioration de la fluorescence, la spectroscopie Raman améliorée en surface et la détection de l'indice de réfraction de l'environnement.

II.1.3.1. Propriétés catalytiques :

En général, lorsque nous discutons des qualités d'un nanocatalyseur, nous sous-entendons que soit l'activité du catalyseur a été étudiée, soit la sélectivité du nanocatalyseur a été étudiée, soit des travaux ont été effectués pour comprendre le mécanisme du nanocatalyseur. La majorité des études ont été menées sur l'activité des nanocatalyseurs parmi les situations énoncées. Le but de toutes les expériences a été d'augmenter l'activité catalytique des nanocatalyseurs [19–22].

De nombreuses caractéristiques des matériaux, notamment électriques, optiques, magnétiques, etc., se modifient lorsqu'ils sont ramenés à l'échelle nanométrique. L'un de ces développements est l'apparition des trois caractéristiques suivantes : une taille extrêmement petite, un rapport surface/volume extrêmement élevé et une densité atomique de surface croissante. Le développement de caractéristiques catalytiques dans les nanomatériaux est principalement dû à ces trois dernières causes [23,24]. Fondamentalement, en raison de la courbure extrêmement élevée que rencontrent les particules lorsqu'elles sont très petites (à l'échelle nanométrique), elles ont beaucoup d'atomes à leur surface qui ne sont que très faiblement connectés aux atomes du réseau du réseau. De ce fait, ces particules sont extrêmement actives et ont une énergie de surface élevée ; on pense que les atomes de surface sont physiquement instables, chimiquement actifs et sujets à de nombreuses réactions chimiques. On peut affirmer que le rapport surface/volume extrêmement élevé des nanomatériaux est le facteur principal et décisif dans le développement des capacités catalytiques. En raison de l'augmentation de l'énergie de surface, plus ce rapport est élevé, plus les capacités catalytiques des nanomatériaux sont importantes. Selon la physique quantique, ces changements sont principalement causés par des modifications de la structure électronique des

matériaux. Une particule trop petite provoque un décalage de la densité des états de la bande de capacité et l'apparition d'un certain nombre de niveaux distincts. Les particules finissent par grossir à mesure qu'elles deviennent plus petites jusqu'à ce que leur surface soit séparée d'un ordre de grandeur de la longueur d'onde de l'électron. Le comportement d'une particule dans une boîte tel que décrit par la mécanique quantique peut être utilisé pour expliquer les niveaux d'énergie dans ce scénario. L'effet de taille quantique est le nom donné à ce phénomène. Le principe d'incertitude de Heisenberg, qui stipule que plus un électron est confiné dans l'espace, plus son amplitude de mouvement est grande, peut être utilisé pour expliquer la formation de nouvelles caractéristiques électroniques. La présence d'oxygène a un impact significatif sur les caractéristiques électriques des semi-conducteurs. Une paire de paires électron-trou liées appelées oxygènes peut être créée dans un grand semi-conducteur lorsqu'un photon d'énergie supérieure à la bande interdite de la matière interagit avec le matériau. L'électron est déplacé de la bande de capacité à la bande de conduction par le photon. En conséquence, un trou égal à un électron positif ou à une charge est créé dans la bande de capacité. La principale distinction entre la catalyse massive et la catalyse démontrée par des matériaux à l'échelle nanométrique est illustrée dans la **Figure (II.2)**.

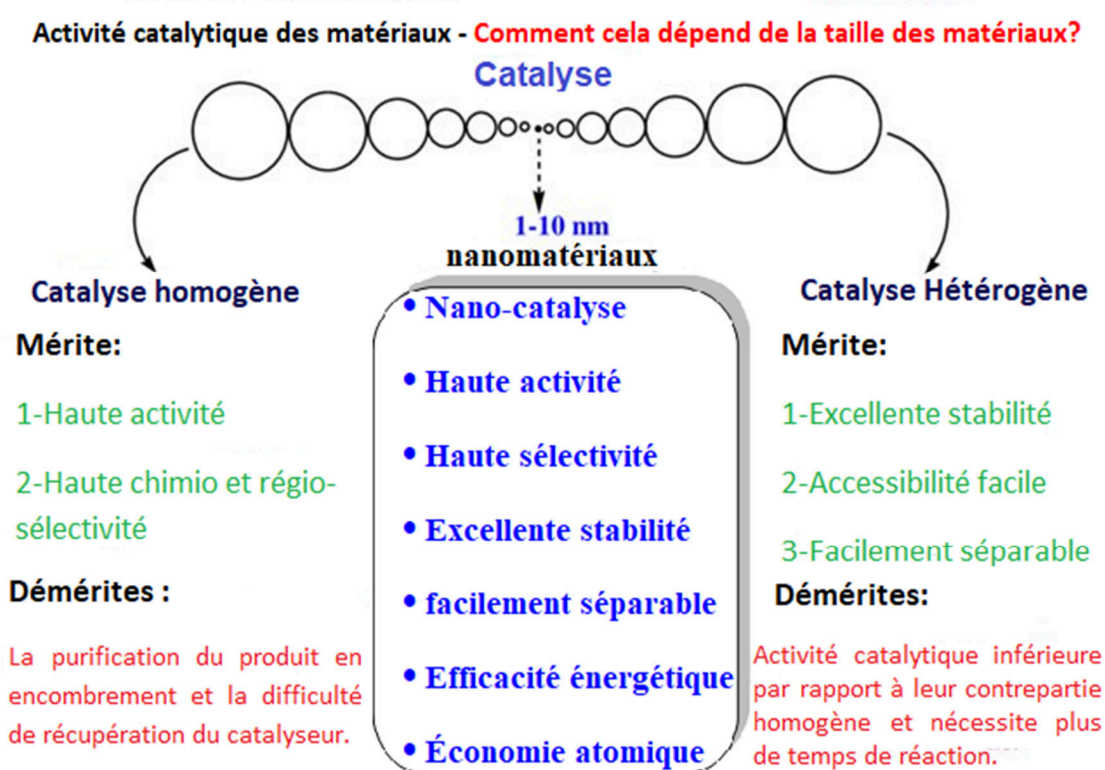


Figure (II.2) : Efficacité comparative de homogène, hétérogène et nano-catalyseurs [25].

En étudiant l'impact des caractéristiques distinctives des nanomatériaux sur la réaction catalytique, comme illustré sur la **Figure (II.3)**, l'idée derrière la nano catalyse peut être comprise. Les propriétés distinctives des nanomatériaux qui influencent de manière significative leur action synergique peuvent être divisées en quatre catégories : (I) les quantités directement liées à la longueur de la liaison, telles que le paramètre de réseau, la densité et l'énergie de liaison ; (II) des quantités qui dépendent de l'énergie cohésive ; (III) des propriétés qui diffèrent avec la densité d'énergie de liaison ; et (IV) les propriétés de l'impact combiné de la densité de l'énergie de liaison et de l'énergie de cohésion atomique [26].

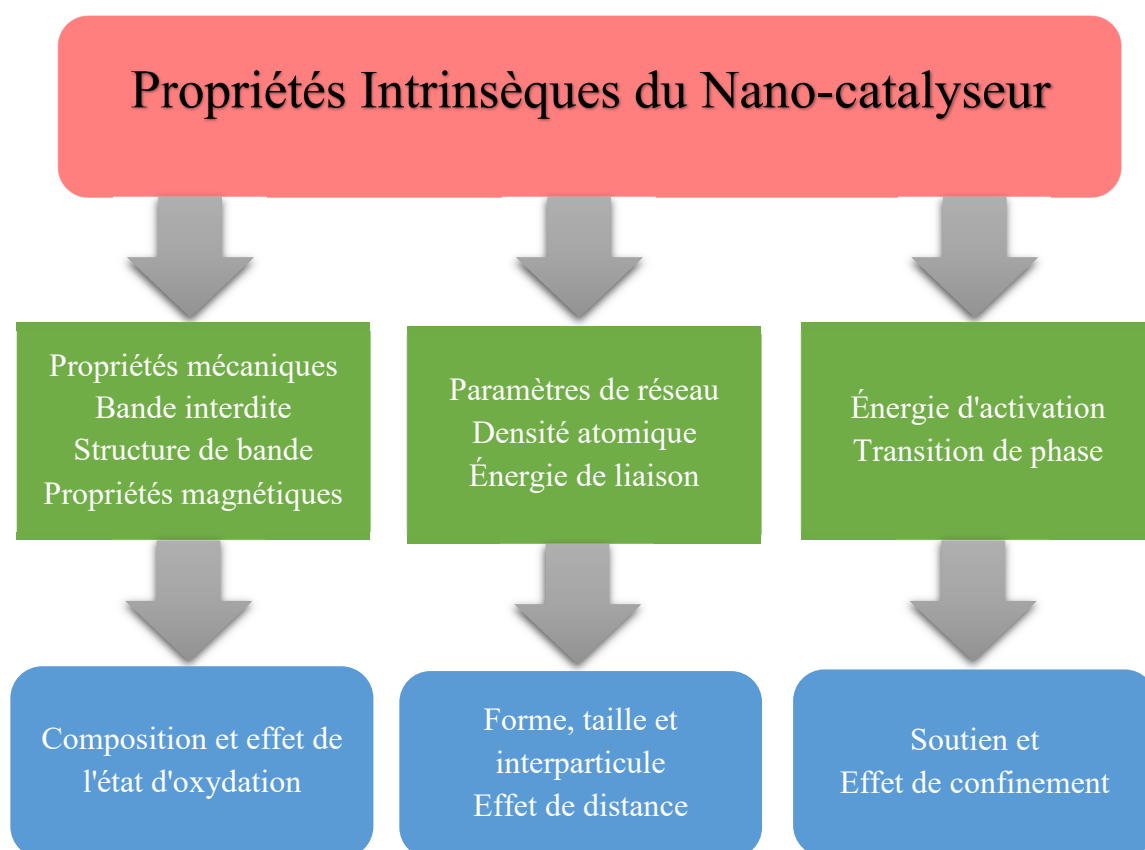


Figure (II.3) : Propriétés intrinsèques du nanocatalyseur [26].

II.1.3.2. Propriétés antimicrobiennes:

Bien que les méthodes d'action des nanoparticules sur les microbes n'aient pas été étudiées en profondeur, plusieurs sont considérées comme essentielles. Les mécanismes antibactériens potentiels des nanoparticules de métal et d'oxyde métallique sont résumés dans le **Tableau (II.1)**.

Tableau (II.1). Nano-métaux et nanoparticules d'oxydes métalliques avec leurs mécanismes d'action antimicrobienne proposés [27,28].

Type de nanoparticule	Mécanisme d'action antimicrobien proposé
Nanoparticules d'Ag	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Libération d'ions ✓ Interaction avec les groupes disulfure ou sulfhydryle enzymatique, ce qui entraîne la perturbation des processus métaboliques ✓ L'ADN perd sa capacité de réplication et le cycle cellulaire s'arrête à la phase G2/M en raison de dommages à l'ADN
Nanoparticules Au	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Nanoparticules Au ✓ Fixation de ces nanoparticules aux membranes, ce qui modifie le potentiel membranaire et provoque alors une diminution du taux d'ATP ✓ Inhibition du processus de liaison de l'ARNt aux ribosomes
Nanoparticules de CuO	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Nanoparticules traversant la membrane cellulaire de la bactérie et causant des dommages aux enzymes vitales de la bactérie
Nanoparticules de TiO₂	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Stress oxydatif dû à la génération de ROS ✓ Peroxydation lipidique qui améliore la fluidité membranaire et perturbe l'intégrité des cellules
Nanoparticules de ZnO	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Génération de ROS à la surface des particules ✓ Libération d'ions ✓ Dysfonctionnement membranaire ✓ Pénétration cellulaire par les nanoparticules
Nanoparticules de MgO	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Dommages à la membrane des cellules et provoquant ensuite la fuite du contenu intracellulaire et la mort des cellules bactériennes
Nanoparticules Al₂O₃	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Induction de creux et de vides dans la membrane bactérienne

✓ Désorganisation de la paroi cellulaire provoquant la fuite du contenu intracellulaire

La taille des nanoparticules et leur activité biologique élevée, qui est causée par le faible rapport masse sur surface spécifique, sont les thèmes principaux du premier mécanisme. Les activités vitales des micro-organismes sont négativement impactées par la présence d'argent. En adhérant à la paroi bactérienne et en réagissant avec les groupements sulfhydryles, il dégrade les parois cellulaires [29]. En interagissant avec l'ADN cellulaire et en réagissant avec les groupes thiol sur les enzymes, l'argent empêche également la croissance des micro-organismes. Cela arrête les processus métaboliques qui se déroulent dans les micro-organismes [30].

La production d'espèces réactives de l'oxygène ou la catalyse est une autre méthode (ROS). Le germicide et le microbe n'ont pas besoin d'entrer en contact direct pour que cette méthode fonctionne. Le ROS créé se diffuse à la surface de la fibre du matériau, où il interagit avec les organismes extérieurs. Cela provoque une peroxydation des lipides, une oxydation des protéines et des dommages à l'ADN, qui entraînent tous la mort cellulaire. Cependant, cette approche présente certains inconvénients car les bactéries ne sont pas toujours exposées à l'oxygène réactif. De plus, cette approche ne parvient pas à tuer les bactéries résistantes à l'oxygène réactif [31].

Les barrières protectrices importantes pour la résistance bactérienne à l'environnement extérieur comprennent les parois cellulaires et les membranes. La préservation de la forme originelle de la bactérie dépend notamment de la paroi cellulaire bactérienne. Différentes voies d'adsorption pour les NPs et les bactéries Gram-positives et Gram-négatives sont créées par les éléments constitutifs de la membrane cellulaire [32]. La paroi cellulaire des bactéries Gram-négatives a une structure spéciale appelée lipopolysaccharide (LPS), qui offre une zone chargée négativement qui attire les NPs. L'acide teichoïque, en revanche, n'est exprimé que dans les parois cellulaires des bactéries Gram-positives. En conséquence, les NPs sont dispersées dans toute la chaîne moléculaire du phosphate, ce qui les empêche de s'agréger.

De nombreuses études ont démontré que les NPs sont plus efficaces contre les bactéries Gram-positives que les bactéries Gram-négatives car la paroi cellulaire des bactéries Gram-négatives est composée de LPS, de lipoprotéines et de phospholipides, qui forment une barrière de pénétration qui ne permet que l'entrée de macromolécules. La paroi cellulaire des bactéries Gram-positives, d'autre part, a une épaisse couche d'acide teichoïque, une fine couche de peptidoglycane et de nombreuses lacunes qui permettent aux molécules étrangères d'entrer, provoquant des dommages à la membrane cellulaire et la mort cellulaire. De plus, les bactéries

Gram-positives ont une charge négative de surface plus élevée que les bactéries Gram-négatives, ce qui peut attirer les NPs [33]. Un composite composé de moustaches d'hydroxyapatite et d'oxyde de nano-zinc (HAPw/n-ZnO) s'est avéré plus efficace contre *S. mutans*, *Candida albicans* et *S. aureus* que *E. coli* dans une enquête.

Le mécanisme par lequel les NPs provoquent la mort bactérienne dépend des composants et de la structure de la cellule bactérienne **Figure (II.4)**. Des justifications supplémentaires pour le comportement indiqué dans la recherche susmentionnée ont été fournies : 1) L'effet antibactérien de l'oxyde de zinc dépend de la composition unique de la cellule bactérienne, qui peut être renforcée pour les bactéries Gram-positives. 2) Des éléments spécifiques aux bactéries Gram-négatives, tels que le LPS, peuvent inhiber l'adhérence du ZnO NPs à la paroi cellulaire bactérienne et contrôler le flux d'ions entrant et sortant de la membrane cellulaire bactérienne. 3) L'effet antibactérien des NPs est influencé par l'épaisseur de la paroi cellulaire bactérienne chez les bactéries Gram-négatives [34]. Dans le même ordre d'idées, d'autres études pensent que l'action antibactérienne des NPs peut être influencée par les caractéristiques structurelles des bactéries.

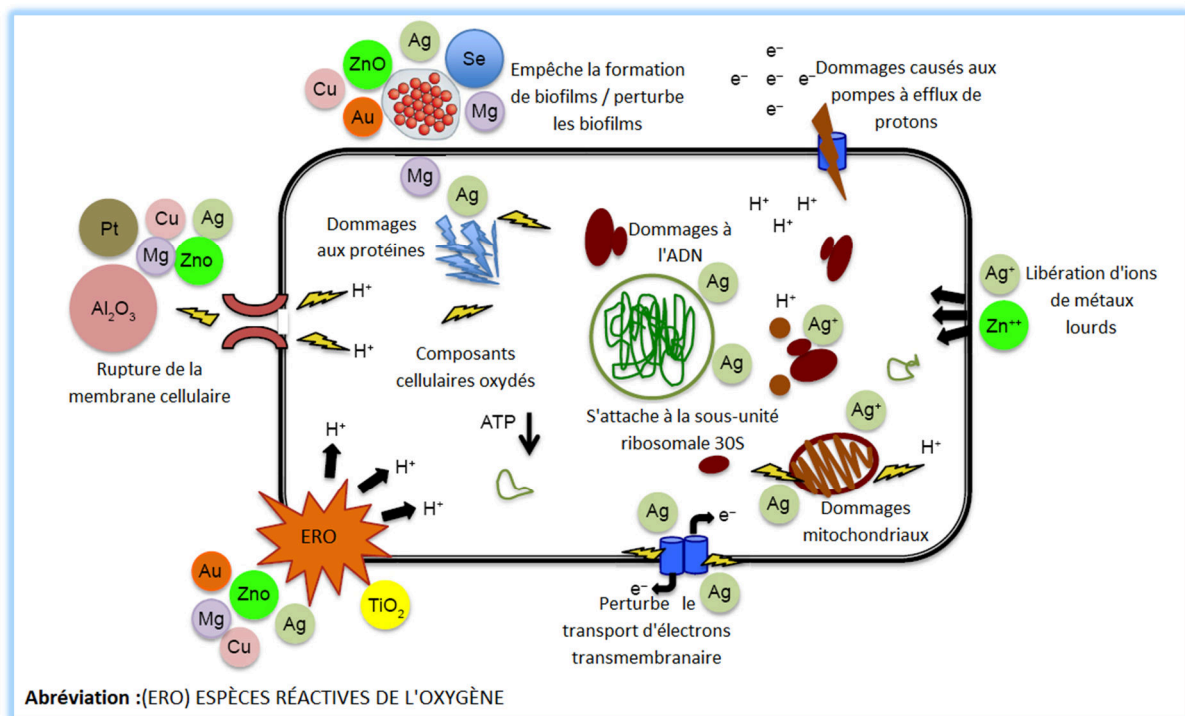


Figure (II.4) : Mécanismes de l'activité antibactérienne des nanoparticules [35].

II.1.3.4. Propriétés optiques:

Les propriétés optiques des nanomatériaux sont parmi les plus importantes et peuvent être identifiées à l'aide de diverses techniques spectroscopiques. Les énergies de l'orbite moléculaire vide la plus basse, qui est en fait la bande de conduction, et de l'orbite moléculaire occupée la plus élevée, qui est une bande de valence, sont les plus significativement affectées par la dimensionnalité réduite des structures électroniques des minuscules nanoclusters. Lorsqu'un électron bascule entre ces deux états, des phénomènes optiques d'émission et d'absorption se produisent. Les caractéristiques optiques de nombreux métaux et semi-conducteurs changent considérablement avec la taille des particules [36].

La teinte des différentes solutions de nanoparticules en fournit une illustration simple (**Tableau (II.2)**). La teinte de la suspension d'or colloïdal passe du rouge au jaune à mesure que la taille augmente. La couleur des nanoparticules est causée par le plasmon de surface.

Tableau (II.2) : Relation entre la taille et la couleur des nanoparticules

Nanoparticule	La taille et la forme	Couleur
Or	10–20 nm	Rouge
	2–5 nm	Jaune
	>20 nm	Mauve
Argent	40 nm	Bleu
	100 nm	Jaune
	Forme de prisme	Rouge

Effet de résonance, qui est une interaction résonnante entre les bandes d'électrons externes de la particule et les longueurs d'onde lumineuses. Les électrons externes sur les particules métalliques vibrent à certaines longueurs d'onde et absorbent la lumière associée à cette résonance lorsque les photons lumineux excitent les électrons externes des particules. Les théories de diffusion de *Mies et Rayleigh* [37] ont quantifié analytiquement la corrélation bien connue entre la taille des particules et la couleur. La dimensionnalité réduite des nanoparticules affecte également leurs capacités de photocatalyse, de photoconductivité, de photoémission, d'électroluminescence et d'autres propriétés.

Les distributions de nanoparticules non agglomérées à l'intérieur d'un polymère sont utilisées dans les nanocomposites polymères pour ajuster l'indice de réfraction [38]. Une procédure similaire peut également aboutir à la création de matériaux ayant des caractéristiques optiques non linéaires [39]. Le verre qui contient des nanoparticules d'or ou de CdSe devient rouge ou orange. Une fluorescence avec un décalage vers le bleu avec une taille de particule

décroissante est observée dans plusieurs nanocomposites oxyde-polymère et nanoparticules semi-conductrices [40]. En conséquence, de nombreuses études se concentrent sur (i) la détermination des tailles clés en dessous desquelles la caractéristique examinée change par rapport à celle du matériau en vrac et (ii) la création de techniques de fabrication simples, économiques, respectueuses de l'environnement et facilement évolutives (voir [Figure \(II.5\)](#))

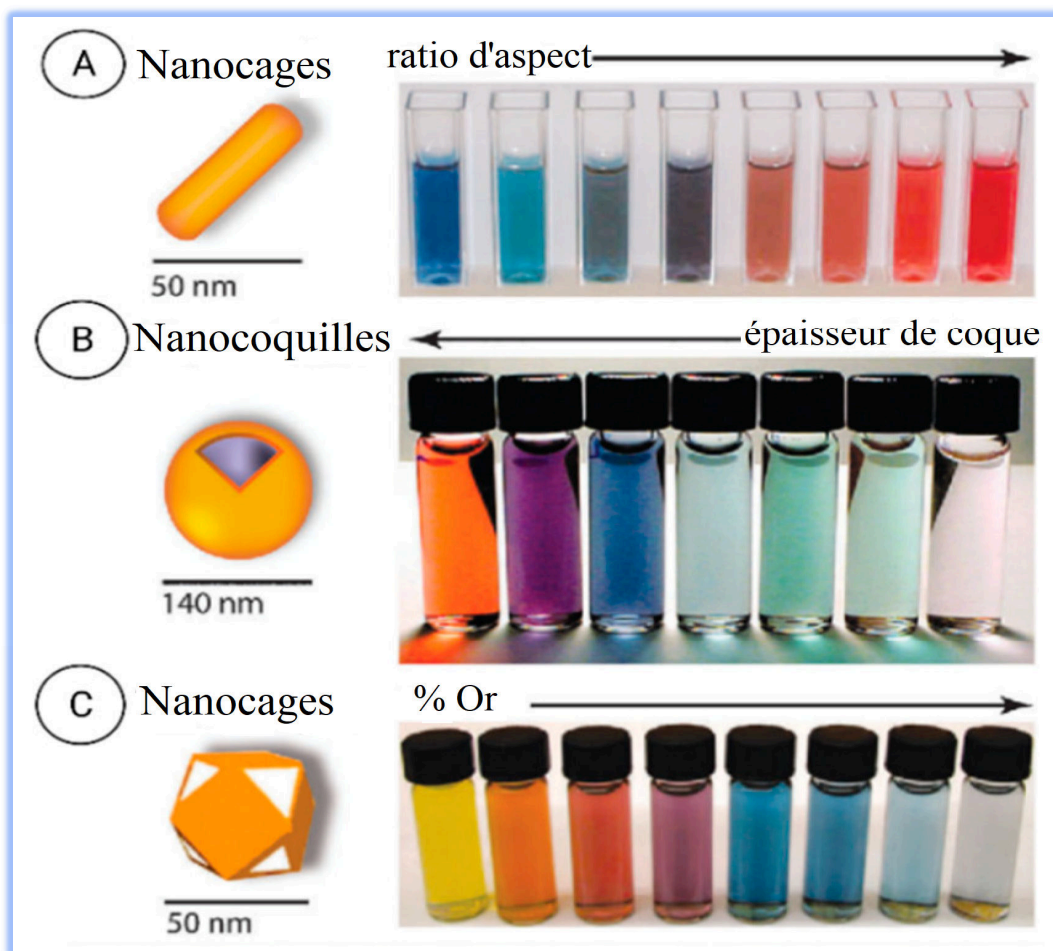


Figure (II.5) : Propriétés dépendantes de la taille et de la forme des nanomatériaux : (A–C) Modifications des propriétés optiques (couleur) [41].

II.1.3.5. Propriétés électroniques:

Les principales causes des caractéristiques électriques des matériaux à l'échelle nanométrique sont l'importance croissante de la caractéristique mécanique quantique ondulatoire des électrons et la pénurie de centres de diffusion. Lorsque la taille du système est comparée à la longueur d'onde de Broglie des électrons, le caractère discret des niveaux d'énergie devient clair. Mais seuls les objets tridimensionnels ont un spectre d'énergie totalement distinct. Dans certains cas, en dessous d'une échelle de longueur spécifique, les bandes d'énergie cessent de se chevaucher, provoquant la transformation des matériaux

conducteurs en isolants. Les électrons dans les nanostructures tunnel mécaniquement quantique entre deux nanostructures étroitement liées en raison de leur caractère ondulatoire inhérent. L'effet tunnel résonant se produit lorsqu'une tension est appliquée entre deux nanostructures avec des niveaux d'énergie discrets alignés, ce qui provoque une augmentation rapide du courant d'effet tunnel. Les points quantiques sont des structures très restreintes qui sont extrêmement sensibles à la présence d'autres porteurs de charge ainsi qu'à leur propre charge. Ces effets de blocage de Coulomb conduisent à des processus de conduction d'électrons uniques, qui nécessitent très peu d'énergie pour faire fonctionner un commutateur, un transistor ou un élément de mémoire. Les transistors à effet tunnel résonnants et les transistors à un seul électron ne sont que deux exemples des types fondamentalement divers de composants électriques, optoélectroniques et de traitement de l'information qui peuvent être créés en combinant tous ces phénomènes [36].

II.1.4. Classification des nanomatériaux en fonction de leur composition chimique

Les nanomatériaux (NM) peuvent comprendre un, deux ou plusieurs éléments du tableau périodique. Ce sont généralement des assemblages de plusieurs composants dans la nature. Les nanomatériaux peuvent être classés comme carbonés, inorganiques, organiques ou hybrides en fonction de leur composition chimique. Les nanomatériaux manufacturés peuvent contenir un ou plusieurs composants et sont généralement créés en utilisant un certain nombre de techniques [42]. La **Figure (II.6)** suivante résume les types connus de nanoparticules.

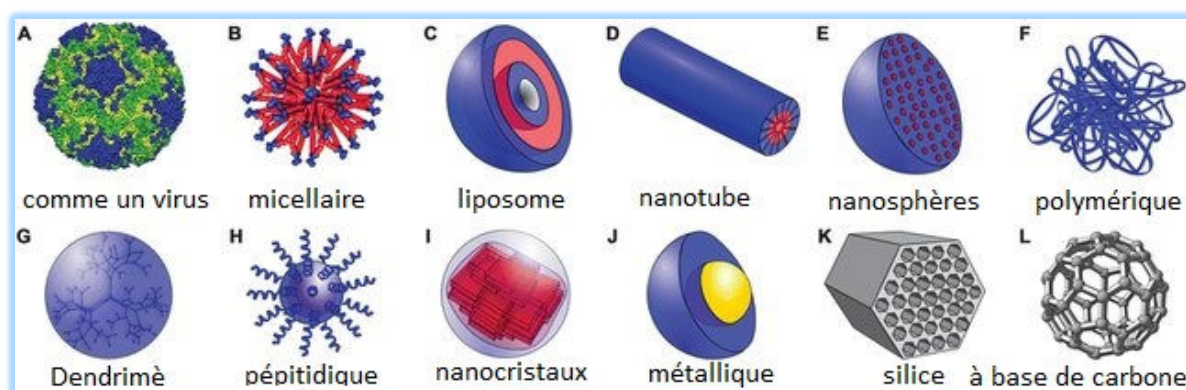


Figure (II.6) : Différents types de nanomatériaux [43]

A. Nanomatériaux à base de carbone:

Les NM à base de carbone peuvent être créés à partir de carbone sp^2 en utilisant diverses méthodes, telles que l'ablation laser, la décharge à l'arc et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ces NM incluent les fullerènes, le graphène, les nanotubes de carbone, les nanocornes,

les nano-oignons, la nanographite, les nanodiamants et les nanofibres de carbone [44,45]. En raison de leur grande variété d'allotropies et du fait qu'elles incluent des liaisons C-C, les nanoparticules à base de carbone constituent une forme unique de NMs. Ce groupe comprend également des atomes de carbone hybrides non sp² présents dans le charbon actif, les nanodiamants et le noir de carbone. La plupart des NM trouvés dans l'environnement peuvent être réduits par broyage ou ensemencement (par exemple, CVD pour les nanodiamants) [46]. Les NMs à base de carbone ont été une composante importante des efforts humains (par exemple, les composites, les pigments, les matériaux de renforcement, les carburants).

B. Nanomatériaux à base inorganique:

Les éléments non carbonés constituent ou sont inclus dans les NM inorganiques (par exemple, les métaux, les oxydes métalliques et les sels métalliques). Ces NMs préservent le caractère cristallin des composés à base de métal tout en prenant diverses formes, notamment des cylindres, des plaquettes, des ellipses, des cubes, des sphères et des étoiles [47,48]. Les nanoparticules inorganiques amorphes sont une autre chose. La surface des NM inorganiques est extrêmement réactive et sensible en raison de la liaison pendante des atomes.

C. Nanomatériaux à base organique:

Les NM organiques sont principalement composés de carbone et d'hydrogène, mais peuvent également contenir des éléments supplémentaires qui sont chimiquement liés ensemble pour produire des NM avec certaines capacités (par exemple, des dendrimères, des micelles, des liposomes et de la ferritine). Les nanoparticules lipidiques et polymères, qui sont généralement nano-encapsulées et dont la taille varie de 10 à 1000 nm, sont également incluses dans les NM organiques [49]. Les bicouches lipidiques sont les assemblages lipidiques polaires trouvés dans les membranes cellulaires de plusieurs bactéries et virus. Dans les films de Langmuir-Blodgett formés de substances organiques amphiphiles, un nanobloc polaire interagit avec un autre nanobloc polaire pour simuler ces bicouches. La queue est du côté polaire opposé à la tête, et les deux ont la même taille [50].

D. Nanomatériaux composites (hybrides):

Les matériaux solides multiphases appelés NMs hybrides ont une phase avec des dimensions inférieures à 100 nm [51]. Les polymères agissent comme une matrice pour des nanoparticules organiques ou inorganiques de formes variées dans des nanohybrides polymères [52,53]. Les milieux poreux, les colloïdes, les gels et les copolymères sont également inclus dans cette classe. Les nanocomposites métalliques, tels que les composés intermétalliques, les

alliages contenant des nanométaux, les nanoparticules noyau-enveloppe et les composants en bandes, combinent deux métaux ou plus avec des composants inorganiques [54].

II.1.4.1. Classification des nanomatériaux en fonction de leurs dimensions

Sur la base de leur dimensionnalité, *Pokropivny et Skorokhod* ont proposé une nouvelle approche de classification NM en 2007 [55].

A. Zéro-dimensionnel (0D)

Les points quantiques (carbone, graphène, inorganique) et autres NM sphériques (métaux nobles, fullerènes, polymères, charpente organométallique, nanoparticules de conversion ascendante et descendante) sont des exemples de NM (les trois dimensions à l'échelle nanométrique ; c'est-à-dire jusqu'à 100 nm) [56,57]. Ils intriguent pour les applications biomédicales et optoélectroniques en raison de leur inertie chimique, de leur biocompatibilité, de leur stabilité optique, de leur perméabilité cellulaire et de leur photoluminescence dépendante de la longueur d'onde [58].

B. Unidimensionnel (1D)

NM (une dimension supérieure à 100 nm). Ces matériaux sont d'excellents émetteurs d'électrons dans un champ électrique faible et comprennent des nanotubes, des nanotiges, des nanofils et des nanofibres [42] composés de polymère, de carbone, de métaux et d'oxydes métalliques. Les nanofibres polymères sont utilisées pour créer d'autres NM 1D, notamment des voiles, des nattes et des non-tissés [59,60]. Ils sont utilisés pour la filtration, la désinfection et la catalyse ainsi que des échafaudages et des super-absorbants pour les pansements et l'ingénierie tissulaire en raison de leur rapport surface/volume important et de leurs minuscules pores [61].

