



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux

Présenté et soutenu par :
Hasnaoui Ikram

Le :

Synthèse par chimie verte d'un oxyde photocatalyseur

Jury :

Dr	Sriti Fatima Zohra	MCA	Université Med Khider de Biskra	Encadreur
Dr	Abba Malika	MCA	Université Med Khider de Biskra	Présidente
Dr	Bounab Karima	MCA	Université Med Khider de Biskra	Examineur

Année universitaire : **2022/2023**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remercièrent

Tout d'abord, je remercie **Dieu** Tout-Puissant de m'avoir donné Courage, force, volonté et patience pour faire cet humble travail.

Remerciements particuliers à mon encadreur Dr. « **Sriti Fatima Zahra** », Qui a dirigé ce travail et pour les nombreux encouragements et conseils qu'elle m'a prodigués, et je lui suis très reconnaissante de m'avoir accordé du temps, notamment pour la rédaction de ce manuscrit.

Je tiens également à remercier les **membres du jury** du cercle d'honneur, Mme « **Abba Malika** » et Mme « **Bounab Karima** » d'avoir accepté d'être parmi les jury.

Je remercie également tous les **membres du Laboratoire** de chimie, dirigé par Mme « **Hayat benmachiche** » pour leur aide durant mon travail.

Je tiens également à remercier l'étudiante en doctorat, « **Achour Achouak** », de m'avoir aidé et apporté tout le soutien pour l'analyse "photocatalytique".

Je tiens à remercier mes honorables parents « **ma mère et mon père** » car ce travail représente un petit fruit de leur souffrance et de leur labeur sur moi, sans qui ces années ne se seraient pas passées avec succès. Merci à eux Leur soutien, leurs encouragements et surtout leur amour qui a toujours été une ressource inciter.

Je tiens également à remercier **mes sœurs** pour leur soutien, me donnant du courage et me soutenant dans ce travail.

Je tiens à remercier tous les **camarades** et tous ceux qui m'ont gentiment donné des informations qui m'ont aidé pour accomplir ce travail de master.

Merci à tous.



Dédicace

Je dédie ce travail qui est l'aboutissement de toutes ces années d'études toujours couronnées de succès.

À celle qui m'a élevé et a travaillé pour moi et a sacrifié le précieux et le précieux pour me voir dans cette position, ma chère mère.

A celui dont la tête a vieilli de fatigue et d'effort pour ma réussite et son soutien pour moi, qui a été la source de force et de courage, mon cher père.

Au compagnon du chemin et au soutien de la vie, merci pour votre soutien et votre présence à mes côtés dans les situations les plus difficiles.

À mes sœurs sociables qui ont toujours partagé toutes les fatigues avec moi et qui ont été mon confortable refuge, merci pour tout l'amour et le soutien.

Les petites jeunes

A tous les collègues

A tous les membres de la famille petits et grands.

إهداء

أكرس هذا العمل الذي هو تتويج لكل سنوات الدراسة التي طالما تكلمت بالنجاح.

إلى من ربطني و تعبت لأجلي و ضحت بالغالي و النفيس لرايتي في هذا المقام

أمي العزيزة.

إلى من اشتعل الراس شيبا تعباً و جهداً على نجاحي و دعمه لي الذي كان مصدر

القوة و الشجاعة

أبي الغالي.

إلى رفيق الدرب و سند الحياة شكراً على دعمك و وقوفك معي في أصعب

المواقف.

إلى أخواتي المؤمنات اللاتي طالما تقاسموا معي كل التعب و كانوا الملجأ المريح لي

شكراً على كل الحب و الدعم.

إلى البراعم الصغار.

إلى كل أفراد العائلة كبير و صغير.

إلى كل أساتذتي الذين كان لهم الفضل في نجاحي هذا.

إلى كل الزميلات.

SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicace	
Sommaire	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale	

Chapitre I : Nano-Etat de l'Art

I.1. Pourquoi un intérêt si fort pour les nanos?	1
I.2. Définitions	2
I.2.1. Le nanomonde	2
I.2.2 Nanoscience.....	3
I.2.3 Nanotechnologies.....	3
I.2.4. Nanomatériaux.....	4
I.2.4.1. Définition	4
I.2.4.2. Historique.....	4
I.2.4.3. Les différentes familles des nanomatériaux.....	8
I.2.4.4. Classification des nanomatériaux	10
I.2.4.5. Quelques exemples de nanomatériaux.....	17
I.3. Nanoparticules	19
I.3.1. Définition.....	19
I.3.2. Procédés d'élaboration des nanoparticules.....	20
I.3.2.1.Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique et mécanique	21
I.3.2.2. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique	22
I.3.2.3. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie biologique :	23
I.3.3. Propriété des nanoparticules	24
I.3.3.1. Propriétés optiques	24
I.3.3.2. Propriétés catalytiques	25
I.3.3.3. Propriétés Antimicrobiens	25
I.3.3.4. Propriétés magnétiques	25
I.3.3.5. Propriétés vibrationnelles.....	26
I.3.3.6. Propriétés mécaniques	26
I.3.3.7. Propriétés électriques, photocatalytiques.....	26
I.3.4. Application des nano particules.....	26

I. Cycle de vie des nanomatériaux et Impact environnementaux.....	30
---	----

Référence Chapitre I

Chapitre II : L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

II.1. Généralité sur le composé ZnO	44
II.2. Propriétés de l'oxyde de zinc.....	45
II.2.1. Propriétés structurales.....	45
II.2.2. Structure de bande électronique	47
II.2.3. Propriétés électriques.....	49
II.2.4. Propriétés optique	50
II.2.6. Propriétés chimiques et catalytiques.....	50
II.3. Applications de ZnO	50
II.4. Méthode de synthèse et techniques de caractérisation	51
II.4. 1. Méthode de synthèse : La synthèse verte de ZnO	54
II.4.1.1. Historique de la chimie verte	55
II.4.1.2. Définition et principe.....	55
II.4.1.3. Matières premières pour la chimie « verte » : Composants biologiques.....	58
II.4.1.4. Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes.....	61
II.4.1.5. Avantages et Inconvénients de la chimie verte.....	62
II.4. 2. Technique de caractérisation	63
II.4.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	63
II.4.2.2. Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible (UV-Visible).....	65
II.4.2.3. Caractérisation photocatalytique	68

Référence Chapitre II

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. La synthèse verte des nanoparticules de ZnO	79
III.1.1. Matériels et produits.....	79
III.1. 2. Synthèse verte	80
III.1. 2.1. Synthèse des nanoparticules ZnO à partir d'extrait de grains de café	80
III.1. 2.2. Synthèse des nanoparticules ZnO à partir d'extrait des feuilles d'eucalyptus	83
III.1.2.3. Synthèse des nanoparticules ZnO à partir de l'extrait de l'écorce de grenade ...	86
III.1.2.4. Synthèse des nanoparticules ZnO à partir de l'extrait des feuilles de coriandre	89
III.1.2.5. Synthèse des nanoparticules ZnO à partir de l'extrait de gingembre et d'ail	92
III.1.2.6. Résultats de la synthèse verte des NPs ZnO.....	96

III. 2. Mécanisme de formation des nanoparticules ZnO	99
III.3. Synthèse chimique de nanoparticules de ZnO	102
III.4. Caractérisation des nanoparticules ZnO	105
III.4.1. Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)	105
III.4. 2. Caractérisation par la spectroscopie UV-visible	108
III.5. Applications des nanoparticules ZnO	111
III.5.1. Application de ZnO comme agent de conservation	111
III.5.2. Application photocatalytique: Etude de la dégradation de bleu de méthylène par les NPS ZnO synthétisées	115

Référence Chapitre III

Conclusion Générale

Résumé

Annexe

Liste de tableau

Chapitre I :	
<u>Tableau I.1</u>	Domaines d'application en fonction du type de nanoparticules.
<u>Tableau I.2</u>	Les applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.
<u>Tableau I.3</u>	Risques environnementaux des nanomatériaux.
Chapitre II :	
<u>Tableau II.1</u>	Quelques différences entre les deux structures du ZnO.
<u>Tableau II. 2</u>	Quelques domaines d'application des NPs ZnO.
<u>Tableau II.3</u>	Les 12 principes de la chimie verte.
Chapitre III :	
<u>Tableau III.1 :</u>	Comparaison entre les couleurs de l'extrait et les couleurs du mélange réactionnel (extrait + Zn ²⁺).
<u>Tableau III.2 :</u>	Comparaison entre les couleurs des NPs ZnO avant et après calcination
<u>Tableau III. 3.a :</u>	Apparence physique de la tomate témoin pendant 15 jours de conservation.
<u>Tableau III.3.b :</u>	Apparence physique de la tomate pulvérisée, par la solution des NPs ZnO, pendant 15 jours de conservation.
<u>Tableau III.4 :</u>	Caractéristiques et structure chimique du Bleu de Méthylène.
<u>Tableau III.5 :</u>	Comparaison, en fonction du temps, de l'effet des 2 photocatalyseurs sur la dégradation de BM.

Liste des figures

Chapitre I :	
<u>Figure I.1</u>	Echelle du nanomonde.
<u>Figure I.2</u>	Chronologie résumant les civilisations anciennes.
<u>Figure I.3</u>	Exemples de nanomatériaux artisanaux utilisés à l'époque médiévale : La coupe Lycurgus est rouge brillant lorsque la lumière traverse le verre qui contient l'alliage Au-Ag NP.
<u>Figure I.4</u>	Chronologie de la découverte des nanomatériaux à l'ère des nanotechnologies modernes.
<u>Figure I.5</u>	Nanomatériaux manufacturés, selon la norme ISO TS 80004 1&2
<u>Figure I.6</u>	Exemple de nanoparticule (a), nanofibre et nanotube (b), nanoplats (c).
<u>Figure I.7</u>	Classification des nanomatériaux.
<u>Figure I.8</u>	Classification des nanomatériaux en fonction leurs compositions chimiques.
<u>Figure I.9</u>	Représentation d'un (a)liposome, (b) micelle et (c) dendrimère.
<u>Figure I.10:</u>	Classification des nanomatériaux selon leur porosité (a) et leur cristallinité (b).
<u>FigureI.11</u>	Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.
<u>FigureI.12</u>	Les différentes méthodes de synthèse pour l'élaboration des nanoparticules
<u>FigureI.13</u>	Schéma d'un procédé sol-gel pour nanopoudres.
<u>Figure I.14</u>	Les différents domaines d'application des nanoparticules..
<u>Figure I.15</u>	Cycle de vie des nanomatériaux manufacturés dans l'environnement, ENM Engineered Nanomaterial
Chapitre II :	
<u>Figure II.1</u>	Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle.
<u>Figure II.2</u>	Structures cristallines de ZnO.
<u>Figure II.3</u>	(a)Diagramme schématique montrant la structure électronique de bande d'un semi-conducteur [13].(b) Structure de bandes du ZnO.

<u>Figure II.4</u>	Schématisation d'une couche mince (a) et d'une nanoparticule (b) de ZnO aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses.
<u>Figure II.5</u>	Principales applications des nanoparticules d'oxyde de zinc.
<u>Figure II.6</u>	Les douze principes de la chimie verte.
<u>Figure II.7</u>	Diverses ressources naturelles utilisées pour la synthèse de nanoparticules « vertes ».
<u>Figure II.8</u>	Plantes Phytochimiques.
<u>Figure II.9</u>	Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques.
<u>Figure II.10</u>	(a) Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.(b)Présentation de l'appareil infrarouge.
<u>Figure II.11</u>	(a) Le principe de spectrophotomètre. (b) Spectromètre UV-VISIBLE.
<u>Figure II.12</u>	Principe de la photocatalyse : exemple de particule ZnO
Chapitre III :	
<u>Figure III.1</u>	Collecte des déchets de café.
<u>FigureIII.2</u>	Les étapes de la synthèse verte des NPs ZnO en utilisant les grains de Café
<u>Figure III. 3</u>	(a) Feuilles d'eucalyptus, (b) structure chimique de l'eucalyptol.
<u>Figure III.4</u>	Les étapes de la synthèse verte des NPs ZnO en utilisant l'extrait des feuilles d'eucalyptus.
<u>FigureIII.5</u>	Étapes de collecte des déchets d'écorces de grenade.
<u>Figure III.6</u>	Les étapes de la synthèse verte des NPs ZnO en utilisant l'extrait d'écorce de grenade.
<u>Figure III. 7</u>	Les feuilles de coriandre.
<u>Figure III.8</u>	Les étapes de la synthèse verte des NPs ZnO en utilisant l'extrait des feuilles de coriandre.
<u>Figure III.9</u>	(a) Racine de gingembre, et (b) Gousse d'ail.

<u>Figure III.10</u>	Les étapes de la synthèse verte de NPs ZnO en utilisant l'extrait de gingembre.
<u>Figure III.12</u>	Point de vue pour mécanisme de formation du NP de ZnO par la synthèse verte.
<u>Figure III.13.a</u>	Mécanisme possible de synthèse des NPs ZnO.
<u>Figure III.13.b</u>	Mécanisme détaillé de la formation des NPS ZnO.
<u>Figure III.14</u>	Les étapes de la synthèse chimique des NPS ZnO.
<u>Figure III.15</u>	Les spectres FTIR des nanoparticules de ZnO synthétisées en utilisant différentes sources d'extraits.
<u>Figure III.16</u>	Le spectre FTIR de NPs ZnO synthétisées par la voie chimique.
<u>Figure III.17</u>	Spectres UV-Vis des NPs de ZnO synthétisées par les deux méthodes (verte et chimique).
<u>Figure III.18</u>	Effet du confinement quantique : relation entre les diamètres des NP semi-conductrices, la valeur énergétique de leur bande interdite (gap) et leur longueur d'onde d'émission.
<u>Figure III.19</u>	Solution mère de BM.
<u>Figure III. 20</u>	Evolution de la dégradation photocatalytique du BM sous l'effet de NPs-ZnO : (a) à base d'extrait d'Eucalyptus et (b) à base d'extrait de Gingembre (La dégradation de la couleur de BM et Spectres d'absorption UV-Visible de BM.)
<u>Figure III.21</u>	Pourcentage temporel de dégradation de BM par les deux catalyseurs :NPs-ZnO de Eucalyptus etNPs-ZnO de Gingembre.
<u>Figure III.22</u>	Élucidation de la photodégradation de MB.

Introduction générale

Introduction générale

Depuis quelques dizaines d'années, les recherches s'orientent vers l'infiniment petit : le nanomonde. Le nanomètre représente un milliardième de mètre, 50 000 fois plus petit que l'épaisseur d'un cheveu ! C'est ce qui permet de nous rapprocher de la taille d'un atome : 0,1nm. Dans la nature, cette échelle est courante : au niveau des assemblages d'atomes pour former des molécules, des protéines, et au niveau de leurs interactions. On comprend mieux qu'à cette taille, il est tout à fait possible de manipuler la matière, atome par atome, de la fabriquer, d'améliorer ses propriétés chimiques, physiques ou électroniques. Associant les compétences des chercheurs en chimie, physique et biologie, plusieurs voies prometteuses s'ouvrent à la science dans l'univers des matériaux, de l'électronique ou de la médecine.

Ainsi, un monde nouveau est en train de naître. Il nous promet des produits plus petits, plus légers, moins chers. Il nous propose des ordinateurs plus performants, des moyens de communication plus rapides, des traitements médicaux plus efficaces, un environnement plus propre, un cadre de vie plus agréable. C'est le nanomonde : le monde des nanosciences et des nanotechnologies. Il vise à élaborer de nouveaux matériaux et des composants toujours plus petits, à construire "atome par atome" de nouvelles molécules et à les assembler pour réaliser de nouvelles fonctions, et à exploiter des phénomènes nouveaux qui n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

L'élaboration des nanomatériaux, par exemple les nanoparticules, est dominée par diverses méthodes physiques et chimiques. Les méthodes physiques nécessitent généralement des températures élevées et un équipement coûteux, ce qui peut limiter les applications potentielles sur le plan industriel, notamment celles nécessitant une production à grande échelle. Alors que les méthodes chimiques sont des méthodes de production de masse coûteuses et nuisibles [1]. Ainsi, ces méthodes conduisent souvent à la présence de certaines espèces chimiques toxiques adsorbées sur la surface qui peuvent avoir des effets indésirables dans les applications médicales [2].

Afin d'éviter la formation de sous-produits toxiques, les méthodes de synthèse respectueuses de l'environnement et durables sont utilisées en chimie « verte ». Différents matériaux biologiques, tels que des extraits de plantes, des algues, des champignons, des bactéries, etc., sont utilisés dans la synthèse « verte » des nanoparticules métalliques et oxydes

Introduction générale

métalliques. L'utilisation d'extraits de plantes est assez facile pour obtenir des nanoparticules à grande échelle, par rapport à la synthèse avec des champignons et des bactéries.

La synthèse verte ou “ biosynthèse” a ouvert la voie à la production durable et sûre de nanoparticules et s'est révélée la meilleure méthode en raison de sa cinétique plus lente, de la facilité de manipulation et du contrôle de la croissance des cristaux pour la stabilisation des nanoparticules [3]. Cette méthode utilise de nombreuses ressources écologiques telles que des extraits de plantes. L'utilisation de ces derniers a pris une importance considérable grâce à l'amélioration des propriétés chimiques, physiques et biologiques des particules synthétisées par cette méthode [4].

Parmi les oxydes synthétisés par cette méthode on trouve les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO). Cet oxyde est parmi les oxydes métalliques retrouvés grandement dans l'environnement, il présente des propriétés très intéressantes, et il est utilisé dans des domaines aussi divers et variés tels que les industries pharmaceutiques, électroniques, catalytique, cosmétiques et médicales.

L'objectif de ce travail est de synthétiser, et de caractériser, des nanoparticules d'oxyde de zinc par un procédé de chimie verte en utilisant des extraits de différentes parties de sources végétales tels que : la tige, la feuille, l'écorce, les grains....etc. Deux types d'application de ces nanoparticules ont été démontrés.

Les grands axes de ce travail se présentent comme suit:

Le premier chapitre présente un état de l'art sur le nanomonde, à savoir, les nanomatériaux et leurs classifications, les nanoparticules et leurs propriétés ainsi que les domaines de leurs applications. Un résumé sur certaines méthodes, physique ; chimique et biologique, utilisées pour la préparation des nanoparticules a été aussi donné dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur l'oxyde de zinc, ses domaines d'applications et ses propriétés particulières telles que structure cristalline, structure de bande électronique, propriétés électriques, propriétés optiques, propriétés catalytiques. La méthode de la synthèse verte de ZnO à l'échelle nanométrique a été bien détaillée. Les principales techniques de caractérisations telles que l'UV-Visible et FTIR ont été représentées dans ce chapitre.

Introduction générale

Dans le troisième chapitre nous présentons la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par la méthode chimie verte. Cette synthèse a été réalisée en utilisant des matériaux biologiques comme les feuilles d'eucalyptus et de coriandre, l'écorce de grenade, tige de gingembre, grains de café et les gousses d'ail. La caractérisation des échantillons par la spectroscopie IR et l'UV-Visible a été étudié et discuté. L'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO a été examinée en évaluant la dégradation du bleu de méthylène dans une solution aqueuse sous irradiation à la lumière visible. L'application des nanoparticules ZnO comme agent de conservation a été réalisé en étudiant leurs effets sur la durée de conservation des tomates.

Une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

Introduction générale

Références

- [01] Y. Chen and S. Ma, "Preparation and photoluminescence studies of high-quality AZO thin films grown on Znbuffered Si substrate," *Materials Letters*, vol. 162, pp. 75-78, 2016.
- [02] U. K. Parashar, P. S. Saxena, and A. Srivastava, "Bioinspired synthesis of silver nanoparticles," *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, vol. 4, 2009.
- [03] Singh. A, Jain. D, Upadhyay. M. K, Khandelwal . N, Verma. H. N, (2010) « Green synthesis of silver nanoparticles using *Argemone mexicana* leaf extract and evaluation of their antimicrobial activities » *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 5, PP 483–489.
- [04] **Iravani, S, (2011)** « Green synthesis of metal nanoparticles using plants » *Green Chem.*, 13, PP 2638–2650.



*Chapitre I : Nano-Etat
de l'Art*

Le préfixe « Nano », dérivé du grec « nanos » qui signifie « nain », est de plus en plus utilisé dans la communauté scientifique. Aujourd'hui Nano est un label populaire pour la science moderne, et de nombreux mots précédés de ce préfixe fleurissent dans le dictionnaire : nanoscience, nanotechnologie, nanostructure, nanoparticule, nanotube... La naissance de ce concept est liée au discours de R. Feynman en Décembre 1959 au meeting de l' American Physical Society: « What would happen if we could arrange the atoms one by one the way we want them? ». Nano est aussi utilisé comme un adjectif afin de décrire des objets, systèmes ou phénomènes avec des caractéristiques résultant d'une structure nanométrique.

Dans ce chapitre, nous donnons un aperçu sur les nanomatériaux, les nanoparticules, leurs classifications, leurs propriétés et leurs domaines d'application ainsi que certaines méthodes couramment utilisées pour leurs préparations.

I.1. Pourquoi un intérêt si fort pour les nanos?

Les nanotechnologies et les nanomatériaux représentent un nouveau « monde » où la matière possède des propriétés très différentes de ce qu'elle présente à une échelle plus grande ou à l'échelle macroscopique. Rappelons que la diminution de la taille des matériaux va se traduire par le fait que leur surface va occuper une place de plus en plus grande par rapport à leur volume : le ratio Surface/Volume est alors plus important. Cela va conduire à l'échelle nanométrique [1] :

- à ce que la fraction des atomes sur la surface soit très importante, de l'ordre de 80% des atomes du matériau.
- à la prépondérance de la surface et des forces surfaciques par rapport aux forces volumiques.
- à une plus grande réactivité de la matière : les réactions chimiques se produisant à la surface, il va en résulter que les propriétés de surface (échanges, adhérence, réactions chimiques) vont dominer les propriétés du volume, et l'on va observer des comportements de la matière totalement différents.
- points d'ébullition et points de fusion différents aux deux échelles nanométrique et classique.
- le point de fusion n'est plus à une température identique à la température de solidification : le matériau va présenter une hystérésis centrée autour de la

température de transition de phase du corps macroscopique, et cette hystérésis va dépendre de la taille de la nanoparticule.

- la solubilité va augmenter.
- la dureté et la durabilité seront différentes, généralement plus élevées pour les nanos par rapport au matériau macroscopique.
- la couleur et la fluorescence vont changer : l'or est rouge à l'échelle nanométrique.

Il en sera de même pour de nombreuses autres propriétés, par exemple : la perméabilité magnétique, la conductivité électrique, la réactivité chimique, etc.

I.2. Définitions

I.2.1. Le nanomonde

L'unité de référence du nanomonde est le nanomètre (noté en abrégé nm). Le préfixe nano vient du grec nanos qui signifie nain [2]. Sur la Figure I.1 on donne l'échelle du nanomonde.

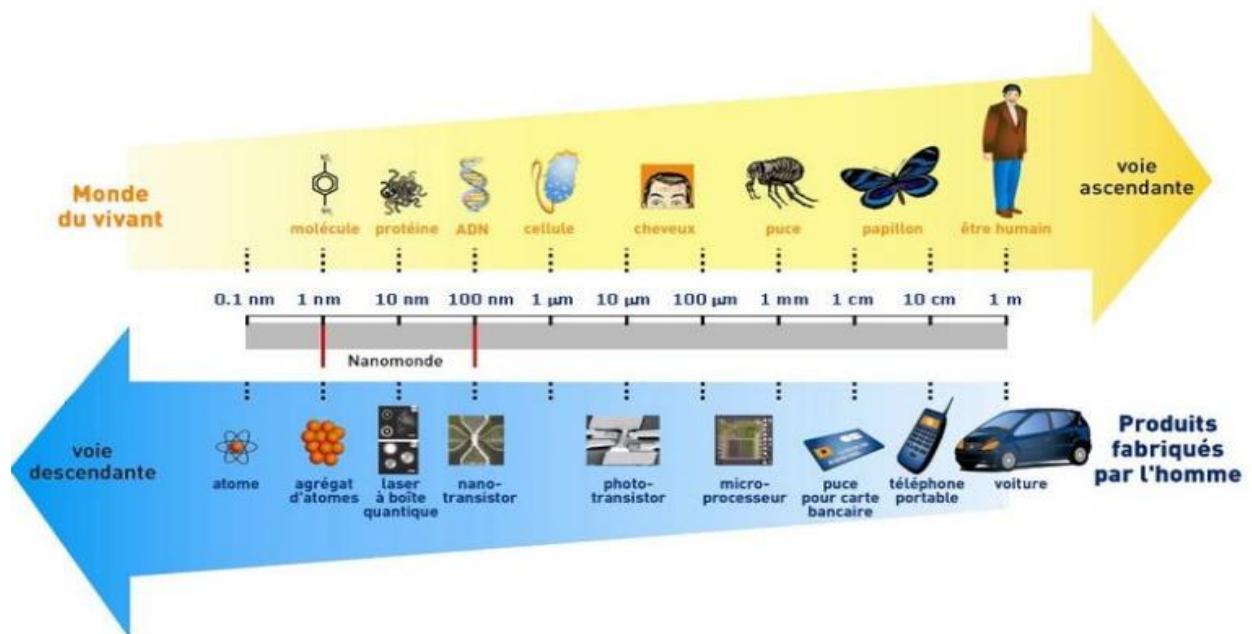


Figure I. 1 : Echelle du nanomonde.

Un nanomètre équivaut à un milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0,000000001 \text{ m}$) soit approximativement 1/50 000 de l'épaisseur d'un cheveu humain. C'est ce qui permet de nous rapprocher de la taille d'un atome : 0,1 nm. Dans la nature, cette échelle est courante : au niveau des assemblages d'atomes pour former des molécules, des protéines, et au niveau de leurs interactions. On comprend mieux qu'à cette taille, il est tout à fait possible de manipuler la matière, atome par atome, de la fabriquer, d'améliorer ses propriétés chimiques, physiques ou électroniques. Associant les compétences des chercheurs en chimie, physique et biologie, plusieurs voies prometteuses s'ouvrent à la science dans l'univers des matériaux, de l'électronique ou de la médecine [3]. Le domaine étudié est celui de l'infiniment petit. L'échelle caractéristique varie approximativement de 1 à 100 nanomètres (nm).

I.2.2. Nanoscience

Les nanosciences étudient les propriétés des objets de taille inférieure à quelques centaines de nanomètres (nm). Elles s'intéressent à l'étude des phénomènes, la manipulation de la matière aux échelles atomiques, moléculaires et macromoléculaires, où les propriétés (physico-chimiques) diffèrent sensiblement de celles qui prévalent à une plus grande échelle [4].

I.2.3. Nanotechnologies

« Nanotechnologie » est un terme générique qui décrit des applications dans de nombreux domaines scientifiques mais recouvre d'une manière générale la recherche sur les principes et propriétés existant à l'échelle nanométrique.

Les nanotechnologies peuvent être définies comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm). Elles se définissent aussi comme la préparation, la caractérisation, la manipulation et le contrôle d'atomes ou de petits groupes d'atomes ou de molécules en vue de construire de nouveaux matériaux dotés de nouvelles propriétés uniques [4].

I.2.4. Nanomatériaux

I.2.4.1. Définition

La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau » (2011/696/UE). Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. Est également mentionné dans cette recommandation, que tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ [5].

Le document précise d'autre part qu'on entend par :

- "Particule" : un minuscule fragment de matière possédant des contours physiques bien définis ;
- "Agglomérat" : un amas friable de particules ou d'agrégats dont la surface externe globale correspond à la somme des surfaces de ses constituants individuels ; dans un agglomérat les nanoparticules sont faiblement liées entre elles et sont faciles à séparer.
- "agrégat" : une particule constituée de particules soudées ou fusionnées. Dans un agrégat les particules sont fortement liées entre elles et sont difficiles à séparer. Ici l'aire de la surface externe résultante peut être plus petite que la somme des aires des surfaces de chacun des composants.

I.2.4.2. Historique

Les produits des feux de forêt, les cendres volcaniques, les embruns, la désintégration radioactive et les processus d'altération des roches contenant des métaux ou des anions font partie des sources naturelles de nanomatériaux. Les nanomatériaux et leurs dérivés sont produits et utilisés par l'homme depuis la préhistoire. Grâce aux avancées majeures dans les techniques de caractérisation des nanomatériaux [6,7], il devient possible de mieux évaluer tous les types de nanomatériaux et leurs origines et de mieux cadrer leurs effets à plus long terme sur l'environnement et sur la santé humaine. La figure I.2 montre la chronologie des développements de la nanotechnologie dans diverses civilisations anciennes et à des époques distinctes (préhistorique, ancienne, médiévale, moderne et contemporaine). La période

contemporaine de développement des nanomatériaux a duré jusqu'en 1959 et la nanotechnologie moderne a été lancée dans les années 1960.

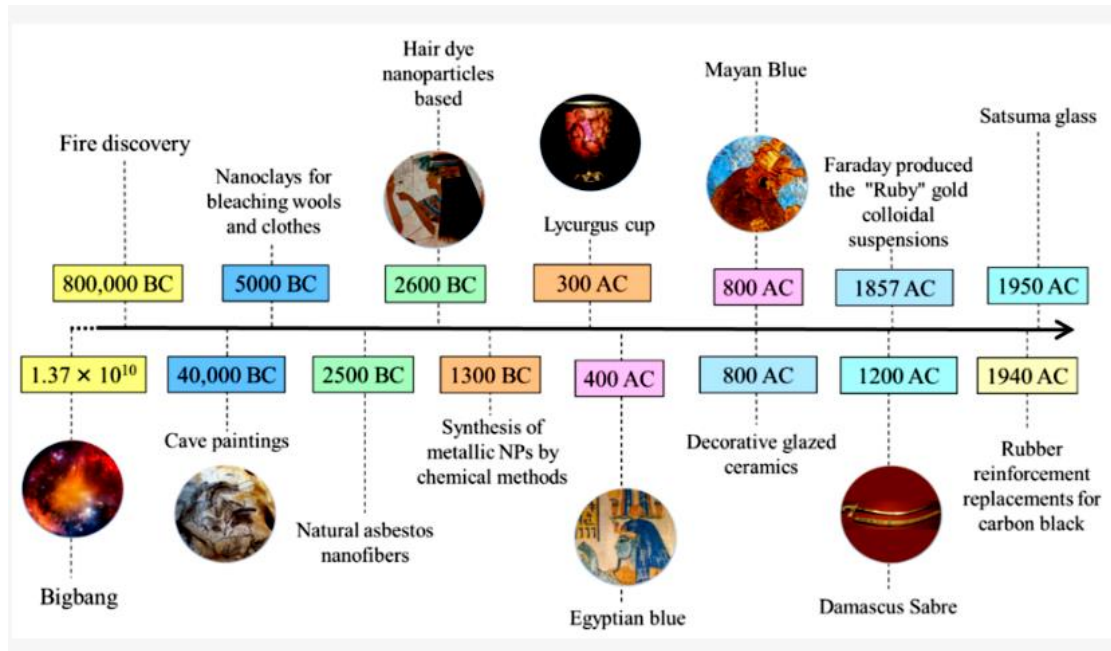


Figure I.2 :

Figure I. 2 : Chronologie résumant les civilisations anciennes.