C. Bidimensionnel (2D)

Les formes plaquettaires de NM (deux dimensions > 100 nm) comprennent le graphène (oxyde de graphène et oxyde de graphène ré-réduit), les oxydes métalliques, les silicates, le nitrure de carbone graphitique, les hydroxydes doubles en couches, le phosphore noir, les nanofeuilles de tellure d'étain, l'antimonite, le bore hexagonal nanofeuillets de nitrure et de bore, entre autres NM en forme de feuille [62,63]. Ils ont une forme uniforme, un rapport surface/volume élevé, et ces caractéristiques s'expliquent par leurs caractéristiques physico-chimiques, biologiques et optiques [64].

D. Tridimensionnel (3D)

Les poudres nanoporeuses, les faisceaux de nanofils, les faisceaux de nanotubes, les nanocouches et les électrodes nanostructurées sont des exemples de NM (aucune dimension à

l'échelle nanométrique). Le développement, la fabrication et l'évaluation de NM 3D pour les dispositifs de stockage (supercondensateurs et batteries) pour le traitement des eaux usées et la conversion électrochimique ont fait l'objet d'études approfondies [65]. Ces NM complexes sont des éléments cruciaux de la technologie robotique, des cellules solaires, des dispositifs médicaux et des systèmes microélectromécaniques. La construction de conceptions avec une intégration fonctionnelle améliorée sera possible grâce à l'utilisation de l'impression 3D de NM [66]. La **Figure (II.7)** affiche plusieurs catégories de NM selon ses qualités.

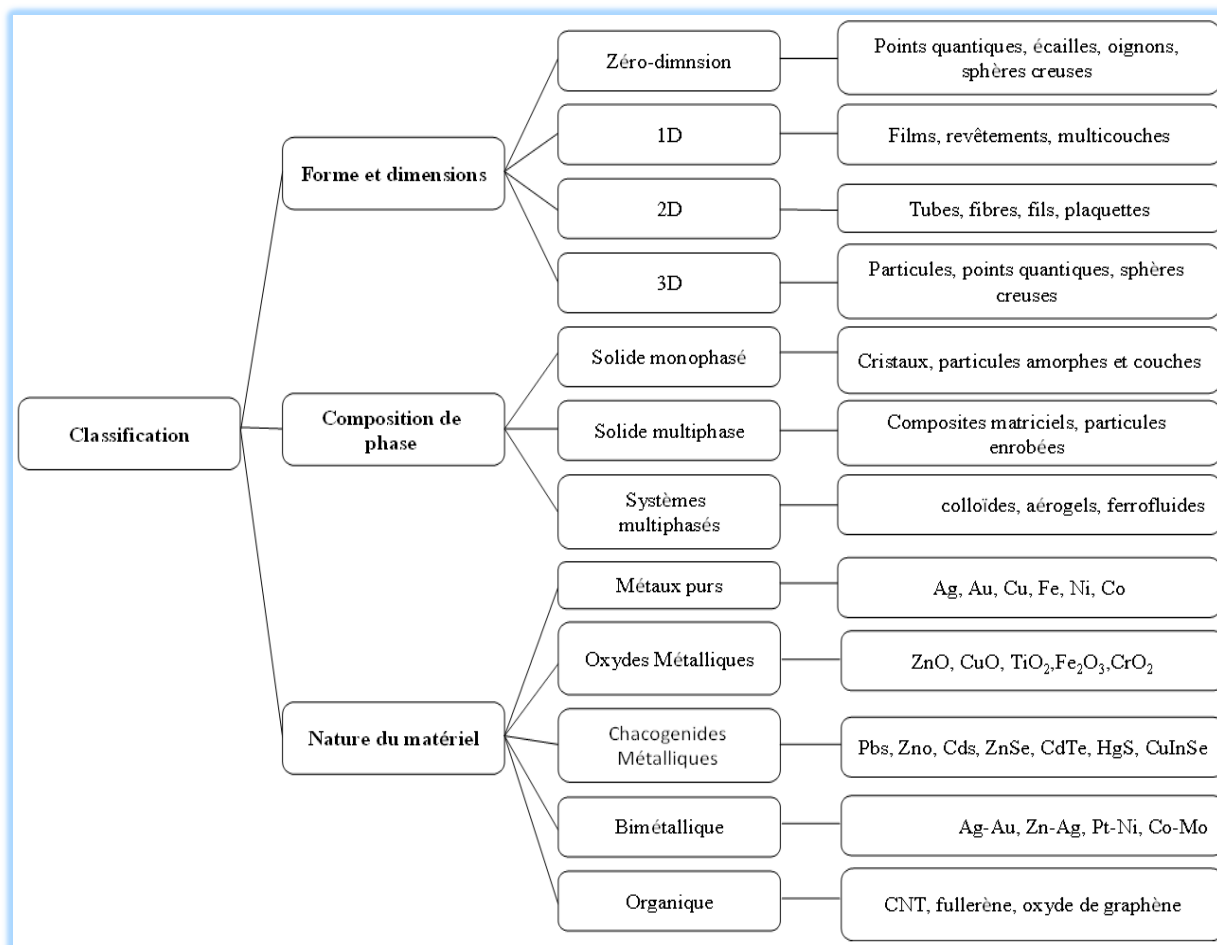


Figure (II.7) : Classification des nanomatériaux (NM) Basé sur la dimensionnalité

II.1.4.2. Classification basée sur la source du nanomatériau

Selon leur source, les NM peuvent également être classés en matériaux biologiques, accidentels, artificiels ou bioinspirés [67].

✓ Les NM naturels sont des substances produites par des processus (bio)géochimiques ou mécaniques purement naturels, dépourvus de toute interférence anthropique directe ou indirecte (par exemple, les produits de combustion des incendies de forêt, le drainage minier acide, les cendres volcaniques, les embruns marins et les déchets radioactifs de radon)[66].

✓ Les NM accidentels sont produits accidentellement par des actes humains directs ou indirects (par exemple, les gaz d'échappement des moteurs de véhicules, les gaz de soudage, la combustion de combustibles solides et la cuisson). Les NM accidentels qui surviennent accidentellement au cours d'une activité planifiée peuvent aggraver la pollution de l'air. Les incendies de forêt entraînent la formation de plusieurs NM, notamment du ciment, de la silice fumée et des pigments [67].

✓ Les NM bioinspirés sont fabriqués avec des nanostructures, des caractéristiques ou des fonctionnalités particulières qui ressemblent à celles des matériaux naturels ou des choses biologiques. Pour modifier les architectures et obtenir une fonctionnalité particulière dans divers NM bioinspirés, des méthodes de nanofabrication de pointe sont utilisées. Par exemple, l'ajustement du réseau de nanocristaux de guanine dans les cellules iridophores est la cause fondamentale du changement de couleur rapide observé chez les caméléons lors de combats ou de parades [68].

II.1.5. Approches de synthèse des nanomatériaux

Les méthodes descendantes "de haut en bas" et ascendantes "de bas en haut" sont les deux catégories utilisées pour classer les techniques de synthèse NM.

Il existe deux approches essentielles adoptées dans la synthèse des nanoparticules, qui peuvent être créées artificiellement ou naturellement et ont des caractéristiques distinctes à l'échelle nanométrique. Ces stratégies impliquent de nombreuses techniques de préparation qui ont été utilisées depuis le début.

La première approche est la méthode "de haut en bas" : Cette méthode est utilisée pour décomposer de gros matériaux en vrac en minuscules nanoparticules. Les méthodes descendantes sont faciles à utiliser, mais elles sont inutiles pour produire des particules extrêmement minuscules et de forme irrégulière. Le plus grand inconvénient de cette stratégie est la difficulté d'obtenir la taille et la forme correctes des particules.

La seconde approche, dite "de bas en haut" : L'approche ascendante est appelée technique constructive. L'approche ascendante contraste fortement avec l'approche descendante. Les atomes et les molécules servent de blocs de construction pour les NM, qui se développent et s'auto-assemblent en objets avec une forme, une taille et une composition chimique précises.

En raison des cavités et des rugosités qui peuvent apparaître dans les nanoparticules, la technique descendante, plus coûteuse à appliquer, rend difficile la production de surfaces et de bords idéaux, alors qu'une approche ascendante peut produire des résultats exceptionnels dans

la synthèse de nanoparticules. La méthode ascendante élimine également le besoin d'élimination des déchets et permet la production de nanoparticules de plus petites tailles grâce à un meilleur contrôle de la taille des nanoparticules. **Figure (II.8)** décrit certaines approches descendantes et ascendantes [69].

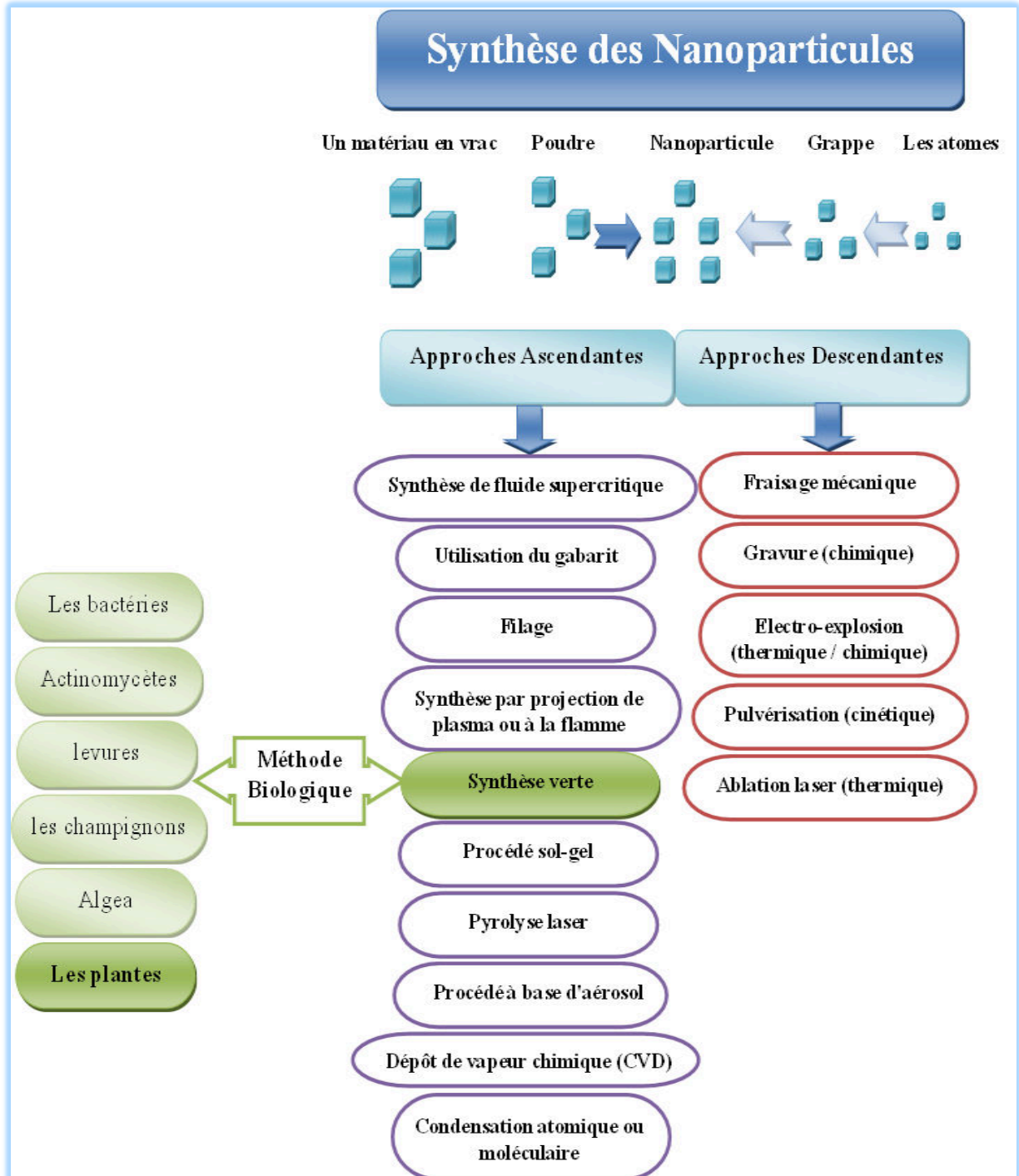


Figure (II.8) : La synthèse de nanomatériaux par des approches descendantes et ascendantes [25]

II.2. Oxyde de zinc

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) sont extrêmement actives sur le plan microbien, biocompatibles, non toxiques et ont une grande résistance aux conditions physiques difficiles, parmi de nombreuses autres qualités avantageuses. Les NPs ZnO peuvent être utilisées pour des applications antibactériennes dans une variété de secteurs en raison de leurs caractéristiques. Selon Shaban et al.[70], les textiles en coton traités par les NPs ZnO ont des caractéristiques hydrofuges et antibactériennes améliorées. Cependant, Pult-Prociak et al. [71] ont amélioré les colorants textiles avec des nanoparticules d'argent ou d'oxyde de zinc pour renforcer les caractéristiques biocides des matériaux textiles. Ces nanoparticules sont entrées dans la composition d'autres matériaux pour conférer au produit fini des caractéristiques antibactériennes.

Les caractéristiques antibactériennes et anti-inflammatoires de l'oxyde de zinc sont utilisées dans le secteur pharmaceutique en tant que composant de plusieurs préparations, telles que la poudre à saupoudrer, les pommades et les pâtes antiseptiques. Afin d'analyser la surface, la dispersion et les caractéristiques antibactériennes des écrans solaires commerciaux contenant du ZnO, Lu et al. [72] se sont penchés sur la taille, la forme et la composition de ces produits. La teinte des NPs ZnO est un autre avantage. Sous sa forme macroscopique, l'oxyde de zinc est limpide et incolore ; sous sa forme nanométrique, il est blanc. Particulièrement utile dans les situations où l'esthétique et l'apparence sont importantes. L'utilisation des NPs de ZnO dans des produits orthodontiques est une illustration d'une telle utilisation. Afin de minimiser la friction entre les fils en acier inoxydable et les brackets orthodontiques, Kachoei et al.[73] fils en acier inoxydable modifiés en les enrobant de nanoparticules d'oxyde de zinc. Le revêtement ZnO NPs qui réduit les forces de frottement présente deux avantages. D'une part, cela pourrait rendre les composants dentaires appliqués plus durables et, d'autre part, le matériau reste blanc.

II.2.1. Atome de Zinc

Le zinc est un élément chimique. Son symbole officiel est Zn et son numéro atomique est 30, ce qui signifie que chaque atome de zinc a 30 protons dans son noyau. Le zinc ne se trouve pas sous sa forme élémentaire. Au lieu de cela, on le trouve dans les minéraux avec d'autres éléments chimiques. Par exemple, la sphalérite est un minéral composé de zinc, de fer et de soufre. Le minerai de sphalérite est extrait en Australie et dans de nombreux autres pays. La torréfaction (chauffage) de la sphalérite sépare le zinc des autres composants [74].

Depuis plus de 2 500 ans, les gens ont combiné le zinc et le cuivre pour créer l'alliage de laiton. Le laiton était utilisé pour fabriquer des pièces de monnaie et des ornements par les

anciens Romains et d'autres peuples des pays du Moyen-Orient. Ils utilisaient du zinc impur (mélangé à d'autres substances). Les scientifiques indiens n'ont pas compris comment traiter les minéraux et les minerais pour produire du zinc métallique jusqu'à il y a 800 ans. Bien qu'un métallurgiste anglais ait breveté une méthode pour distiller le zinc en 1738 et que l'Inde ait reconnu le zinc comme un métal en 1374, le scientifique allemand Andreas Marggraf est crédité d'avoir fait la "découverte officielle" du zinc en 1746. Marggraf a rapporté la procédure de distillation en grande détail, ce qui lui a valu le mérite de la découverte[75].

II.2.2. Complexes d'acétate de zinc

La formule de l'acétate de zinc est $Zn(CH_3COO)_2$. Les formes hydratées et anhydres de ces solides incolores sont souvent utilisées comme suppléments nutritionnels et dans la synthèse chimique. Les acétates de zinc sont créés lorsque l'acide acétique se combine avec du carbonate de zinc ou du zinc métallique. Lorsqu'il est utilisé comme ingrédient dans les aliments, il porte l'identifiant E E650. Il se présente sous deux états différents : anhydre et dihydraté. Les cristaux blancs constituent le solide. Il est de nature astringente. C'est à la fois un sel d'acétate et une entité moléculaire de zinc.

- ✓ La formule de l'acétate de zinc est $Zn(CH_3COO)_2(H_2O)_2$
- ✓ Le poids moléculaire de l'acétate de zinc est de 219,50 g/mol (dihydraté)
- ✓ La densité de l'acétate de zinc est de 1,735 g/cm³ (dihydraté)
- ✓ Le point de fusion de l'acétate de zinc est de 237 ° C (se décompose)
- ✓ Le point d'ébullition de l'acétate de zinc est d'environ 250°C (523 K)
- ✓ L'aspect de l'acétate de zinc est Solide blanc (toutes les formes)
- ✓ La solubilité dans l'eau est de 43 g/100 mL (20 °C, dihydraté)
- ✓ La solubilité dans le méthanol est de 1,5 g/100 mL
- ✓ La susceptibilité magnétique (χ) est de $-101,0 \cdot 10^{-6}$ cm³/mol (H₂O)

À l'état anhydride du zinc, le zinc se coordonne à quatre atomes d'oxygène pour produire un environnement tétraédrique. Ces polyèdres tétraédriques sont ensuite reliés par des ligands acétate pour construire diverses topologies polymères. Les deux groupements acétate sont bidents, et le zinc à l'état de zinc déshydraté est octaédrique.

II.2.3. Structure d'Oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule chimique ZnO. C'est une poudre blanche presque insoluble dans l'eau. Il cristallise principalement sous forme de wurtzite minérale hexagonale et de blende de zinc cubique. Comme elle est plus stable que la structure de zinc blende, la structure wurtzite avec des constantes de réseau $a = 0,3296$ et $c = 0,52065$ nm est plus fréquemment utilisée [76]. Comme le montre la **Figure (II.9)**, la structure ZnO est généralement définie comme étant constituée d'un certain nombre de plans alternés constitués d'ions O_2^+ et Zn^{2+} coordonnés de manière tétraédrique qui sont empilés alternativement le long de l'axe c sans symétrie centrale [76,77]. C'est un semi-conducteur du groupe II-VI avec une large bande interdite d'environ 3,33 eV. Il s'est développé en un matériau semi-conducteur fonctionnel potentiel avec une grande variété d'applications uniques en raison de sa bande interdite directe et large dans la région spectrale proche de l'UV [78] et d'une grande énergie de liaison d'excitons libres. De nombreuses caractéristiques distinctives du ZnO ont été identifiées, dont, entre autres, l'émission excitonique à ou même au-dessus de la température ambiante, la transparence optique dans le domaine visible, un rapport surface/volume élevé et l'effet de confinement quantique [79], qui ont déclenché des recherches approfondies sur le semi-conducteur au cours des 20 dernières années. La production du type p est souvent difficile, bien que ZnO soit principalement connu pour cristalliser en tant que semi-conducteur de type n [80].

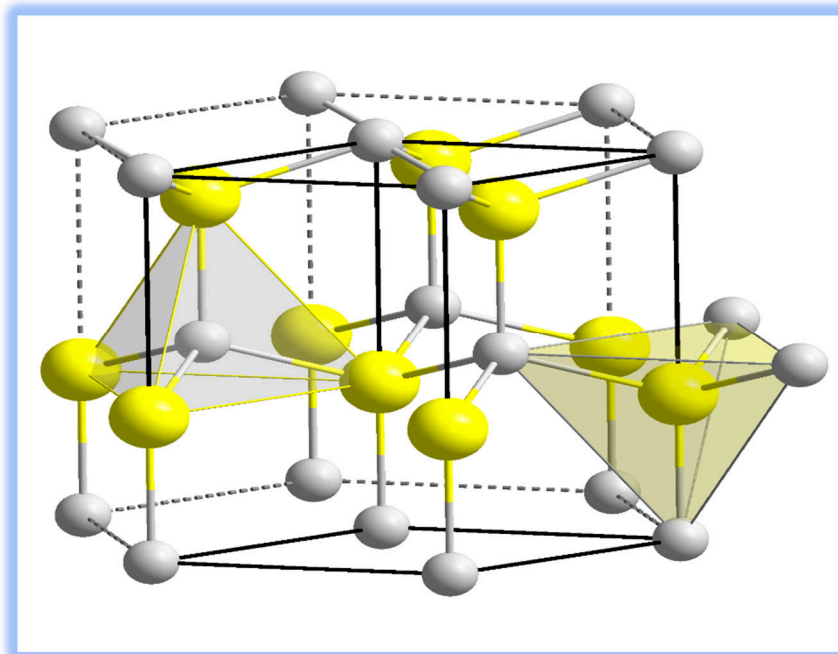


Figure (II.9) : Cellule de wurtzite ZnO, Zn en jaune, O en gris, la coordination tétraédrique est indiquée pour les deux types d'atomes [81].

II.3. Méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques

La synthèse de nanoparticules d'oxyde métalliques peut être réalisée avec une approche " de haut en bas " ou " de bas en haut ". Dans l'approche descendante, les matériaux massifs sont décomposés en NPs par réduction de taille (via diverses techniques de lithographie, fraisage, meulage, ablation laser, pulvérisation, etc.). Dans l'approche ascendante, les NPs sont obtenues par des techniques chimiques, physiques et biologiques (matériel végétal, microbes, produits biologiques, etc.).

En règle générale, des produits chimiques toxiques et des méthodes de synthèse physique (c'est-à-dire des approches ascendantes) sont utilisés dans la synthèse des NPs. Ces méthodes produisent une quantité efficace de nanoparticules mais présentent les inconvénients d'être plus coûteuses, d'avoir des produits chimiques toxiques présents (par exemple, absorbés à la surface des NPs), nécessitant l'utilisation de stabilisants, etc [82].

Ces voies de synthèse comprennent, mais sans s'y limiter, (i) précipitation chimique (ii) synthèse chimique par voie humide (iii), hydrothermale (iv), solvothermique (v), sol-gel (v), procédures pyrolytiques à l'état solide (vi), décomposition thermique (vii) et synthèse assistée par micro-ondes (viii). La synthèse verte des oxydes métalliques NPs, ou biosynthèse, a attiré beaucoup d'attention en raison de l'utilisation de réactifs respectueux de l'environnement et non toxiques avec des effets indésirables/toxiques réduits et une biocompatibilité accrue. Cela a été fait afin de surmonter les inconvénients des oxydes métalliques NPs synthétisés par les voies classiques habituelles qui entraînent des effets indésirables dans les applications biomédicales. Divers biopolymères, extraits de feuilles de plantes, algues, biosurfactants tensioactifs et autres substances qui donnent une plus grande spécificité, biodégradabilité et biocompatibilité sont utilisés dans cette méthode, par exemple [83].

II.3.1. Synthèse d'oxydes métalliques NPs par sol-gel

L'une des méthodes de synthèse bien connues pour produire des MONPs de haute qualité et des composites d'oxydes mixtes est la technique sol-gel. La texture et les caractéristiques de surface des matériaux peuvent être très bien contrôlées avec cette procédure. En général, le procédé sol-gel peut être décomposé en cinq étapes essentielles, comme le montre la **Figure (II.10)** : hydrolyse, polycondensation, vieillissement, séchage et dégradation thermique [84].

Étape 1 : Comme le montre la figure 2, l'hydrolyse des précurseurs, tels que les alcoxydes métalliques, se produit dans l'eau ou les alcools. L'oxygène est nécessaire pour la

création d'oxyde métallique, qui est fourni par l'eau ou des solvants organiques, afin de créer des MONPs (par exemple, des alcools). La technique sol-gel aqueuse fait référence à l'utilisation d'eau comme milieu de réaction, tandis que la méthode sol-gel non aqueuse fait référence à l'utilisation d'un solvant organique comme milieu de réaction. Un acide ou une base, en plus de l'eau et de l'alcool, aide à l'hydrolyse des précurseurs. La liste suivante contient la réaction chimique générale pour le processus d'hydrolyse :



Où M = métal, R = groupe alkyle ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)

Une plus grande teneur en eau facilite la production d'un rapport plus élevé entre les oxygènes pontants et non pontants, ce qui se traduit par une structure plus polymérisée et plus ramifiée lors de la condensation [85]. La quantité d'eau a un impact significatif sur la formation du gel.

Étape 2 : Au cours de cette étape, les molécules voisines sont condensées, l'eau et l'alcool sont éliminés, des connexions d'oxyde métallique sont créées et les réseaux polymères s'étendent aux dimensions colloïdales à l'état liquide. Olation et oxolation sont deux mécanismes qui conduisent à la condensation. Dans le processus d'oxolation, un pont oxo (-O-) est créé entre deux centres métalliques, tandis que dans le processus d'oxation, un pont hydroxyle (-OH-) est généré entre deux centres métalliques (connexions métal-hydroxy-métal) (liaisons métal-oxo-métal). La liste suivante fournit la réaction chimique générale pour le processus de condensation :



Où M = métal, X = H ou groupe alkyle ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)

Le résultat final de la condensation ou de la polycondensation est une augmentation de la viscosité du solvant qui crée une phase liquide semblable à un gel avec une structure poreuse. Le précurseur d'alcoolate et le pH de la solution jouent un rôle majeur dans la détermination de la taille et de la réticulation des particules colloïdales [86,87].

Étape 3 : La structure et les caractéristiques du gel se modifient continuellement en raison du processus de vieillissement. La polycondensation dans la solution confinée et la réprécipitation du réseau de gel se poursuivent au fur et à mesure que le matériau vieillit, entraînant une réduction de la porosité et une augmentation de l'épaisseur entre les particules colloïdales [88].

Étape 4 : En raison de la perturbation de la structure du gel causée par la séparation de l'eau et des composants organiques pour créer le gel, le processus de séchage est difficile. Différentes procédures de séchage, telles que le séchage atmosphérique/thermique, le séchage supercritique et la lyophilisation, chacune ayant des effets uniques sur la structure du réseau de gel (voir la [Figure \(II.10\)](#)), sont disponibles. Le chauffage à haute température du gel poreux entraîne une densification [89] et les pores peuvent être éliminés pour créer du xérogel, qui présente un retrait de gel et un volume de pores élevés, mais une surface comparativement faible [90]. En revanche, le séchage supercritique produit des aérogels avec un grand volume de pores et une grande surface tout en préservant presque complètement le réseau de gel d'origine. Dans le troisième mode de séchage, les solvants sont congelés pour créer du cryogel, ce qui provoque la contraction du réseau de gel par rapport aux nanoparticules. En particulier, les nanofilms séchés à une humidité relative (HR) plus faible sont plus stables que ceux séchés à une humidité relative plus élevée [91].

Étape 5 : L'échantillon sélectionné est ensuite traité thermiquement ou « calciné » pour éliminer tous les matériaux restants et les molécules d'eau. La température utilisée au cours de ce processus est un facteur crucial pour déterminer la densité et la taille des pores du matériau [88].

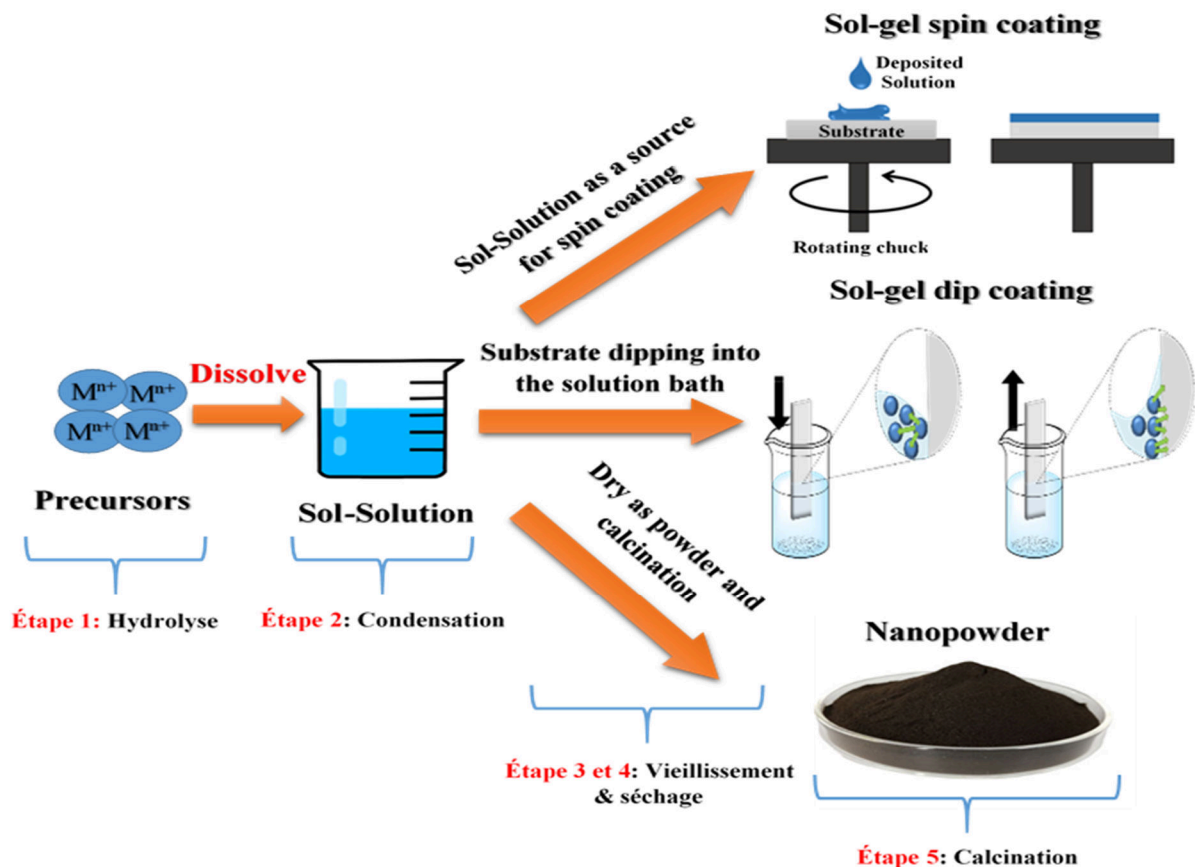
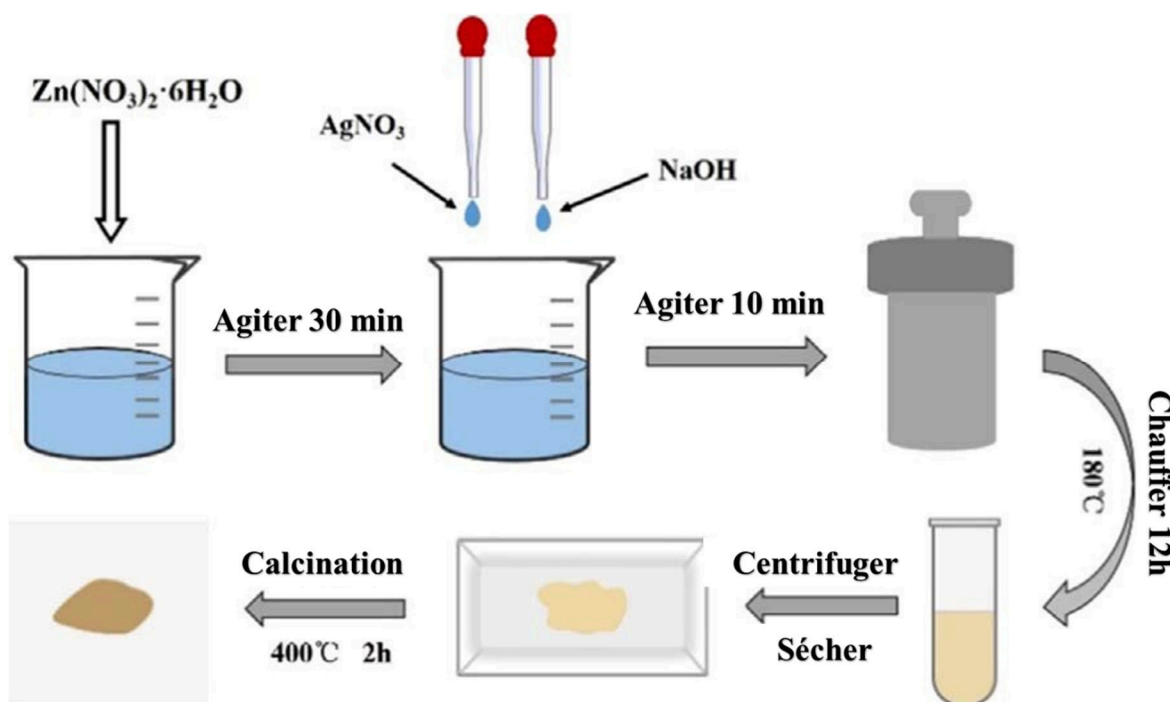


Figure (II.10) : Schéma de la méthode sol-gel [88].