➤ **Nanomatériaux préhistoriques :** Depuis la préhistoire, l'homme utilise le feu. La fumée et la suie de ces incendies contenaient des nanoparticules (par exemple, des fullerènes, du graphène et des nanotubes de carbone) et d'autres sous-produits de combustion. Nos ancêtres utilisaient ces nanomatériaux de carbone et ces cires pour les peintures rupestres. Les résultats de la datation au carbone ont montré que ces peintures rupestres ont été créées en 40 000 avant notre ère en utilisant de la graisse, du charbon de bois et des pigments végétaux [8]. L'analyse des peintures rupestres suggère que les peuples de la civilisation ancienne utilisaient des nanomatériaux, comme le graphène, sans le savoir [9].

➤ **Nanomatériaux et Civilisations Anciennes :** Les premières nanoparticules métalliques ont été produites par des fabricants de verre égyptiens et mésopotamiens en utilisant des méthodes chimiques déjà aux XIV^e et XIII^e siècles avant J.-C. [10]. Le bleu maya, un pigment azur résistant à la corrosion et découvert dans la ville maya précolombienne de Chichen Itza, a été fabriqué pour la première fois en 800 après JC. « Maya Blue » est un nanomatériau composite dans lequel un colorant indigo a été combiné chimiquement avec des nanopores d'argile pour obtenir un colorant stable dans l'environnement [11]. Des nanofils de

cémentite et des nanotubes de carbone ont été identifiés dans la microstructure de l'acier wootz produit en Inde en 900 après JC [12].

➤ **Les nanomatériaux à l'époque médiévale :** L'utilisation courante des NP (en particulier des NP métalliques) et des nanostructures par les Romains est l'une des illustrations les plus significatives de l'utilisation des nanomatériaux anciens et des connaissances en nanotechnologie dans l'Antiquité. L'un des exemples les plus impressionnants d'illustrations de la fabrication du verre romain est la coupe Lycurgus (Fig. I.3), le plus ancien verre dichroïque connu qui affiche deux couleurs distinctes lorsqu'il est exposé à différentes longueurs d'onde lumineuses. La tasse de Lycurgus est verte sous la lumière directe et rouge-violetle lorsqu'elle est éclairée par l'arrière [13]. L'analyse par microscopie électronique à transmission a montré que le dichroïsme est causé par la présence de nanoparticules de 50 à 100 nm de diamètre dans le verre [14]. L'analyse aux rayons X (XRD) a permis d'identifier certaines de ces nanoparticules dans la matrice vitreuse, en particulier les alliages argent-or (Ag-Au NPs) (ratio Ag:Au de ~7:3) et ~10% de Cu NPs [15,16]. Les nanoparticules d'or émettent une couleur rouge (~ 520 nm) en raison de l'absorption de la lumière.



Figure I.3 : Exemples de nanomatériaux artisanaux utilisés à l'époque médiévale :

La coupe Lycurgus est rouge brillant lorsque la lumière traverse le verre qui contient l'alliage Au-Ag NP.

➤ **Les nanomatériaux à l'ère moderne :** parmi les découvertes les plus importantes on cite :

Nano-Etat de l'Art

- En 1857, Michael Faraday étudie la fabrication et les caractéristiques des suspensions colloïdales d'or "Ruby" et montre que les NP Au peuvent modifier la couleur de la solution dans certaines conditions d'éclairage [17]

-En 1905, Albert Einstein a estimé le diamètre d'une molécule de sucre à environ 1 nm.

-Dans les années 1940, les NP de SiO₂ ont été fabriquées pour remplacer le renfort en caoutchouc du noir de carbone [18].

-En 1935, Ernest Ruska et Max Knoll ont construit le premier microscope électronique [19].

-Le développement du microscope à effet tunnel par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer pour acquérir des images haute résolution de nanomatériaux [19]

En résumé, la figure I.4 présente les événements et les découvertes les plus remarquables qui ont défini la nanotechnologie moderne.

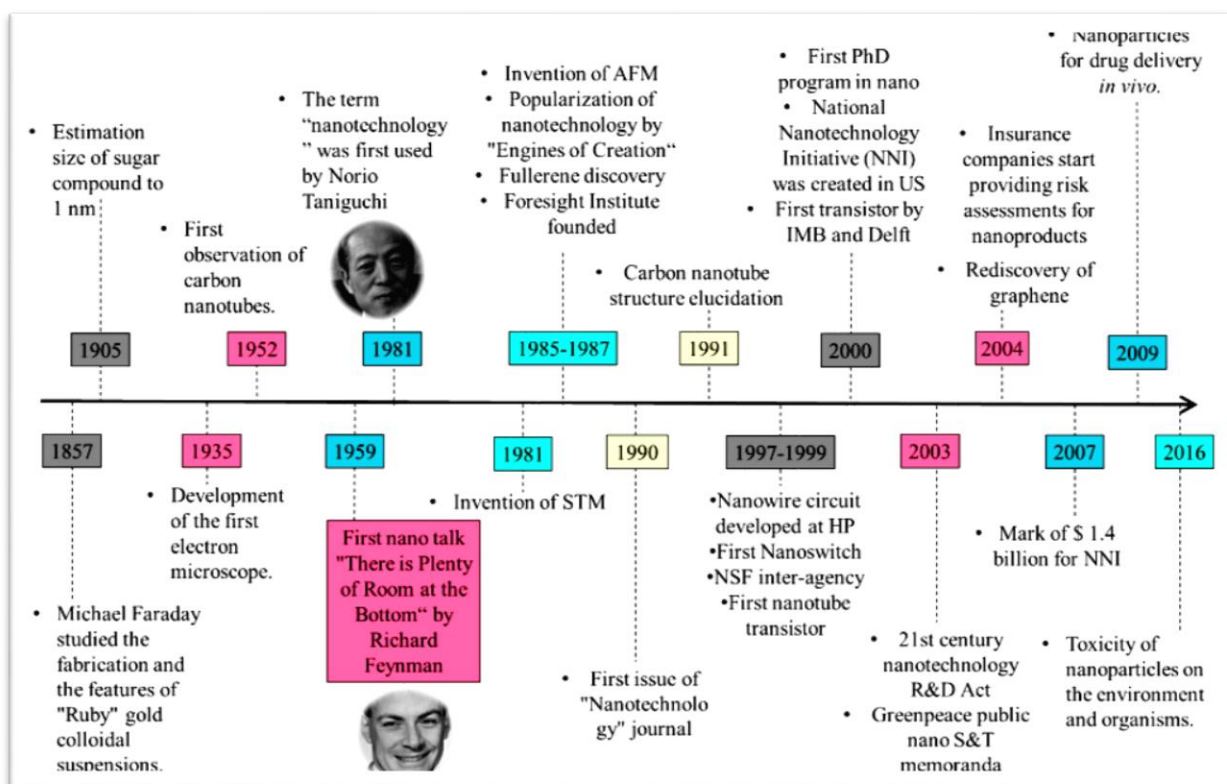


Figure I.4 : Chronologie de la découverte des nanomatériaux à l'ère des nanotechnologies modernes.

I.2.4.3. Les différentes familles des nanomatériaux

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux (Fig. I.5) :

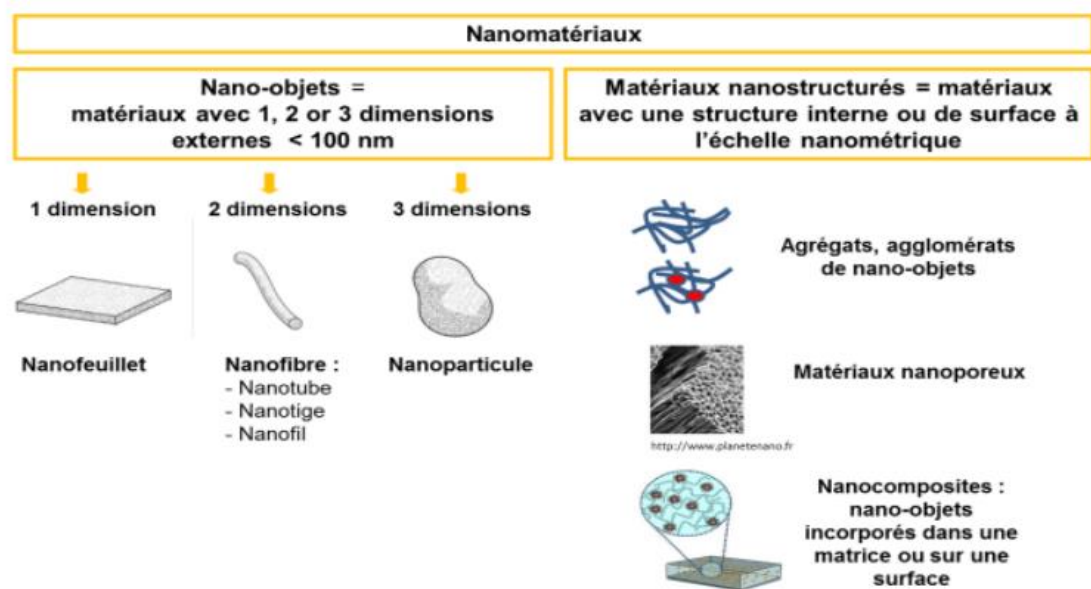


Figure I.5: Nanomatériaux manufacturés, selon la norme ISO TS 80004 1&2 [5].

a. Les nano-objets :

Le terme ne possède toutefois pas une définition unique. Pour certains, un nano-objet est un objet dont toutes les dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre (on entend par là comprises entre 1 et 100 nanomètres). Pour d'autres, les nano-objets sont des objets dont au moins une des dimensions (longueur, diamètre, épaisseur) est comprise approximativement entre 1 et 100 nm. Ce type de nanomatériau peut se présenter sous la forme de particules fibres ou tubes, de couches minces ou de constituants structurels [20] :

- ✓ **Les nanoparticules** (Fig. I.6.a) : qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique: nanoparticules d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane...etc [2].
- ✓ **Les nanofils, nanofibres et nanotubes** (Fig. I.6.b) , ...etc : qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique (< 100 nm) et la troisième dimension significativement supérieure [2].

- ✓ **Films minces, les nano-feuillets, nano-plats** (Fig. I.6.c) : qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures. Il résulte toutefois de la définition que la plupart des nano-feuillets ressemblent à de petites plaques qui peuvent s'empiler ou se recouvrir les unes les autres [21].

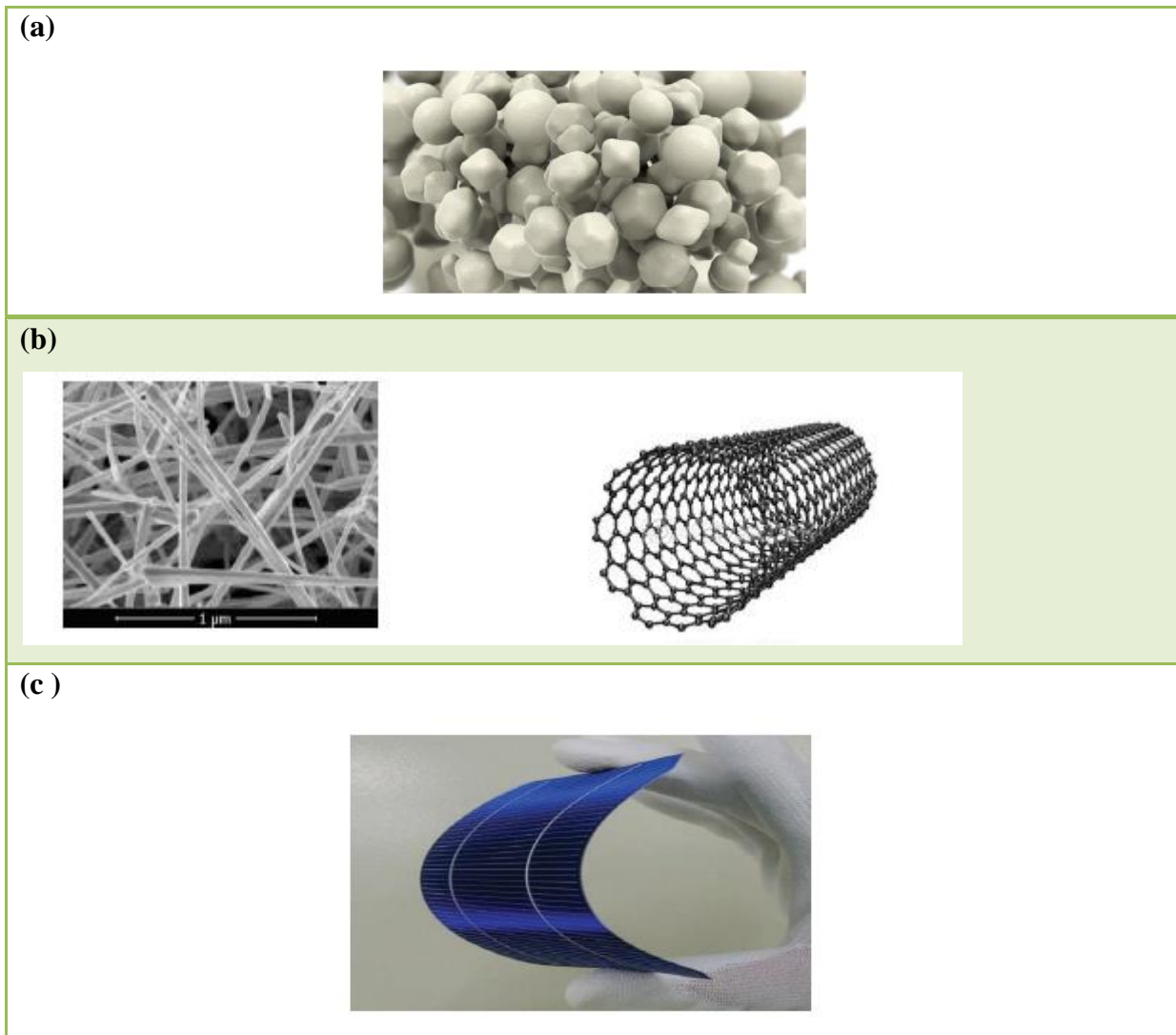


Figure I.6: Exemple de nanoparticule (a), nanofibre et nanotube (b), nanoplats (c).

b. Les matériaux nano-structurés :

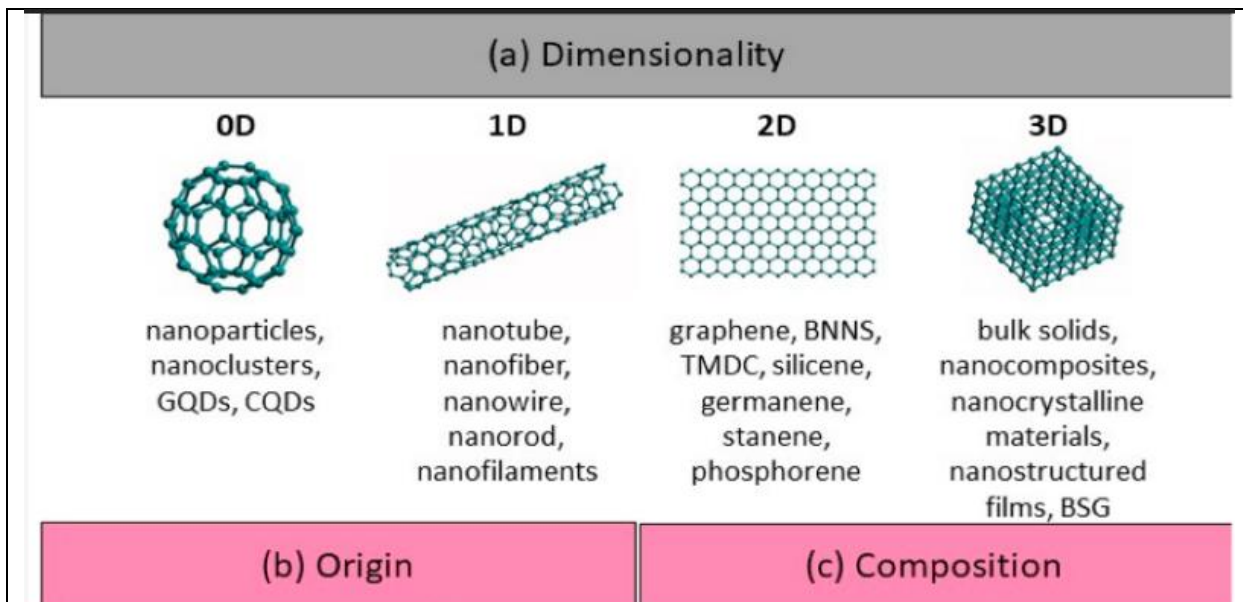
Les matériaux nanostructures ce sont des matériaux de toutes dimensions supérieures à 100 nanomètres. Ils possèdent des structures internes ou des surfaces à l'échelle

nanométrique. En 2010, les matériaux nano-structurés représentaient environ un tiers du secteur des nanotechnologies. Il est possible de distinguer :

- ✓ **Les agrégats agglomérats de nano-objets** : Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100nm.
- ✓ **Les nanocomposites** : Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leurs confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier certaines propriétés mécaniques, magnétique, thermiques,etc.
- ✓ **Les matériaux nanoporeux** : Ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique [6].

I.2.4.4. Classification des nanomatériaux

La classification des nanomatériaux se fait selon leur dimensionnalité, leur origine, leur composition, leur porosité, leurs phases et leur dispersion (Fig. I. 7) :



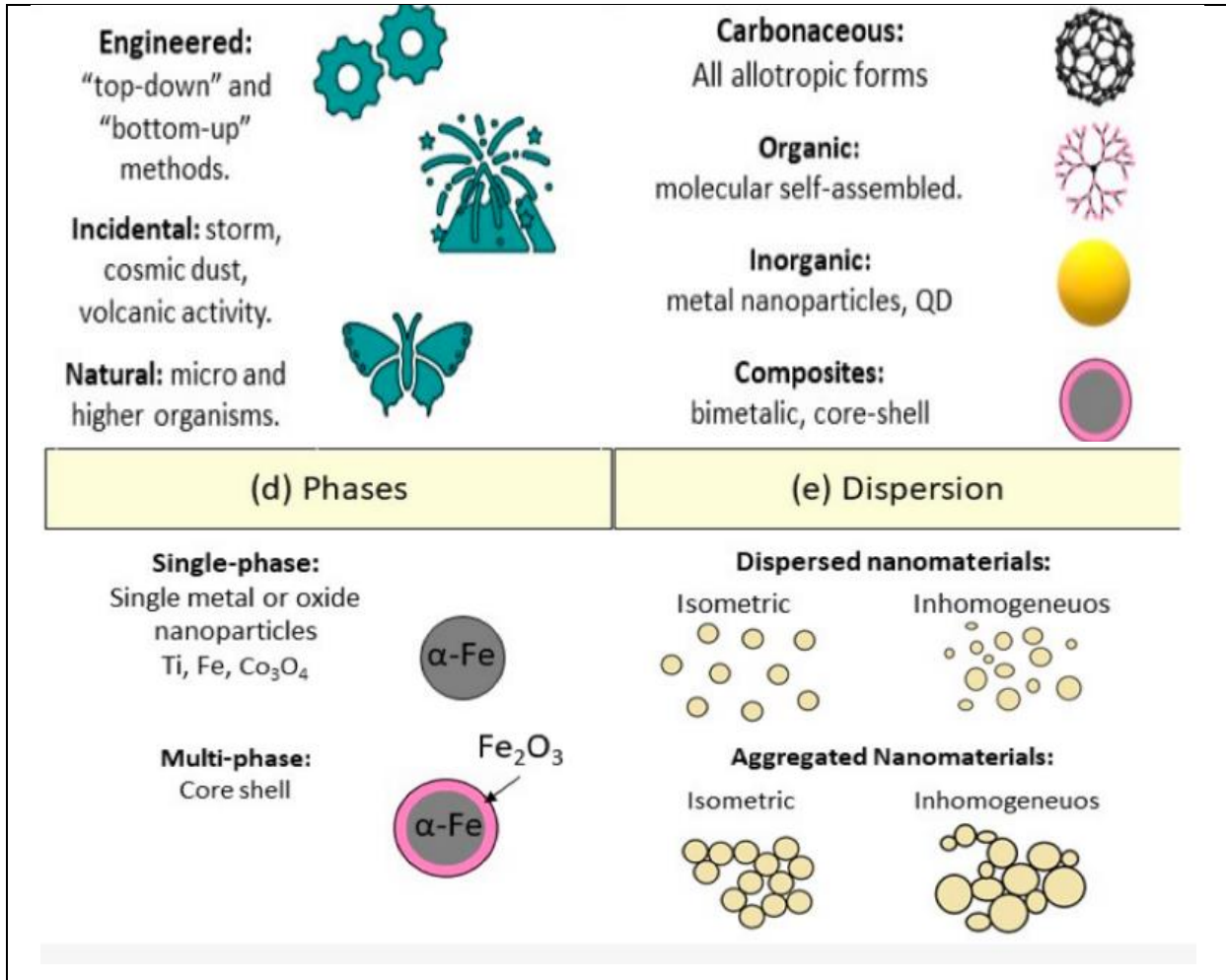


Figure I.7 : Classification des nanomatériaux.

A. Classification des nanomatériaux basée sur leur dimensionnalité

Les nanomatériaux peuvent être différenciés des matériaux à grande échelle présents sur terre en fonction de leur dimensionnalité (taille et morphologie). En fait, les nanomatériaux peuvent être classés en fonction du nombre de dimensions qui sont en dehors de l'échelle nanométrique. On trouve quatre principaux types de nanomatériaux (Fig. I.7.a):

- **Nanomatériaux à zéro dimension (0D) :** ces matériaux ont les trois dimensions à l'échelle du nanomètre (c'est-à-dire < 100 nm).
- **Nanomatériaux unidimensionnels (1D) :** Ces matériaux n'ont qu'une seule dimension > 100 nm.
- **Nanomatériaux bidimensionnels (2D) :** Ce type de matériaux a deux dimensions > 100 nm. Ils ont des formes de plaques et ont des couches minces d'une épaisseur d'au moins une couche atomique. Leurs formes uniformes, leur rapport surface/volume est élevé

(contrairement au matériau en vrac) et leur charge de surface s'expliquent par des caractéristiques physiques, chimiques, optiques et biologiques uniques.

➤ **Nanomatériaux tridimensionnels (3D)** : Ces matériaux sont des matériaux à trois dimensions > 100 nm.

B. Classification des nanomatériaux en fonction de leur origine

En fonction de leur origine, les nanomatériaux peuvent être classés en quatre types principaux (Fig. I. 7.b) :

➤ **Nanomatériaux naturels** : ces nanoparticules et matériaux nanostructurés sont produits par des processus (bio) géochimiques ou mécaniques naturels, sans aucun lien avec des activités/processus anthropiques. Comme par exemples : les structures des foraminifères (principalement de la craie) et des virus (capside, protéine), les cristaux de cire qui recouvrent les feuilles de lotus ou de capucine. Les sources naturelles de nanomatériaux comprennent les incendies de forêt (matériaux de combustion), les cendres volcaniques, les embruns océaniques, ...etc [22].

➤ **Nanomatériaux accidentels** : ces nanoparticules et matériaux nanostructurés sont produits involontairement par des influences humaines directes ou indirectes ou des processus anthropiques (par exemple, mécaniques ou industriels), tels que les gaz d'échappement des véhicules, les gaz de soudage, le chauffage des combustibles solides (bruyères domestiques) et la combustion pendant cuisson [23]. Les nanomatériaux accidentels, sous-produits des activités humaines, ont généralement des tailles et des formes mal maîtrisées. Les nanomatériaux accidentels ont des impacts environnementaux élevés et doivent être considérés par rapport aux nanomatériaux manufacturés.

➤ **Nanomatériaux bioinspirés** : il s'agit de nanomatériaux manufacturés dont les propriétés imitent celles des nanomatériaux naturels ou de la matière vivante. À l'aide de technologies de nanofabrication avancées, de nombreux nanomatériaux bioinspirés dotés de fonctions spécifiques peuvent être fabriqués en modulant leurs structures.

➤ **Nanomatériaux manufacturés** : les nanomatériaux manufacturés sont des nanoparticules et des matériaux nanostructurés produits pour des applications spécifiques en fonction de leur dimensionnalité et de leurs caractéristiques spécifiques (par exemple, les implants médicaux nanostructurés) [24,25]. Les nanoparticules accidentelles et naturelles peuvent avoir des formes régulières ou irrégulières. Habituellement, les nanoparticules manufacturées ont des formes régulières, telles que des anneaux, des sphères, des tubes, etc.

➤ **Nanomatériaux anthropiques** : c'est-à-dire non intentionnellement produits mais qui sont le résultat d'une activité humaine. Ce terme désigne à la fois les nanomatériaux accidentels et manufacturés.

C. Classification des nanomatériaux en fonction leurs compositions chimiques

La figure ci-dessous montre les différents types des nanomatériaux selon leurs compositions chimiques :

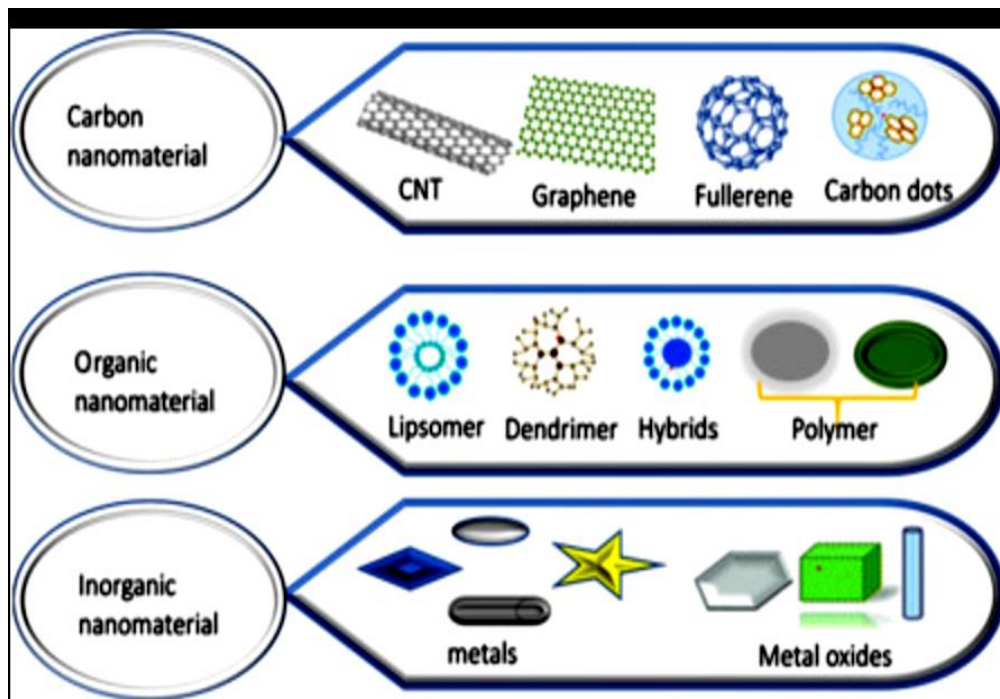


Figure I.8: Classification des nanomatériaux en fonction leurs compositions chimiques.

➤ **Nanomatériaux organiques** : Ils possèdent des propriétés fonctionnelles dues à l'association chimique de leur constituant principal (le carbone) avec d'autres éléments qui confèrent des fonctionnalités et une réactivité spécifiques à l'architecture nanostructurée. Cette classe comprend les nanoparticules lipidiques et polymères. Habituellement, les deux types de nanoparticules sont des nanosphères qui ont une forme nano-encapsulée allant de 10 à 1000 nm [26]. Des exemples représentatifs de nanoparticules organiques sont les dendrimères, les micelles et les liposomes (Fig. I.9). Ils sont considérés comme des nanoparticules biodégradables et non toxiques.

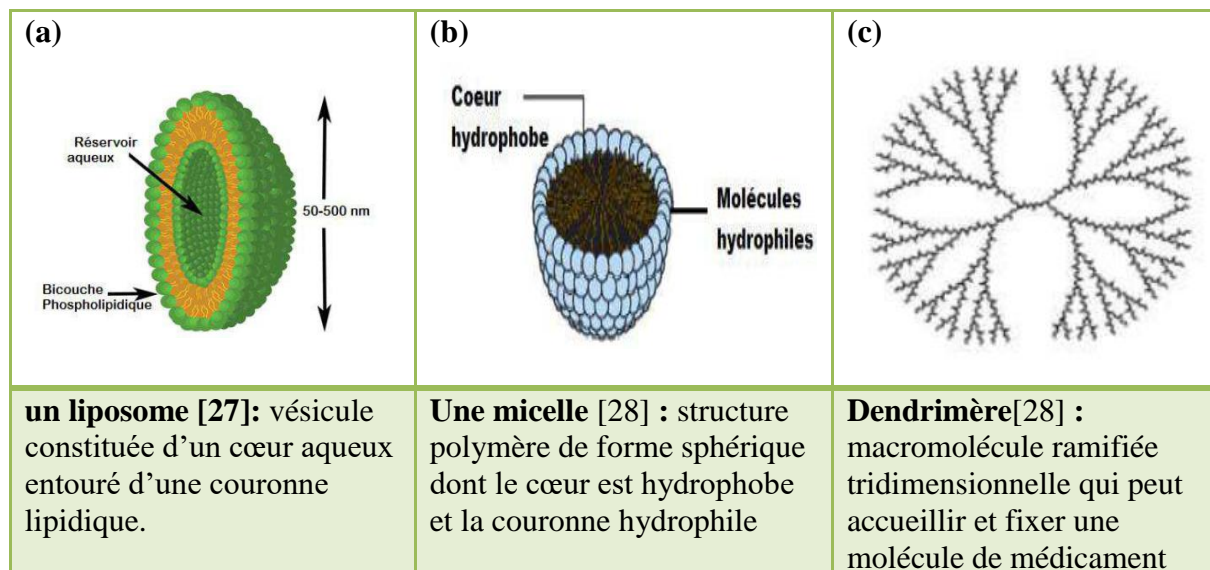


Figure I.9 : Représentation d'un (a) liposome, (b) micelle et (c) dendrimère.