II.3.2. Synthèse des NPs par processus hydrothermal

Parce qu'elle ne nécessite pas l'utilisation de solvants organiques ni de traitement supplémentaire du produit comme le broyage et la calcination illustrés dans la **Figure (II.11)**, la méthode hydrothermale est un processus simple et respectueux de l'environnement. Le processus se déroule dans un autoclave, où un mélange de substrats est progressivement chauffé entre 100 et 300 °C avant d'être laissé pendant plusieurs jours. Les effets de chauffage et de refroidissement provoquent le développement et la dilatation des noyaux cristallins. Quelques avantages de cette méthode sont le degré élevé de cristallinité du produit final, la grande pureté du matériau obtenu, la capacité d'effectuer une synthèse à basse température, la variété de formes et de tailles des cristaux obtenus en fonction de la composition du mélange de départ, la température du processus et la pression [92,93].

C'est l'une des techniques de fabrication de nanoparticules les plus employées. Il est principalement basé sur des réactions chimiques. Pour la production de nanoparticules, la synthèse hydrothermale utilise une large plage de température allant de la température ambiante à des températures extrêmement élevées. Comparer cette stratégie aux stratégies physiques et biologiques offre un certain nombre d'avantages. Des plages de température plus élevées peuvent rendre instables les nanomatériaux produits par synthèse hydrothermale [94].

*Figure (II.11) : L'illustration de la synthèse des nanoparticules Ag/ZnO [95].*

II.3.3. Synthèse des NPs par la synthèse bio/verte

Afin de relever les défis environnementaux liés à la production de matériaux, une nouvelle philosophie appelée "chimie durable" est au cœur des efforts de recherche et développement actuels dans le domaine des sciences des matériaux. Son objectif fondamental est de concevoir des procédés de synthèse respectueux de l'environnement, permettant de minimiser les impacts négatifs tout au long du cycle de vie des matériaux et nanomatériaux. Cette approche responsable implique une série de principes clés tels que la réduction des déchets et des émissions, l'utilisation de matières premières renouvelables et de substances peu ou non toxiques, ainsi que l'optimisation de l'efficacité énergétique. En intégrant ces considérations dès la conception, on aspire à créer des matériaux innovants dont la fabrication, l'utilisation et l'élimination seraient écologiquement durables et sans danger pour la santé et l'environnement [96].

Le développement de procédés fiables, durables et respectueux de l'environnement s'impose, visant des "synthèses vertes" propres à prévenir la formation de sous-produits indésirables ou nocifs. A cette fin, l'emploi de systèmes solvants optimaux et de ressources naturelles, telles les matrices organiques, revêt un caractère crucial. La voie verte a ainsi permis d'obtenir des nanoparticules métalliques compatibles avec divers composants biologiques (bactéries, champignons, algues, extraits végétaux). L'utilisation d'extraits de plantes constitue une technique relativement simple et aisée pour générer ces nanomatériaux à grande échelle, comparativement aux synthèses fongiques ou bactériennes, reconnues comme des voies vertes typiques pour les nanoparticules métalliques/oxydes métalliques. L'ensemble de ces substances porte l'appellation de nanoparticules biogéniques [96].

Les organismes unicellulaires et multicellulaires ont souvent été utilisés pour synthétiser des nanoparticules métalliques. Les bactéries, les champignons, les extraits de plantes, les algues, les diatomées, les virus, les levures et quelques espèces supérieures comme les vers de terre en sont quelques exemples célèbres. Les différentes tentatives de création de NPs métalliques dans les bio-usines ont été abondamment discutées dans la littérature, selon de nombreuses publications. Afin de synthétiser des NPs biocompatibles dans une variété de tailles, de formes, de compositions et de natures physico-chimiques, les usines biologiques servent de systèmes sûrs, non toxiques et respectueux de l'environnement. La majorité des êtres vivants servent de modèles qui aident les polymères biologiques à stabiliser les nanostructures. Les biopolymères améliorent la biocompatibilité de ces NPs et les empêchent de s'agglutiner

en grappes. Cependant, un grand nombre d'enzymes et d'agents réducteurs sont présents dans les extraits de plantes, ce qui facilite la production simple de NPs. Une illustration schématique de la production de NPs à l'aide d'extraits de plantes est illustrée à la **Figure (II.12)**. La technique de la plante est beaucoup plus avantageuse que l'utilisation de micro-organismes car elle ne nécessite pas d'étapes distinctes, complexes ou multiples comme l'isolement, le développement de la culture et l'entretien de la culture. De plus, la synthèse à base de plantes est plus rapide, plus économique et simple à mettre à l'échelle pour la production de grandes quantités de NPs [97].

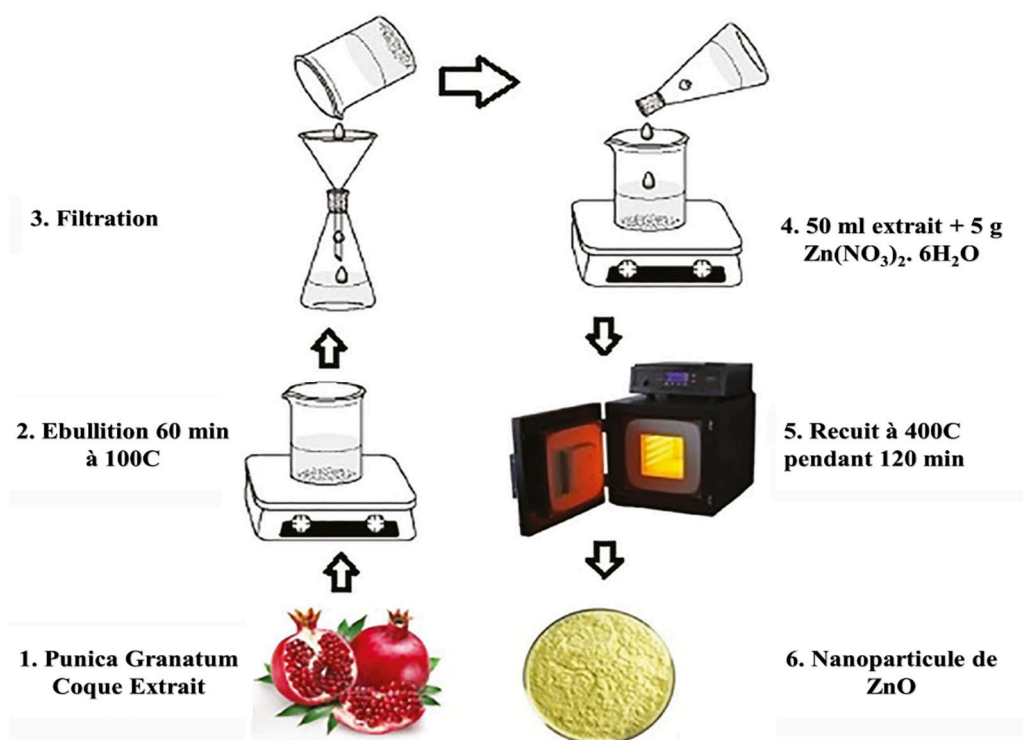


Figure (II.12) : Biosynthèse écologique de nanoparticules d'oxyde de zinc [98].

II.4. Application des nanoparticules d'oxyde de zinc

II.4.1. Activité antibactérienne:

Les morphologies des nanoparticules d'oxyde de zinc sont variées et elles présentent une action antibactérienne exceptionnelle contre une variété de micro-organismes [99]. Des études antérieures ont montré que l'activité antibactérienne des nanoparticules d'oxyde de zinc s'améliore avec la diminution de la taille des particules et avec l'augmentation de la concentration de poudre [100]. Les nanoparticules avec un rapport surface/volume élevé présentent de fortes propriétés antibactériennes et lient davantage de ligands à leur surface [101]. Sur la base du stress oxydatif généré, les nanoparticules d'oxyde de zinc ont une activité antibactérienne. En raison de l'interaction entre l'ion Zn^{+} et le groupe thiol de l'enzyme

respiratoire bactérienne, un stress oxydatif est créé dans les cellules bactériennes, où une augmentation des espèces réactives de l'oxygène (ROS) entraîne des dommages et la mort des cellules bactériennes [102]. Les bactéries gram-positives et gram-négatives sont combattues efficacement par les nanoparticules d'oxyde de zinc. En tant qu'agent antibactérien, les nanoparticules d'oxyde de zinc empêchent la croissance des maladies d'origine alimentaire les plus mortelles [103].

II.4.2. Activité anticancéreuse :

En raison de leur solubilité supérieure, de leur distribution efficace dans les cellules et de leur plus grande toxicité que les médicaments individuels, les nanoparticules d'oxyde de zinc ont une forte efficacité anticancéreuse. La concentration de nanoparticules d'oxyde de zinc augmente avec les degrés de viabilité et d'inhibition cellulaires [104]. Les nanoparticules d'oxyde de zinc réduisent la quantité d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) produites par les cellules, ce qui endommage la membrane mitochondriale et tue les tissus cancéreux [105]. Sans nuire aux cellules saines, les nanoparticules d'oxyde de zinc peuvent provoquer une toxicité sélective importante contre les cellules cancéreuses [106]. Étant donné que des groupes hydroxyle neutres ont été déposés chimiquement à la surface des nanoparticules d'oxyde de zinc, ces particules présentent une variété de comportements de charge de surface. À des niveaux de pH plus élevés, les protons se déplacent de la surface de la particule vers le milieu aqueux, laissant un atome d'oxygène partiellement lié avec une surface chargée négativement dans leur sillage. À des niveaux de pH inférieurs, les protons sont transférés de l'environnement à la surface des particules, créant une surface chargée positivement. Lorsqu'elles sont exposées à des circonstances physiologiques, les nanoparticules de zinc affichent une charge de surface positive significative avec un point isoélectrique de 9–10 [107].

II.4.3. Activité anti-inflammatoire :

Les nanoparticules d'oxyde de zinc ont un grand rapport surface/volume, ce qui les rend plus efficaces pour bloquer les médiateurs inflammatoires tels que les cytokines et l'inflammation que leurs homologues en vrac [101]. Le mécanisme des nanoparticules d'oxyde de zinc comprend la suppression de l'enzyme oxyde nitrique synthase, de la myéloperoxydase, des cytokines pro-inflammatoires, de la voie NF- et de la dégranulation des mastocytes [108]. Les macrophages sont cruciaux dans le processus d'autorégulation de l'inflammation. Les macrophages pro-inflammatoires M1, qui favorisent la formation de l'inflammation, et les macrophages M2, qui sont alternativement activés en réponse à une réaction anti-inflammatoire et remodelent le processus des organes et tissus endommagés, sont les deux types.

II.4.4. Activité photocatalytique :

Parce que l'activité photocatalytique des nanoparticules d'oxyde de zinc démontre une mobilité électronique accrue, ce qui augmente le taux de migration auquel les électrons d'oxyde de zinc sont photogénérés et empêche la recombinaison des électrons et des trous photogénérés, la durée de vie des porteurs de charge photogénérés augmente. Il existe plusieurs façons d'augmenter la vitesse de réaction photocatalytique, ce qui montre également le rétrécissement de la bande interdite, l'augmentation de la concentration de défauts et l'expansion de la surface [109]. L'activité photocatalytique diminue à mesure que la concentration de polluant augmente et, par conséquent, la capacité du faisceau lumineux éclairé à pénétrer les particules de catalyseur diminuera également. En raison de leur surface accrue, de leur bande interdite étroite et de leur taille de particule plus petite, les nanoparticules d'oxyde de zinc sont plus efficaces pour absorber le rayonnement UV et provoquer une photodécomposition. En raison de l'activité photocatalytique, la production de nanoparticules plus petites est ainsi stimulée [110].

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- [1] K.N. Thakkar, S.S. Mhatre, R.Y. Parikh, Biological synthesis of metallic nanoparticles, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 6 (2010) 257–262.
- [2] I. Hussain, N.B. Singh, A. Singh, H. Singh, S.C. Singh, Green synthesis of nanoparticles and its potential application, *Biotechnol. Lett.* 38 (2016) 545–560. <https://doi.org/10.1007/s10529-015-2026-7>.
- [3] H.M.E. Azzazy, M.M.H. Mansour, T.M. Samir, R. Franco, Gold nanoparticles in the clinical laboratory: principles of preparation and applications, *Clin. Chem. Lab. Med.* 50 (2012) 193–209.
- [4] F.K. Alanazi, A.A. Radwan, I.A. Alsarra, Biopharmaceutical applications of nanogold, *Saudi Pharm. J.* 18 (2010) 179–193. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jsps.2010.07.002>.
- [5] K. Maekawa, K. Yamasaki, T. Niizeki, M. Mita, Y. Matsuba, N. Terada, H. Saito, Drop-on-demand laser sintering with silver nanoparticles for electronics packaging, *IEEE Trans. Components, Packag. Manuf. Technol.* 2 (2012) 868–877.
- [6] P. Sanguansri, M.A. Augustin, Nanoscale materials development – a food industry perspective, *Trends Food Sci. Technol.* 17 (2006) 547–556. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tifs.2006.04.010>.
- [7] J. Virkutyte, R.S. Varma, Green synthesis of metal nanoparticles: biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization, *Chem. Sci.* 2 (2011) 837–846.
- [8] S. Iravani, H. Korbekandi, S. V Mirmohammadi, B. Zolfaghari, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods., *Res. Pharm. Sci.* 9 (2014) 385–406.
- [9] A.J. Huh, Y.J. Kwon, “Nanoantibiotics”: a new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era, *J. Control. Release.* 156 (2011) 128–

- 145.
- [10] M.K. Baum, G. Shor-Posner, A. Campa, Zinc status in human immunodeficiency virus infection, *J. Nutr.* 130 (2000) 1421S-1423S.
- [11] J.M. Hiller, A. Perlmutter, Effect of zinc on viral-host interactions in a rainbow trout cell line, RTG-2, *Water Res.* 5 (1971) 703–710.
- [12] D. Restuccia, U.G. Spizzirri, O.I. Parisi, G. Cirillo, M. Curcio, F. Iemma, F. Puoci, G. Vinci, N. Picci, New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications, *Food Control.* 21 (2010) 1425–1435.
- [13] A. Caiger-Smith, *Lustre pottery: technique, tradition and innovation in Islam and the Western world*, Faber and Faber, 1985.
- [14] A. Lu, E. emsp14L Salabas, F. Schüth, Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application, *Angew. Chemie Int. Ed.* 46 (2007) 1222–1244.
- [15] J. Pérez-Arantegui, J. Molera, A. Larrea, T. Pradell, M. Vendrell-Saz, I. Borgia, B.G. Brunetti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, A. Sgamellotti, C. Viti, Luster Pottery from the Thirteenth Century to the Sixteenth Century: A Nanostructured Thin Metallic Film, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 442–446. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00674.x>.
- [16] M.-C. Daniel, D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293–346. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cr030698+>.
- [17] S.R. Prasad, K. Elango, D. Damayanthi, J.S. Saranya, Formulation and evaluation of azathioprine loaded silver nanopartilces for the treatment of rheumatoid arthritis, *AJBPS.* 3 (2013) 28–32.
- [18] A. Barhoum, M.L. García-Betancourt, J. Jeevanandam, E.A. Hussien, S.A. Mekkawy, M. Mostafa, M.M. Omran, M.S. Abdalla, M. Bechelany, Review on Natural, Incidental, Bioinspired, and Engineered Nanomaterials: History, Definitions, Classifications, Synthesis, Properties, Market, Toxicities, Risks, and Regulations, *Nanomater.* 2022, Vol.

- 12, Page 177. 12 (2022) 177. <https://doi.org/10.3390/NANO12020177>.
- [19] B. Gherbi, S.E. Laouini, S. Meneceur, A. Bouafia, H. Hemmami, M.L. Tedjani, G. Thiripuranathar, A. Barhoum, F. Mena, Effect of pH Value on the Bandgap Energy and Particles Size for Biosynthesis of ZnO Nanoparticles: Efficiency for Photocatalytic Adsorption of Methyl Orange, *Sustainability*. 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/su141811300>.
- [20] S. Meneceur, H. Hemmami, A. Bouafia, S.E. Laouini, M.L. Tedjani, D. Berra, M.S. Mahboub, Photocatalytic activity of iron oxide nanoparticles synthesized by different plant extracts for the degradation of diazo dyes Evans blue and Congo red, *Biomass Convers. Biorefinery*. (2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02734-4>.
- [21] S.E. Laouini, A. Bouafia, A. V Soldatov, H. Algarni, M.L. Tedjani, G.A.M. Ali, A. Barhoum, Green Synthesized of Ag/Ag₂O Nanoparticles Using Aqueous Leaves Extracts of Phoenix dactylifera L. and Their Azo Dye Photodegradation, *Membranes (Basel)*. 11 (2021) 468. <https://doi.org/10.3390/membranes11070468>.
- [22] Y. Zidane, S.E. Laouini, A. Bouafia, S. Meneceur, M.L. Tedjani, S.A. Alshareef, H.A. Almukhlifi, K. Al-Essa, E.M. Al-Essa, M.M. Rahman, O. Madkhali, F. Mena, Green synthesis of multifunctional MgO@AgO/Ag₂O nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue and toluidine blue, *Front. Chem.* 10 (2022). <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1083596>.
- [23] E. Kianfar, S. Hajimirzaee, S. mousavian, A.S. Mehr, Zeolite-based catalysts for methanol to gasoline process: A review, *Microchem. J.* 156 (2020) 104822. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104822>.
- [24] D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley, 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527621323>.
- [25] A. BOUAFIA, Optimisation de biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de fer par l'utilisation de différents extraits des plantes et évaluation de leur activité biologique, (2022).
- [26] S.B. Somwanshi, S.B. Somvanshi, P.B. Kharat, Nanocatalyst: A Brief Review on

- Synthesis to Applications, *J. Phys. Conf. Ser.* 1644 (2020) 12046. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1644/1/012046>.
- [27] S. Gharpure, A. Akash, B. Ankamwar, A Review on Antimicrobial Properties of Metal Nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 20 (n.d.) 3303–3339. <https://www.ingentaconnect.com/content/asp/jnn/2020/00000020/00000006/art00001>.
- [28] S. Mozaffari, W. Li, C. Thompson, S. Ivanov, S. Seifert, B. Lee, L. Kovarik, A.M. Karim, Colloidal nanoparticle size control: experimental and kinetic modeling investigation of the ligand–metal binding role in controlling the nucleation and growth kinetics, *Nanoscale.* 9 (2017) 13772–13785. <https://doi.org/10.1039/C7NR04101B>.
- [29] Z. Meran, A. Besinis, T. De Peralta, R.D. Handy, Antifungal properties and biocompatibility of silver nanoparticle coatings on silicone maxillofacial prostheses in vitro, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 106 (2018) 1038–1051. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jbm.b.33917>.
- [30] M. Banach, J. Pulit-Prociak, Proecological method for the preparation of metal nanoparticles, *J. Clean. Prod.* 141 (2017) 1030–1039. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.180>.
- [31] A.K. Chatterjee, R. Chakraborty, T. Basu, Mechanism of antibacterial activity of copper nanoparticles, *Nanotechnology.* 25 (2014) 135101. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/13/135101>.
- [32] A. Lesniak, A. Salvati, M.J. Santos-Martinez, M.W. Radomski, K.A. Dawson, C. Åberg, Nanoparticle Adhesion to the Cell Membrane and Its Effect on Nanoparticle Uptake Efficiency, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1438–1444. <https://doi.org/10.1021/ja309812z>.
- [33] A. Sarwar, H. Katas, S.N. Samsudin, N.M. Zin, Regioselective Sequential Modification of Chitosan via Azide-Alkyne Click Reaction: Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Chitosan Derivatives and Nanoparticles, *PLoS One.* 10 (2015) e0123084. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0123084>.
- [34] J. Yu, W. Zhang, Y. Li, G. Wang, L. Yang, J. Jin, Q. Chen, M. Huang, Synthesis,

- characterization, antimicrobial activity and mechanism of a novel hydroxyapatite whisker/nano zinc oxide biomaterial, *Biomed. Mater.* 10 (2014) 15001.
- [35] H.A. Hemeg, Nanomaterials for alternative antibacterial therapy., *Int. J. Nanomedicine.* 12 (2017) 8211–8225. <https://doi.org/10.2147/IJN.S132163>.
- [36] S. Mohan Bhagyaraj, O.S. Oluwafemi, Chapter 1 - Nanotechnology: The Science of the Invisible, in: S. Mohan Bhagyaraj, O.S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S.B.T.-S. of I.N. Thomas (Eds.), *Micro Nano Technol.*, Woodhead Publishing, 2018: pp. 1–18. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00001-4>.
- [37] A.L. González, C. Noguez, J. Beránek, A.S. Barnard, Size, Shape, Stability, and Color of Plasmonic Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 9128–9136. <https://doi.org/10.1021/jp5018168>.
- [38] W. Zou, Z. Du, H. Li, C. Zhang, Fabrication of carboxyl functionalized CdSe quantum dots via ligands self-assembly and CdSe/epoxy fluorescence nanocomposites, *Polymer (Guildf).* 52 (2011) 1938–1943. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.043>.
- [39] C. Lü, C. Guan, Y. Liu, Y. Cheng, B. Yang, PbS/Polymer Nanocomposite Optical Materials with High Refractive Index, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2448–2454. <https://doi.org/10.1021/cm050113n>.
- [40] W. Zou, Z. Du, H. Li, C. Zhang, A transparent and luminescent epoxy nanocomposite containing CdSe QDs with amido group-functionalized ligands, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 13276–13282. <https://doi.org/10.1039/C1JM11125F>.
- [41] S. Yang, Y. Yan, J. Huang, A. V Petukhov, L.M.J. Kroon-Batenburg, M. Drechsler, C. Zhou, M. Tu, S. Granick, L. Jiang, Giant capsids from lattice self-assembly of cyclodextrin complexes, *Nat. Commun.* 8 (2017) 15856. <https://doi.org/10.1038/ncomms15856>.
- [42] D. Gugulothu, A. Barhoum, S.M. Afzal, B. Venkateshwarlu, H. Uludag, Structural Multifunctional Nanofibers and their Emerging Applications BT - Handbook of Nanofibers, in: A. Barhoum, M. Bechelany, A. Makhlof (Eds.), Springer International

- Publishing, Cham, 2018: pp. 1–41. https://doi.org/10.1007/978-3-319-42789-8_16-2.
- [43] X. Li, H. Xu, Z.-S. Chen, G. Chen, Biosynthesis of nanoparticles by microorganisms and their applications, *J. Nanomater.* 2011 (2011).
- [44] S. Kumar, P. Bhushan, S. Bhattacharya, Fabrication of Nanostructures with Bottom-up Approach and Their Utility in Diagnostics, Therapeutics, and Others BT - Environmental, Chemical and Medical Sensors, in: S. Bhattacharya, A.K. Agarwal, N. Chanda, A. Pandey, A.K. Sen (Eds.), Springer Singapore, Singapore, 2018: pp. 167–198. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7751-7_8.
- [45] J.E. Butler, A. V Sumant, The CVD of Nanodiamond Materials, *Chem. Vap. Depos.* 14 (2008) 145–160. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cvde.200700037>.
- [46] A. Barhoum, H.H. El-Maghrabi, I. Iatsunskyi, E. Coy, A. Renard, C. Salameh, M. Weber, S. Sayegh, A.A. Nada, S. Roualdes, M. Bechelany, Atomic layer deposition of Pd nanoparticles on self-supported carbon-Ni/NiO-Pd nanofiber electrodes for electrochemical hydrogen and oxygen evolution reactions, *J. Colloid Interface Sci.* 569 (2020) 286–297. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.063>.
- [47] A.A.A. Aljabali, M.A. Obeid, M.S. Al Zoubi, N.B. Charbe, D.K. Chellappan, V. Mishra, H. Dureja, G. Gupta, P. Prasher, K. Dua, R.M. Elnashar, M.M. Tambuwala, A. Barhoum, Nanocelluloses in Sensing Technology BT - Handbook of Nanocelluloses: Classification, Properties, Fabrication, and Emerging Applications, in: A. Barhoum (Ed.), Springer International Publishing, Cham, 2020: pp. 1–30. https://doi.org/10.1007/978-3-030-62976-2_44-1.
- [48] X. Wang, X. Zhong, J. Li, Z. Liu, L. Cheng, Inorganic nanomaterials with rapid clearance for biomedical applications, *Chem. Soc. Rev.* 50 (2021) 8669–8742. <https://doi.org/10.1039/D0CS00461H>.
- [49] J.J. Ramsden, Chapter 12 - The impact of nanotechnology, in: J.J.B.T.-N. (Second E. Ramsden (Ed.), *Micro Nano Technol.*, William Andrew Publishing, Oxford, 2016: pp. 279–304. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39311-9.00018-2>.
- [50] M. Gaur, C. Misra, A.B. Yadav, S. Swaroop, F.Ó. Maolmhuaidh, M. Bechelany, A.

- Barhoum, Biomedical Applications of Carbon Nanomaterials: Fullerenes, Quantum Dots, Nanotubes, Nanofibers, and Graphene, *Materials* (Basel). 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14205978>.
- [51] D. Ma, Chapter 1 - Hybrid Nanoparticles: An Introduction, in: S. Mohapatra, T.A. Nguyen, P.B.T.-N.M.-M.O.H.N. Nguyen-Tri (Eds.), *Micro Nano Technol.*, Woodhead Publishing, 2019: pp. 3–6. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814134-2.00001-2>.
- [52] F.M. Abdel-Haleem, E. Gamal, M.S. Rizk, A. Madbouly, R.M. El Nashar, B. Anis, H.M. Elnabawy, A.S.G. Khalil, A. Barhoum, Molecularly Imprinted Electrochemical Sensor-Based Fe₂O₃@MWCNTs for Ivabradine Drug Determination in Pharmaceutical Formulation, Serum, and Urine Samples, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 9 (2021). <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fbioe.2021.648704>.
- [53] A. Barhoum, L. Van Lokeren, H. Rahier, A. Dufresne, G. Van Assche, Roles of in situ surface modification in controlling the growth and crystallization of CaCO₃ nanoparticles, and their dispersion in polymeric materials, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 7908–7918. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9327-z>.
- [54] E.M. Ahmed, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *J. Adv. Res.* 6 (2015) 105–121. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>.
- [55] V. V Pokropivny, V. V Skorokhod, Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, *Mater. Sci. Eng. C.* 27 (2007) 990–993. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.09.023>.
- [56] B. Djamila, L.S. Eddine, B. Abderrhmane, A. Nassiba, A. Barhoum, In vitro antioxidant activities of copper mixed oxide (CuO/Cu₂O) nanoparticles produced from the leaves of *Phoenix dactylifera* L, *Biomass Convers. Biorefinery.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02743-3>.
- [57] A. Barhoum, M.L. García-Betancourt, H. Rahier, G. Van Assche, Chapter 9 - Physicochemical characterization of nanomaterials: polymorph, composition, wettability, and thermal stability, in: A. Barhoum, A.S.H.B.T.-E.A. of N. and A.N. Makhoulf (Eds.), *Micro Nano Technol.*, Elsevier, 2018: pp. 255–278.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00009-9>.
- [58] D. Sannino, Types and Classification of Nanomaterials BT - Nanotechnology: Trends and Future Applications, in: M.B. Tahir, M. Rafique, M. Sagir (Eds.), Springer Singapore, Singapore, 2021: pp. 15–38. https://doi.org/10.1007/978-981-15-9437-3_2.
- [59] M. Ganjali, M. Ganjali, M.M. Adib Sereshki, N. Ahmadasab, A. Ghalandarzadeh, A.A.A. Aljabali, A. Barhoum, Chapter 13 - Bionanomaterials for cancer therapy, in: A. Barhoum, J. Jeevanandam, M.K.B.T.-B.: E.A. of B. Danquah (Eds.), Micro Nano Technol., Elsevier, 2022: pp. 443–468. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823915-5.00015-0>.
- [60] A. Barhoum, T. Favre, S. Sayegh, F. Tanos, E. Coy, I. Iatsunskyi, A. Razzouk, M. Cretin, M. Bechelany, 3D Self-Supported Nitrogen-Doped Carbon Nanofiber Electrodes Incorporated Co/CoOx Nanoparticles: Application to Dyes Degradation by Electro-Fenton-Based Process, *Nanomaterials*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11102686>.
- [61] E. Garnett, L. Mai, P. Yang, Introduction: 1D Nanomaterials/Nanowires, *Chem. Rev.* 119 (2019) 8955–8957. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00423>.
- [62] A.M. Youssef, H.A. Moustafa, A. Barhoum, A.E.-F.A.A. Hakim, A. Dufresne, Evaluation of the Morphological, Electrical and Antibacterial Properties of Polyaniline Nanocomposite Based on Zn/Al-Layered Double Hydroxides, *ChemistrySelect*. 2 (2017) 8553–8566. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/slct.201701513>.
- [63] F.M. Abdel-Haleem, E. Gamal, M.S. Rizk, R.M. El Nashar, B. Anis, H.M. Elnabawy, A.S.G. Khalil, A. Barhoum, t-Butyl calixarene/Fe₂O₃@MWCNTs composite-based potentiometric sensor for determination of ivabradine hydrochloride in pharmaceutical formulations, *Mater. Sci. Eng. C*. 116 (2020) 111110. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111110>.
- [64] H. Zhang, Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials, *ACS Nano*. 9 (2015) 9451–9469. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05040>.
- [65] K.G. Moodley, V. Arumugam, A. Barhoum, Nanocellulose-Based Materials for

- Wastewater Treatment BT - Handbook of Nanocelluloses: Classification, Properties, Fabrication, and Emerging Applications, in: A. Barhoum (Ed.), Springer International Publishing, Cham, 2020: pp. 1–33. https://doi.org/10.1007/978-3-030-62976-2_48-1.
- [66] G. Paramasivam, V. V. Palem, T. Sundaram, V. Sundaram, S.C. Kishore, S. Bellucci, Nanomaterials: Synthesis and Applications in Theranostics, *Nanomaterials*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11123228>.
- [67] M.F. Hochella, D.W. Mogk, J. Ranville, I.C. Allen, G.W. Luther, L.C. Marr, B.P. McGrail, M. Murayama, N.P. Qafoku, K.M. Rosso, N. Sahai, P.A. Schroeder, P. Vikesland, P. Westerhoff, Y. Yang, Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system, *Science* (80-.). 363 (2019) eaau8299. <https://doi.org/10.1126/science.aau8299>.
- [68] A.A.A. Aljabali, M.A. Obeid, S.A. Awadeen, E.M. Migdadi, A. Barhoum, M.S. Al Zoubi, D. Kumar Chellappan, V. Mishra, N.B. Charbe, H. Dureja, G. Gupta, P. Prasher, K. Dua, M.M. Tambuwala, Chapter 2 - Nature bioinspired and engineered nanomaterials, in: A. Barhoum, J. Jeevanandam, M.K.B.T.-F. of B. Danquah (Eds.), *Micro Nano Technol.*, Elsevier, 2022: pp. 31–58. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824147-9.00002-9>.
- [69] N. Abid, A.M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 300 (2022) 102597. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>.
- [70] M. Shaban, F. Mohamed, S. Abdallah, Production and Characterization of Superhydrophobic and Antibacterial Coated Fabrics Utilizing ZnO Nanocatalyst, *Sci. Rep.* 8 (2018) 3925. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22324-7>.
- [71] J. Pulit-Prociak, J. Chwastowski, A. Kucharski, M. Banach, Functionalization of textiles with silver and zinc oxide nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 385 (2016) 543–553. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.167>.
- [72] P.-J. Lu, S.-C. Huang, Y.-P. Chen, L.-C. Chiueh, D.Y.-C. Shih, Analysis of titanium

- dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics, *J. Food Drug Anal.* 23 (2015) 587–594. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.02.009>.
- [73] M. Kachoei, F. Eskandarinejad, B. Divband, M. Khatamian, The effect of zinc oxide nanoparticles deposition for friction reduction on orthodontic wires., *Dent. Res. J. (Isfahan)*. 10 (2013) 499–505.
- [74] K. Lew, *Zinc*, The Rosen Publishing Group, Inc, 2008.
- [75] R.E. Krebs, *The history and use of our earth's chemical elements: a reference guide*, Greenwood Publishing Group, 2006.
- [76] Zhong Lin Wang, *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) R829. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>.
- [77] L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, I.M. Tiginyanu, V. V Ursaki, V. Sontea, A. Schulte, Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO one-dimensional structures for miniaturized sensor applications with faster response, *Sensors Actuators A Phys.* 189 (2013) 399–408. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.09.006>.
- [78] C.S. Lao, J. Liu, P. Gao, L. Zhang, D. Davidovic, R. Tummala, Z.L. Wang, ZnO Nanobelt/Nanowire Schottky Diodes Formed by Dielectrophoresis Alignment across Au Electrodes, *Nano Lett.* 6 (2006) 263–266. <https://doi.org/10.1021/nl052239p>.
- [79] M.D. Tyona, R.U. Osuji, F.I. Ezema, S.B. Jambure, C.D. Lokhande, Enhanced photoelectrochemical solar cells based on natural dye-sensitized Al-doped zinc oxide electrodes, *Adv Appl Sci Res.* 6 (2016) 7–20.
- [80] A. Vanaja, G. V Ramaraju, K.S. Rao, Structural and optical investigation of Al doped ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel process, *Indian J. Sci. Technol.* 9 (2016) 87013.
- [81] No Title, Wikimedia. (2022). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png (accessed December 30, 2022).