➤ **Nanomatériaux inorganiques :** Ils se forment à partir d'éléments non carbonés, notamment des métaux, des oxydes métalliques, des sels métalliques. Ils ont des formes différentes (sphères, cylindres, aplats, ellipsoïdes, cubes et étoiles) en fonction de l'empilement des atomes tout en conservant la nature cristalline des composés à base de métaux. On distingue les nanomatériaux :

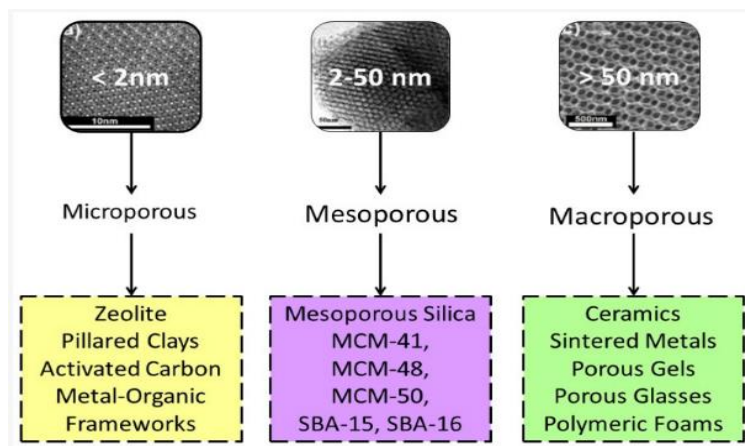
a) A base de métal : Ce sont des nanoparticules synthétisées à partir de métaux à des tailles nanométriques soit par les méthodes destructives ou constructives. Presque tous les métaux peuvent être synthétisés en leurs nanoparticules [29]. Les métaux couramment utilisés pour la synthèse des nanoparticules sont : aluminium (Al), cadmium (Cd), cobalt (Co), cuivre (Cu), or (Au), fer (Fe), plomb (Pb), argent (Ag) et zinc (Zn).

b) A base d'oxydes métalliques : Les nanoparticules à base d'oxyde métallique sont synthétisées pour modifier les propriétés de leurs nanoparticules à base de métal respectives. Les nanoparticules d'oxydes métalliques sont synthétisées principalement en raison de leur réactivité et leur efficacité accrues [30]. Les composés couramment synthétisés sont l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), Oxyde de cérium (CeO_2), Oxyde de fer (Fe_2O_3), Magnétite (Fe_3O_4), Dioxyde de silicium (SiO_2), Oxyde de titane (TiO_2), Oxyde de zinc (ZnO). Ces nanoparticules possèdent des propriétés exceptionnelles par rapport à leurs homologues métalliques.

➤ **Nanomatériaux à base de carbone :** Les nanoparticules entièrement constituées de carbone sont dites à base de carbone [31]. Ils peuvent être classés en fullerènes, graphène, nanotubes de carbone (CNT) (Fig. I.8), nanofibres de carbone et noir de carbone et parfois du charbon actif de taille nanométrique. Les nanomatériaux à base de carbone sont cruciaux pour les activités humaines depuis longtemps (par exemple, les combustibles, les matériaux composites, les pigments, les matériaux de renforcement). Dans le domaine de l'énergie durable [32], les blocs de graphite font partie des réacteurs nucléaires en tant que réflecteurs et modérateurs. Les nanomatériaux de carbone servent également d'électrodes dans les batteries rechargeables au lithium et les condensateurs électriques à double couche [33].

D. Classification des nanomatériaux en fonction de leur porosité et de leur cristallinité

(a)



(b)

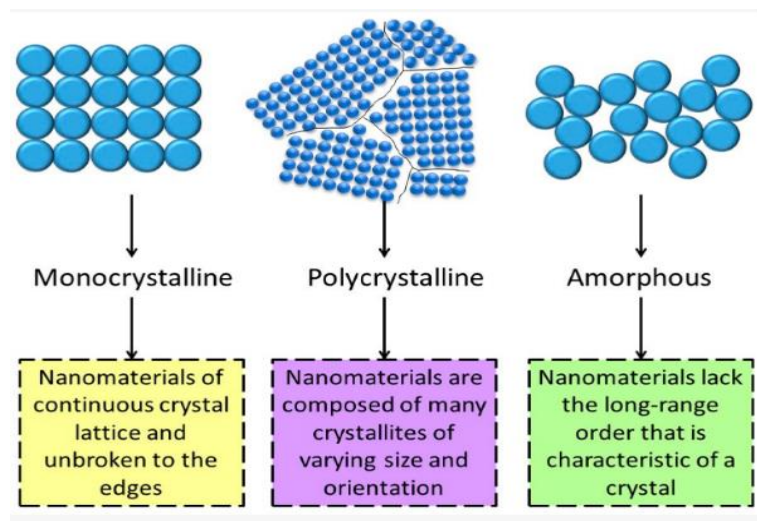


Figure I.10 : Classification des nanomatériaux selon leur porosité (a) et leur cristallinité (b).


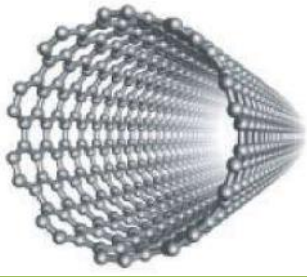





- ❖ Selon la nomenclature IUPAC, les matériaux se classent en trois classes principales en fonction de la taille des pores : les structures microporeuses, mésoporeuses et macroporeuses (Fig. I.10.a) [34].
- ❖ Les nanomatériaux peuvent être classés en fonction de leur cristallinité en cristallin, semi-cristallin (polycristallin) et amorphe (Fig. I.10.b). Dans les nanomatériaux cristallins, les atomes du cristal sont disposés de manière périodique. Cependant, tous les nanomatériaux ne sont pas des nanocristaux. En effet, certains ne présentent pas de structure périodique (solides amorphes), et d'autres comprennent de nombreuses petites régions de matériau monocristallin (solides polycristallins). En fonction de leurs phases cristallines, les nanomatériaux peuvent être classés en nanomatériaux monophasés et multiphasés. Les nanomatériaux monophasés sont des matériaux nanométriques qui ne contiennent qu'un seul type de cristal. De plus, les nanomatériaux multiphasés contiennent divers cristaux ou matériaux semi-cristallins. Les nanoparticules métalliques sont le meilleur exemple de nanomatériaux monophasés, tandis que les nanocomposites sont des nanomatériaux multiphasés [35,36].

E. Classification des nanomatériaux en fonction de leur dispersion (Fig. I.7.e)

Les nanomatériaux peuvent être classés en nanomatériaux dispersés et agrégés en fonction de leur dispersibilité et de leur type de solvant. La dispersibilité des nanomatériaux est évaluée à l'aide de la technique de diffusion dynamique de la lumière. L'indice de polydispersité (PDI) décrit l'étendue de la distribution granulométrique des nanomatériaux. Sur la base de la valeur PDI, les nanomatériaux peuvent être définis comme bien dispersés (plage PDI : 0,1-0,3), modérément dispersés (plage PDI : 0,3-0,5) et agrégés (plage PDI : 0,5-1). Les nanomatériaux sont également sous-classés en isométriques (toutes les particules ont la même taille) et inhomogènes (particules de tailles différentes) [37,38].

I.2.4.5. Quelques exemples de nanomatériaux

Parmi nanomatériaux les plus utilisés on trouve [1] :

<p>Noir de carbone (ou « carbon black », ou suie synthétique) : pigment noir conducteur-électronique, renforce les matériaux.</p>	
<p>Nanotubes de carbone à parois multiples : renforcent et allègent les structures des-matériaux des véhicules.</p>	
<p>Dioxyde de titane (TiO₂) : transparent ou blanc en fonction de la taille, anti-UV, -photocatalyseur ; Silice amorphe (SiO₂) : agent rhéologique pour constructions, abrasif, anti-agrégant.</p>	
<p>Nano-argent : antibactérien et antifongique, conducteur électronique (nano fils); Dioxyde de Cérium (CeO₂) : libérateur d'oxygène, dépollution, additif carburants, anti-UV ; Quantum Dots : propriétés optiques différentes suivant leur taille, imagerie médicale.</p>	
<p>Nanoargiles : agent rhéologique, matifiant, facteur de forme .</p>	
<p>Oxyde de Zinc (ZnO) : charge, revêtement alimentaire (intérieur des conserves); Photocatalyseur.</p>	
<p>Carbonate de Calcium (CaCO₃) : épaississant, renforce les matériaux.</p>	

Chapitre I
Nano-Etat de l'Art

<p>Fullerènes : renforce des matériaux.</p>	
<p>Oxyde de Cuivre (CuO) : antisalissure (coque des bateaux).</p>	
<p>Nanoparticules d'or : catalyseur, détection de pathologies.</p>	
<p>Peroxyde de calcium : agent de blanchiment.</p>	
<p>Oxyde de chrome : colorant vert.</p>	
<p>Oxyde de fer : colorant minéral.</p>	
<p>Nanocellulose : agent rhéologique.</p>	 <p>Water suspension of nanocellulose → Dry nanocellulose</p>

Parmi les nanomatériaux qui sont en cours d'applications et en développement en recherche on trouve [1] :

- Graphène (feuille de carbone);
- Sulfure de molybdène (MoS_2) ; Sulfure de tungstène (WS_2) ;
- Molécules plasmoniques, développement et mise à profit des phénomènes de résonance plasmonique de surface des NP métalliques pour l'amélioration de dispositifs photoniques et optoélectroniques ;
- Molécules Patchy, clusters associant des nanoparticules imitant la géométrie de molécules simples, matières premières de nouveaux matériaux ;
- Pérovskites hybrides (organiques-inorganiques), semi-conducteurs à propriétés optoélectroniques intéressantes pour le photovoltaïque.

I.3. Nanoparticules

I.3.1. Définition

Les nanoparticules sont des nano-objets dont les trois dimensions sont comprises entre un et cent nanomètres. La forme n'a aucune importance dans cette définition. Seul le paramètre de taille doit être respecté. Ainsi, on rencontre des nanoparticules de formes sphériques, oblongues ou encore anguleuses aussi bien sous forme amorphe que cristalline.

A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Fig. I.11). Elles sont donc plus grandes que des atomes et plus petites qu'une cellule. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou atomes [39].

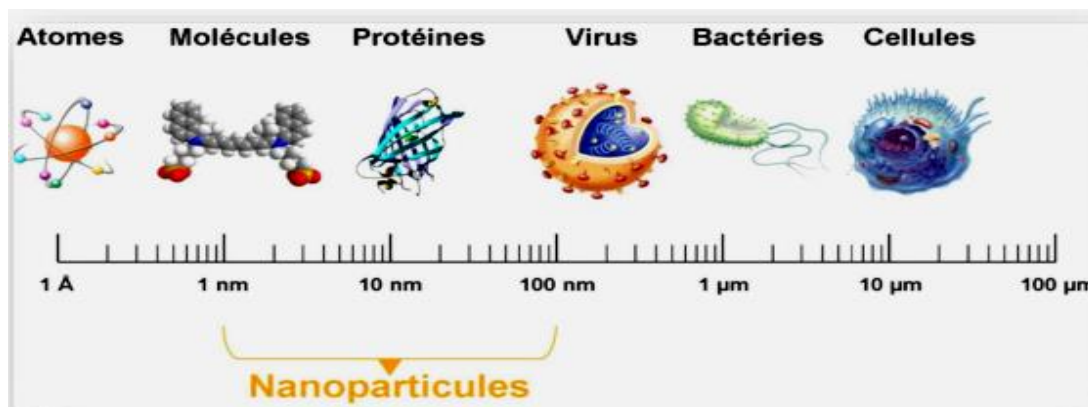


Figure I.11 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [39].

On distingue les nanoparticules « élaborées », fabriquées artificiellement, et les « émissions secondaires », sous-produits d'une réaction, comme les particules présentes dans la fumée de cigarette ou les émissions de diesel.

➤ **Les nanoparticules artificielles** : sont fabriquées soit par fractionnement d'un matériau massif (approche descendante), soit par agglomération d'atomes (approche ascendante). Elles se présentent sous la forme de poudres, de gel ou de solutions. Leur intérêt réside dans leur taille qui leur confère des propriétés physico-chimiques inédites. Une même molécule peut d'ailleurs être inactive à l'échelle microscopique (10^{-6} m), et devenir très efficace à l'échelle nanoscopique [40].

Il existe des nanoparticules de n'importe quel matériau : carbones, céramiques, métaux, etc. On ne peut donc pas parler de façon générique des nanoparticules : chacune a ses propres caractéristiques, notamment en ce qui concerne la toxicité et la pénétration. Elles sont aujourd'hui utilisées dans de nombreux domaines : électronique, cosmétique, automobile, chimie, textile, pharmacie, agroalimentaire, optique, etc.

I.3.2. Procédés d'élaboration des nanoparticules

Un large éventail de nanoparticules sous forme de colloïdes, de grappes, de poudres, de tubes, de tiges, de fils, de couches minces, etc. peut être préparé par une variété de méthodes [41]. La synthèse des nanoparticules est divisée en deux catégories :

- ✓ **L'approche descendante ou top down** : commence par un morceau en vrac de matériau de démarrage, puis le réduit à la dimension nanométrique. Regroupant essentiellement physiques (Le broyage à haute énergie, évaporation, condensation, procédé d'ablation laser...), consiste en la diminution graduelle de la taille des systèmes actuels jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques [3].
- ✓ **L'approche ascendantes ou bottom up** : Les nanoparticules sont préparées en utilisant des atomes, des molécules ou des agrégats comme entités de départ. Cette voie nécessite l'utilisation de trois composants indispensables un précurseur, un agent réducteur et un agent stabilisant. Le contrôle précis de la taille, de la distribution de taille, de la forme et de la composition des nanoparticules passe par le contrôle et l'ajustement des divers paramètres de réaction. La température, la nature et la concentration des réactifs et des agents stabilisants sont autant de paramètres modulables.

L'approche « ascendante » fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques alors que l'approche « descendante » induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques. Les procédés actuels permettant la fabrication de

nanomatériaux sont classés en trois grandes catégories : chimiques, physiques et biologiques (chimie verte), comme le montre la figure I.12 [42].