-
- [82] H. Mirzaei, M. Darroudi, Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications, *Ceram. Int.* 43 (2017) 907–914. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.051>.
- [83] Y.K. Mohanta, D. Nayak, A.K. Mishra, I. Chakrabartty, M.K. Ray, T.K. Mohanta, K. Tayung, R. Rajaganesh, M. Vasanthakumaran, S. Muthupandian, K. Murugan, G. Sharma, H.-U. Dahms, J.-S. Hwang, Green Synthesis of Endolichenic Fungi Functionalized Silver Nanoparticles: The Role in Antimicrobial, Anti-Cancer, and Mosquitocidal Activities, *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022). <https://doi.org/10.3390/ijms231810626>.
- [84] S. Gupta, M. Tripathi, A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route, *10* (2012) 279–294. <https://doi.org/doi:10.2478/s11532-011-0155-y>.
- [85] B.E. Yoldas, Monolithic glass formation by chemical polymerization, *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 1843–1849. <https://doi.org/10.1007/BF00551023>.
- [86] K. Kajihara, Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses. *J Asian Ceramic Soc* 1: 121–133, (2013).
- [87] G.W. Scherer, Aging and drying of gels, *J. Non. Cryst. Solids.* 100 (1988) 77–92. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90008-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90008-7).
- [88] M. Parashar, V.K. Shukla, R. Singh, Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 3729–3749. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>.
- [89] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33–72. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.
- [90] M. Niederberger, N. Pinna, Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application, Springer Science & Business Media, 2009.
- [91] M.M. Collinson, H. Wang, R. Makote, A. Khramov, The effects of drying time and relative humidity on the stability of sol–gel derived silicate films in solution, *J. Electroanal. Chem.* 519 (2002) 65–71. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00723-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00723-9).

- [92] A. B. Djuricic, X. Y. Chen, Y. H. Leung, Recent Progress in Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials, *Recent Pat. Nanotechnol.* 6 (n.d.) 124–134. <https://www.ingentaconnect.com/content/ben/nanotec/2012/00000006/00000002/art00005>.
- [93] B. Innes, T. Tsuzuki, H. Dawkins, J. Dunlop, G. Trotter, M. Nearn, P.G. McCornick, Nanotechnology and Cosmetic Chemistry, *Cosmet. Aerosols Toilet. Aust.* 15 (5), 10. 24 (2002).
- [94] A.N. Banerjee, R. Krishna, B. Das, Size controlled deposition of Cu and Si nano-clusters by an ultra-high vacuum sputtering gas aggregation technique, *Appl. Phys. A.* 90 (2008) 299–303. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4271-7>.
- [95] Y. Wei, X. Wang, G. Yi, L. Zhou, J. Cao, G. Sun, Z. Chen, H. Bala, Z. Zhang, Hydrothermal synthesis of Ag modified ZnO nanorods and their enhanced ethanol-sensing properties, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 75 (2018) 327–333. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.11.007>.
- [96] J. Singh, T. Dutta, K.-H. Kim, M. Rawat, P. Samddar, P. Kumar, ‘Green’ synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation, *J. Nanobiotechnology.* 16 (2018) 84. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0408-4>.
- [97] M.S. Samuel, M. Ravikumar, A. John J., E. Selvarajan, H. Patel, P.S. Chander, J. Soundarya, S. Vuppala, R. Balaji, N. Chandrasekar, A Review on Green Synthesis of Nanoparticles and Their Diverse Biomedical and Environmental Applications, *Catalysts.* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/catal12050459>.
- [98] E. Karaköse, H. Çolak, F. Duman, Green synthesis and antimicrobial activity of ZnO nanostructures Punica granatum shell extract, 6 (2017) 317–323. <https://doi.org/doi:10.1515/gps-2016-0190>.
- [99] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N.H.M. Kaus, L.C. Ann, S.K.M. Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad, Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism, *Nano-Micro Lett.* 7 (2015) 219–242. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>.

- [100] Z. Emami-Karvani, P. Chehrazi, Antibacterial activity of ZnO nanoparticle on gram-positive and gram-negative bacteria, *Afr J Microbiol Res.* 5 (2011) 1368–1373.
- [101] H. Agarwal, A. Nakara, V.K. Shanmugam, Anti-inflammatory mechanism of various metal and metal oxide nanoparticles synthesized using plant extracts: A review, *Biomed. Pharmacother.* 109 (2019) 2561–2572. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.11.116>.
- [102] F. Fontecha-Umaña, A.G. Ríos-Castillo, C. Ripolles-Avila, J.J. Rodríguez-Jerez, Antimicrobial Activity and Prevention of Bacterial Biofilm Formation of Silver and Zinc Oxide Nanoparticle-Containing Polyester Surfaces at Various Concentrations for Use, *Foods.* 9 (2020). <https://doi.org/10.3390/foods9040442>.
- [103] R.C. de Souza, L.U. Haberbeck, H.G. Riella, D.H.B. Ribeiro, B.A.M. Carciofi, ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY SOLOCHEMICAL PROCESS, *Brazilian J. Chem. Eng.* 36 (2019).
- [104] J. Jiang, J. Pi, J. Cai, The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications, *Bioinorg. Chem. Appl.* 2018 (2018) 1062562. <https://doi.org/10.1155/2018/1062562>.
- [105] D. Medina Cruz, E. Mostafavi, A. Vernet-Crua, H. Barabadi, V. Shah, J.L. Cholula-Díaz, G. Guisbiers, T.J. Webster, Green nanotechnology-based zinc oxide (ZnO) nanomaterials for biomedical applications: a review, *J. Phys. Mater.* 3 (2020) 34005. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab8186>.
- [106] S.A. Akintelu, A.S. Folorunso, A Review on Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Plant Extracts and Its Biomedical Applications, *Bionanoscience.* 10 (2020) 848–863. <https://doi.org/10.1007/s12668-020-00774-6>.
- [107] P.K. Mishra, H. Mishra, A. Ekielski, S. Talegaonkar, B. Vaidya, Zinc oxide nanoparticles: a promising nanomaterial for biomedical applications, *Drug Discov. Today.* 22 (2017) 1825–1834. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.drudis.2017.08.006>.
- [108] H. Agarwal, V. Shanmugam, A review on anti-inflammatory activity of green

- synthesized zinc oxide nanoparticle: Mechanism-based approach, *Bioorg. Chem.* 94 (2020) 103423. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103423>.
- [109] M.A. Hanif, I. Lee, J. Akter, M.A. Islam, A.A.S.M. Zahid, K.P. Sapkota, J.R. Hahn, Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Performance of ZnO Nanoparticles Prepared by an Efficient Thermolysis Method, *Catalysts.* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9070608>.
- [110] G.H. Munshi, A.M. Ibrahim, L.M. Al-Harbi, Inspired Preparation of Zinc Oxide Nanocatalyst and the Photocatalytic Activity in the Treatment of Methyl Orange Dye and Paraquat Herbicide, *Int. J. Photoenergy.* 2018 (2018) 5094741. <https://doi.org/10.1155/2018/5094741>.

CHAPITRE III
Synthèse verte et
Caractérisation

Il est prévu que dans un avenir proche, la tendance à utiliser des nanoparticules à des fins diverses s'accroîtra. Malgré le développement de nanoparticules ou de composites plus récents, les nanoparticules de métal et d'oxyde métallique devraient continuer à être une option populaire.

En plus des méthodes traditionnelles ou chimiques de création de nanoparticules, la synthèse de nanoparticules vertes devrait gagner en popularité car elle produit des nanoparticules écologiques et inoffensives. Lors de la synthèse de matériaux, les produits chimiques phénoliques dérivés de plantes sont extrêmement importants en tant qu'agents réducteurs et de coiffage ionique. On s'attend à ce que les contributions de divers domaines, dont la physique, la chimie et la biologie, aboutissent à de nouveaux procédés de production de nanoparticules respectueuses de l'environnement. Bien qu'il y ait un certain nombre d'obstacles à surmonter, le domaine est extrêmement prometteur. L'idée peut être comprise par une étude approfondie et la validation des données, qui mèneront éventuellement au développement durable de la nanotechnologie verte [1].

Ce chapitre présente une stratégie efficace et durable pour la biosynthèse des NP de ZnO à partir d'une solution d'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à l'aide d'extrait de feuilles de *Portulaca oleracea*. À notre connaissance, il s'agit de la première étude qui a examiné les effets de valeurs de pH variées de 4, 6, 9,5 et 11 sur la production de ZnO NPs, les propriétés optiques et l'activité catalytique vis-à-vis de la dégradation du méthyl orange. Afin de mener une enquête, les caractérisations des nanoparticules obtenues ont été étudiées à l'aide de méthodes conventionnelles, notamment UV-Vis, FT-IR, XRD, SEM et EDX pour valider la nature des produits finaux produits par la synthèse verte. Le colorant MO a été choisi pour cette étude car il s'agit du colorant azoïque le plus utilisé dans l'industrie textile. En même temps, cela peut provoquer des modifications génétiques dans les cellules, ceci. Ce produit chimique est toxique et a des qualités jaunâtres. Les effets biodégradables et détoxifiants des NP ZnO sur la dégradation du colorant méthyl orange sont examinés dans cette étude à des temps de réaction variés.

III.1. Synthèse verte à partir d'extraits des plantes

La synthèse verte est une approche ascendante pour la fabrication de nanoparticules d'oxyde métallique. En outre, il est abordable, rapide, reproductible et durable. Comme cela a été dit précédemment, la synthèse verte utilise des extraits des plantes, fongiques et microbiens

[2–8]. Néanmoins, les bactéries et les champignons présentent des risques biologiques et leur présence allonge les temps de traitement et de réponse (comme le temps nécessaire à la croissance des champignons et des micro-organismes). Une plante vivante (intracellulaire), un extrait de plante (extracellulaire) ou une méthode phytochimique peuvent tous être utilisés pour réaliser une synthèse médiée par la plante. La stratégie des plantes vivantes est une technique longue et coûteuse. La méthode phytochimique est une procédure sophistiquée qui permet de mieux contrôler les caractéristiques phytochimiques des nanoparticules. La récupération des nanoparticules à partir de cette procédure prend cependant une longue période [9–11]. Une méthode simple pour synthétiser des nanoparticules consiste à utiliser des extraits de plantes, qui sont discutés en détail dans ce chapitre.

Par rapport à d'autres méthodes de biosynthèse, l'utilisation de la synthèse de nanoparticules à base d'extraits de plantes est plus répandue (c'est-à-dire l'utilisation de champignons, de micro-organismes, de bactéries et de polysaccharides). En effet, la manipulation d'extraits de plantes est plus sûre que la manipulation de bactéries, de champignons ou de microbes, car les extraits de plantes sont simples à fabriquer. Tous les composants de la plante, y compris les feuilles, les fruits, les racines, les tiges et les graines, sont utilisés pour fabriquer les extraits de plantes [11–14]. Un extrait de plante est utilisé à la place des produits chimiques toxiques utilisés dans la synthèse chimique. La production et la stabilité des nanoparticules sont facilitées par des extraits de plantes. Les composants phytochimiques des extraits de plantes sont utilisés pour synthétiser des nanoparticules de métaux et d'oxydes métalliques ainsi que pour réduire les ions métalliques. Ainsi, la synthèse extracellulaire est le nom donné à ce processus.

En dirigeant soigneusement la synthèse phytochimique spécifique sur le composant particulier de l'extrait végétal, des nanoparticules de taille unique ou des nanoparticules monodispersées peuvent être créées dans cette approche [15]. Ainsi, il est préférable de fabriquer un extrait végétal à partir de la feuille, de la tige, de la racine, des graines, de la fleur ou du fruit de la plante, car cela nous donne plus de contrôle sur les composants phytochimiques de l'extrait. En fin de compte, cela nous aide à réguler la taille des particules de nanoparticules.

III.1.1. Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes :

L'extrait de feuilles de plantes est combiné avec des solutions de précurseurs métalliques dans diverses conditions de réaction pour faciliter la création de nanoparticules [16]. Il est reconnu que les facteurs affectant les circonstances de l'extrait de feuille de plante, tels que la température, le pH, la concentration en sel métallique et le type de phytochimique, déterminent le rythme de production des nanoparticules ainsi que le rendement et la stabilité des particules [17]. À l'inverse des champignons et bactéries nécessitant des temps d'incubation plus longs, les composés phytochimiques présents dans les extraits foliaires végétaux démontrent une étonnante capacité à réduire les ions métalliques en un laps de temps nettement plus bref [18]. Ces extraits sont considérés comme une source supérieure et sûre pour la synthèse de nanoparticules métalliques et oxydes métalliques. Qui plus est, ils remplissent un double rôle en assurant à la fois la réduction et la stabilisation [8]. La nature même de l'extrait foliaire revêt une importance capitale, chaque espèce végétale renfermant des teneurs variables en phytochimiques [19, 20]. L'un des principaux composés phytochimiques impliqués dans la bioréduction des nanoparticules est l'amide, aux côtés des flavones, des terpènes, des sucres, des cétones, des aldéhydes et des acides carboxyliques.

Les trois phases principales de la bio-réduction des ions métalliques à l'aide d'extraits de plantes sont l'activation, la croissance et la terminaison **Figure (III.1)**.

a) La phase d'activation : Au cours de la bioréduction, les ions métalliques sont récupérés de leurs précurseurs contenant du sel par l'activité de métalloprotéases végétales, qui sont des biomolécules capables de réduction. De plus, la nucléation d'atomes métalliques réduits se produit lorsque les ions métalliques passent d'états d'oxydation mono- ou divalents à des états de valence zéro [21].

b) La phase de croissance : Cela implique un processus connu sous le nom de Ostwaldripening, qui augmente la stabilité thermodynamique des petites nanoparticules voisines en les assemblant spontanément en particules plus grosses et en réduisant davantage la quantité d'ions métalliques [22]

c) La phase de terminaison : lorsque les métabolites végétaux secondaires recouvrent la forme constante des nanoparticules et qu'ils atteignent finalement leur activité maximale [23].

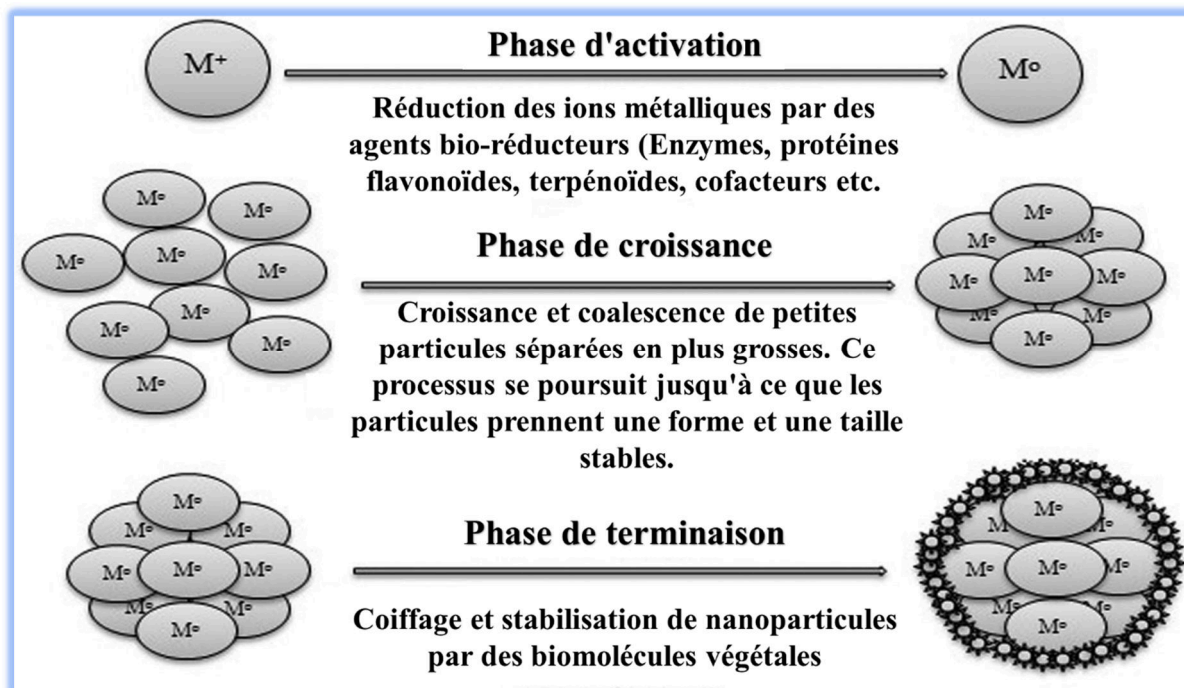


Figure (III.1): Une représentation schématique de la biosynthèse méditée par les plantes des nanoparticules [24].

III.1.2. Effet des métabolites secondaires dans la réaction de bioréduction :

De nombreuses espèces végétales différentes ont synthétisé des NP à l'aide d'extraits de plantes. Protéines, substances moléculaires à faible masse moléculaire tel que terpénoïdes, alcaloïdes, acides aminés, composés alcooliques, polyphénols (catéchine, flavones, taxifoline, procyanidines de différentes longueurs de chaîne formées par des unités de catéchine et d'épicatéchine et des acides phénoliques), glutathiones, polysaccharides, antioxydants, acides organiques (ascorbique, oxalique, malique, tartrique et ses). De plus, il a été proposé que les protéines, les glucides, les terpénoïdes, les polyphénols, les alcaloïdes, les acides phénoliques et les phénols aient un rôle dans la réduction des métaxies ioniques dans NPs et dans le maintien de leur stabilité par leurs actions ultérieures [23]. Les produits chimiques les plus souvent mentionnés/prédits pour participer à la synthèse verte sont les flavonoïdes.

Des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ont été utilisées pour obtenir des informations sur les biomolécules pouvant être impliquées dans la réduction des ions métalliques et le coiffage, malgré le fait que les chercheurs sont toujours confrontés à des défis importants pour identifier les composants impliqués dans la synthèse verte des NPs. Les alcaloïdes, les flavonoïdes, les saponines, les stéroïdes, les tanins et les acides phénoliques ne sont que quelques-uns des métabolites secondaires abondants dans les

plantes. Plusieurs recherches ont démontré que bon nombre de ces métabolites fonctionnent comme des agents d'abaissement et de stabilisation ainsi que la prévention de l'agrégation et de l'agglomération non dangereuses des nouvelles NPs métalliques [25, 26].

III.2. Matériels et méthodes :

Ce travail a été réalisé à l'Université Echahide Hammam Lakhdar El Oued, en Algérie, au niveau du Laboratoire de Biotechnologie des Biomatériaux et de la Faculté des Matériaux Condensés. Ce travail est intitulé "Etude de l'effet du pH de milieu réactionnel sur les propriétés des nanoparticules d'oxyde métallique obtenues par méthode verte".

III.2.1. Matériels végétaux :

Utilisation d'un extrait de feuilles de *Portulaca oleracea* pour la synthèse verte de l'oxyde de zinc. Au niveau de la wilaya d'El Oued (33° 07' 00" N, 7° 11' 00" E), elle a été récoltée. Ce choix s'appuie sur les recherches effectuées sur cette plante au laboratoire BBMC et dans plusieurs autres laboratoires à travers le monde. Toutes ces études ont démontré l'existence de composants phytochimiques, tels que les alcaloïdes, les polyphénols (flavonoïdes, tanins condensés) et les saponines, qui agissent comme agents phyto- ou bio-réducteurs.

III.2.2. Méthodologie :

III.2.2.1. Préparation de l'extrait de plantes :

Dans les fermes locales de la région d'El Oued (sud-est algérien), des feuilles de *Portulaca oleracea* ont été récoltées en mars 2022. La première étape a consisté à laver 250 g de feuilles fraîches de *Portulaca oleracea* dans de l'eau distillée et à les laisser reposer à température ambiante pendant 15 minutes. Sans remuer. Les extraits sont ensuite filtrés après ébullition.

❖ Extraction des composés phénoliques :

Pour l'extraction de composés phénoliques à partir de matières végétales, des solvants comprenant du méthanol, de l'éthanol, de l'acétone, de l'acétate d'éthyle et leurs mélanges ont été utilisés, souvent avec des quantités variables d'eau. La quantité et le rythme d'extraction des polyphénols sont influencés par le choix du solvant approprié [27].

Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode d'extraction par macération pour extraire les composés phytochimiques en trempant une plante dans un solvant froid puis en extrayant les composés solubles.

❖ **Mode opératoire :**

Une quantité d'eau distillée est ajoutée jusqu'à ce que le mélange atteigne 1000 mL. À chaque fois, le pH a été mesuré puis ajusté la dose pour obtenir le pH requis en ajoutant une solution de borohydrure de sodium (NaBH_4) pour atteindre le pH requis (pH = 4, 6, 9,5 et 11) et conservé dans un récipient en verre à 4 °C pour une utilisation ultérieure.

III.2.2.2. Synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de zinc :

La synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc a nécessité la réduction des ions zinc dans une solution d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) par des composés phénoliques présents dans l'extrait de plantes (**Figure (III.2)**).

Pour la synthèse des nanoparticules de ZnO, des protocoles modifiés d'études antérieures ont été adoptés [2, 3, 8]. La solution d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a été préparée avec de l'eau distillée. Une solution de NaBH_4 a été utilisée pour ajuster le pH (4, 6, 9,5 et 11). Après cela, 3 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été ajoutés au mélange de l'extrait dans un rapport volumique de 1:10 (v/v) entre l'extrait et $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, puis agités et chauffé à une température de 70 °C pendant 120 min. Nous avons recueilli le produit solide en utilisant une centrifugation pendant 15 minutes à 5 000 tr/min et l'avons lavé trois fois avec de l'eau déminéralisée stérile. Le produit a été séché pendant une nuit à 80°C puis calciné dans un four à 500°C pendant 2 h. Nous avons stocké la poudre résultante dans des conteneurs pour différentes caractérisations, puis l'avons utilisée pour la caractérisation.

❖ **Conditions de synthèse :**

Quelques facteurs pouvant influencer la taille et la forme des nanoparticules sont le type de plante, la quantité d'extrait ajoutée, la concentration de sélénium métallique, la température, le pH et le temps de réaction.

Dans ce travail, nous sommes concentrés sur l'étude de l'effet pH de réaction (pH = 4, 6, 9,5 et 11)

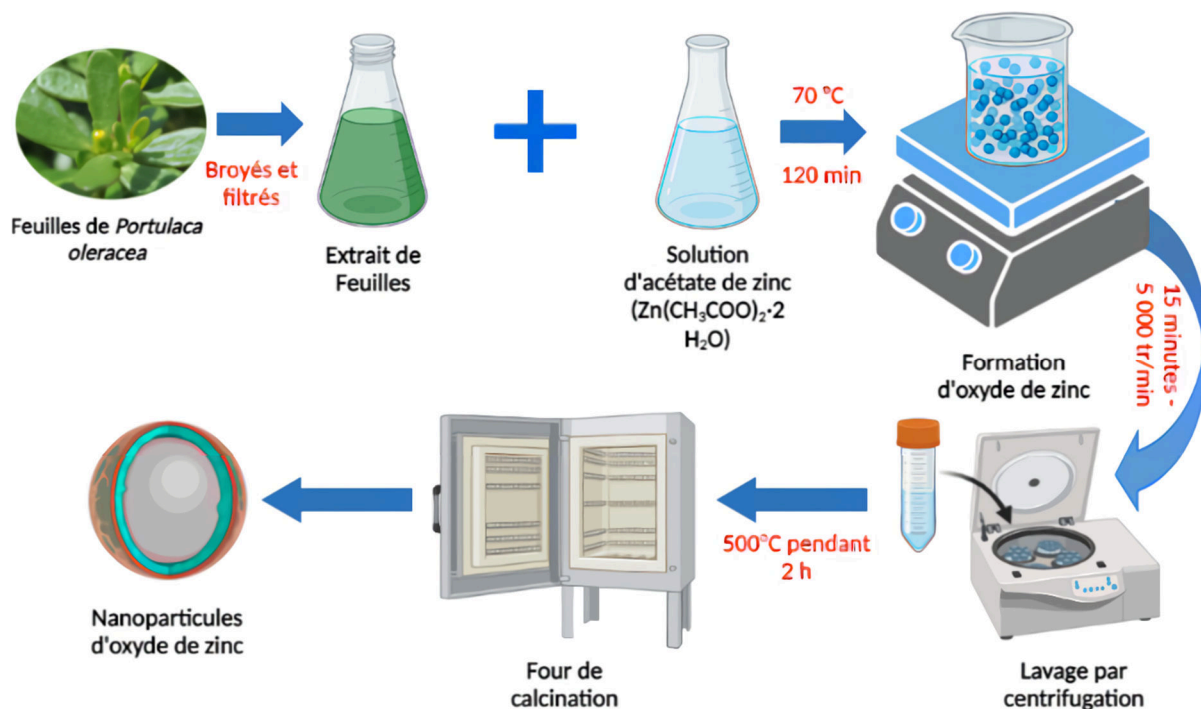


Figure (III.2) : Illustration schématique des étapes suivies dans la biosynthèse des ZnO en utilisant d'extraits aqueux de feuilles de Portulaca oleracea.

III.2.3. Techniques de caractérisation :

La caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc a été réalisée à l'aide des techniques suivantes : UV-Vis, FT-IR, XRD, MEB et EDX.

III.2.3.1. Propriétés structurales et morphologiques :

III.2.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

XRD a été largement utilisé pour l'examen des matériaux et des couches minces. Son utilisation efficace dépend de la présence d'un matériau cristallin. La technique est une méthode analytique sensible au volume, mais peut être utilisée pour fournir des informations pertinentes sur les changements de surface dans des circonstances appropriées. Par exemple, XRD peut fournir des informations utiles sur la mesure dans laquelle le traitement de surface d'un système de carbone a affecté la masse du matériau [28].

❖ Principe :

L'interférence constructive entre les rayons X monochromatiques et un échantillon cristallin est à la base de la diffraction des rayons X. Un tube à rayons cathodiques produit les

rayons X, qui sont ensuite filtrés pour créer un rayonnement monochromatique, focalisé par collimation et dirigé vers l'échantillon.

Lorsqu'une incidence de rayons X sur un cristal est monochromatique. Les électrons atomiques du cristal sont amenés à vibrer. L'accélération se produit avec la même fréquence que la fréquence du rayon incident. Par la suite, ces électrons accélérés rayonnent dans toutes les directions à la même fréquence que les rayons X entrants.

Si le rayonnement entrant à une grande longueur d'onde par rapport à la taille du cristal. Ensuite, chaque rayon X est en phase avec celui qui est émis. Pourtant, la taille atomique est presque équivalente à la longueur d'onde des rayons X.

Le rayonnement des électrons est déphasé entre eux. Ces rayonnements peuvent interagir les uns avec les autres positivement ou négativement, créant un diagramme de diffraction (maxima et minima) dans des directions particulières.

❖ **Loi de diffraction de Bragg :**

W.L. Bragg pensait que la diffraction des rayons X à partir d'un cristal était un problème de réflexion des rayons X à partir des plans atomiques du cristal conformément aux lois de la réflexion afin d'expliquer la diffraction des rayons X.

Une collection de plans atomiques parallèles du cristal avec les indices de Miller [hkl], comme la distance entre les deux plans successifs, doit être considérée. Si la loi de Bragg est vérifiée, le rayonnement est diffracté lorsqu'un rayon X d'une longueur de λ est dirigé vers une espèce cristalline sous incidence θ (**Figure (III.3)**).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III.1})$$

Avec :

n est un ordre de diffraction (nombre entier).

λ est longueur d'onde des rayons X.

d_{hkl} est la distance interréticulaire.

θ est l'angle d'incidence des rayons X

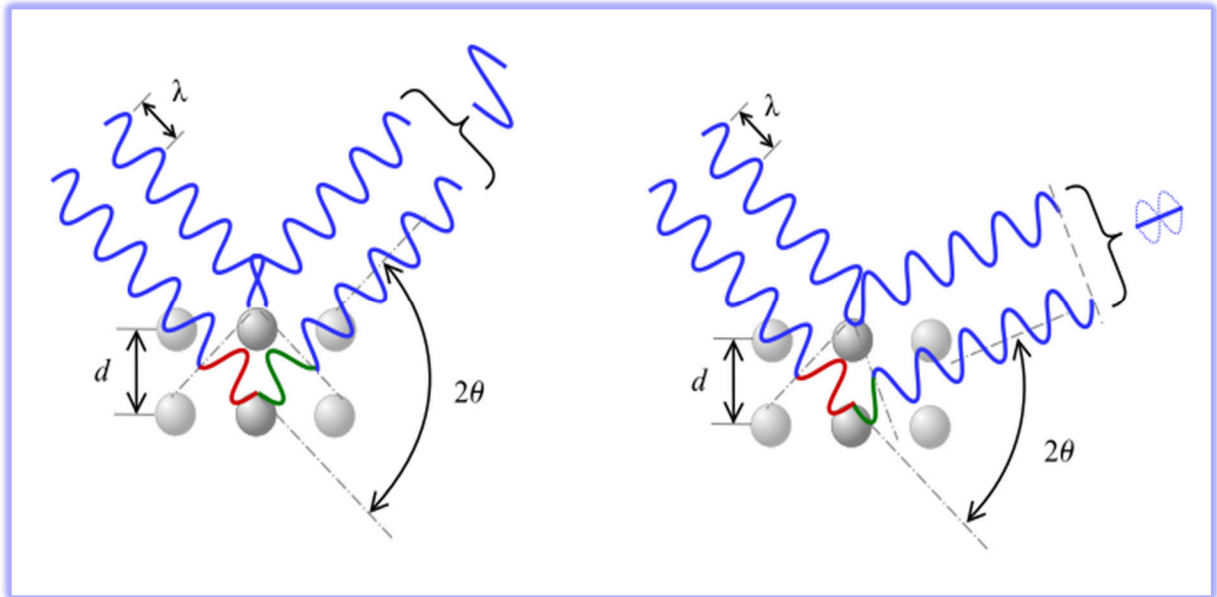


Figure (III.3) : Le principe de la loi de Bragg illustré dans un diagramme.

Les caractéristiques structurales, la taille et la morphologie des nanoparticules d'oxyde de fer (NPs) nous sont connues dans notre étude grâce à une analyse approfondie du diffractogramme.

❖ **Détermination de la taille des grains :**

L'équation de Debye-Scherrer a été utilisée pour estimer la taille moyenne des cristaux [12]:

$$D_{DRX} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.2})$$

Où : D_{DRX} est la taille des grains en nm.

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ est l'angle de Bragg de diffraction.

β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

❖ **Densité de dislocation (δ) :**

Le nombre de lignes de dislocation qui traversent une unité de surface du cristal (a) est appelé densité de dislocation. Elle peut être calculée à l'aide de la formule fournie par **Williamson et Smallmans** et est représentée par le rapport de la longueur totale des dislocations dans le volume du cristal [13]:

$$\delta = \frac{1}{(D_{XRD})^2} \quad (\text{III. 3})$$

❖ **Paramètres des mailles cristallines :**

Le nombre total des valeurs a , b , c , α , β , et η , γ compris les paramètres des divers systèmes cristallographiques et les distances réticulaires, est désigné par les paramètres de maille.

Equation de Bragg **Eq (III. 4)** [14] peut être utilisé pour calculer les distances spécifiques entre les couches atomiques (valeurs $d_{(hkl)}$) à partir de ces diagrammes DRX, et identifier l'oxyde métallique à partir de l'ensemble des valeurs $d_{(hkl)}$ **Eq (III. 5)**:

$$d_{(hkl)} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{III. 4})$$

Avec :

Les constantes de réseau ($a = b$ et c), pour le système cristallin hexagonal, sont déterminées par la relation **Eq (III. 5)** [29], Les valeurs sont proches des valeurs de la cartographie machine standard JCPDS, ($a = b = 3,2490 \text{ \AA}$ et $c = 5,2054 \text{ \AA}$) sont ($a = b = 3,2591 \text{ \AA}$, $c = 5,2164 \text{ \AA}$):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III. 5})$$

Où : λ 1,5406 Å (longueur d'onde des rayons X incidents)

θ Position maximale (en radians)

$n=1$ (Ordre de diffraction)

d_{hkl} Espacement interplanéaire ou espacement d (en Å)

a est le paramètre de réseau cubique

hkl sont les indices de Miller

III.2.3.1.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) :

Un microscope électronique à balayage (MEB) focalise et scanne des spécimens à l'aide d'un faisceau d'électrons se déplaçant à faible énergie pour examiner les surfaces des micro-organismes. L'insuffisance de la longueur d'onde des microscopes optiques a conduit à l'invention des microscopes électroniques. Étant donné que les longueurs d'onde d'un microscope électronique sont beaucoup plus courtes que celles d'un microscope optique, elles peuvent atteindre des puissances de résolution plus élevées.

❖ Principe :

Le microscope électronique à balayage utilise des électrons émis par opposition aux électrons transmis, qui sont utilisés par le microscope électronique à transmission. Selon la théorie de fonctionnement du microscope électronique à balayage, l'énergie cinétique est utilisée pour générer des signaux à partir d'interactions électroniques. Ces électrons, qui sont utilisés pour observer les éléments cristallins et les photons, sont des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des électrons rétrodiffusés diffractés. Une image est créée à l'aide d'électrons rétrodiffusés et secondaires. Alors que les électrons rétrodiffusés révèlent un contraste dans la composition des composants de l'échantillon, les électrons secondaires libérés par l'échantillon servent de principal moyen d'identification de la morphologie et de la topographie de l'échantillon.

Les principaux composants du microscope électronique à balayage comprennent ;

- Source d'électrons - C'est là que les électrons sont produits sous chaleur thermique à une tension de 1 à 40 kV. Les électrons se condensent en un faisceau qui est utilisé pour la création d'une image et l'analyse. Il existe trois types de sources d'électrons qui peuvent être utilisées i. e Filament de tungstène, hexaborure de lanthane et pistolet à émission de champ (FEG)
- Lentilles - il a plusieurs lentilles de condenseur qui focalisent le faisceau d'électrons de la source à travers la colonne formant un faisceau étroit d'électrons qui forment une tache appelée taille de tache.
- Bobine de balayage - ils sont utilisés pour dévier le faisceau sur la surface de l'échantillon.

- Détecteur - Il est composé de plusieurs détecteurs capables de différencier les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les électrons rétrodiffusés diffractés. Le fonctionnement des détecteurs dépend fortement de la vitesse de tension, de la densité de l'échantillon.
- Le dispositif d'affichage (dispositifs de sortie de données)
- Source de courant
- Système de vide

III.2.3.2. Propriétés optiques :

III.2.3.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible :

La spectroscopie dans les domaines ultraviolet et visible (UV-Vis) trouve de vastes applications, de la caractérisation de cultures bactériennes à l'identification de molécules pharmaceutiques, en passant par le contrôle qualitatif et quantitatif des acides nucléiques, l'analyse des boissons industrielles ou encore la recherche en chimie. Ce présent article exposera le principe de fonctionnement de cette technique, l'interprétation des données qu'elle délivre, ainsi que ses forces, ses limites et certains champs d'application. La gamme énergétique UV-visible du spectre électromagnétique s'étend de 1,5 à 6,2 eV, soit des longueurs d'onde comprises entre 900 et 200 nm.

❖ Principe :

L'idée fondamentale derrière la spectroscopie UV-visible est l'absorption de la lumière visible ou UV par des composés chimiques, ce qui aboutit à la création de spectres uniques. La base de la spectroscopie est l'interaction de la lumière et de la matière. Un spectre est produit lorsque la matière absorbe la lumière car elle subit à la fois une excitation et une désexcitation.

Les électrons contenus dans la matière subissent une excitation lorsqu'elle absorbe le rayonnement ultraviolet. En conséquence, ils passent d'un état fondamental – dans lequel il y a relativement peu d'énergie associée à une entité – à un état excitable – dans lequel il y a une quantité importante d'énergie associée à une entité. Il est important de se rappeler que la différence d'énergie entre les états fondamental et excité de l'électron est toujours égale à la quantité de lumière visible ou ultraviolette absorbée par l'électron.

La loi de Beer-Lambert régit le fonctionnement du spectrophotomètre UV. Cette loi stipule que la vitesse à laquelle l'intensité du rayonnement diminue et l'épaisseur de la solution

absorbante sont toutes deux proportionnelles à la concentration de la solution et au rayonnement incident à chaque fois qu'un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution contenant une substance absorbante.

Cette loi s'exprime à travers cette équation **Eq (III. 6)**:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cl \quad \text{(III. 6)}$$

Où I_0 : Intensité de la lumière incidente.

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

c : Représente la concentration du soluté.

l : Représente la longueur de la cellule d'échantillon.

ε : Représente le coefficient d'absorption molaire.

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

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T = \varepsilon cl$$

Ou $A = -\log T$

Donc $A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{(III. 7)}$

❖ **Détermination la théorie des bandes d'énergie de transition indirecte et directe :**

En extrapolant à partir du bord d'absorption, qui est obtenu à l'aide de la relation Tauc [30], il est possible de dériver la théorie des bandes d'énergie optique (**Figure (III.4)**) estimées (E_g^{opt}) des nanoparticules d'oxyde de zinc.

La méthode Tauc est basée sur le coefficient d'absorption dépendant de l'énergie α et qui peut être représenté par la formule ci-dessous Équation (**Eq (III. 8)**) :

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g^{opt})^n \quad \text{(III. 8)}$$

Où h est la constante de Planck, ν est la fréquence du photon, E_g^{opt} est l'énergie de la bande interdite et A est une constante. Le facteur n est égal à 1/2 ou 2 pour les bandes interdites

de transition directe et indirecte, respectivement, selon le type de transition électronique, comme illustré à la **Figure (III.5)**. L'énergie de la bande interdite optique pour les transitions directes E_{g1}^{opt} et indirectes E_{g2}^{opt} peut être estimée en traçant, $(\alpha h\nu)^2$ et $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ vs l'énergie des photons ($h\nu$) [31].

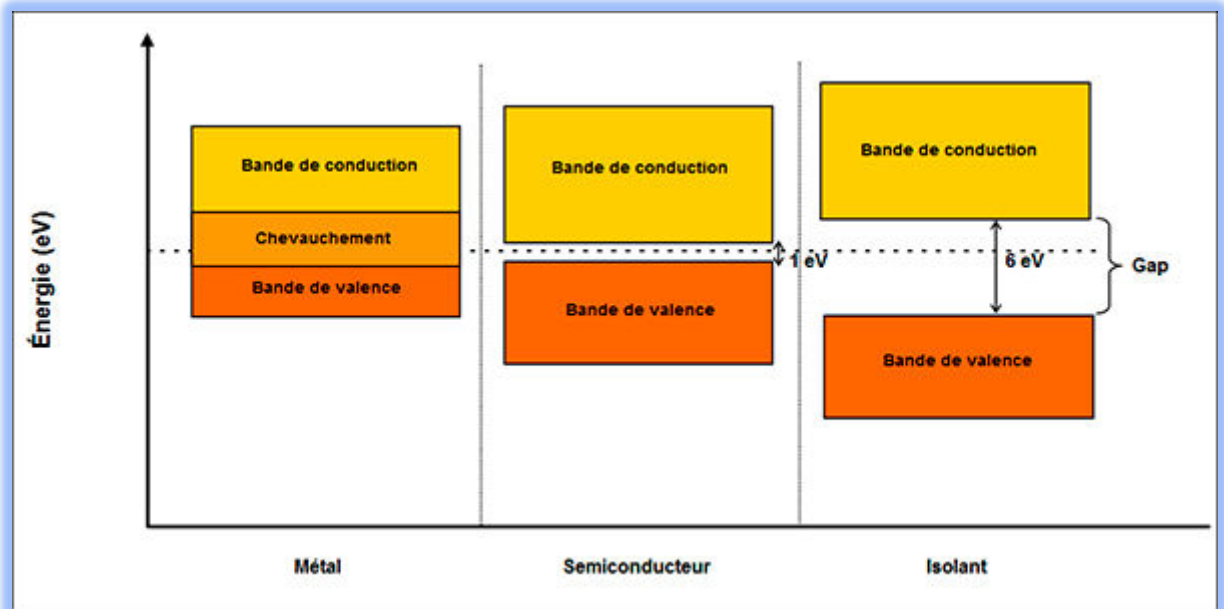


Figure (III.4) : Schéma montrant des bandes dans un solide dans le cas d'un isolant, d'un métal et d'un semi-conducteur.

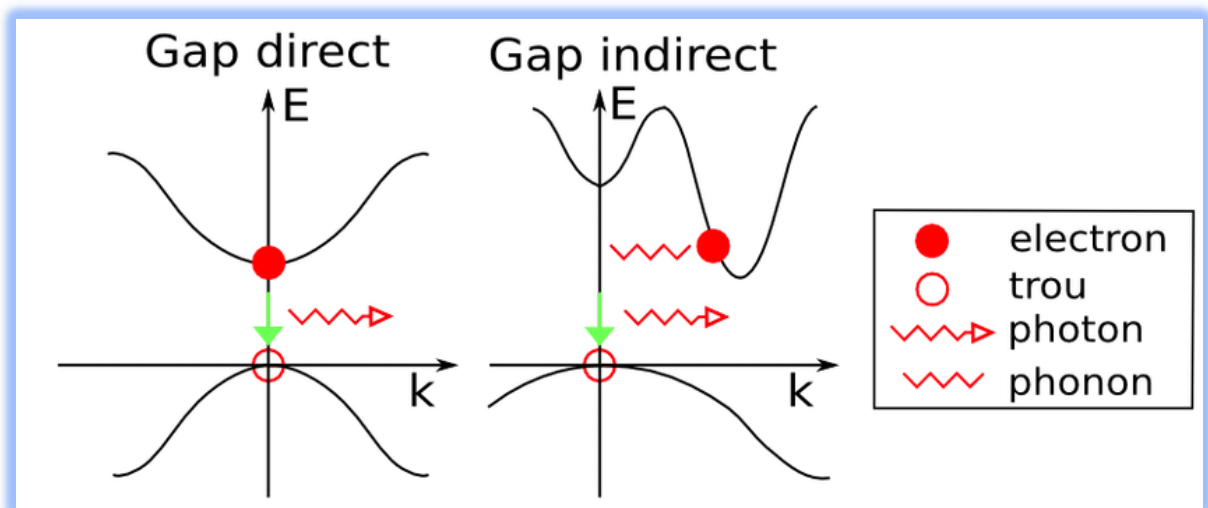


Figure (III.5) : Comparaison des transitions électroniques dans les semi-conducteurs à gap direct et indirect

❖ **Détermination de l'énergie d'Urbach (E_u):**

L'énergie d'Urbach définit l'étendue de la file d'attente exponentielle du bord d'absorption et dépend de la température, des vibrations thermiques dans le réseau, du problème induit, du trouble statique, des liaisons ioniques fortes et des énergies photoniques moyennes. Le couplage exciton-phonon (trouble dynamique) est le principal facteur d'élargissement des frontières dans les matériaux cristallins [32]. L'énergie d'Urbach a été calculée. L'expression du coefficient d'absorption (α) est fournie par la formule suivante, conformément à la loi d'Urbach [33] :

$$\alpha(\nu) = \beta \exp(h\nu/E_u) \quad (\text{III. 9})$$

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + h\nu/E_u \quad (\text{III. 10})$$

E_u est l'énergie d'Urbach où β est constant, indiquant la taille des files d'attente de bandes de l'État local et $h\nu$ l'énergie du photon en eV.

III.2.3.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

L'acronyme FT-IR désigne la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, technique de prédilection dans ce domaine. Lors de l'analyse, un rayonnement infrarouge traverse l'échantillon, une partie étant transmise tandis que l'autre est absorbée. Le spectre obtenu reflète alors les propriétés d'absorption et de transmission moléculaires, constituant une véritable empreinte de la structure analysée. Deux composés moléculaires distincts ne sauraient engendrer un spectre infrarouge identique, particularité conférant à cette méthode son utilité pour de nombreux types d'analyses.

❖ **Principe :**

L'interféromètre de Michelson est la partie la plus importante de la spectroscopie FTIR et le point sur lequel il diffère de la spectroscopie infrarouge conventionnelle. La spectroscopie FTIR utilise un interféromètre et un post-traitement de la lumière transmise pour irradier simultanément un échantillon avec plusieurs fréquences de lumière IR, par opposition à la spectroscopie IR dispersive, qui expose progressivement un échantillon à une lumière monochromatique sur une plage de longueurs d'onde infrarouge.

Sans entrer dans trop de détails, un séparateur de faisceau divise un faisceau IR en deux moitiés, l'une atteignant un miroir fixe et l'autre un miroir qui se déplace à vitesse constante.

Pour créer un motif d'interférence qui reflète l'interférence constructive et destructive de la recombinaison, ces deux faisceaux divisés sont ensuite réfléchis et recombinaison (maintenant avec une différence de chemin entre les faisceaux). L'échantillon reçoit ensuite ce motif d'interférence (également appelé interférogramme) et la partie transmise de l'interférogramme est transférée à un détecteur. Une transformée de Fourier est utilisée pour acquérir l'ensemble du spectre en fonction du nombre d'onde après comparaison avec un échantillon de spectres de faisceau de référence dans le détecteur.

Despite the fact that consecutive monochromatic irradiation may appear like a more straightforward approach, Fourier-transform spectroscopy has a number of important advantages that have helped it become the most used IR spectroscopy technique. The resultant spectra often have a lower signal-to-noise ratio when data from all wavelengths is gathered at once. Additionally, the speed decrease vs dispersive wavelength approaches is the more evident advantage of doing all wavelength measurements simultaneously. However, given that FTIR has been the de facto industry standard for many years, it is feasible that future method developments or improvements in dispersive techniques will eventually catch up.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Phytoréduction des ions de zinc et mécanisme impliqué :

Les polysaccharides, les polyphénols, les flavonoïdes, les vitamines, les acides aminés, les alcaloïdes, les tanins, les saponines et les terpénoïdes sont des exemples d'antioxydants réducteurs présents dans les plantes. Afin de synthétiser les NP de ZnO, une solution de sel de zinc réagit avec des extraits de plantes pour fabriquer des agents réducteurs et coiffants.

Une étude sur la fabrication respectueuse de l'environnement de nanoparticules d'oxyde de zinc utilisant l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea* comme agent phyto-réducteur (agent réducteur et coiffant) des ions zinc.

Le changement de couleur de la solution du incolore au jaune en 30 minutes est l'observation visuelle la plus notable au cours de la réaction. La couleur jaune indique que les NPs ZnO sont en cours de synthèse. Dans notre étude, nous avons proposé un mécanisme possible pour réduire Zn^{2+} en Zn(0) par les métabolites secondaires présents dans l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea* et, formant ainsi des NPs ZnO (**Figure (III.6)**).

La variation de teinte observée témoigne sans équivoque de l'initiation de la bioréduction des ions zinc, à l'origine de la formation subséquente des nanoparticules d'oxyde de zinc [32].

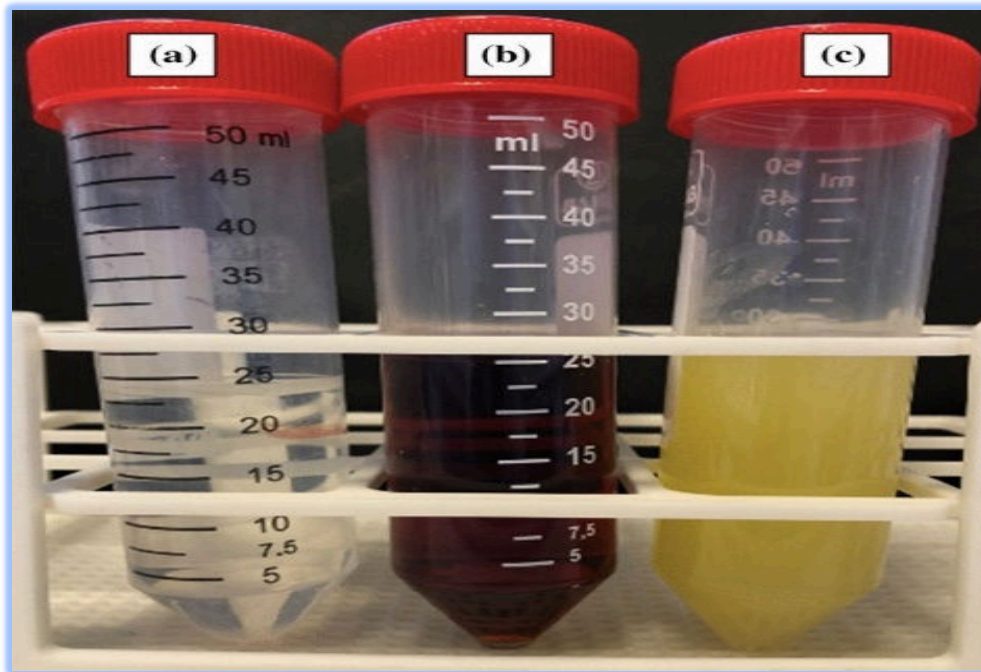


Figure (III.6) : Observation visuelle de la synthèse des NPs ZnO (a) Solution d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$), (b) extrait végétal, (c) NPs d'oxyde de zinc

III.3.1.1. Mécanisme :

La formation de ZnO NPs dans l'approche de synthèse verte a de nombreux processus proposés [3, 8, 12, 14, 34]. Dans la présente étude, nous avons synthétisé des nanoparticules de ZnO à l'aide d'un extrait aqueux de feuille de *Portulaca oleracea* qui a servi de stabilisant naturel et d'agent réducteur. La capacité de criblage phytochimique de cet extrait de feuilles de *Portulaca oleracea* à cribler divers composés phytochimiques, y compris les alcaloïdes, les résines, les stéroïdes, les glycosides, les terpénoïdes, les flavonoïdes, les polyphénols et les hydrocarbures aromatiques, a été démontrée [35, 36]. Ces composés phytochimiques, qui servent d'agents réducteurs et coiffants dans la feuille de *Portulaca oleracea*, sont nécessaires à la synthèse des NPs ZnO. La **Figure (III.7)** illustre le processus de réaction probable pour la synthèse de nanoparticules de ZnO, dans lequel les ions Zn^{2+} de la solution d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$) sont associés à des groupes hydroxyle aromatiques présents dans les composés phytochimiques et les polyphénols pour créer un système complexe stable. Les NPs ZnO sont libérées par ce mécanisme complexe après centrifugation et calcination.

La **Figure (III.7)** propose un mécanisme plausible pour la genèse de nanoparticules d'oxyde de zinc, issues de la phytoréduction d'ions zinc(II) en milieux réactionnels de pH distincts (4, 6, 9,5 et 11).

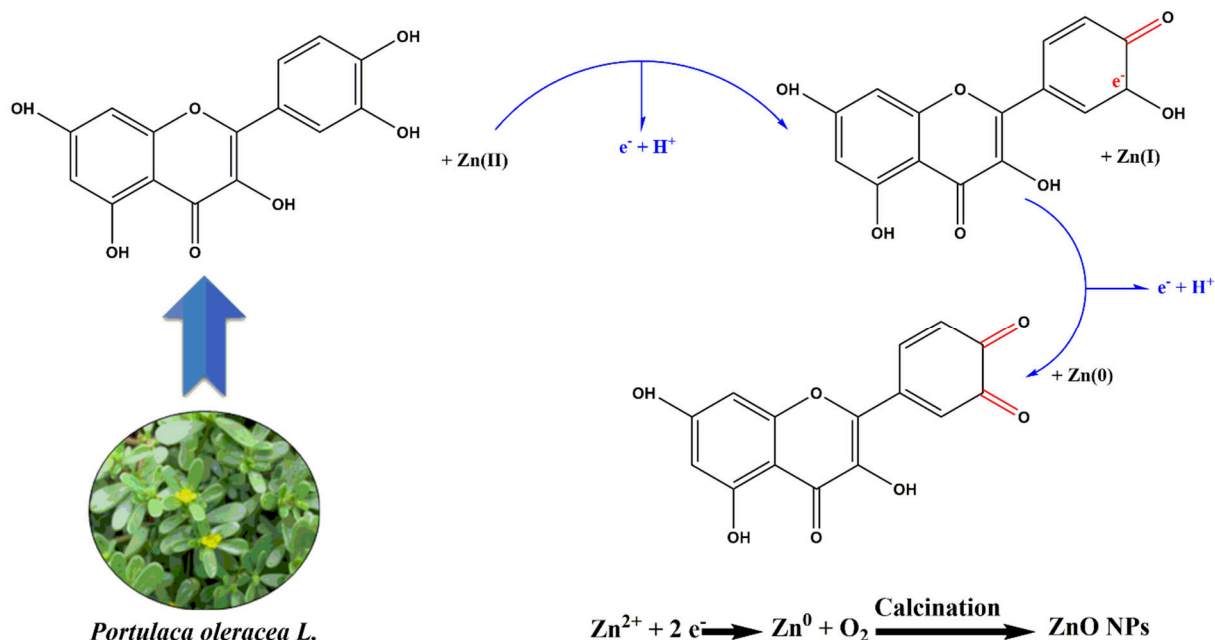


Figure (III.7) : Mécanisme proposé de formation des NPs ZnO en utilisant d'extraits de feuilles de *Portulaca oleracea* L.

III.3.2. Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc:

III.3.2.1. Caractérisations optiques:

III.3.2.1.1. Spectromètre d'absorption UV-visible:

Les propriétés optiques des nanoparticules d'oxyde de zinc ont fait l'objet d'une investigation par spectroscopie UV-visible, au moyen d'un spectrophotomètre Shimadzu-1800 opérant sur la gamme 200-900 nm. Pour l'acquisition des données spectrales, une cellule en quartz contenant de l'eau distillée a servi de référence.

La spectroscopie UV-Vis a été utilisée pour évaluer l'impact de différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5 et 11) sur l'agent bio-réducteur et coiffant des NPs ZnO.

Les spectres d'absorption des NP ZnO produits à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5 et 11) sont illustrés à la **Figure (III.8)**. Tous les dosages ont été effectués avec 3 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et fixant la concentration en extrait végétal, la température à 70 °C et la concentration en précurseur de Zn.

Une longueur d'onde plus longue avec un pic large implique généralement une taille de particule plus grande, alors qu'une longueur d'onde plus courte à une ligne serrée entraîne généralement une taille de particule plus petite [37].

Les spectres d'absorption des NPs à des valeurs de pH variées (4, 6, 9,5 et 11), des températures fixes et des concentrations d'extrait de plante et de précurseur de Zn ont révélé la propriété optique des NPs ZnO générées. Ces résultats sont parfaitement en accord avec la littérature, qui affirme que les NPs de ZnO présentent des pics de plasmon de surface caractéristiques dans la gamme de longueurs d'onde de 350 à 380 nm. L'enregistrement du spectre UV-Vis à pH = 6, et pH = 11, a montré un pic d'absorbance maximum à 378 nm, alors qu'à pH = 4, un pic a été observé à 350 nm, et à pH = 9,5, un pic relativement étroit a été enregistré à 378 nm. En outre, la netteté du pic a été augmentée avec l'augmentation du pH.

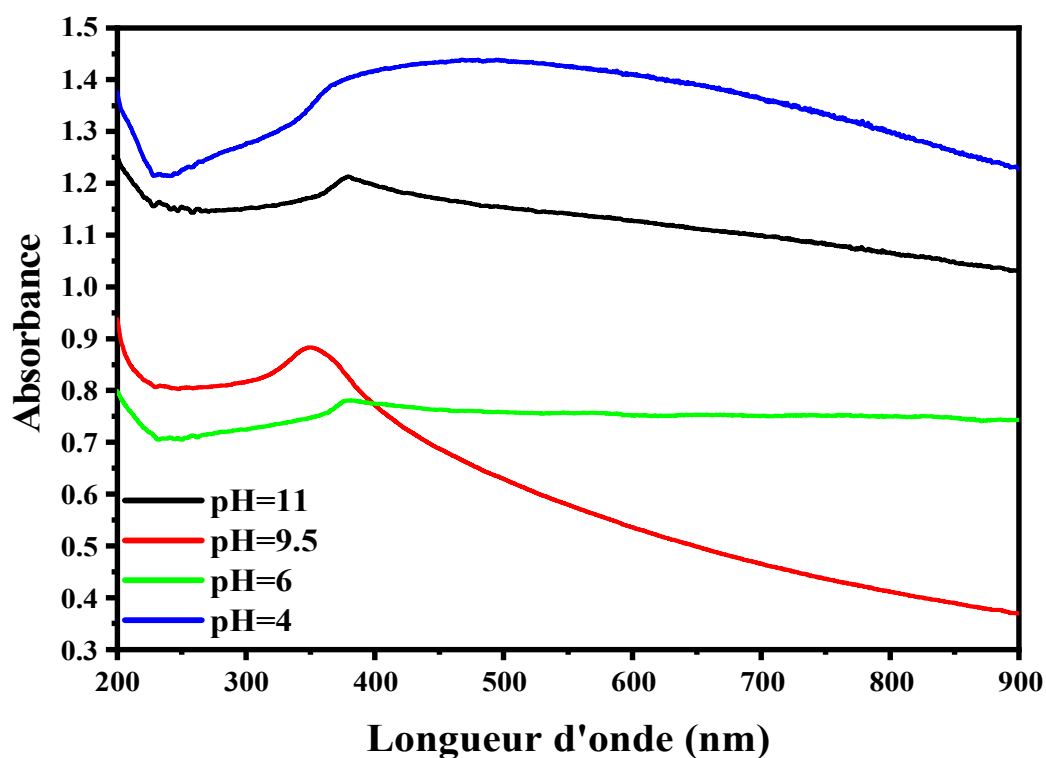


Figure (III.8) : Spectre UV-visible des échantillons synthétisés à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5 et 11) en utilisant l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea*.

✚ Bande interdite d'énergie optique

L'énergie de la bande interdite optique pour les transitions directes E_{g1}^{opt} et indirectes E_{g2}^{opt} peut être estimée en traçant, $(\alpha hv)^2$ et $(\alpha hv)^{\frac{1}{2}}$ vs l'énergie des photons (hv) [34]. La valeur de E_g^{opt} est obtenue en extrapolant à $(hv\alpha)^2 = 0$ pour une transition directe et $(\alpha hv)^{\frac{1}{2}} = 0$ pour une transition indirecte. Comme illustré à la **Figures (III.9), (III.10)** et au **Tableau 1**.

La bande interdite directe augmente de 2.97 à 3.97 eV, tandis que la bande interdite indirecte passe de 2.15 à 2.74 eV lorsque le pH passe de 4 à 11. Selon des recherches antérieures [38], des estimations de la bande interdite directe et indirecte pour les échantillons de NPs de ZnO synthétisés La bande interdite des semi-conducteurs est de 0 à 3 eV. Ces résultats correspondent à une étude précédente qui a révélé que la bande interdite s'élargit lorsque la taille des particules diminue [39]. La concentration totale d'ions, en particulier H^+ et OH^- , affecte directement la bande interdite des matériaux. Les contre ions de la première couche de solvation auront une relation intime avec les électrons dans un matériau conducteur chargé. Le changement de densité électronique généré par l'approximation d'un ion influencera la bande interdite du matériau.

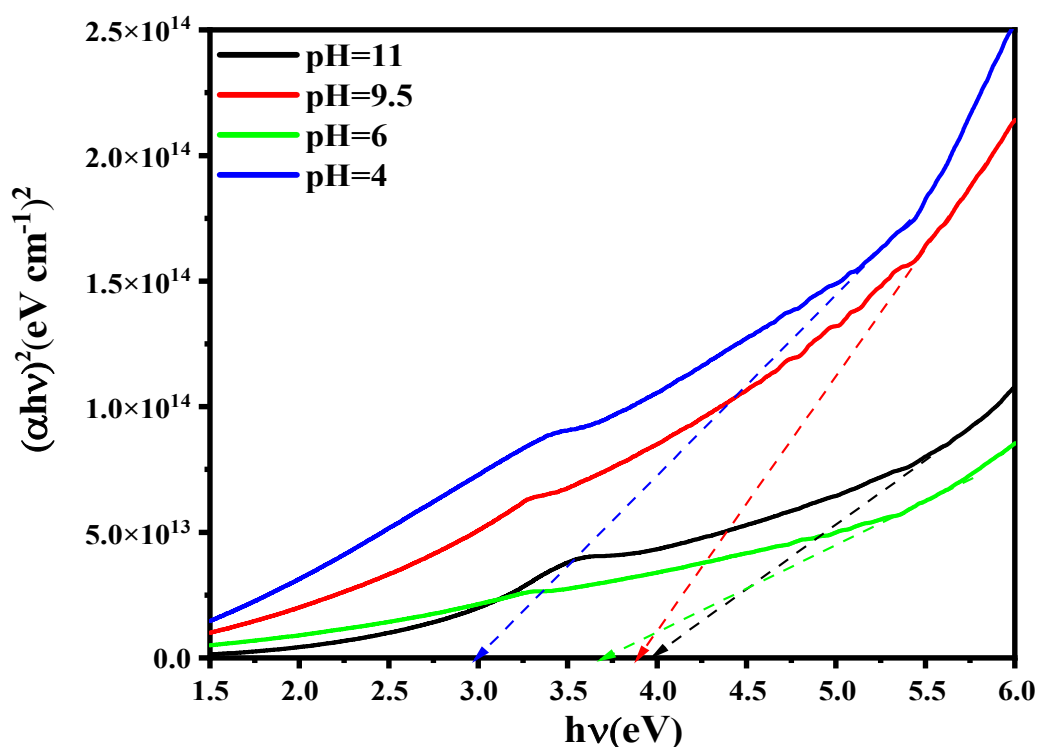


Figure (III.9) : La bande interdite directe E_{g1}^{opt} des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5 et 11)

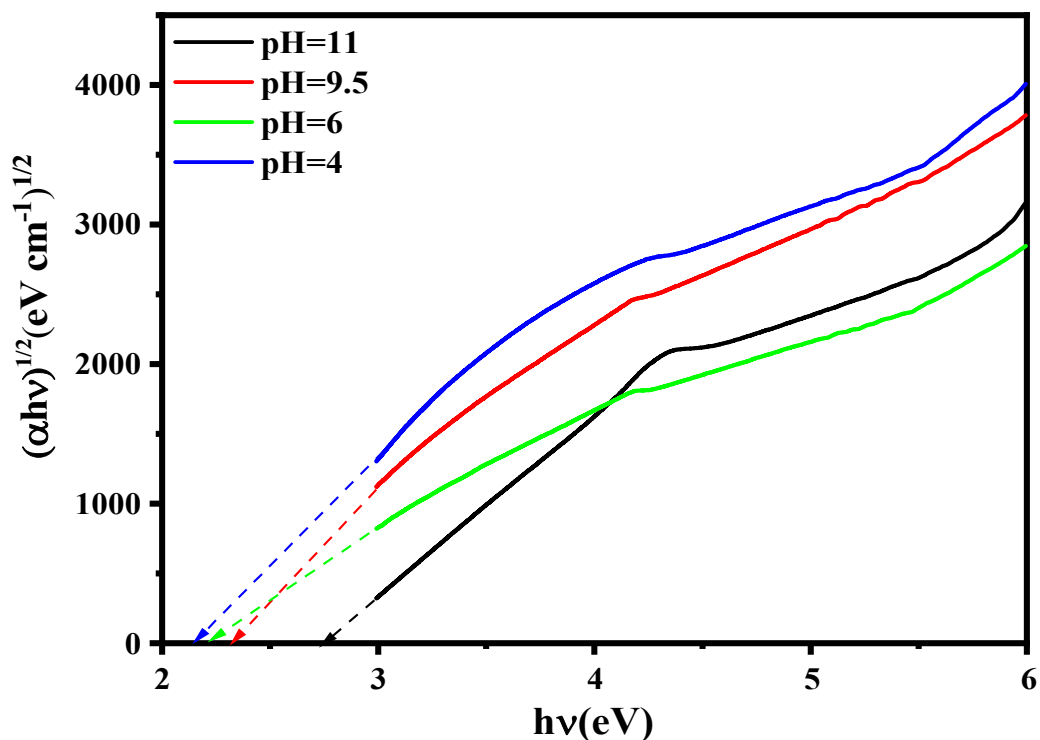


Figure (III.10) : La bande interdite indirecte E_{g2}^{opt} des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5 et 11)

✚ Détermination de l'énergie d'Urbach

Les spectres UV-vis peuvent détecter l'énergie de queue de bande, également connue sous le nom d'énergie d'Urbach E_u Eq (III. 10). Pour la formation des nanoparticules de ZnO, il a été constaté qu'à mesure que la taille des cristallites s'accroît, les valeurs d'énergie d'Urbach décroissent, traduisant une diminution de la cristallinité et un accroissement du désordre structural. L'énergie d'Urbach E_u est calculée à partir des pentes des portions linéaires des courbes représentant $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$, comme l'illustre la Figure (III.11). Près du bord de la bande, le coefficient d'absorption a une relation exponentielle avec l'énergie des photons (Urbach 1953) [33].

L'énergie d'Urbach E_u a été déterminée à partir de l'inverse des pentes issues de la linéarisation des courbes d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents. Cette grandeur représente l'écart énergétique entre les extrémités des queues de bande de valence et de conduction : plus sa valeur est faible, moindre est le degré de désordre structural. Néanmoins, la présence d'oxydes modificateurs est susceptible d'influencer l'état de désorganisation.

L'énergie d'Urbach E_u des NPs ZnO produites diminue quelque peu de 0.137 à 0.395 eV lorsque les valeurs de pH sont modifiées de 4 à 11, comme indiqué dans le **Tableau (III.1)**. Les découvertes d'énergie d'Urbach ont été attribuées à des instabilités structurales et thermiques. Une telle variance dans la caractéristique de queue de bande met en évidence la pertinence de la concentration de la solution en tant que source de défauts dans le réseau de ZnO [40].