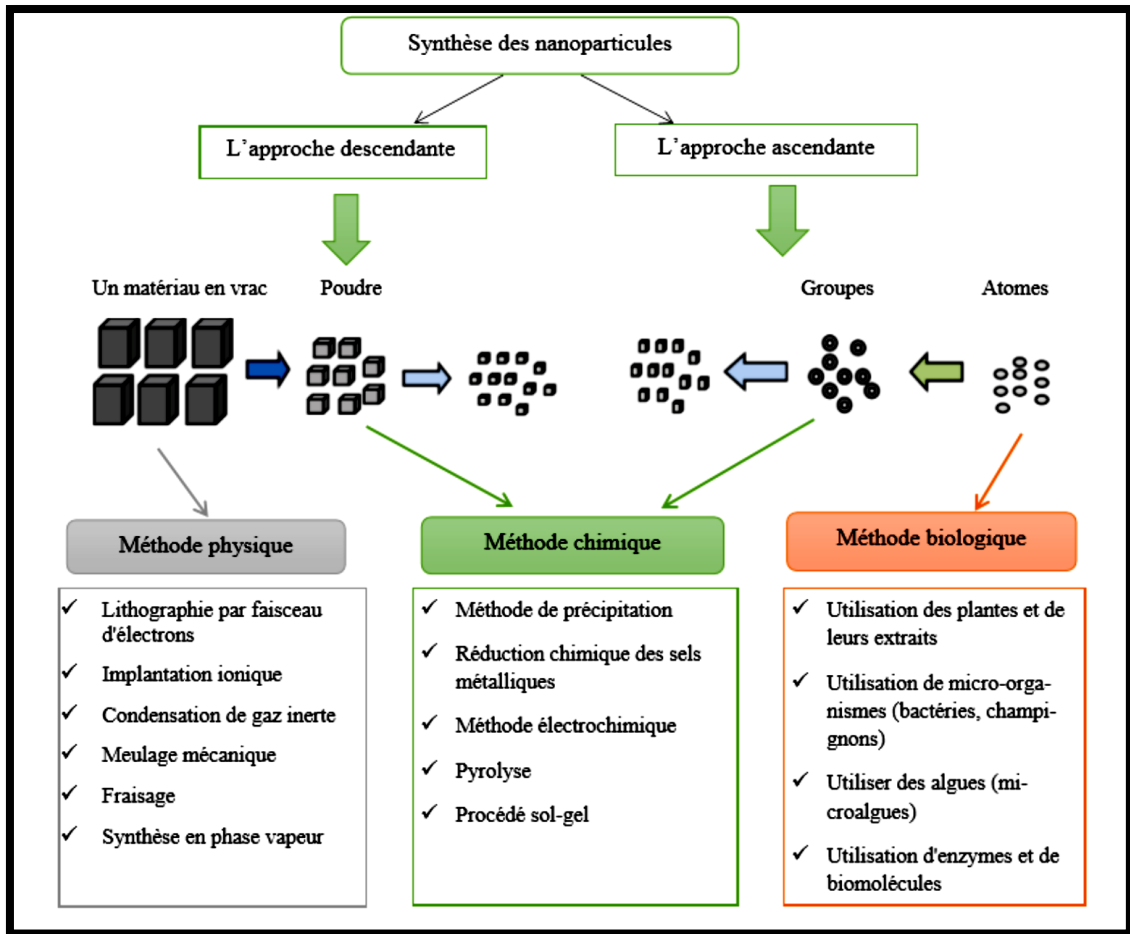


Figure I.12: Les différentes méthodes de synthèse pour l'élaboration des nanoparticules [42].

Nous allons dans ce qui suit détaillé pour chaque méthode une technique.

I.3.2.1. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique et mécanique

❖ Evaporation thermique:

L'évaporation thermique consiste à vaporiser le matériau condensé ou en poudre (source) à une température élevée, puis à condenser la phase de vapeur résultante pour former le produit désiré. Le processus se déroule à l'intérieur d'une chambre à vide à basse pression. Les matériaux de source de haute pureté contenus dans un bateau de quartz sont placés au milieu du four, la région la plus haute température. Les substrats pour la collecte des nanostructurés souhaitées sont placés en aval après le gaz porteur.

Pendant l'expérience, les matériaux sources sont vaporisés à haute température et à basse pression. La vapeur est ensuite transportée par le gaz inerte transportant comme l'Argon ou l'Azote jusqu'à la région de température inférieure, où la vapeur devient progressivement sursaturée. La température et la pression de la réaction sont maintenues pendant un certain temps pour vaporiser la matière source et obtenir une quantité raisonnable de dépôt [43, 44].

I.3.2.2. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique

❖ La méthode sol-gel :

La technique sol-gel est l'une des méthodes chimiques humides attrayantes et polyvalentes. La méthode sol-gel implique la formation de particules solides dans un liquide appelé sol, suivi de la réticulation du «sol» pour former un réseau continu de particules (entourées de liquides) appelées gel. Les précurseurs les plus couramment utilisés sont les alkoxydes métalliques, qui sont des composés par lesquels un métal est lié à un ou plusieurs groupes alkyles par un atome d'oxygène intermédiaire. Les autres précurseurs qui servent de constituants formant le sol comprennent les composés organiques métalliques, les sels d'acides inorganiques et les sels d'acides organiques [45, 46, 47].

Comme le montre la figure I.13, un procédé sol-gel comporte généralement quatre étapes, à savoir l'hydrolyse du précurseur, le processus de condensation et de polymérisation qui établit des ponts métal-OH-métal ou métal-O-métal entre les atomes métalliques des matériaux précurseurs, la croissance des particules et l'agglomération des particules. Ces étapes sont suivies par la formation de réseaux qui s'étendent dans tout le milieu liquide, entraînant la formation d'un gel [45, 48, 49].

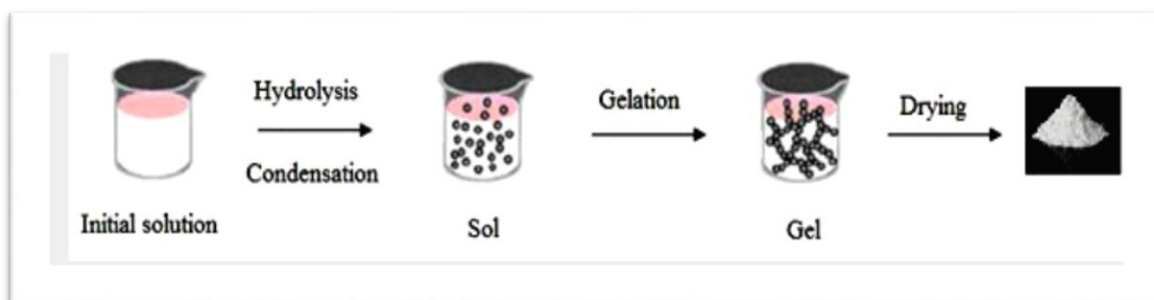


Figure I.13: Schéma d'un procédé sol-gel pour nanopoudres [50].

Un certain nombre de nanoparticules, nano-barres ou nanotubes de ZnO ont été synthétisés à l'aide du sol gel [51]. Hasnidawani et al. [52] ont signalé la synthèse de nanoparticules de ZnO par cette méthode en utilisant l'acétate de zinc déshydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme précurseur, l'éthanol (CH_2COOH) sous forme de solvant et l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'eau distillée (H_2O) sous forme de solvant. Les résultats ont montré une structure en forme de tige de ZnO dans la plage 81,2 - 84,9 nm. D'autre part, Jurablu et al. [53] ont obtenu des nanoparticules de ZnO de forme sphérique d'une taille moyenne de 28 nm par la méthode sol-gel en utilisant du sulfate de zinc heptahydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et du diéthylène glycol comme tensioactif. Khan et al. [54] ont obtenu une épine de ZnO nanoparticules de moins de 50nm. Les réactifs de départ utilisés pour cette synthèse étaient l'acétate de zinc dihydraté et l'hydroxyde de sodium, tandis que le bromure de cetyltri-méthyl-ammonium (CTAB) était utilisé comme agent de capsulage.

I.3.2.3. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie biologique :

❖ Synthèse verte

La synthèse biologique implique la synthèse de nanoparticules à l'aide d'extraits de plantes et de micro-organismes tels que des bactéries et des champignons. La phyto-nanotechnologie a montré un nouveau domaine pour la synthèse de nanoparticules qui est écologique, simple et rentable. L'évolutivité, la biocompatibilité et la synthèse de nanoparticules via un solvant universel (eau) comme agents réducteurs sont des avantages de la phyto-nanotechnologie.

La phyto-nanotechnologie utilise des plantes pour la synthèse de nanoparticules. Les nanoparticules sont synthétisées à l'aide de différentes parties de la plante telles que la racine, le fruit, la tige, la graine et la feuille. Il a été illustré que l'acide organique, les protéines, les vitamines et les métabolites secondaires tels que les alcaloïdes, les flavonoïdes, les terpénoïdes, les polysaccharides et les composés hétérocycliques sont responsables de la synthèse de divers types de nanoparticules.

Les micro-organismes sont considérés comme des nano-usines qui ont un large potentiel en tant qu'outil rentable, respectueux de l'environnement, évitant les produits

chimiques toxiques et agressifs et la demande d'énergie pour la synthèse des nanoparticules. Diverses enzymes réductases présentes dans le micro-organisme grâce auxquelles les micro-organismes ont la capacité d'accumuler et de détoxifier les métaux lourds. Ces enzymes réductases jouent un rôle vital dans la réduction du sel métallique dans les nanoparticules. Au cours des dernières années, divers micro-organismes tels que levures, champignons et bactéries. Les protéines, le cofacteur réducteur, le gène résistant aux métaux, l'enzyme et la matière organique jouent un rôle important dans la synthèse des nanoparticules en tant qu'agent réducteur et coiffant [55].

Cette méthode de synthèse est appelé synthèse verte qui sera étudié en détail dans le chapitre deux .

I.3.3. Propriété des nanoparticules

Les nanoparticules présentent des propriétés qui sont fonction de leur composition, de leur structure cristalline, de la surface exposée ainsi que de leur procédé de synthèse. Cependant, quelle que soit leur origine, les nanoparticules possèdent des propriétés physiques communes qui découlent notamment de leur dimension. Lorsque la taille diminue, la surface spécifique augmente, le nombre d'atomes en surface devenant plus important. Cela a pour conséquence une modification des propriétés optiques, électriques, magnétiques, physiques (abaissement de la température de fusion), catalytiques (réactivité accrue) du matériau sous forme nano-particulaire par comparaison au même matériau à l'échelle microscopique (1,10).

I.3.3.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nanoparticules s'avèrent également très intéressantes. De par leurs dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm), elles réduisent l'absorption et la diffusion de la lumière modifiant ainsi les propriétés optiques de certains matériaux. Sous forme de fine couche, elles apparaissent comme transparentes. Certaines nanoparticules comme les oxydes métalliques (ZnO, TiO₂) de diamètre compris entre 30 et 80 nm sont ainsi utilisées en tant que filtres solaires grâce à leur capacité d'absorption des rayonnements ultra-violetts tout en restant transparentes à l'œil nu. Ces propriétés sont à l'origine de leurs nombreuses applications en dermo-cosmétique [56].

I.3.3.2. Propriétés catalytiques

Le large pourcentage d'atomes de surface rend les matériaux plus réactifs d'un point de vue chimique, ce qui en fait des candidats potentiels très prometteurs pour les applications en catalyse hétérogène. La mise en évidence des nanoparticules d'or d'environ 3 nm de

diamètre catalyse activement l'oxydation du CO tandis qu'elles sont inactives pour des tailles supérieures à 10 nm. Depuis ces observations, des efforts considérables ont été faits afin d'étudier l'influence de la taille des nanoparticules sur l'activité catalytique.

L'oxydation catalytique du monoxyde de carbone (CO) augmente avec la taille des nanoparticules de ruthénium de 2 à 6 nm de diamètre. Il est important de noter que d'autres facteurs tels que la forme, la composition ou l'état d'oxydation des nanoparticules peuvent également jouer un rôle dans la réactivité des nanoparticules [57-59].

I.3.3.3. Propriétés Antimicrobiens

Les nanoparticules métalliques représentent un « réservoir » d'ions, permettant de conserver une activité antimicrobienne pendant un intervalle de temps plus long que dans le cas d'une inclusion sous forme de sels. L'argent ionique est actif pour une courte période de l'ordre de quelques jours, alors que les nanoparticules d'argent peuvent libérer des ions jusqu'à 100-200 jours en fonction de leur quantité et de la nature de la matrice. Par conséquent, les nanoparticules d'argent sont plus réactives que l'argent massif. Le relargage d'ions Ag^+ contribue donc à l'activité antimicrobienne des nanoparticules d'argent [60-63].

I.3.3.4. Propriétés magnétiques

Les matériaux ferromagnétiques se caractérisent par un alignement spontané des moments magnétiques de chaque entité élémentaire dans la même direction, contrairement aux matériaux paramagnétiques pour lesquels l'orientation est aléatoire. Les nanotubes de nickel de 12 nm sont super paramagnétiques et ont une saturation magnétique quatre fois plus élevée que celle des nanoparticules sphériques de nickel. Il est à noter que certains matériaux non magnétiques à l'état massif le deviennent à l'échelle nanométrique, comme par exemple le rhodium [64,65].

I.3.3.5. Propriétés vibrationnelles

En ce qui concerne les vibrations, le passage du cristal massif au nano cristal de taille finie provoque la perte de la périodicité du réseau. La brisure de symétrie due au confinement dans les nano cristaux conduit alors à de nouveaux modes vibrationnels résultant du couplage entre les modes longitudinaux et transversaux [66-68].

I.3.3.6. Propriétés mécaniques

Les nanoparticules possèdent des propriétés mécaniques intéressantes qui peuvent se traduire par un phénomène de « superplasticité ». Elles permettent ainsi d'améliorer la résistance de matériaux composites sans compromettre leur ductilité, c'est-à-dire leur capacité à se déformer facilement [56].

I.3.3.7. Propriétés électriques, photocatalytiques

La taille nanométrique est également susceptible de modifier les propriétés électriques de certains matériaux semi-conducteurs présentant une activité photo-catalytique à l'instar de l'oxyde de zinc (ZnO) [56]. Le principe de la photo-catalyse est l'activation d'un semi-conducteur par absorption d'énergie lumineuse (photon). Au sein d'un semi-conducteur, le gap entre la bande de valence et la bande de conduction est de faible énergie. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure au gap permet le transfert d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction formant un exciton. Un exciton est une combinaison d'un électron (chargé négativement) et d'un « trou » (chargé positivement), formé par le départ de l'électron. Ces deux entités sont instables et ont tendance à se recombiner avec une espèce environnante induisant la formation de radicaux libres susceptibles de réagir avec le milieu. En effet, les nanoparticules ont une surface plus importante favorisant la création de paire d'électrons ou excitons. La production d'exciton est à la base du processus de photo-catalyse. Parmi les photo-catalyseurs les plus utilisés, on recense les oxydes métalliques (ZnO, TiO₂,...etc.). Dans ce cas particulier, l'énergie apportée pour l'activation du catalyseur doit se faire sous forme de rayonnements UV. Ce procédé peut être exploité à des fins de traitements de l'eau ou de purification de l'air [69].