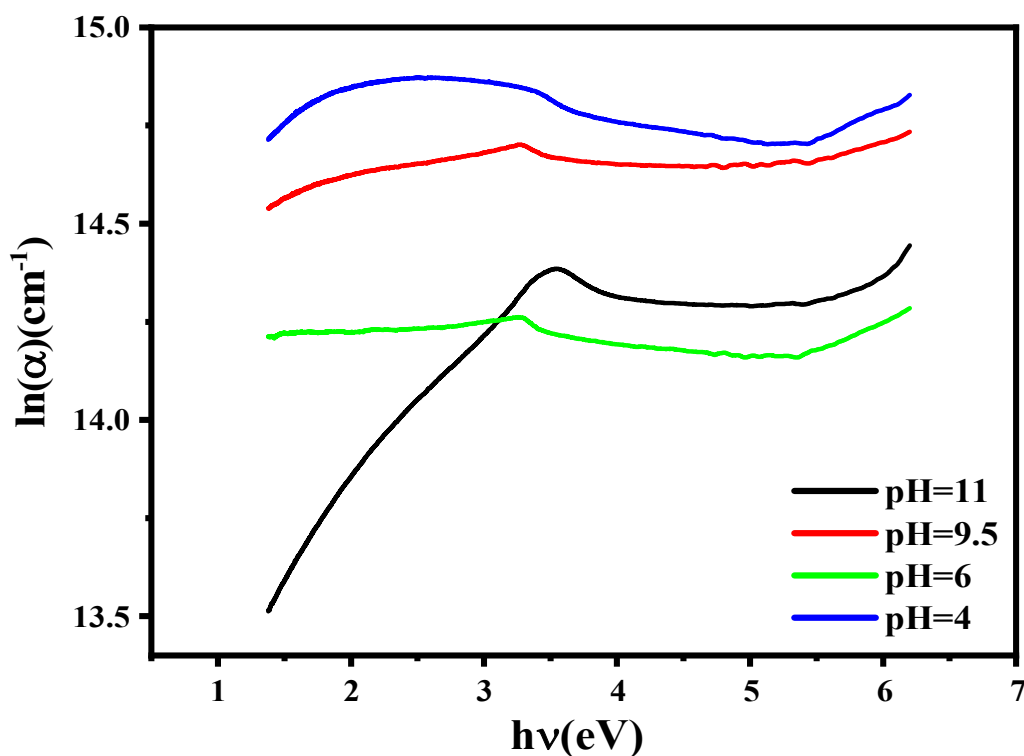


Figure (III.11) : L'énergie d'Urbach des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5 et 11)

Tableau (III.1) : L'effet de différentes valeurs de pH des NPs d'oxyde de zinc on gap optique pour la transition directe E_{g1}^{opt} et indirect E_{g2}^{opt} , et énergie d'Urbach E_u

Samples	Gap direct E_{g1}^{opt} (eV)	Gap indirect E_{g2}^{opt} (eV)	Energie d'Urbach E_u (eV)
pH = 11	3.97	2.74	0.137
pH = 9.5	3.90	2.32	0.154
pH = 6	3.69	2.21	0.215
pH = 4	2.97	2.15	0.395

III.3.2.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :

Des mesures spectrophotométriques FTIR de l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea* L. et des NPs ZnO synthétisés ont été effectuées à différentes valeurs de pH pour obtenir plus d'informations sur les composés phytochimiques responsables de la synthèse verte des NPs ZnO.

La composition chimique diversifiée de *Portulaca oleracea* est attribuée à son pouvoir médicinal; il est riche en métabolites primaires et secondaires, ainsi qu'en minéraux, vitamines et autres micronutriments.

Portulaca oleracea L. contient une quantité considérable de polyphénols et de flavonoïdes (génistéine, myricétine, portulacanes, quercétine, kaempférol, apigénine, génistine, lutéoline A à D et autres), d'acides phénoliques, de lignines et de stilbènes, selon l'analyse chimique [41, 42].

Dans ce travail, l'IR a enregistré des bandes distinctes pour les groupes fonctionnels des composés phytochimiques responsables de la biosynthèse des NPs de ZnO en tant qu'agents de coiffage et de stabilisation.

Les bandes et les groupes fonctionnels de l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea* L. ont été analysés par FTIR. L'analyse FTIR a révélé que plusieurs groupes fonctionnels, tels que les phénols, les acides carboxyliques, les alcènes, les aldéhydes et les alcanes, étaient présents dans l'extrait aqueux de feuilles.

Le FTIR caractéristique a montré une forte bande d'absorption à 3293 cm^{-1} chez *Portulaca oleracea* L. dont l'intensité a diminué jusqu'à disparaître complètement après le processus de calcination. La bande à 3293 cm^{-1} peut être attribuée à l'étirement OH et N-H [43] comme le montre la **Figure (III.12)**. La bande à 2331 cm^{-1} sont les pics caractéristiques de l'étirement $\text{C}\equiv\text{C}$. La bande à 1605 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'étirement C-N de l'amine aromatique et à la vibration d'étirement (C=O) de l'amide carbonyle [44]. La bande à 630 cm^{-1} correspond au groupe aromatique (C-H) [45].

L'absence des bandes d'absorbance à 3293 , 2360 , 1632 et 630 cm^{-1} , préalablement attribuées aux composés phénoliques, suite à l'obtention par voie verte des nanoparticules de ZnO, nous conduit à affirmer que l'extrait de feuilles de *Portulaca oleracea* L. contient des métabolites secondaires de type alcools, aldéhydes, alcanes, groupes époxyde ou éthers, pouvant initier le processus de nucléation responsable de la réduction des ions Zn^{2+} en Zn^0 .

L'extrait de feuilles de *Portulaca oleracea L.* comprend environ 400 composants phénoliques et flavonoïdes, ainsi que d'autres constituants chimiques tels que des stéroïdes, des vitamines, des minéraux, des acides gras, des alcaloïdes, des saponines et d'autres produits chimiques. Les flavonoïdes, en particulier, ont une structure à quinze carbones constituée de deux cycles phényle reliés par trois atomes de carbone pour former un hétérocycle oxygéné [46].

La **Figure (III.12)** montre les spectres FTIR des NPs ZnO biosynthétisés à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5 et 11). La bande centrée à 474 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement des NPs de ZnO ; l'étude précédente a montré des résultats similaires [47, 48].

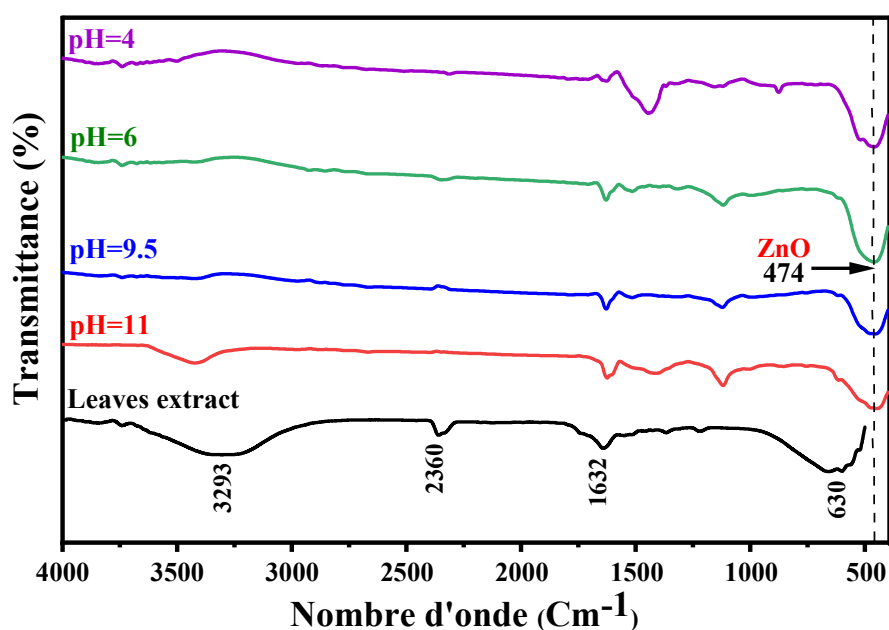


Figure (III.12) : Spectre FTIR de NPs ZnO à différentes valeurs de pH, après recuit à 500 ° C dans une atmosphère d'air et extrait de feuille de *Portulaca oleracea L.*

III.3.2.2. Caractérisations structurales et morphologiques:

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

L'analyse structurale et la détermination de la taille des cristallites des oxydes de zinc ont été réalisées par diffraction des rayons X, au moyen d'un diffractomètre Rigaku Miniflex 600 équipé d'une anticathode Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et opérant sur la plage angulaire 2θ de 20 à 70°. Les conditions d'acquisition ont consisté en une tension de 30 kV et une intensité de 20 mA.

La **Figure (III.13)** montre une étude XRD des NPs ZnO bio-synthétisés à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5 et 11). Une étude biosynthétique des NPs ZnO par l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea* affiche quatre pics de réflexion de Bragg forts et distinctifs dans tous les modèles.

Comme on peut le voir sur les diagrammes XRD illustrés à la **Figure (III.13)**, tous les échantillons présentaient des pics communs situés à deux positions θ de 31,8°, 34,46°, 36,29°, 47,59°, 56,65°, 62,93°, 66,45°, 68,02°, 69,14°, 72,68°, 77,05° qui sont attribués aux plans cristallins 100, 002, 101, 012, 110, 013, 200, 112, 201, 004, 011, respectivement, où les NPs ZnO avaient une structure cristalline hexagonale (groupe spatial P 63 m c (186) et paramètres de réseau de $a = 3,24940 \text{ \AA}$ $c = 5,20380 \text{ \AA}$) JCDPS [49]. Les échantillons ont différentes tailles de cristallite allant de 22,17 nm à 27,38 nm **Tableau (III.2)**.

Plus les cristaux sont gros, comme le montre la **Figure (III.13)**, plus l'intensité du pic est élevée. Cela soutient l'hypothèse selon laquelle plus les valeurs potentielles de pH de l'hydrogène sont basses (4, 6, 9,5 et 11), plus la taille des cristaux est grande. Il a déjà été démontré que l'augmentation du pH réduit la taille des cristallites. La taille des nanoparticules est affectée par le pH. À pH élevé, le taux de réduction est élevé. Au lieu d'une réduction, l'oxydation se produira à pH bas ≤ 5 . À pH très élevé $\geq 9, 10$, le taux de réduction sera trop rapide, entraînant une agrégation de nanoparticules. En conséquence, pH = 8 est préféré pour produire des nanoparticules plus petites. Comme le pH contrôle non seulement la taille des nanoparticules, il joue également un rôle important dans la prévention des produits de site supplémentaires, qui sont minimisés à un pH neutre de 7 à 8. Les produits supplémentaires du site agissent comme des impuretés dans le produit souhaité.

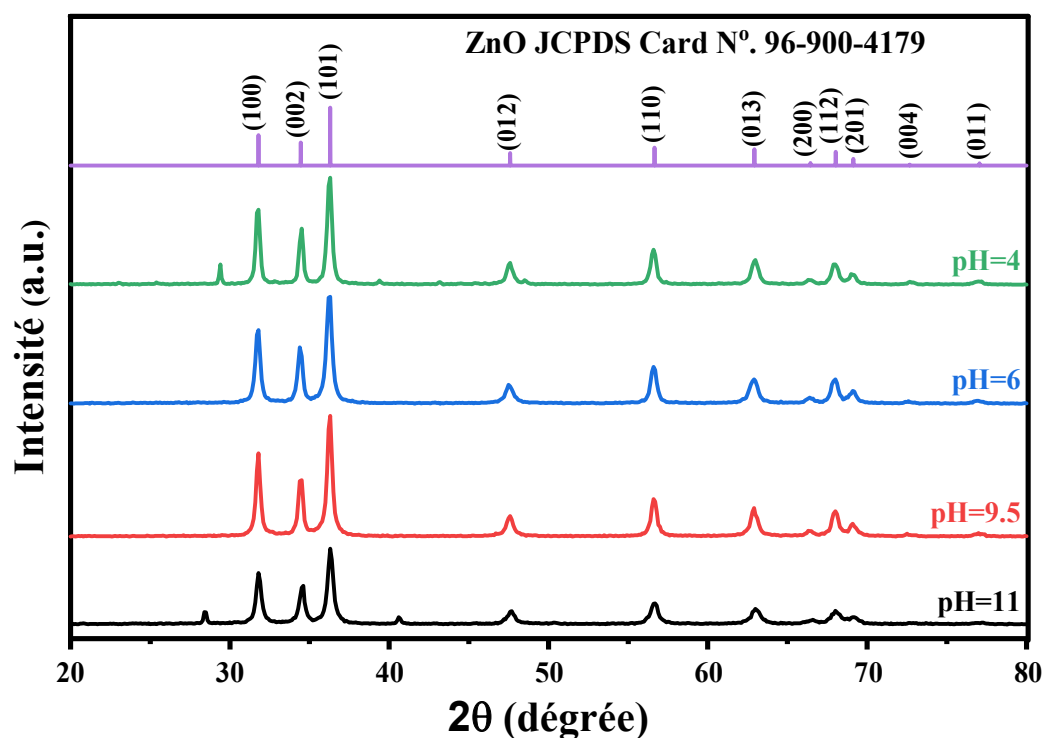


Figure (III.13) : Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5 et 11).

Tableau (III.2) : Taille des cristallites des NPs d'oxyde de zinc obtenues par différentes valeurs de pH.

Échantillon	FW HM	2 θ	Taille des cristallites (nm)	Phases	Réseau	Paramètres de réseau	Groupe Espace
pH = 11	0.4	36.33	22.17	ZnO + impuretés	hexagonal	a = 3.24940 Å c = 5.20380 Å	P 63 m c (186)
pH = 9.5	0.344	36.27	25.39	ZnO	hexagonal	a = 3.24940 Å c = 5.20380 Å	P 63 m c (186)
pH = 6	0.38	36.23	26.04	ZnO	hexagonal	a = 3.24940 Å c = 5.20380 Å	P 63 m c (186)
pH = 4	0.319	36.26	27.38	ZnO + impuretés	hexagonal	a = 3.24940 Å c = 5.20380 Å	P 63 m c (186)

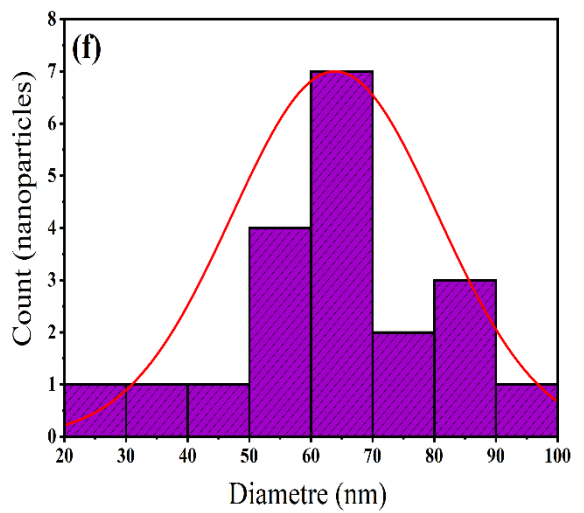
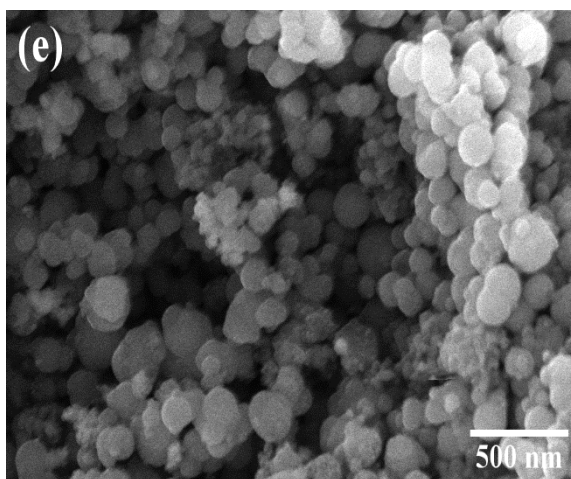
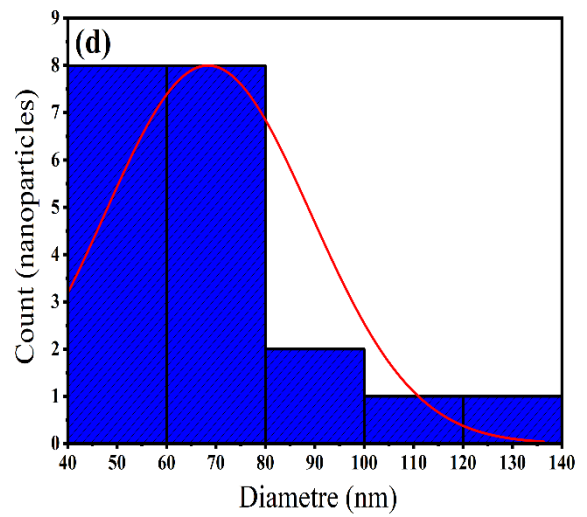
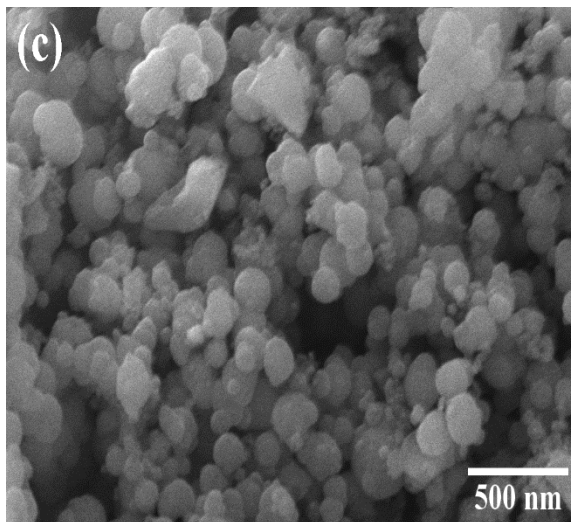
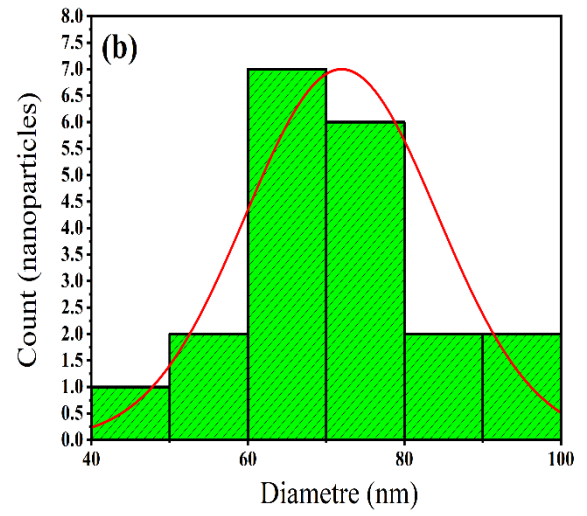
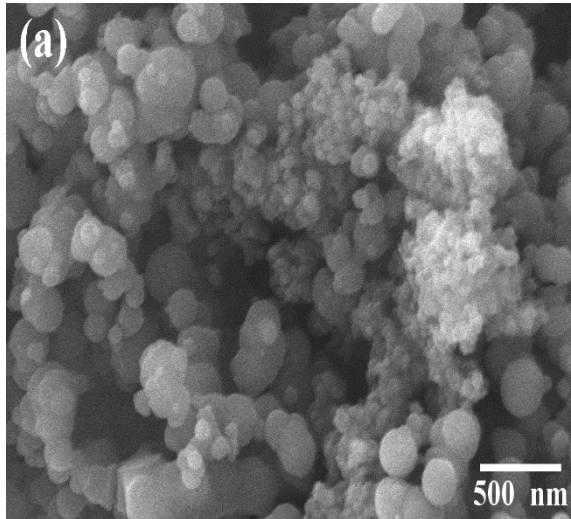
III.3.2.2.2. Microscopie électronique à balayage:

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et la microscopie électronique à balayage (SEM-TESCAN VEGA 3) ont été utilisées pour analyser la morphologie et la forme des nanoparticules de ZnO.

La morphologie et la taille des NPs ZnO sont affectées par plusieurs paramètres dans la synthèse verte des NPs, dont les plus importants sont le pH de la solution, la température de la réaction, le recuit, l'agitation, la concentration de l'extrait, et la concentration du sel, selon les études (source de sels précurseurs minéraux). Dans ce travail, tous ces paramètres ont été maintenus constants, ne modifiant que le pH de la solution (4, 6, 9,5 et 11). La production de NPs ZnO et leurs dimensions morphologiques ont été étudiées à l'aide d'images SEM (**Figure (III.14)**). La **Figure (III.14) (a, c, e et g)** montre l'effet de la modification du pH de la solution (4, 6, 9,5 et 11) sur la taille des particules et la distribution granulométrique des NPs ZnO.

La majorité des NPs de ZnO étaient de forme sphérique ou ovale. Les NPs de ZnO ont été agrégées, avec un petit nombre de particules individuelles dispersées. La distribution moyenne de la taille des NPs de ZnO biosynthétisées est principalement d'environ 70 nm, selon les histogrammes de distribution de la taille des particules illustrés à la **Figure (III.14) (b, d, f et h)**. En comparant la taille des particules collectées à la taille des cristaux, on peut en déduire que les particules sont des cristaux.

L'agglomération des NPs ZnO est un processus qui réduit l'énergie de surface libre en augmentant la taille des particules et en diminuant la surface. L'adhérence des NP les unes aux autres par des forces faibles provoque une agglomération, qui se traduit par des (sous) nanoentités [50].



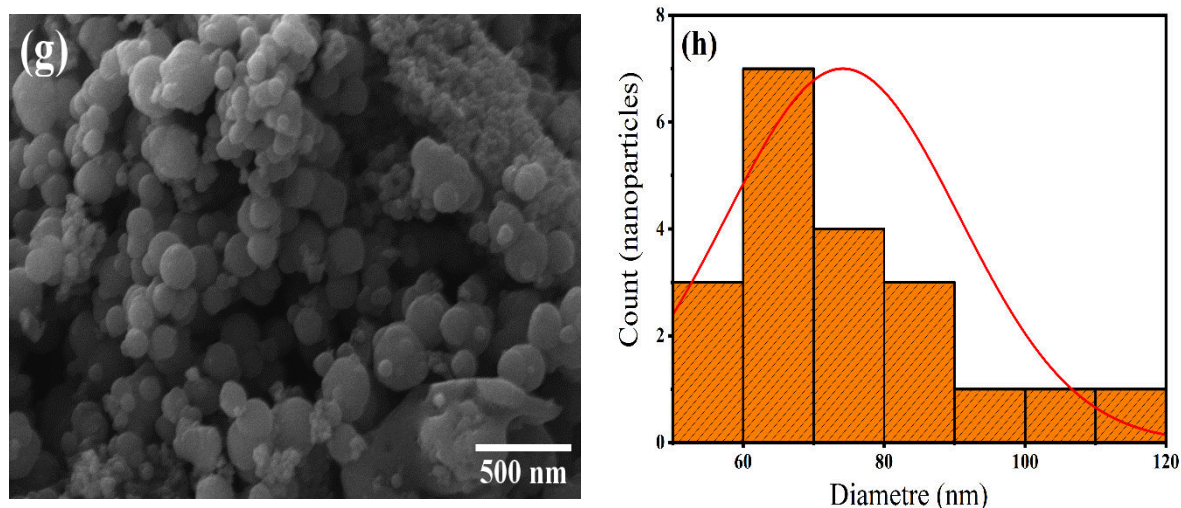


Figure (III.14) : Images SEM et distributions granulométriques des NPs d'oxyde de zinc de biosynthèse avec différentes valeurs de pH : (a, b) pH = 11, (c, d) pH = 9,5, (e, f) pH = 6, (g, h) pH = 4.

L'analyse dispersive en énergie (EDS) des nanoparticules de ZnO est présentée à la **Figure (III.15)**. Cette analyse confirme la présence de zinc et d'oxygène au sein des NPs de ZnO, comme l'illustre la **Figure (III.15)** et les données afférentes, avec des teneurs massiques respectives d'environ 74,65% et 24,49%. L'absence d'autres pics atteste de la pureté de l'échantillon de nanoparticules de ZnO élaboré.

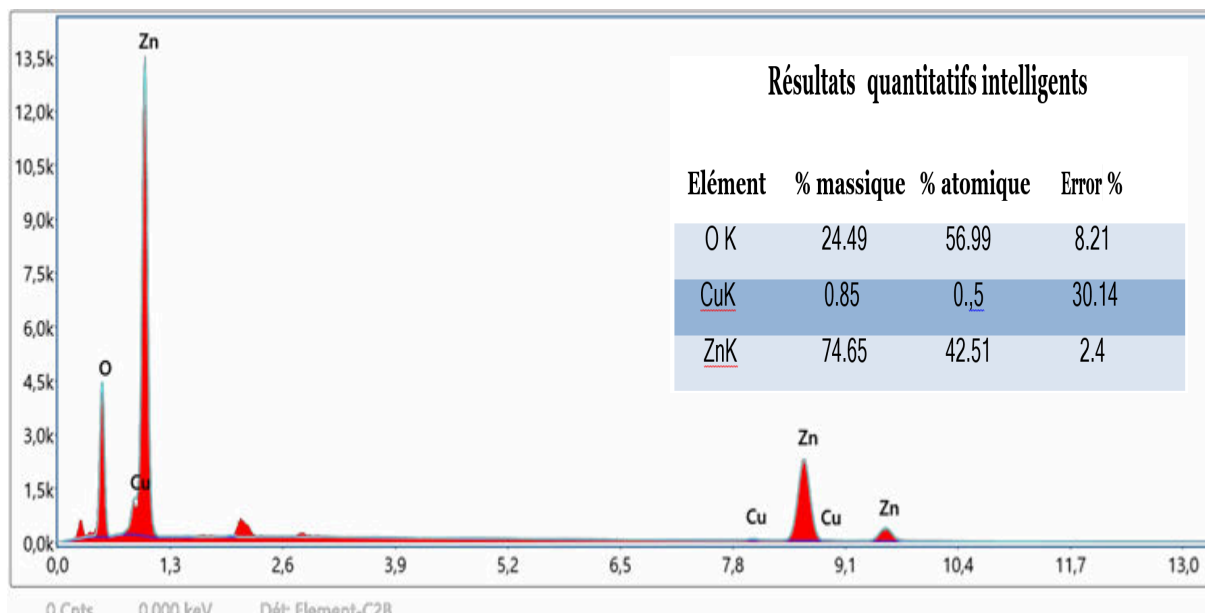


Figure (III.15) : Spectres EDX de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées par l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea L.*

III.4. Conclusion

Dans cette thèse, l'une des sources végétales les plus importantes employées dans la synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de zinc est l'extrait de feuilles de *Portulaca oleracea L.* La transformation de la couleur du mélange réactionnel de l'incolore au jaune indique la réduction des ions zinc (II) sous forme de création de nanoparticules d'oxyde de fer. Selon la disparition des bandes d'absorbance des polyphénols, ces derniers semblent avoir un rôle majeur dans la réduction des ions cuivre et la stabilité conséquente des nanoparticules d'oxyde de zinc (NP). La taille de la cristallite et la bande interdite optique des nanoparticules d'oxyde de zinc peuvent être considérablement modifiées en ajustant le pH du processus. L'utilisation de l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea L.* est une approche verte et réalisable par rapport à d'autres moyens car elle est rapide, abordable, écologique et facile. De plus, la modification du pH de la réaction pourrait être utilisée pour réguler la forme et la taille des nanoparticules d'oxyde de zinc.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- [1] M. Das, S. Chatterjee, Green synthesis of metal/metal oxide nanoparticles toward biomedical applications: Boon or bane, in: A.K. Shukla, S.B.T.-G.S. Irvani Characterization and Applications of Nanoparticles (Eds.), Green Synth. Charact. Appl. Nanoparticles, Elsevier, 2018: pp. 265–301. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00011-3>.
- [2] A. Bouafia, S.E. Laouini, M.L. Tedjani, G.A.M. Ali, A. Barhoum, Green biosynthesis and physicochemical characterization of Fe₃O₄ nanoparticles using Punica granatum L. fruit peel extract for optoelectronic applications:, <https://doi.org/10.1177/00405175211006671>. (2021). <https://doi.org/10.1177/00405175211006671>.
- [3] A. Bouafia, S.E. Laouini, Green synthesis of iron oxide nanoparticles by aqueous leaves extract of Mentha Pulegium L.: Effect of ferric chloride concentration on the type of product, Mater. Lett. 265 (2020) 127364. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127364>.
- [4] A. Bouafia, S.E. Laouini, A.S.A. Ahmed, A. V Soldatov, H. Algarni, K. Feng Chong, G.A.M. Ali, The Recent Progress on Silver Nanoparticles: Synthesis and Electronic Applications, Nanomater. . 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11092318>.
- [5] A. Bouafia, S.E. Laouini, M.R. Ouahrani, A Review on Green Synthesis of CuO Nanoparticles using Plant Extract and Evaluation of Antimicrobial Activity, Asian J. Res. Chem. 13 (2020) 65. <https://doi.org/10.5958/0974-4150.2020.00014.0>.
- [6] A. Bouafia, S.E. Laouini, B. Abderrhmane, L. Salah Eddine, A. Bouafia, S.E. Laouini, Plant-Mediated Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles and Evaluation of the Antimicrobial Activity: A Review, Mini. Rev. Org. Chem. 17 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.2174/1570193X17999200908091139>.
- [7] S.E. Laouini, A. Bouafia, A. V Soldatov, H. Algarni, M.L. Tedjani, G.A.M. Ali, A. Barhoum, Green Synthesized of Ag/Ag₂O Nanoparticles Using Aqueous Leaves Extracts of Phoenix dactylifera L. and Their Azo Dye Photodegradation, Membranes (Basel). 11 (2021) 468. <https://doi.org/10.3390/membranes11070468>.

- [8] A. Bouafia, S.E. Laouini, M.L. Tedjani, G.A.M.A.A.M. Ali, A. Barhoum, Green biosynthesis and physicochemical characterization of Fe₃O₄ nanoparticles using Punica granatum L. fruit peel extract for optoelectronic applications, *Text. Res. J.* (2021) 004051752110066. <https://doi.org/10.1177/00405175211006671>.
- [9] S. Meneceur, H. Hemmami, A. Bouafia, S.E. Laouini, M.L. Tedjani, D. Berra, M.S. Mahboub, Photocatalytic activity of iron oxide nanoparticles synthesized by different plant extracts for the degradation of diazo dyes Evans blue and Congo red, *Biomass Convers. Biorefinery.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02734-4>.
- [10] Y. Zidane, S.E. Laouini, A. Bouafia, S. Meneceur, M.L. Tedjani, S.A. Alshareef, H.A. Almukhlifi, K. Al-Essa, E.M. Al-Essa, M.M. Rahman, O. Madkhali, F. Mena, Green synthesis of multifunctional MgO@AgO/Ag₂O nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue and toluidine blue, *Front. Chem.* 10 (2022). <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1083596>.
- [11] J.A.A. Abdullah, L. Salah Eddine, B. Abderrhmane, M. Alonso-González, A. Guerrero, A. Romero, Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles by phoenix dactylifera leaf extract and evaluation of their antioxidant activity, *Sustain. Chem. Pharm.* 17 (2020) 100280. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100280>.
- [12] S. Legmairi, S. Meneceur, A. Bouafia, S.E. Laouini, S.A. Alshareef, K. Al-Essa, H.A. Almukhlifi, M.L. Tedjani, F. Mena, Biofabrication of NiO and NiO-decorated Fe nanocomposite efficiency for removal of methylene blue from aqueous solution, *Biomass Convers. Biorefinery.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s13399-023-03912-8>.
- [13] H. Terea, D. Selloum, A. Rebiai, A. Bouafia, O. Ben Mya, Preparation and characterization of cellulose/ZnO nanoparticles extracted from peanut shells: effects on antibacterial and antifungal activities, *Biomass Convers. Biorefinery.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s13399-023-03959-7>.
- [14] I. Kir, S.E. Laouini, S. Meneceur, A. Bouafia, H.A.M. Mohammed, Biosynthesis and characterization of novel nanocomposite ZnO/BaMg₂ efficiency for high-speed adsorption of AZO dye, *Biomass Convers. Biorefinery.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s13399-023-03985-5>.
- [15] P. Dauthal, M. Mukhopadhyay, Noble Metal Nanoparticles: Plant-Mediated Synthesis,

- Mechanistic Aspects of Synthesis, and Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 9557–9577. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00861>.
- [16] H. Daoudi, A. Bouafia, S. Meneceur, S.E. Laouini, H. Belkhalifa, R. Lebbihi, B. Selmi, Secondary Metabolite from *Nigella Sativa* Seeds Mediated Synthesis of Silver Oxide Nanoparticles for Efficient Antioxidant and Antibacterial Activity, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02393-y>.
- [17] T.M. Laid, K. Abdelhamid, L.S. Eddine, B. Abderrhmane, Optimizing the biosynthesis parameters of iron oxide nanoparticles using central composite design, *J. Mol. Struct.* 1229 (2021) 129497. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129497>.
- [18] M.L. Tedjani, A. Khelef, S.E. Laouini, A. Bouafia, N. Albalawi, Optimizing the Antibacterial Activity of Iron Oxide Nanoparticles Using Central Composite Design, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02367-0>.
- [19] Y. Belaiche, A. Khelef, S.E. Laouini, A. Bouafia, M.L. Tedjani, A. Barhoum, Green synthesis and characterization of silver/silver oxide nanoparticles using aqueous leaves extract of *artemisia herba-alba* as reducing and capping agents, *Rev. Română Mater. / Rom. J. Mater.* 2021 (n.d.) 342–352.
- [20] M.L. Ben Amor, S. Zeghdi, S.E. Laouini, A. Bouafia, S. Meneceur, pH reaction effect on biosynthesis of CuO/Cu₂O nanoparticles by *Moringa oleifera* leaves extracts for antioxidant activities, *Inorg. Nano-Metal Chem.* (2022) 1–11. <https://doi.org/10.1080/24701556.2022.2077376>.
- [21] R. Chokkareddy, G.G. Redhi, Green Synthesis of Metal Nanoparticles and its Reaction Mechanisms, *Macabresque Hum. Viol. Hate Genocide, Mass Atrocity Enemy-Making.* (2018) 113–139. <https://doi.org/10.1002/9781119418900.CH4>.
- [22] C.L. Keat, A. Aziz, A.M. Eid, N.A. Elmarzugi, Biosynthesis of nanoparticles and silver nanoparticles, *Bioresour. Bioprocess.* 2 (2015) 47. <https://doi.org/10.1186/s40643-015-0076-2>.
- [23] V. V. Makarov, A.J. Love, O. V. Sinitsyna, S.S. Makarova, I. V. Yaminsky, M.E. Taliansky, N.O. Kalinina, “Green” nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants, *Acta Naturae (Англоязычная Версия)*. 6 (2014).
- [24] S. Akbar, I. Tauseef, F. Subhan, N. Sultana, I. Khan, U. Ahmed, K.S. Haleem, An

- overview of the plant-mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles and their antimicrobial potential, *Inorg. Nano-Metal Chem.* 50 (2020) 257–271. <https://doi.org/10.1080/24701556.2019.1711121>.
- [25] O. V Kharissova, H.V.R. Dias, B.I. Kharisov, B.O. Pérez, V.M.J. Pérez, The greener synthesis of nanoparticles, *Trends Biotechnol.* 31 (2013) 240–248. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2013.01.003>.
- [26] P. Kuppusamy, M.M. Yusoff, G.P. Maniam, N. Govindan, Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications – An updated report, *Saudi Pharm. J.* 24 (2016) 473–484. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2014.11.013>.
- [27] B.J. Xu, S.K.C. Chang, A comparative study on phenolic profiles and antioxidant activities of legumes as affected by extraction solvents, *J. Food Sci.* 72 (2007) S159–S166. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00260.x>.
- [28] P.M.A. Sherwood, Carbons and Graphites: Surface Properties of, in: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilschner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P.B.T.-E. of M.S. and T. Veyssi ere (Eds.), Elsevier, Oxford, 2001: pp. 985–995. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00183-2>.
- [29] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, (2011).
- [30] J. Tauc, A. Menth, States in the gap, *J. Non. Cryst. Solids.* 8 (1972) 569–585.
- [31] A. Bouafia, S. Meneceur, S. Chami, S.E. Laouini, H. Daoudi, S. Legmairi, H.A. Mohammed Mohammed, N. Aoun, F. Mena a, Removal of hydrocarbons and heavy metals from petroleum water by modern green nanotechnology methods, *Sci. Rep.* 13 (2023) 5637. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-32938-1>.
- [32] A. BOUAFIA, Optimisation de biosynthèse des nanoparticules d’oxyde de fer par l’utilisation de différents extraits des plantes et évaluation de leur activité biologique, (2022).
- [33] F. Urbach, The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324–1324. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>.

- [34] A. Bouafia, S.E. Laouini, A. Khelef, M.L. Tedjani, F. Guemari, Effect of Ferric Chloride Concentration on the Type of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles Biosynthesized by Aqueous Leaves Extract of Artemisia and Assessment of Their Antioxidant Activities, *J. Clust. Sci.* 32 (2021) 1033–1041. <https://doi.org/10.1007/s10876-020-01868-7>.
- [35] D. Samir, C. Sara, A. Widad, The effects of aqueous leaf extract of *Portulaca oleracea* on haemato-biochemical and histopathological changes induced by sub-chronic aluminium toxicity in male wistar rats, *Pharmacol. Res. - Mod. Chinese Med.* 4 (2022) 100101. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.prmcm.2022.100101>.
- [36] M.D.P. Fernández-Poyatos, E.J. Llorent-Martínez, A. Ruiz-Medina, Phytochemical Composition and Antioxidant Activity of *Portulaca oleracea*: Influence of the Steaming Cooking Process., *Foods* (Basel, Switzerland). 10 (2021). <https://doi.org/10.3390/foods10010094>.
- [37] M.R.H. Siddiqui, M.M. Khan, Khan, Adil, Tahir, W. Tremel, Khathlan, Warthan, M.M. Khan, S.F. Adil, M.N. Tahir, W. Tremel, H.Z. Alkathlan, A. Al-Warthan, M.R.H. Siddiqui, Green synthesis of silver nanoparticles mediated by *Pulicaria glutinosa* extract, *Int. J. Nanomedicine.* 8 (2013) 1507–1516. <https://doi.org/10.2147/IJN.S43309>.
- [38] X. Fuku, M. Modibedi, M. Mathe, Green synthesis of Cu/Cu₂O/CuO nanostructures and the analysis of their electrochemical properties, *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.1007/S42452-020-2704-5/FIGURES/9>.
- [39] S.A. Kulkarni, P.S. Sawadh, P.K. Palei, K.K. Kokate, Effect of synthesis route on the structural, optical and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles, *Ceram. Int.* 40 (2014) 1945–1949. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2013.07.103>.
- [40] O.-R. Vasile, E. Andronescu, C. Ghitulica, B.S. Vasile, O. Oprea, E. Vasile, R. Trusca, Synthesis and characterization of nanostructured zinc oxide particles synthesized by the pyrosol method, *J. Nanoparticle Res.* 14 (2012) 1269. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1269-7>.
- [41] Y.Y. Lim, E.P.L. Quah, Antioxidant properties of different cultivars of *Portulaca oleracea*, *Food Chem.* 103 (2007) 734–740. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.025>.
- [42] A.P. Simopoulos, H.A. Norman, J.E. Gillaspay, J.A. Duke, Common purslane: a source

- of omega-3 fatty acids and antioxidants., *J. Am. Coll. Nutr.* 11 (1992) 374–382.
<https://doi.org/10.1080/07315724.1992.10718240>.
- [43] T.A. El-Desouky, Evaluation of effectiveness aqueous extract for some leaves of wild edible plants in Egypt as anti-fungal and anti-toxicogenic, *Heliyon.* 7 (2021) e06209.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06209>.
- [44] R.B. Patil, A.D. Chougale, Analytical methods for the identification and characterization of silver nanoparticles: A brief review, *Mater. Today Proc.* 47 (2021) 5520–5532.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.384>.
- [45] A. Raj, R. Lawrence, K. Lawrence, N. Silas, M. Jaless, R. Srivastava, Green synthesis and characterization of silver nanoparticles from leaf extracts of *Rosa indica* and its antibacterial activity against human pathogen bacteria, *Orient. J. Chem.* 34 (2018) 326–335. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.13005/ojc/340135>.
- [46] X. Xu, L. Yu, G. Chen, Determination of flavonoids in *Portulaca oleracea* L. by capillary electrophoresis with electrochemical detection, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 41 (2006) 493–499. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.01.013>.
- [47] K. Handore, S. Bhavsar, A. Horne, P. Chhattise, K. Mohite, J. Ambekar, N. Pande, V. Chabukswar, Novel Green Route of Synthesis of ZnO Nanoparticles by Using Natural Biodegradable Polymer and Its Application as a Catalyst for Oxidation of Aldehydes, *J. Macromol. Sci. Part A.* 51 (2014) 941–947.
<https://doi.org/10.1080/10601325.2014.967078>.
- [48] V. Hoseinpour, M. Souri, N. Ghaemi, A. Shakeri, Optimization of green synthesis of ZnO nanoparticles by *Dittrichia graveolens* (L.) aqueous extract, 1 (2017) 39–49.
<https://doi.org/10.22034/HBB.2017.10>.
- [49] K. Kihara, G. Donnay, Anharmonic thermal vibrations in ZnO, *Can. Mineral.* 23 (1985) 647–654.
- [50] I. Gosens, J.A. Post, LJJ de la Fonteyne et al., “Impact of agglomeration state of nano- and submicron sized gold particles on pulmonary inflammation,” *Part. Fibre Toxicol.* 7 (n.d.).

CHAPITRE IV
Etude de L'activité
Photocatalytique du
Méthyle Orange

En raison de leur excellente stabilité chimique, les colorants azoïques, en particulier le méthylorange, sont principalement utilisés dans les industries du textile, du papier, du cuir synthétique et de l'alimentation [1]. Les effluents contenant des colorants qui sont rejetés dans les eaux de surface et souterraines peuvent causer des problèmes environnementaux très importants, notamment des effets mutagènes et cancérigènes pour les humains et les créatures aquatiques [2]. Les recherches sur le traitement des colorants azoïques dans les eaux usées ont ainsi été élargies afin de diminuer les impacts négatifs de ces polluants sur l'environnement et de respecter des normes environnementales strictes. Les techniques de traitement traditionnelles comprennent des procédures physiques [3], chimiques [4] et biologiques [5] qui ont toutes été étudiées pour éliminer les colorants azoïques des eaux usées. Bien que ces techniques soient efficaces pour éliminer les polluants organiques, les molécules de colorant ne peuvent pas être entièrement détruites. Les colorants sont souvent simplement absorbés sur l'adsorbant. De plus, leurs utilisations pratiques sont limitées par des coûts de fonctionnement élevés et la génération de boues. Par conséquent, de nouvelles méthodes rapides, faciles et écologiquement bénéfiques doivent être développées afin de dégrader complètement les contaminants. L'une des alternatives les plus prometteuses pour détruire les molécules organiques complexes dans l'eau contaminée est le procédé d'oxydation avancée (POA) par photocatalyse [6]. En raison de la minéralisation complète des colorants organiques en H₂O, CO₂ et acides minéraux, la photocatalyse peut être utilisée de manière pratique pour la dégradation des polluants colorants sans provoquer de pollution secondaire [7]. En tant que photocatalyseur, des matériaux semi-conducteurs métalliques tels que TiO₂ [8], ZnO [9,10], Fe₂O₃ [11] et Cu₂O [12] sont utilisés.

Cette étude présente une stratégie efficace et durable pour la biosynthèse des NPs de ZnO à partir d'une solution d'acétate de zinc dihydraté (Zn(CH₃COO)₂.2H₂O) à l'aide d'extrait de feuilles de *Portulaca oleracea*. Cette étude a examiné les effets de diverses valeurs de pH de l'activité catalytique sur la dégradation du méthylorange. Le colorant MO a été choisi pour cette étude car il s'agit du colorant azoïque le plus utilisé dans l'industrie textile. En même temps, cela peut provoquer des modifications génétiques dans les cellules, ceci. Ce produit chimique est toxique et a des qualités jaunâtres. Les effets biodégradables et détoxifiants des NPs ZnO sur la dégradation du colorant méthyl orange sont examinés dans cette étude à des temps de réaction variés.

IV.1. Colorants organiques dans les eaux usées

La présence de colorants organiques dans les eaux usées est un problème environnemental préoccupant, en particulier concernant les effluents industriels provenant de secteurs tels que l'électronique, la transformation des aliments, les cosmétiques et la fabrication de détergents. Ces colorants, souvent utilisés dans les processus de production, peuvent avoir des effets significatifs sur les écosystèmes et la santé humaine en raison de leur toxicité potentielle et de leur persistance dans l'environnement. Les problèmes qu'ils causent incluent la coloration des plans d'eau naturels, affectant la vie aquatique et la qualité de l'eau, ainsi que l'infiltration des sources d'eau potable. Par conséquent, l'une des étapes cruciales de la gestion efficace des eaux usées est l'élimination de ces colorants organiques, qui peut être réalisée grâce à une variété de traitements physiques, chimiques et biologiques.

Par exemple, les traitements physiques peuvent impliquer la filtration et l'absorption, tandis que les traitements chimiques pourraient inclure l'oxydation, la coagulation ou la floculation pour dégrader ou éliminer les colorants. Les méthodes biologiques utilisent des micro-organismes pour métaboliser et éliminer les molécules de colorant organique. Parmi les exemples spécifiques de procédures couramment utilisées, citons la coagulation et la floculation, où des coagulants tels que des sels de fer ou d'aluminium provoquent la formation de floccs de colorant qui peuvent être facilement éliminés. L'oxydation à l'ozone utilise l'ozone comme agent oxydant puissant, tandis que l'adsorption sur charbon actif exploite la structure poreuse du charbon pour capturer les molécules de colorant. Le traitement biologique se concentre sur la biodégradation, et la filtration membranaire sépare physiquement les colorants en utilisant des membranes semi-perméables.

IV.1.1. Les colorants textiles et leur impact sur l'environnement:

La contamination de l'eau est un problème important qui a des effets environnementaux considérables. Notre environnement est pollué par de nombreux pesticides, colorants, ions métalliques, produits chimiques et inorganiques, ainsi que d'autres polluants. La majorité des colorants comprennent des cycles aromatiques persistants, qui contribuent de manière significative à leur non-biodégradabilité et à leur potentiel nocif. Un système peut être contaminé par un colorant même en très petite quantité [13]. Par conséquent, l'une des formes nocives de polluants qui doit être réduite dans l'environnement est l'utilisation de colorants. La majorité des colorants ne sont pas biodégradables car ils sont stables en présence de lumière,

de chaleur et d'oxydants. Parce qu'ils modifient la valeur esthétique de l'écosystème, les colorants ont un impact sur l'écologie aquatique.

Trois types de colorants comprennent les colorants cationiques, anioniques et non ioniques. Selon les groupes fonctionnels, les colorants peuvent également être divisés en catégories telles que azoïque, indigo, phtalocyanine, anthraquinone, soufre, etc [14]. Les types de colorants incluent les basiques, les dispersions, les cuves, les acides, les réactifs, etc. Les colorants textiles ont chacun une composition chimique intrigante [15]. Les nombreuses entreprises représentées sur la **Figure (IV.1)** sont responsables de la présence d'effluents de colorants dans l'atmosphère.

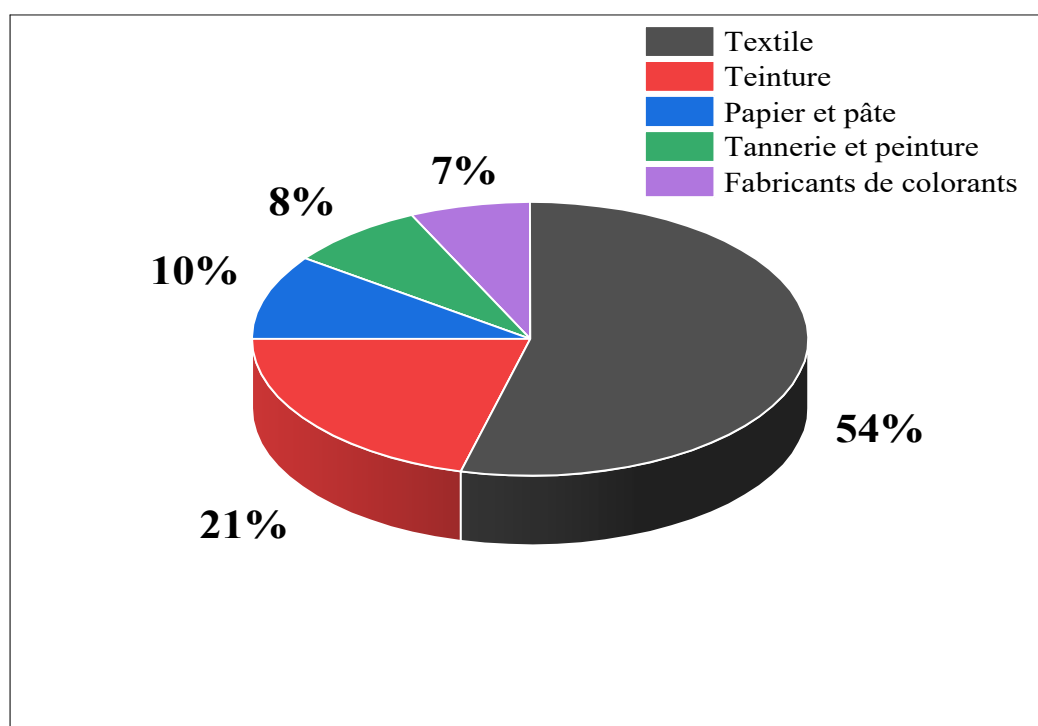


Figure (IV.1) : Industries chargées de rejeter des effluents de colorant dans l'environnement [16], avec redessiner

IV.1.2. Types de colorants:

Il existe de nombreux types de colorants synthétiques et ils peuvent tous être regroupés en fonction de leur structure chimique. Parfois, les couleurs sont classées en fonction de leur utilisation ou même de leur solubilité. Des exemples de colorants solubles comprennent les colorants acides, basiques, directs, mordants et réactifs, tandis que des exemples de colorants

insolubles comprennent les colorants azoïques, dispersés, au soufre et de cuve [17]. Le type de colorant le plus souvent utilisé dans le monde est le colorant azoïque, qui a un taux de production de 70 % et est le plus élevé de tous les types de colorants [18].

Peu importe comment ils sont fabriqués, les colorants synthétiques partagent tous le même inconvénient d'être dangereux [19]. Pour cette raison, les colorants synthétiques ne devraient pas être autorisés à se mélanger avec des sources d'eau ou à pénétrer dans l'environnement sans traitement. Les écologistes et les utilisateurs d'eau ont exprimé de sérieuses inquiétudes au sujet des colorants en raison de leur nature toxique. Ainsi, les tentatives de développement de techniques et de technologies susceptibles d'éliminer complètement un ou plusieurs types de couleurs des masses d'eau sont très appréciées [20].

IV.1.3. Élimination du colorant par adsorption:

L'adsorption (méthode physique) s'est développée comme l'une des méthodes d'élimination des colorants les plus populaires parmi les multiples techniques d'élimination des colorants éprouvées en raison de sa capacité exceptionnelle à éliminer pratiquement tous les types de colorants [17,21]. Même les effluents industriels peuvent être nettoyés avec cette technique, tout comme l'eau potable. Il est bien connu que les procédures conventionnelles sont inefficaces pour éliminer entièrement le colorant des eaux usées de teinture, ce qui rend impossible l'extraction de couleurs synthétiques des eaux usées de teinture [22]. L'adsorption est donc l'un des meilleurs procédés d'élimination des colorants. Comparativement à d'autres techniques de décoloration, l'approche par adsorption pour le traitement des effluents de teinture produit une eau traitée de qualité supérieure [23,24]. Le seul inconvénient de cette approche était le coût élevé des adsorbants, mais après le développement d'adsorbants moins coûteux mais toujours efficaces, en particulier les nanoparticules d'oxydes métalliques synthétisés en utilisant la méthode verte, cette technologie a évolué pour devenir un moyen rentable de colorant. retrait partout dans le monde [9].

IV.1.4. Photocatalyse:

Étant donné que la majeure partie des déchets contenant du fluor sont actuellement éliminés dans des décharges ou utilisés pour des utilisations à faible valeur, un traitement des ressources à haute valeur ajoutée est nécessaire pour l'utilisation des scories. Les effluents industriels, tels que les antibiotiques incolores et les colorants colorés, ont récemment fait l'objet d'une surveillance accrue en raison des dommages qu'ils causent au système naturel en raison

de leur vaste dispersion dans les masses d'eau. En utilisant la technologie photocatalytique, les polluants organiques ont été décomposés avec succès et succès [25].

Dans un photocatalyseur, un catalyseur est utilisé pour accélérer les processus chimiques sous l'influence des UV ou de la lumière visible. Le grec ancien est à l'origine des termes "photo" et "catalyse". La "photo" dans "photocatalyse", qui accélère une réaction en utilisant une substance externe (le "catalyseur") qui n'est pas elle-même consommée dans le processus, est la lumière. Un catalyseur augmente le rythme d'une réaction chimique en réduisant l'énergie d'activation nécessaire. En conclusion, la photocatalyse est un procédé permettant d'accélérer des réactions chimiques en associant lumière et catalyseurs. Selon les photocatalyseurs utilisés, la photocatalyse peut être homogène ou hétérogène [26]. La photocatalyse hétérogène implique une multitude de processus pour dégrader les colorants polluants. Cependant, les complexes métalliques sont un catalyseur dans la photocatalyse homogène. Les semi-conducteurs à large bande interdite tels que ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , CeO_2 , ZrO et ZnO sont des photocatalyseurs hétérogènes efficaces qui ont été récemment développés pour décomposer les colorants dangereux. La bande interdite de certains oxydes métalliques. Les capacités du matériau en tant que photocatalyseur incluent la production de paires électron-trou en réponse à une irradiation lumineuse. Pour un bon photocatalyseur, la période de recombinaison des paires électron-trou est plus longue. De plus, ces paires e^-/h^+ produisent des radicaux hydroxyles (OH) et des radicaux superoxydes (O_2^-), qui se sont révélés être de bons piègeurs pour la destruction photocatalytique des colorants nocifs [25].

IV.1.5. Le méthyle orange:

IV.1.5.1. Définition

L'orange de méthyle, un colorant azoïque, est largement utilisée dans divers secteurs industriels, laboratoires de chimie et institutions universitaires. Sa synthèse facile en fait un choix courant dans les laboratoires organiques de premier cycle [27]. Cependant, la large utilisation de MO, en particulier dans l'industrie textile, engendre des eaux usées chargées de MO et nécessite une dépollution pour prévenir la contamination de l'environnement. La composition de ces effluents d'eaux usées est intrinsèquement variable et peut présenter des défis en raison de facteurs tels que la salinité élevée [28].

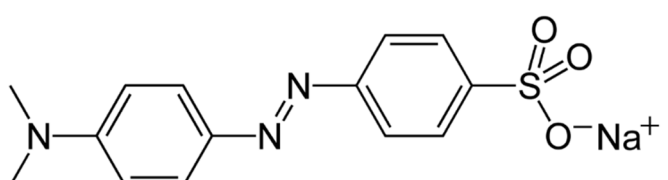
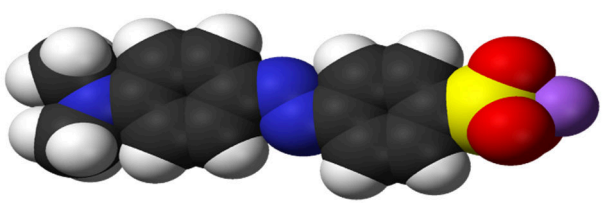
L'orange de méthyle, un composé également reconnu sous le nom d'hélianthine et abrégé en MO **Figure (IV.2)**, est classé comme un colorant azoïque avec une teinte rouge orangée distincte, qui est couramment mise en œuvre dans le secteur textile. Bien que le

peroxyde d'hydrogène seul ne décolore pas une solution de méthylorange, sa décoloration peut être accomplie grâce à l'utilisation du réactif de Fenton. La résistance du méthylorange à l'oxydation est attribuée à la présence de cycles aromatiques et de la liaison azoïque, qui possèdent une formidable délocalisation électronique [29] **Tableau (IV.1)**.



Figure (IV.2): Le méthyle orange en poudre

Tableau (IV.1) : Les propriétés physico-chimiques du MO

Propriétés	Orange de Méthyle (MO)
Apparence	Poudre fine de couleur orange
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	327.34
Solubilité dans l'eau à 20 °C	5.2 $g \cdot L^{-1}$
Point de fusion °C	300
Structure chimique	 

IV.1.5.2. Couleurs de l'indicateur méthyle orange

L'orange de méthyle est un indicateur de pH couramment utilisé dans les titrages en raison de son altération de couleur visible et sans ambiguïté **Tableau (IV.2)**. Son utilité dans les titrages est principalement attribuée à sa capacité à modifier sa teinte au pH d'un acide qui se situe au milieu de la plage. Contrairement à un indicateur universel, qui présente une gamme complète

de variations de couleur, le méthylorange manifeste un point final plus aigu. Dans une solution qui présente une diminution de l'acidité, le méthyl orange se métamorphose d'une teinte rouge à une teinte orange et finalement à une teinte jaune, alors que l'inverse est vrai pour une solution qui montre une escalade de l'acidité [30].

Tableau (IV.2) : Couleurs de l'indicateur méthyle orange

Indicateur	Couleur (acide)	Transition (approximativement)	Couleur (base)
Méthyl orange	rouge	3,1 à 4,4	jaune
Méthyl orange en solution dans le xylène cyanole	pourpre	3,2 à 4,2	vert

IV.2. Evaluation de l'activité photocatalytique

L'étude visait à étudier l'activité catalytique des nanoparticules d'oxyde de zinc biosynthétisées (NPs de ZnO) à l'aide d'une solution d'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et d'extrait de feuilles de *Portulaca oleracea* pour la dégradation du méthyl orange. L'orange de méthyle est un colorant azoïque couramment utilisé dans l'industrie textile. Les chercheurs ont choisi les NPs ZnO comme catalyseur de cette étude en raison de leur potentiel d'applications catalytiques. Ces nanoparticules ont été synthétisées à partir d'une solution d'acétate de zinc dihydraté et de l'extrait de feuilles de *Portulaca oleracea*, une plante connue pour ses propriétés médicinales. La dégradation du méthylorange a été choisie comme réaction cible car il s'agit de l'un des colorants azoïques les plus largement utilisés dans l'industrie textile. Les colorants azoïques posent des problèmes environnementaux en raison de leur persistance et de leur toxicité potentielle. Par conséquent, trouver des méthodes efficaces pour leur dégradation est d'un intérêt significatif. L'étude visait à explorer le potentiel des NP ZnO biosynthétisés pour la dégradation du méthylorange, ce qui pourrait fournir des informations précieuses sur le développement de systèmes catalytiques efficaces et respectueux de l'environnement pour le traitement des eaux usées dans l'industrie textile.

IV.2.1. Réactifs chimiques:

L'acétate de zinc, un composé chimique de formule moléculaire $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et d'une pureté de 98 %, a été acheté auprès de Sigma-Aldrich, un fournisseur bien connu de produits chimiques de laboratoire situé en Allemagne. De plus, du borohydrure de sodium

(NaBH₄) avec un niveau de pureté de 99 % a également été obtenu auprès de Sigma-Aldrich. L'eau distillée, un solvant couramment utilisé dans les expériences de laboratoire, a été utilisée dans toutes les procédures expérimentales. Il convient de noter que le colorant MO, un composant essentiel des expériences, a été fourni par l'Inde.

IV.2.2. Préparation des suspensions des nanoparticules d'oxyde de zinc :

La préparation initiale des suspensions de nanoparticules s'effectue dans l'eau ultrapure, un impératif pour assurer une qualité optimale. L'obtention d'une dispersion satisfaisante nécessite le recours à la sonication, technique puissante mettant en œuvre des ultrasons. Dans le cas spécifique des nanoparticules d'oxyde de zinc, se présentant initialement sous forme d'agrégats ou d'agglomérats, il est primordial de désintégrer au maximum ces structures pour atteindre une dispersion à l'échelle particulaire. Compte tenu des forces attractives conséquentes opérant entre les nanoparticules, une énergie de cisaillement importante doit être délivrée pour rompre ces agglomérats. De plus, une durée prolongée du traitement par ultrasons permet de perturber davantage les interactions intermoléculaires, favorisant ainsi une dispersion plus fine. Cette approche garantit une mise en œuvre optimale des suspensions de nanoparticules, les rendant exploitables pour diverses applications [31].

La concentration de nanoparticules d'oxyde de zinc, initialement préparées dans le but d'être soumises à des tests d'activité photocatalytique, a été déterminée à 5 mg. Cette concentration a été atteinte grâce à un processus méticuleux consistant à suspendre les nanoparticules dans un milieu liquide à l'aide d'une méthode connue sous le nom de sonication, qui consistait à soumettre l'échantillon à des ondes sonores à haute fréquence pendant une heure.

IV.2.3. Activité Photocatalytique :

Principe :

L'étude actuelle visait à évaluer l'efficacité de l'activité photocatalytique dans la dégradation du méthyl orange (MO) à l'aide de nanoparticules (NP) de ZnO synthétisé vert, qui ont été produites à différents niveaux de pH (4, 6, 9,5 et 11). Les nanoparticules de ZnO synthétisées ont été sélectionnées en raison de leurs excellentes propriétés photocatalytiques, qui se sont avérées efficaces dans la dégradation du MO. Les valeurs de pH ont été manipulées au cours du processus de synthèse pour étudier l'effet du pH sur l'activité photocatalytique des NP ZnO [9,32].

Mode opératoire :

Des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées vertes (ZnO NPs) ont été synthétisées à différentes valeurs de pH, notamment 4, 6, 9,5 et 11, et ont été utilisées pour évaluer la photodégradation du méthylorange (MO) [33]. Les expériences ont été menées sous la lumière naturelle du soleil [34]. Dans la première étape, 5 mg de NP ZnO ont été ajoutés à 10 ml de solution MO ($2,5 \times 10^{-5}$ M) pour créer une solution, puis le mélange a été agité en continu pendant environ 30 minutes dans l'obscurité pendant la réaction. La solution a ensuite été placée au soleil sous agitation à environ 30°C , et la solution MO a été centrifugée et utilisée pour mesurer la dégradation. À différents temps, dont 5, 10, 20, 30, 60 et 120 minutes, l'absorbance de la solution a été mesurée à $\lambda_{\text{max}} = 464$ nm et 272 nm [35] à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (SHIMADZU 1800). Pour calculer la quantité d'adsorption à l'équilibre, l'équation **Eq (IV. 1)** q_e (mg/g) a été utilisée :

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

C_0 et C_e (mg/L) représentent la concentration initiale et la concentration de colorant en phase liquide à l'équilibre. Tandis que V représente le volume de la solution (L), et m représente la masse d'adsorbants (g).

L'efficacité de la dégradation a été calculée à l'aide de l'équation **Eq (IV. 2)** ci-dessous :

$$\% \text{ dégradation} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV. 2})$$

Où C_t est la concentration résiduelle en solution à un instant donné (t), et C_0 est la concentration de départ (t).