I.3.4. Application des nano particules

Les avantages et applications (Fig. I.14) que procurent les nanoparticules sur le plan médical, environnemental et commercial intéressent les professionnels de la santé, les industriels et les consommateurs. Les nanoparticules et nanomatériaux permettent d'accroître les performances de nombreux produits. D'après le rapport publié en 2008 par le Conseil des académies canadiennes [56], les performances particulièrement recherchées sont l'absorption des rayons ultra-violet, l'amélioration des qualités textiles, l'effet antimicrobien, l'apport d'une fonction autonettoyante ou antiadhésive de surface, l'augmentation de la dureté ou encore l'apport d'une fonction antiagglomérante ou fluidifiante. De nombreux domaines d'activité utilisent déjà des nanoparticules pour améliorer leurs applications. Entre autres,

l'industrie automobile, l'industrie chimique, l'industrie électronique, la cosmétologie, la santé, la recherche, l'habitation, etc [70]. (Voir Annexe 1)

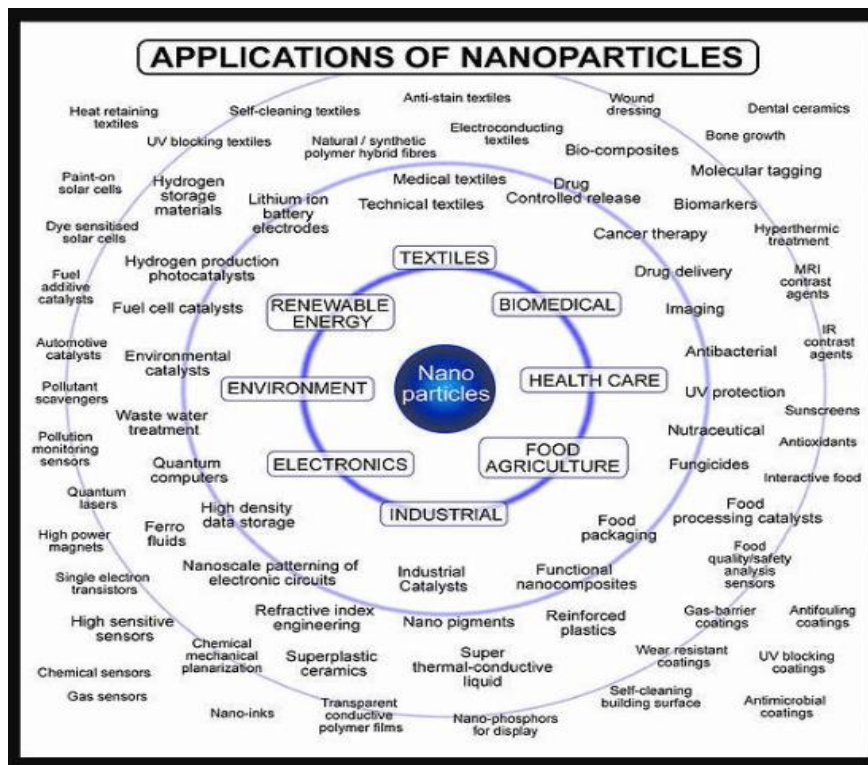


Figure I.14 : Les différents domaines d'application des nanoparticules.

Les usages des nanoproduits et nanomatériaux par domaine d'application sont donnés en détail dans l'Annexe. Nous avons choisie d'expliquer dans ce qui suit quelques domaines d'application des nanoparticules :

- **La Catalyse :** Les nanoparticules contiennent une surface élevée qui offre une activité catalytique plus élevée. En raison de leur extrême grand rapport surface/volume les nanoparticules fonctionnent comme un catalyseur efficace dans la production de produits chimiques [71].
- **La Médecine :** La nanotechnologie a amélioré le domaine médical en utilisant des nanoparticules dans l'administration de médicaments. Le médicament peut être délivré à des cellules spécifiques à l'aide de nanoparticules [72]. La consommation totale de médicaments et les effets secondaires sont considérablement réduits en plaçant le médicament dans la zone requise à la posologie requise. Cette méthode réduit le coût et les effets secondaires. La reproduction et la réparation des tissus endommagés (ingénierie tissulaire) peuvent être réalisées avec l'aide de la nanotechnologie. Les

traitements traditionnels tels que les implants artificiels et les greffes d'organes peuvent être remplacées par l'ingénierie tissulaire.

- **L'Électronique:** La plus grande nécessité pour les écrans de grande taille et à haute luminosité ces derniers jours qui sont utilisés dans les écrans d'ordinateur et la télévision encouragent l'utilisation de nanoparticules dans la technologie d'affichage. Par exemple, le tellure de plomb nanocristallin, le sulfure de cadmium, le sélénium et le sulfure de zinc sont utilisés dans les diodes électroluminescentes (DEL) des écrans modernes [73]. Le développement de l'électronique, comme les téléphones portables et les ordinateurs portables, a conduit à l'énorme demande pour des batteries compactes, légères et de grande capacité. Les nanoparticules sont le choix idéal pour les plaques séparatrices dans les batteries. Une quantité considérable d'énergie supplémentaire peut être stockée par rapport aux batteries traditionnelles en raison de leur structure en mousse (aérogel). Les batteries fabriquées à partir de nanocristal de nickel et des hydrures métalliques, du fait de leur grande surface, nécessitent moins de recharge et durent plus longtemps [74].
- **Cosmétiques et crèmes solaires :** Les crèmes solaires classiques utilisent des éléments chimiques organiques capables d'absorber les rayonnements ultra-violets. Une des principales applications des nanoparticules dans le domaine dermo-cosmétique est leur utilisation en tant que filtre anti-UV. Les particules de dioxyde de titane (TiO_2) et d'oxyde de zinc (ZnO) sont utilisées depuis de nombreuses années dans les crèmes solaires en tant que filtres anti-UV. Ces particules ont la capacité d'absorber et de refléter les rayonnements UV conférant ainsi une photo-protection. Etant visibles, ces particules laissaient un film blanc sur la peau. La réduction de leur taille aux dimensions nanométriques a permis l'élaboration de crèmes solaires « invisibles » tout en conservant leur propriété photo-protectrice [75].

Enfin, nous avons résumé, respectivement, dans les tableaux 1 et 2 les domaines d'application en fonction du type de nanoparticules et les applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité

Tableau I. 1 : Domaines d'application en fonction du type de nanoparticules [76]

Types de nanoparticules	Domaines d'application
Fullerènes	Electronique, piles, cellules solaires, stockage des données et des gaz, additifs dans les plastiques
Graphène	Télécommunication
Nanotube de carbone	Applications potentielles en composites polymériques, émetteurs d'électrons, blindage électromagnétique, stockage de gaz
Nano-fibres	Additifs dans les polymères, support catalytique, stockage de gaz
Noir de carbone	Pigments, agents de remplacement des caoutchoucs (pneus)
Métaux	Marqueurs pour diagnostic médical, agent de traitement anticancéreux (Au), propriétés antimicrobiennes (Ag), convertisseurs catalytiques (Pt, Pd, Rh), combustible (Al)
Oxydes métalliques	Plastics et caoutchoucs (SiO ₂), crème solaire (TiO ₂ , ZnO), pigments de peinture et cosmétiques (TiO ₂)
Polymères organiques et dendrimères	Applications potentielles : biomédecine (régénération tissulaire et osseuse), Acheminement des médicaments, thérapies, agents de contraste
Liposomes	Applications médicales et pharmacologiques

Tableau I.2 : Les applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [77].

Secteurs d'activité	Exemples d'applications actuelles et potentielles
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ...

Nano-Etat de l'Art

Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, antiagglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; textiles et revêtements antibactériens et ultra-résistants...
Construction	Ciments autonettoyants et anti-pollutions, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...

I.4. Cycle de vie des nanomatériaux et Impact environnementaux

La taille du marché mondial des nanomatériaux a été estimée à 8,0 milliards USD en 2020 et 9,4 milliards USD en 2021. Il devrait également se développer à un taux de croissance annuel composé (TCAC) de 14,1 % de 2021 à 2028. Les propriétés chimiques et l'utilisation croissante des nanomatériaux dans les industries de l'électronique, de la santé, de

l'aérospatiale et du textile devraient stimuler le marché au cours de la période de prévision. En 2014, plus de 1800 produits de consommation basés sur les nanotechnologies ont été commercialisés dans plus de 20 pays.

Ainsi, l'utilisation croissante de nanomatériaux soulève des interrogations quant à leur rejet dans l'environnement au cours des différentes étapes de leur cycle de vie, depuis la production jusqu'au retraitement (Fig. I.15).

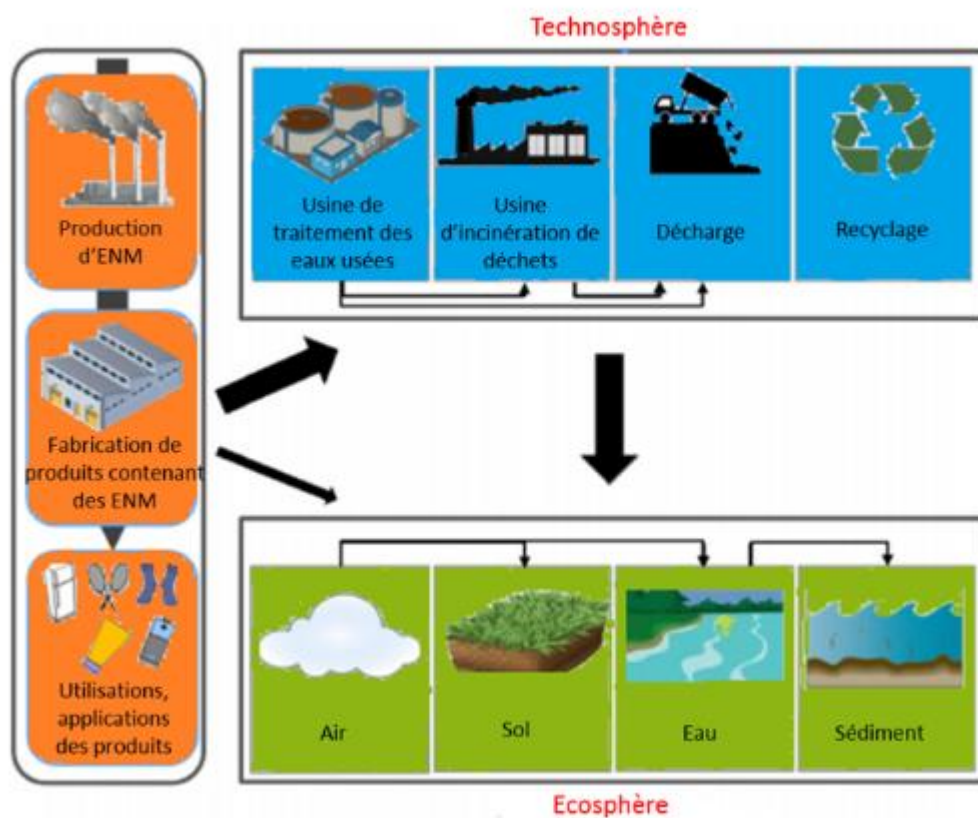


Figure I.15 : Cycle de vie des nanomatériaux manufacturés dans l'environnement,

ENM : Engineered Nanomaterial

Plusieurs travaux ont mis en évidence que des nanomatériaux pouvaient être rejetés de manière involontaire dans l'environnement suite à leur utilisation dans des produits couramment utilisés comme les peintures, les textiles ou les cosmétiques [78]. Le relargage de TiO_2 -NPs à partir des peintures appliquées sur des façades extérieures a été montré par Kaegi et al. [79], qui ont mis en évidence un transfert de concentrations importantes vers les eaux de surfaces dans des conditions météorologiques naturelles. Il a été également estimé que 75 à

95% des nanomatériaux contenus dans les cosmétiques et crèmes solaires (e.g. TiO₂ et ZnO) étaient libérés dans l'environnement suite à une douche ou une baignade [80].

Ces différents exemples suggèrent que les nanomatériaux entrent involontairement dans les écosystèmes aquatiques et terrestres où ils constituent des pollutions chroniques. Il existe également des cas où l'environnement est exposé de manière volontaire à des nanoproducts, en particulier dans le cadre d'activités liées à l'agriculture ou à la remédiation des écosystèmes pollués. En effet, en agronomie de plus en plus de nanofertilisants et nanopesticides sont proposés sur le marché pour augmenter les rendements de production végétale et lutter contre des phytopathogènes [81]. Les nanomatériaux présentent également une grande efficacité pour la remédiation des écosystèmes contaminés aux métaux lourds, polluants organiques et substances biologiques (virus, bactéries, antibiotiques). Ils sont ainsi utilisés pour le traitement des eaux usées, des déchets industriels ou de l'air [82].

A cause de limitations techniques, il est encore très difficile de détecter les nanomatériaux et d'en mesurer les concentrations dans des milieux environnementaux complexes.

Il est bien évident que la nanotechnologie présente de nombreux avantages et bénéfiques, mais elle peut également présenter des risques pour la santé et l'environnement (Tab. I.3) qui ne sont pas encore entièrement caractérisés en raison de l'utilisation intensive des nanomatériaux. Par conséquent, les approches basées sur le cycle de vie et les analyses d'évaluation des risques doivent être combinées pour identifier les problèmes potentiels et adopter des méthodes de nanofabrication plus vertes pour protéger l'environnement et la santé humaine.

Tableau I.3 : Risques environnementaux des nanomatériaux.

Type d'environnement	Risques environnementaux	Réf.
Air	Des nanoparticules peuvent se former dans les zones urbaines, plusieurs sources de combustion (moteurs, combustion de la biomasse, centrales électriques) émettent directement des nanoparticules carbonées dans l'atmosphère. Ils sont classés comme polluants nanométriques dans les zones industrialisées.	[83]

Sol	Les nanoparticules métalliques de la biomasse utilisée peuvent être transférées au sol par sorption des nanoparticules. Par conséquent, la concentration élevée en Ag dans la biomasse résultante pourrait limiter son utilisation agricole ; la concentration agirait comme un inhibiteur de la croissance bactérienne (y compris les micro-organismes bénéfiques présents dans le sol, tels que les bactéries fixatrices d'azote).	[84,85]
eau	Les nanoparticules antimicrobiennes de métaux et d'oxydes métalliques ont un effet toxique sur les organismes modèles (par exemple, les nématodes, les embryons de poisson zèbre), ce qui suggère que l'exposition cumulative aux nanoparticules d'argent pourrait affecter de manière significative l'équilibre écologique des milieux aquatiques. Il est crucial d'évaluer soigneusement l'écotoxicité possible lorsque de grandes quantités de nanoparticules d'oxyde manufacturées sont rejetées dans les eaux naturelles.	[86]
Humains	L'exposition aux nanomatériaux de carbone et aux nanoparticules de silice peut provoquer une inflammation pulmonaire, un granulome et une fibrose. Les nanomatériaux de carbone, d'Ag et d'Au peuvent également atteindre d'autres organes (par exemple, le système nerveux central). Les points quantiques, le carbone et les NP de TiO ₂ peuvent traverser la barrière cutanée. Le MnO ₂ , le TiO ₂ et les nanoparticules de carbone peuvent pénétrer dans le cerveau via les neurones olfactifs de l'épithélium nasal. TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , noir de carbone, Co et Ni NPs pourraient être plus toxiques que les microparticules.	[87,88]

Micro-organismes	Les toxicités associées aux nanoparticules dans les micro-organismes sont principalement liées à leur effet nanométrique qui provoque une désorganisation de la membrane, la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) et, dans certains cas, des dommages oxydatifs à l'ADN.	[89,90]
plantes	Les nanoparticules peuvent également adhérer aux racines des plantes et entraîner une toxicité physique ou chimique pour les plantes. Certaines nanoparticules ont été observées comme non toxiques pour les plantes (NPs de SiO ₂), mais certaines études ont observé l'effet toxique dû à l'augmentation de pH du milieu après ajout de ces nanoparticules. Les nanoparticules contenant du Zn et de l'Al affectent négativement la germination et la croissance des racines des espèces végétales pertinentes pour l'agriculture.	[91,92]

Référence chapitre I :

- [1] Nanotechnologie – Nanoparticules : Quels dangers, quels risques ? Depuis le 1er rapport du Comité de la prévention et de la précaution en 2006
- [2] Abdelhafid Mahroug, Cours « Nanomatériaux et ses applications », Université Mohamed Boudiaf de M'sila, 2021/ 2022.
- [3] BROUGUI, M & al, 2020. Nanomonde. In Didaquest [en ligne]. <<http://www.didaquest.org/wiki/Nanomonde>
- [4] Lorin A, Flore C, Thomas A, Brasseur R. Les liposomes: description, fabrication et applications. *Biotechnol.Agrom.Soc.Environ.* 2004;8(3):163–76.
- [5] M. Ricaud et O. Witschger, «LES NANOMATERIAUX. DEFINITIONS, RISQUES
- [6] Barhoum, A.; Luisa García-Betancourt, M. Physicochemical characterization of nanomaterials: Size, morphology, optical, magnetic, and electrical properties. In *Emerging Applications of Nanoparticles and Architectural Nanostructures: Current Prospects and Future Trends*; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 2018; pp. 279–304.
- [7] Barhoum, A.; García-Betancourt, M.L.; Rahier, H.; Van Assche, G. Physicochemical characterization of nanomaterials: Polymorph, composition, wettability, and thermal stability. In *Emerging Applications of Nanoparticles and Architectural Nanostructures: Current Prospects and Future Trends*; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 2018; pp. 255–278.
- [8] Aubert, M.; Brumm, A.; Ramli, M.; Sutikna, T.; Saptomo, E.W.; Hakim, B.; Morwood, M.J.; Van Den Bergh, G.D.; Kinsley, L.; Dosseto, A. Pleistocene cave art from Sulawesi, Indonesia. *Nature* 2014, 514, 223–227
- [9] Yetisen, A.K.; Coskun, A.F.; England, G.; Cho, S.; Butt, H.; Hurwitz, J.; Kolle, M.; Khademhosseini, A.; Hart, A.J.; Folch, A.; et al. Art on the Nanoscale and beyond. *Adv. Mater.* 2016, 28, 1724–1742.
- [10] Schaming, D.; Remita, H. Nanotechnology: From the ancient time to nowadays. *Found. Chem.* 2015, 17, 187–205.
- [11] Gettens, R.J. Maya Blue: An Unsolved Problem in Ancient Pigments. *Am. Antiq.* 1962, 27, 557–564.
- [12] Sanderson, K. Sharpest cut from nanotube sword. *Nature* 2006, 444, 286
- [13] Reeve, J. The british museum. *Cult. Educ. State* 2019, 65–94.