IV.3. Résultats de l'Activité photocatalytique des NPs d'oxyde de zinc pour la dégradation des colorants azoïques

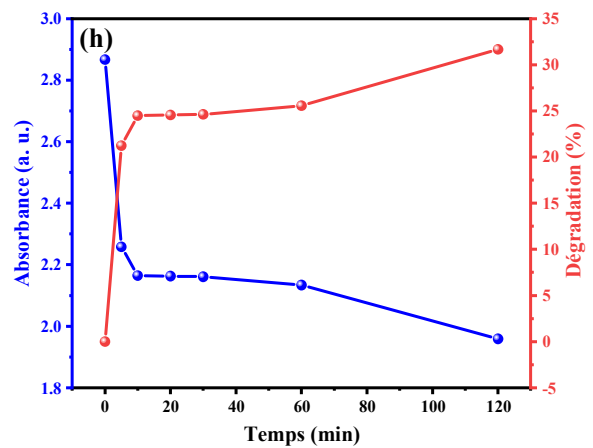
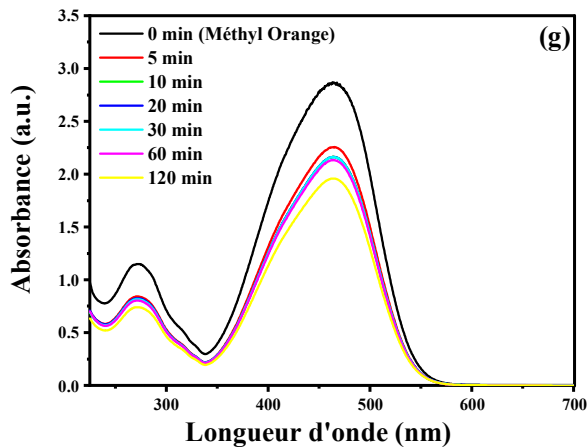
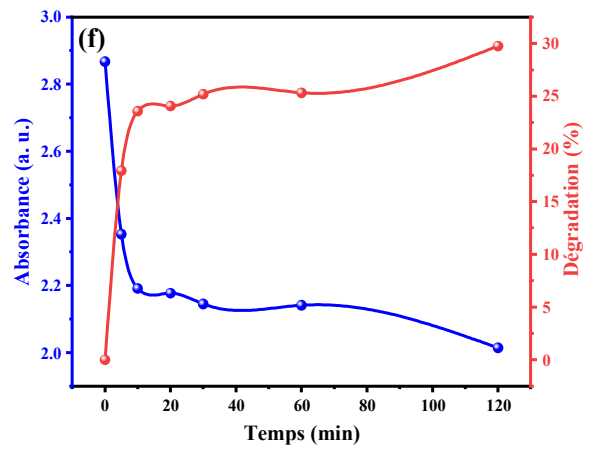
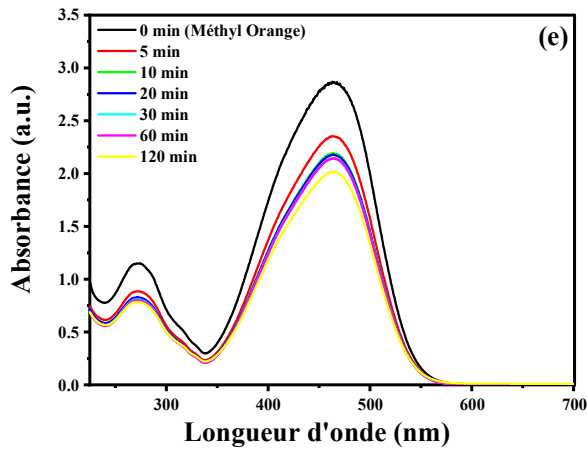
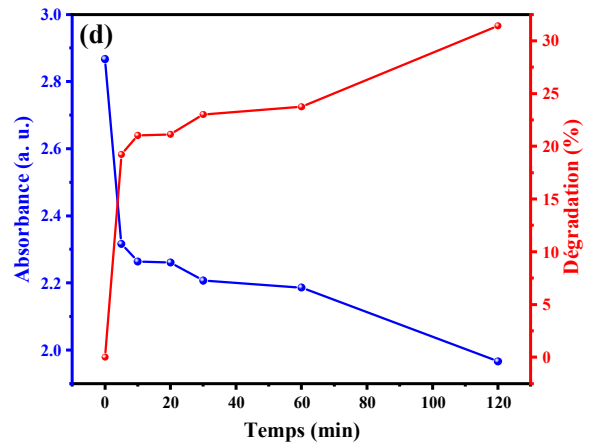
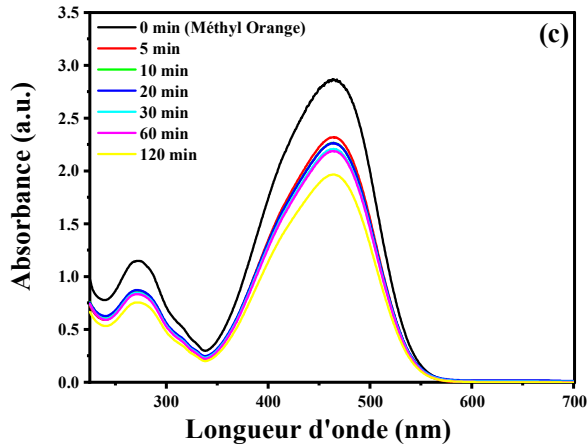
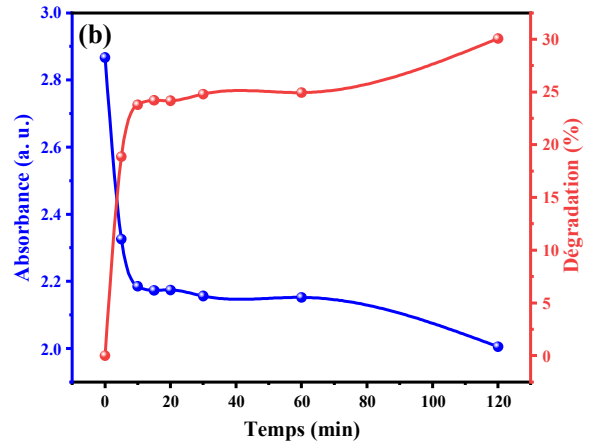
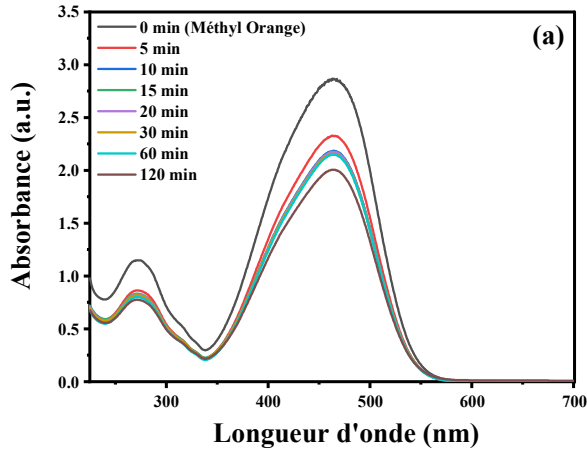
La présente étude visait à étudier la dégradation photocatalytique du MO sous irradiation solaire à l'aide de nanoparticules de ZnO à différentes valeurs de pH (à savoir, 4, 6, 9,5 et 11). Les résultats de cette enquête ont révélé que la majorité du colorant MO était décomposée après 120 minutes d'irradiation (comme illustré à la **Figures (IV.3) b, d, f et h**). Notamment, les résultats obtenus à partir des différents échantillons de nanoparticules de ZnO se sont avérés assez similaires. De telles observations fournissent des informations cruciales sur le mécanisme de dégradation photocatalytique du MO et soulignent le potentiel des

nanoparticules de ZnO en tant que photocatalyseur prometteur à des fins d'assainissement de l'environnement.

Les NPs ZnO à pH 4 peuvent être attribuées à la petite bande interdite (2,97 eV), par rapport aux NPs ZnO à pH = 6 (3,69 eV), pH = 9,5 (3,90 eV) et pH = 11 (3,97 eV) (**Tableau (IV.3)**), comme en raison de la forme des NP, qui favorise la dégradation photocatalytique des colorants organiques, car la forme géométrique joue un rôle essentiel dans la réactivité des NPs [36,37].

L'utilisation environnementale des NPs ZnO biosynthétisées a été étudiée à l'aide de la solution aqueuse de colorant MO, et les résultats sont présentés à la **Figures (IV.3) a, c, e, et g**. Selon les résultats, la première partie de l'expérience a été menée dans l'obscurité pendant 30 min pour étudier l'élimination des polluants via la voie d'adsorption. Les efficacités d'élimination dues à l'adsorption étaient de 31,70 %, 29,75 %, 31,42 % et 30,06 % pour le MO à pH = 4, 6, 9,5 et 11, respectivement. Les propriétés photocatalytiques des NPs ZnO sur la dégradation du colorant MO - et il a été découvert que la dégradation se produisait en deux étapes. Le processus de photodégradation a commencé rapidement puis s'est ralenti. La détérioration retardée dans la deuxième étape pourrait être due aux difficultés d'oxydation des atomes N du colorant et des intermédiaires accumulés dans la première étape, ce qui a ralenti la vitesse de réaction photocatalytique oxydative [38].

Voici les procédures typiques qui sont couramment associées à la dégradation photocatalytique du colorant MO en utilisant des NPs ZnO. Comme postulé par les équations **Eq (IV.4 – 10)**, la photoexcitation, la séparation et la migration des charges, et finalement les processus d'oxydoréduction de surface, h^+ (VB), OH. et O_2^- étaient les espèces réactives générées lors de l'irradiation de les NPs ZnO, respectivement, comme l'ont confirmé des recherches antérieures [39].

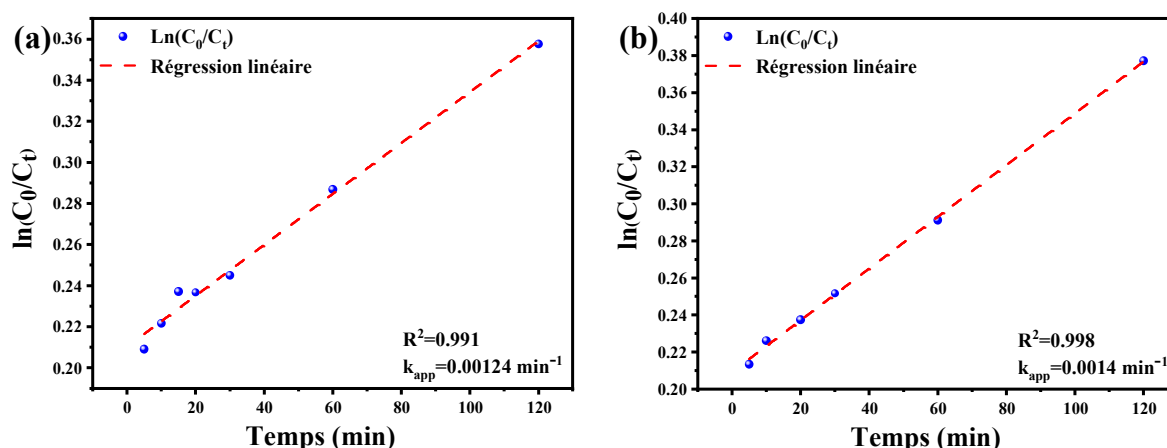


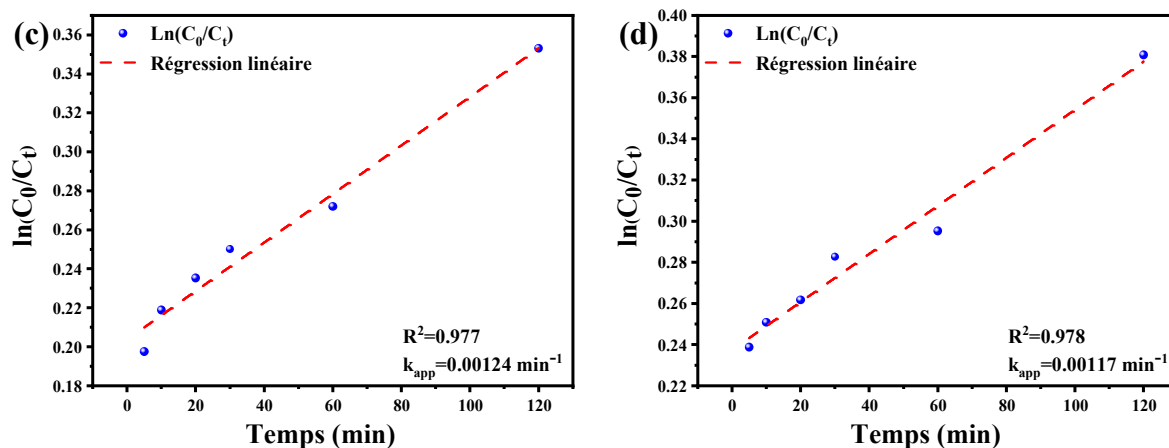
Figures (IV.3) : Réaction à effet temporel des NPs d'oxyde de zinc sur la photodégradation de MO à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5, 11) : (a, b) obtenu par pH = 11, (c, d) obtenu par pH = 9.5, (e, f) obtenu par pH = 6, (g, h) obtenu par pH = 4.

Afin de déterminer la cinétique de dégradation du colorant de MO, une enquête a été menée sur la relation entre $\ln(C_0/C_t)$ et le temps d'irradiation, comme illustré à la **Figures (IV.4)**. Il a été découvert que la cinétique de réaction de premier ordre était respectée dans la réaction de dégradation du MO, sous l'influence catalytique du nanocatalyseur d'oxyde de zinc. La représentation graphique de la **Figures (IV.4)** de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps donne un aperçu des performances catalytiques des nanoparticules biosynthétiques d'oxyde de zinc. Les paramètres cinétiques de la dégradation du colorant MO dans des conditions de réaction optimales ont été examinés en traçant la relation entre $\ln(C_0/C_t)$ et le temps. La linéarité entre $\ln(C_0/C_t)$ et le temps sur la **Figures (IV.4)** indique que la réaction suit une cinétique de pseudo-premier ordre. Ainsi, la vitesse de réaction peut être déterminée par L'équation suivante **Eq (IV. 3)**:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} \times T \quad (\text{IV. 3})$$

Où C_0 et C_t représentent la concentration ou l'absorbance du colorant MO avant et après dégradation, et k_{app} est le taux apparent (min^{-1}). La valeur de la constante de vitesse apparente (k_{app}) est calculée à partir de la pente de la droite conformément à la formule susmentionnée (voir **Tableau (IV.3)**). Les résultats de cette recherche servent à valider davantage la bonne photoréactivité du catalyseur ZnO, affirmant ainsi l'efficacité de dégradation correspondante [40].

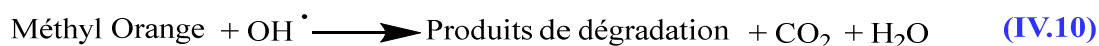
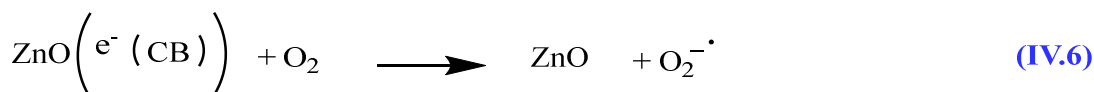
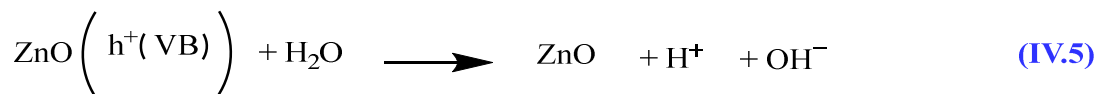
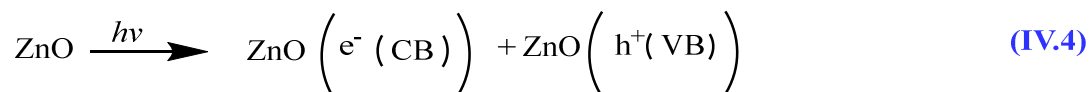




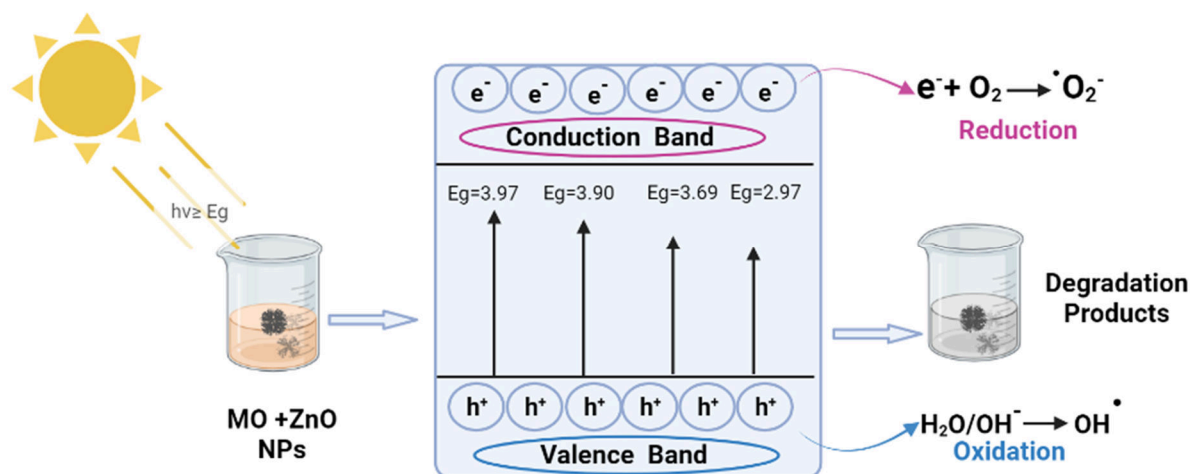
Figures (IV.4) : tracé de $\ln (C_0/C_t)$ en fonction du temps (c) pour les NPs ZnO à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5, 11) dégradation catalysée du colorant MO : (a, b) obtenu par pH = 11 ; (c, d) obtenu par pH = 9,5 ; (e,f) obtenu par pH = 6 ; (g,h) obtenu par pH = 4.

Tableau (IV.3) : Temps de dégradation, efficacité de dégradation, R2 et constante de vitesse sur la photodégradation de MO par NPs d'oxyde de zinc synthétisée à différentes valeurs de pH (4, 6, 9,5, 11)

Échantillons	Gap direct (eV)	E_{g1}^{opt}	Temps (min)	Eff. Dég. (%)	R^2	Constante de vitesse (min^{-1})
pH = 11	3.97		120	30.06	0.991	0.00124
pH = 9.5	3.90		120	31.42	0.998	0.0014
pH = 6	3.69		120	29.75	0.977	0.00124
pH = 4	2.97		120	31.67	0.978	0.00117



La méthodologie proposée pour la photodégradation du colorant MO par les nanoparticules d'oxyde de zinc via l'exposition au soleil peut être délimitée par les équations **Eq (IV.4 – 10)**. Lors de l'exposition des nanoparticules d'oxyde de zinc à l'irradiation solaire (comme illustré à la **Figure (IV.5)**), les électrons de la bande de valence (VB) sont transférés à la bande de conduction (CB), conduisant à un niveau d'énergie qui dépasse la bande interdite de l'oxyde de zinc. (2,97–3,97 eV), provoquant ainsi la création de trous dans la bande de valence (h^+) et d'électrons dans la bande de conduction (e^-), et il est concevable que les trous photogénérés au niveau du VB puissent soit oxyder directement le colorant MO adsorbé, soit réagir directement avec l'hydroxyle (OH.). En attendant, les photoélectrons au niveau du CB pourraient potentiellement transformer l'oxygène (O_2) qui est adsorbé à la surface des nanoparticules d'oxyde de zinc en radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\cdot -}$). En conséquence, les OH et O_2 générés - ont le potentiel de désintégrer photocatalytiquement le colorant MO [41–43].



Figures (IV.5) : Mécanisme de photodégradation du colorant méthylorange (MO) utilisant des NPs de ZnO

IV.4. Conclusion

L'étude actuelle a découvert que l'utilisation de l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea* dans le but de synthétiser des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NP) a conduit à la production de particules avec des caractéristiques physiques distinctes qui affectent de manière significative les caractéristiques de sorption. Le processus impliqué dans cette synthèse est simple, rapide, rentable et respectueux de l'environnement, car il évite l'utilisation de solvants organiques ou d'autres produits chimiques dangereux. Par conséquent, cette méthode de synthèse est plus avantageuse que les techniques classiques de génération de NPs de ZnO. De plus, les NPs ZnO produites présentent une activité photocatalytique élevée pour la dégradation des taches de méthyl orange, en particulier dans des conditions environnementales. De plus, dans le domaine de la médecine, les NPs ZnO se sont avérées efficaces dans le traitement des eaux usées, en particulier dans la dégradation des colorants.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- [1] T. Ito, Y. Adachi, Y. Yamanashi, Y. Shimada, Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes, *Water Res.* 100 (2016) 458–465. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.050>.
- [2] V.K. Balakrishnan, S. Shirin, A.M. Aman, S.R. de Solla, J. Mathieu-Denoncourt, V.S. Langlois, Genotoxic and carcinogenic products arising from reductive transformations of the azo dye, Disperse Yellow 7, *Chemosphere.* 146 (2016) 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.119>.
- [3] N. Neethu, T. Choudhury, Treatment of Methylene Blue and Methyl Orange Dyes in Wastewater by Grafted Titania Pillared Clay Membranes, *Recent Pat. Nanotechnol.* 12 (2018) 200–207. <https://doi.org/10.2174/1872210512666181029155352>.
- [4] A.K. Abass, S.D. Raouf, Advanced Oxidation Process treatment for azo dyes pollutants using ultra-violet irradiation, *J. Phys. Conf. Ser.* 1664 (2020) 12066. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1664/1/012066>.
- [5] I.A. Al-Baldawi, S.R.S. Abdullah, A.F. Almansoori, N. 'Izzati Ismail, H.A. Hasan, N. Anuar, Role of *Salvinia molesta* in biodecolorization of methyl orange dye from water, *Sci. Rep.* 10 (2020) 13980. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70740-5>.
- [6] S. Wang, J.-H. Yun, B. Luo, T. Butburee, P. Peerakiatkhajohn, S. Thaweesak, M. Xiao, L. Wang, Recent Progress on Visible Light Responsive Heterojunctions for Photocatalytic Applications, *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.11.017>.
- [7] H. Xu, L. Xu, Preparation of ZnO Nanomaterials and Their Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants, *J. Donghua Univ. Eng. Ed.* 37 (2020) 271–279.
- [8] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, X. Yang, Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>.
- [9] B. Gherbi, S.E. Laouini, S. Meneceur, A. Bouafia, H. Hemmami, M.L. Tedjani, G.

- Thiripuranathar, A. Barhoum, F. Mena, Effect of pH Value on the Bandgap Energy and Particles Size for Biosynthesis of ZnO Nanoparticles: Efficiency for Photocatalytic Adsorption of Methyl Orange, *Sustainability*. 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/su141811300>.
- [10] A. Boughelout, R. Macaluso, M. Kechouane, M. Trari, Photocatalysis of rhodamine B and methyl orange degradation under solar light on ZnO and Cu₂O thin films, *React. Kinet. Mech. Catal.* 129 (2020) 1115–1130. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01741-8>.
- [11] M. Imran, A. Abutaleb, M. Ashraf Ali, T. Ahamad, A. Rahman Ansari, M. Shariq, D. Lolla, A. Khan, UV light enabled photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized via phase transformation, *Mater. Lett.* 258 (2020) 126748. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126748>.
- [12] D.A. Prado-Chay, M.A. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chávez, R. Oviedo-Roa, J.M. Martínez-Magadán, C. Zuriaga-Monroy, I.J. Hernández-Hernández, P.R. Mayoral, D.R. Gómora-Herrera, J.A. Toledo-Antonio, Synthesis and Photocatalytic Activity of Cu₂O Microspheres upon Methyl Orange Degradation, *Top. Catal.* 63 (2020) 586–600. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01256-5>.
- [13] R.T. Kapoor, M. Danish, R.S. Singh, M. Rafatullah, A.K. H.P.S., Exploiting microbial biomass in treating azo dyes contaminated wastewater: Mechanism of degradation and factors affecting microbial efficiency, *J. Water Process Eng.* 43 (2021) 102255. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102255>.
- [14] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, *Inorg. Chem. Commun.* 115 (2020) 107891. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>.
- [15] H.M. Solayman, M.A. Hossen, A. Abd Aziz, N.Y. Yahya, K.H. Leong, L.C. Sim, M.U. Monir, K.-D. Zoh, Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 109610. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109610>.
- [16] V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 4676–4697. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.

- [17] M.A. Rauf, S. Salman Ashraf, Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 520–530. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.015>.
- [18] S. Cotillas, J. Llanos, P. Cañizares, D. Clematis, G. Cerisola, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Removal of Procion Red MX-5B dye from wastewater by conductive-diamond electrochemical oxidation, *Electrochim. Acta.* 263 (2018) 1–7. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.052>.
- [19] S. Montoya-Suarez, F. Colpas-Castillo, E. Meza-Fuentes, J. Rodríguez-Ruiz, R. Fernandez-Maestre, Activated carbons from waste of oil-palm kernel shells, sawdust and tannery leather scraps and application to chromium(VI), phenol, and methylene blue dye adsorption, *Water Sci. Technol.* 73 (2015) 21–27. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.293>.
- [20] Z. Wang, M. Xue, K. Huang, Z. Liu, Textile dyeing wastewater treatment, *Adv. Treat. Text. Effl.* 5 (2011) 91–116.
- [21] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, The feasibility of using combined Fenton-SBR for antibiotic wastewater treatment, *Desalination.* 285 (2012) 14–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.022>.
- [22] S. Rodrã-Guez-Couto, J.F. Osma, J.L. Toca-Herrera, Removal of synthetic dyes by an eco-friendly strategy [J], *Eng. Life Sci.* 9 (2009) 116–123.
- [23] A. Hethnawi, N.N. Nassar, A.D. Manasrah, G. Vitale, Polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles embedded on Diatomite for adsorptive removal of dye from textile wastewater in a fixed-bed column, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 389–404. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.057>.
- [24] A. Maleki, U. Hamesadeghi, H. Daraei, B. Hayati, F. Najafi, G. McKay, R. Rezaee, Amine functionalized multi-walled carbon nanotubes: Single and binary systems for high capacity dye removal, *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 826–835. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.058>.
- [25] H. Kumari, Sonia, Suman, R. Ranga, S. Chahal, S. Devi, S. Sharma, S. Kumar, P. Kumar, S. Kumar, A. Kumar, R. Parmar, A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation, *Water, Air, Soil Pollut.* 234 (2023) 349. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06359-9>.

- [26] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, M. Dezotti, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 631–642. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.073>.
- [27] H.G.O. Becker, *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1967.
- [28] T. Shindhal, P. Rakholiya, S. Varjani, A. Pandey, H.H. Ngo, W. Guo, H.Y. Ng, M.J. Taherzadeh, A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater, *Bioengineered.* 12 (2021) 70–87. <https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1863034>.
- [29] M. Dumitru, A. Samide, M. Preda, A. MOANȚĂ, Kinetic study of methyloange oxidation process from aqueous solutions, *Rev. Chim.* 60 (2009) 957.
- [30] Tir Mabrouka, K. Samah, Elimination du colorant (Méthyl orange) Par les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), (2018).
- [31] A. BOUAFIA, Optimisation de biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de fer par l'utilisation de différents extraits des plantes et évaluation de leur activité biologique, (2022).
- [32] S. Meneceur, H. Hemmami, A. Bouafia, S.E. Laouini, M.L. Tedjani, D. Berra, M.S. Mahboub, Photocatalytic activity of iron oxide nanoparticles synthesized by different plant extracts for the degradation of diazo dyes Evans blue and Congo red, *Biomass Convers. Biorefinery.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02734-4>.
- [33] M.N. Rashed, A. El-Amin, Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ under different solar irradiation sources, *Int. J. Phys. Sci.* 2 (2007) 73–81.
- [34] G.-S. Wang, C.-H. Liao, F.-J. Wu, Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide, *Chemosphere.* 42 (2001) 379–387. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00153-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00153-3).
- [35] A.B. Khan, S. Kathi, Evaluation of heavy metal and total petroleum hydrocarbon contamination of roadside surface soil, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11 (2014) 2259–2270. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0626-8>.
- [36] P. Basnet, T. Inakhunbi Chanu, D. Samanta, S. Chatterjee, A review on bio-synthesized

- zinc oxide nanoparticles using plant extracts as reductants and stabilizing agents, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 183 (2018) 201–221. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.04.036>.
- [37] N. Balázs, K. Mogyorósi, D.F. Srankó, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszkó, A. Dombi, P. Sipos, The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 356–362. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.018>.
- [38] V.N. Blaskov, I.D. Stambolova, K.I. Milenova, K.L. Zaharieva, L.D. Dimitrov, D.D. Stoyanova, A.E. Eliyas, The photo-degradation of Methylene Blue and Methyl Orange dyes and their mixture by ZnO obtained by hydrothermally activated precipitates, *Bulg. Chem. Commun.* 49 (2017) 183–187.
- [39] H. Li, S. Yin, Y. Wang, T. Sato, Efficient persistent photocatalytic decomposition of nitrogen monoxide over a fluorescence-assisted CaAl₂O₄:(Eu, Nd)/(Ta, N)-codoped TiO₂/Fe₂O₃, *Appl. Catal. B Environ.* 132–133 (2013) 487–492. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.026>.
- [40] S.E. Laouini, A. Bouafia, A. V Soldatov, H. Algarni, M.L. Tedjani, G.A.M. Ali, A. Barhoum, Green Synthesized of Ag/Ag₂O Nanoparticles Using Aqueous Leaves Extracts of Phoenix dactylifera L. and Their Azo Dye Photodegradation, *Membranes (Basel)*. 11 (2021) 468. <https://doi.org/10.3390/membranes11070468>.
- [41] B. Palanisamy, C.M. Babu, B. Sundaravel, S. Anandan, V. Murugesan, Sol–gel synthesis of mesoporous mixed Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst: Application for degradation of 4-chlorophenol, *J. Hazard. Mater.* 252–253 (2013) 233–242. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.060>.
- [42] X. Chen, Z. Wu, D. Liu, Z. Gao, Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 143. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1904-4>.
- [43] Z. Li, G. Liu, Q. Su, C. Lv, X. Jin, X. Wen, UV-Induced Photodegradation of Naproxen Using a Nano γ -FeOOH Composite: Degradation Kinetics and Photocatalytic Mechanism, *Front. Chem.* 7 (2019). <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00847>.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale et perspectives

Les progrès actuels en nanotechnologie sont principalement centrés sur des techniques durables et économiques de synthèse de nanomatériaux. Une méthode notable qui gagne du terrain est la production écologique de nanoparticules grâce à un processus connu sous le nom de synthèse verte, qui exploite les ressources biologiques à cet effet. Cette approche respectueuse de l'environnement marque l'aube d'une nouvelle ère dans le domaine des nanotechnologies sûres. La nanotechnologie, un domaine en pleine expansion, s'articule autour de la manipulation et de l'utilisation de nanomatériaux dans la plage nanométrique de [1 à 100] nm. Cette entreprise présente des défis complexes liés à la structure, à la fonctionnalité et à l'application pratique, qui soulignent tous le rôle essentiel de la chimie dans son progrès.

La nanobiotechnologie englobe le domaine complet de la conception, de la création, du contrôle et de l'application de nanomatériaux, en particulier des nanoparticules mesurant moins de 100 nanomètres, ainsi que de divers dispositifs construits à partir de ces nanomatériaux, en mettant l'accent principalement sur les nanosupports et autres systèmes d'administration de médicaments. Cette approche innovante ouvre la porte à la réutilisation de nombreux agents thérapeutiques traditionnels, les rendant plus polyvalents et efficaces dans diverses applications.

Dans cette étude, des nanoparticules d'oxyde de Zinc synthétisées vertes à partir d'une solution d'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à l'aide d'extrait de feuilles de *Portulaca oleracea* et étudie les effets de valeurs de pH variées de 4, 6, 9,5 et 11 sur la production de ZnO NPs, les propriétés optiques et l'activité catalytique vis-à-vis de la dégradation du méthyl orange. Les caractérisations des nanoparticules obtenues ont été étudiées à l'aide de méthodes conventionnelles, notamment UV-Vis, FT-IR, XRD, SEM et EDX pour valider la nature des produits finaux produits par la synthèse verte.

Le changement de couleur de la solution du vert au brun en 30 minutes est l'observation visuelle la plus visible au cours de la réaction. La couleur brune indique que les ZnO NPs sont en cours de synthèse. Dans notre étude, nous avons proposé un mécanisme possible pour réduire le Zn^{2+} en Zn(0) par les métabolites secondaires présents dans l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea*, formant ainsi des ZnO NPs.

La synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc a été confirmée par des techniques de caractérisation optique telles que l'UV-Vis et le FTIR en montrant les bandes d'absorption du Zn-O et la disparition des bandes d'absorption du polyphénol suite à la réduction des ions zinc.

À l'aide de l'analyse DRX, nous avons pu identifier la présence d'une phase d'oxyde de zinc dans les nanoparticules d'oxyde de zinc produites à partir de l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea L.*, qui avait une structure cristalline hexagonale et des tailles de grains allant de 22,17 nm à 27,38 nm.

En effet, à partir des images SEM, nous pouvons observer que la majorité des échantillons des ZnO NPs étaient de forme sphérique ou ovale. Les ZnO NPs étaient agrégées, avec un petit nombre de particules uniques dispersées. La distribution de taille moyenne des ZnO NPs biosynthétisés est principalement d'environ 70 nm.

L'évaluation de l'activité photocatalytique in vitro des nanoparticules d'oxyde de Zinc pour la dégradation de méthyl orange a été réalisée, les ZnO NPs se sont avérées efficaces dans le traitement des eaux usées, en particulier dans la dégradation des colorants.

Dans le cadre de la poursuite de cette étude, Afin d'augmenter l'efficacité des nanoparticules d'oxyde de zinc pour la dégradation des colorants organiques dans les eaux usées, il sera nécessaire de contrôler la dispersion et la morphologie de ces nanoparticules en modifiant les conditions et paramètres de synthèse (temps de réaction, temps de chauffage, concentration de précurseur).

ANNEXES

Article scientifique international de catégorie A:



B. Gherbi, S.E. Laouini, S. Meneceur, A. Bouafia, H. Hemmami, M.L. Tedjani, G. Thiripuranathar, A. Barhoum, F. Mena, *Effect of pH Value on the Bandgap Energy and Particles Size for Biosynthesis of ZnO Nanoparticles: Efficiency for Photocatalytic Adsorption of Methyl Orange*, *Sustain.* 14 (2022) 11300. <https://doi.org/10.3390/su141811300>.