- [14] Barber, D.J.; Freestone, I.C. An investigation of the origin of the colour of the lycurgus cup by analytical transmission electron microscopy. *Archaeometry* 1990, 32, 33–45.
- [15] Wagner, F.; Haslbeck, S.; Stievano, L.; Calogero, S.; Pankhurst, Q.; Martinek, K. Before striking gold in gold-ruby glass. *Nature* 2000, 407, 691–692.
- [16] Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. The Lycurgus Cup—A Roman nanotechnology. *Gold Bull.* 2007, 40, 270–277
- [17] Kheirandish, A.; Sepehri Javan, N.; Mohammadzadeh, H. Modified Drude model for small gold nanoparticles surface plasmon resonance based on the role of classical confinement. *Sci. Rep.* 2020, 10, 6517.
- [18] Rittner, M.N.; Abraham, T. Nanostructured materials: An overview and commercial analysis. *Econ. Emerg. Technol. JOM* 1998, 50, 37–38.
- [19] Niska, K.; Zielinska, E.; Radomski, M.W.; Inkielewicz-Stepniak, I. Metal nanoparticles in dermatology and cosmetology: Interactions with human skin cells. *Chem. Biol. Interact.* 2018, 295, 38–51.
- [20] <https://ogi.ctcpa.eu/upload/files/MARINA-Guide-Inventaire-2017.pdf>
- [21] GUERRICHA Maroua et SELMANE Sassia, « la synthèse verte des nanoparticules métalliques de cuivre CuO par l'extrait Moringa » mémoire d master Université d'El Oued, 2017-2018.
- [22] Stéphanie GEORGE, Nicolas LAMPROYE, «Caractérisation des nano-objets, .». *Tech L'ingénieur.*
- [23] Shalan, A.E.; Barhoum, A.; Elseman, A.M.; Rashad, M.M.; Lira-Cantú, M. Nanofibers as Promising Materials for New Generations of Solar Cells. In *Handbook of Nanofibers*; Barhoum, A., Bechelany, M., Makhlof, A., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2019.
- [24] Teyssier, J.; Saenko, S.V.; Van Der Marel, D.; Milinkovitch, M.C. Photonic crystals cause active colour change in chameleons. *Nat. Commun.* 2015, 6, 1–7.
- [25] Samyn, P.; Barhoum, A. Engineered nanomaterials for papermaking industry. In *Fundamentals of Nanoparticles*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2018; pp. 245–277.
- [26] Albalawi, F.; Hussein, M.Z.; Fakurazi, S.; Masarudin, M.J. Engineered nanomaterials: The challenges and opportunities for nanomedicines. *Int. J. Nanomed.* 2021, 16, 161–184.

- [27] Ramsden, J.; Ramsden, J.J. The impact of nanotechnology The impacts of nanotechnology. *Nanotechnol. Percept.* 2011, 7, 28–66.
- [28] De Leeuw J, de Vijlder HC, Bjerring P, Neumann H a M. Liposomes in dermatology today. *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.* 2009 May 23(5):505–16. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19175703>
- [29] Lucas T. Nanotechnologies: Frappes médicales. *L'usine Nouv.* 2011;(3228):403.
- [30] Salavati-niasari M, Davar F and Mir N 2008 Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition *Polyhedron* 27 3514–8
- [31] Tai C Y, Tai C, Chang M and Liu H 2007 Synthesis of Magnesium Hydroxide and Oxide Nanoparticles Using a Spinning Disk Reactor 5536–41
- [32] Bhaviripudi S, Mile E, Iii S A S, Zare A T, Dresselhaus M S, Belcher A M and Kong J 2007 CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes from Gold Nanoparticle Catalysts 1516–7.
- [33] Oschatz, M.; Borchardt, L.; Hippauf, F.; Nickel, W.; Kaskel, S.; Brunner, E. Interactions between Electrolytes and Carbon-Based Materials—NMR Studies on Electrical Double-Layer Capacitors, Lithium-Ion Batteries, and Fuel Cells. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016; Volume 87, pp. 237–318.
- [34] Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.* **2019**, 12, 908–931
- [35] Barhoum, A.; Melcher, J.; Van Assche, G.; Rahier, H.; Bechelany, M.; Fleisch, M.; Bahnemann, D. Synthesis, growth mechanism, and photocatalytic activity of Zinc oxide nanostructures: Porous microparticles versus nonporous nanoparticles. *J. Mater. Sci.* **2017**, 52, 2746–2762.
- [36] Illath, K.; Narasimahan, A.K.; Nagai, M.; Wankhar, S.; Santra, T.S. Microfluidics-Based Metallic Nanoparticle Synthesis and Applications. In *Microfluidics and BioMEMS*; Jenny Stanford Publishing: Singapore, 2020; pp 429 501.
- [37] Ashraf, M.A.; Peng, W.; Zare, Y.; Rhee, K.Y. Effects of Size and Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on the Interfacial/ Interphase Properties and Tensile Strength of Polymer Nanocomposites. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, 13, 1–7.
- [38] Strojjan, K.; Leonardi, A.; Bregar, V.B.; Križaj, I.; Svete, J.; Pavlin, M. Dispersion of Nanoparticles in Different Media Importantly Determines the Composition of Their Protein Corona. *PLoS ONE* **2017**, 12, e0169552.

- [39] Kumar, A.; Dixit, C.K. Methods for characterization of nanoparticles. In *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids*; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2017; pp. 43–58
- [40] D.E. Belfennache,(2012), *Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂*, Thèse de Doctorat, Département De Physique, Université MENTOURI, Constantine, pp.5-6.
- [41] <https://www.novethic.fr/lexique/detail/nanoparticules.html>
- [42] [28]S. Kulkarni, *Nanotechnology: Principles and Practices*, New Delhi: Capital Publishing Company, 2015.
- [43] S. Galdaneo, *Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre*. Thèse de l'Université Paris 7. 2001.
- [44] Patra, J.K. and K.-H.J.J.o.N. Baek, *Green nanobiotechnology: factors affecting synthesis and characterization techniques*. **2014**
- [45] C. Hu and J. Wen, "Iridium/Carbon Films Prepared by MOCVD," *Platinum Metals Rev.*, vol. 49, no. 2, 2005, pp. 70-76.
- [46] J.J. Bessot, "Dépôt par évaporation sous vide." *techniques de l'ingénieur*, (1985)1655.
- [47] Q. Peng and Y. Qin, "ZnO Nanowires and their Application for Solar Cells," in *Nanowires-Implementations & Applications*, Nanchang, InTech, 2011, pp. 157-178
- [48] E. Gaffet, F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.-L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin and O. Tillement, *J. Mater. Chem.* 9 (1999), 305.
- [49] S. Iravani, H. Korbekandi, S. Mirmohammadi and B. Zolfaghari, "Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods," *Research in Pharmaceutical Sciences*, vol. 9, no. 1, 2014, pp. 385-406.
- [50] Audrey Caumont-Potdevin. "Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres", *Matériaux*. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007, PP 103- 110.
- [51] C. Brinker and G. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," Academic Press, London, 1990.
- [52] A .Mohamad and S. Alias, "ZnO Nanocrystalline Metal Oxide Semiconductor Via Sol Gel Method," in *Synthesis of Zinc Oxide by Sol–Gel Method for Photoelectrochemical Cells*, Tebal, SpringerBriefs in Materials, 2014, pp. 4-7.

- [53] C. Aydın, A. Omar A. Al-Hartomy, A. Al-Ghamdi, F. Al-Hazmi, I. Yahia, F. El-Tantawy and F. Yakuphanoglu, "Controlling of crystal size and optical band gap of CdO nanopowder semiconductors by low and high Fe contents," *Electroceramics*, vol. 29, no. 2, 2012, pp 155- 162.
- [54] K. Foo, U. Hashim, K. Muhammad and C. Voon, "Sol-gel synthesized zinc oxide nanorods and their structural and optical investigation for optoelectronic application," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, no. 1, 2014, pp 1-10.
- [55] J. Hasnidawani, H. Azlina, H. Norita, N. Bonnia, S. Ratim and E. Ali, "Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method," *Procedia Chemistry*, vol. 19, no. 1, 2016, pp 211- 216.
- [56] S. Jurablu, M. Farahmandjou and T. Firoozabadi, "Sol-gel synthesis of Zinc oxide (ZnO) nanoparticles: study of structural and optical properties," *Journal of Sciences*, vol. 26, no. 3, 2015, pp 281-285.
- [57] Irfan. I, Ezaz .G, Ammara .N and Aysha. B, Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. 2020, VOL. 13, NO. 3, 223–245.
- [58] Canadiennes C des académies. Petit et différent: perspective scientifique sur les défis réglementaires du monde nanométrique. 2008 p. 151.
- [59] M. Haruta, "Size-and support-dependency in the catalysis of gold," *Catalysis today*, vol. 36, pp. 153-166, 1997.
- [60] C. Wang, D. van der Vliet, K.-C. Chang, H. You, D. Strmcnik, J. A. Schlueter, et al., "Monodisperse Pt₃Co nanoparticles as a catalyst for the oxygen reduction reaction: Size-dependent activity," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 19365-19368, 2009.
- [61] M.-J. Jeon, J.-K. Jeon, D. J. Suh, S. H. Park, Y. J. Sa, S. H. Joo, et al., "Catalytic pyrolysis of biomass components over mesoporous catalysts using Py-GC/MS," *Catalysis Today*, vol. 204, pp. 170-178, 2013.
- [62] E. Fortunati, S. Mattioli, L. Visai, M. Imbriani, J. L. G. Fierro, J. M. Kenny, et al., "Combined effects of Ag nanoparticles and oxygen plasma treatment on PLGA morphological, chemical, and antibacterial properties," *Biomacromolecules*, vol. 14, pp. 626-636, 2013.

- [63] I. Sondi and B. Salopek-Sondi, "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria," *Journal of colloid and interface science*, vol. 275, pp. 177-182, 2004.
- [64] S. Pal, E. J. Yoon, Y. K. Tak, E. C. Choi, and J. M. Song, "Synthesis of highly antibacterial nanocrystalline trivalent silver polydiguanide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 16147-16155, 2009.
- [65] K. B. A. Ahmed, S. Subramanian, A. Sivasubramanian, G. Veerappan, and A. Veerappan, "Preparation of gold nanoparticles using *Salicornia brachiata* plant extract and evaluation of catalytic and antibacterial activity," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 130, pp. 54-58, 2014.
- [66] L. Néel, "Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites," *Ann. géophys.*, vol. 5, pp. 99-136, 1949.
- [67] F. Tao, M. H. Qiao, Z. H. Li, L. Yang, Y. J. Dai, H. G. Huang, et al., "Adsorption of phenylacetylene on Si (100)-2× 1: Reaction mechanism and formation of a styrene-like π -conjugation system," *Physical Review B*, vol. 67, p. 115334, 2003.
- [68] E. Duval, A. Boukenter, and B. Champagnon, "Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass: Observation by very-low-frequency Raman scattering," *Physical Review Letters*, vol. 56, p. 2052, 1986.
- [69] A. Courty, A. Mermet, P. Albouy, E. Duval, and M. Pileni, "Vibrational coherence of self-organized silver nanocrystals in fcc supra-crystals," *Nature materials*, vol. 4, pp. 395-398, 2005.
- [70] J. H. Hodak, A. Henglein, and G. V. Hartland, "Coherent Excitation of Acoustic Breathing Modes in Bimetallic Core– Shell Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 5053-5055, 2000.
- [71] Kish H. Semiconductor Photocatalysis Mechanistic and Synthetic Aspects. *Angew. Chemie*. 2013;52:812–47.
- [72] Ostiguy C, Roberge B, Woods C, Soucy B. Les nanoparticules de synthèse: Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST. R646 IRSST. 2010 p. 159
- [73] Crooks R M, Zhao M, Sun L I, Chechik V and Yeung L E E K 2001 Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles : Synthesis , Characterization , and Applications to Catalysis 34 181–90.

- [74] Ganesh K and Archana D 2013 Review Article on Targeted Polymeric Nanoparticles : An Overview.
- [75] Teng W, Jeng S, Kuo C, Lin Y, Liao C and Chin W 2008 liquid crystal displays 33 1663–5.
- [76] Published A, Link C and Terms D 2016 Platinum-Gold Nanoparticles : A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium-Air Batteries The MIT Faculty has made this article openly available . Please share Citation and may be subject to US copyright law . Please refer to the P.
- [77] Australian Government. A review of the scientific literature on the safety of nanoparticulate titanium dioxide or zinc oxide in sunscreens. 2009 p. 32.
- [78] Marie-Anne Guitou. Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO₂. Thèse de doctorat en Sciences pharmaceutiques. France -2014.
- [79] Ricaud, M. and O. Witschger, Les nanomatériaux: Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prevention . 2012 , Technical Report ED 6050, INRS
- [80] Labille J, Feng J, Botta C, Borschneck D, Sammut M, Cabie M, et al. (2010). Aging of TiO₂ nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment. *Environ Pollut* 158:3482–3489.
- [81] Kaegi R, Ulrich A, Sinnet B, Vonbank R, Wichser A, Zuleeg S, et al. (2008). Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ Pollut* 156:233–239.
- [82] Keller AA, McFerran S, Lazareva A, Suh S. (2013). Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *J Nanoparticle Res* 15:1–17
- [83] Liu R, Lal R. (2015). Potentials of engineered nanoparticles as fertilizers for increasing agronomic productions. *Sci Total Environ* 514:131–139.
- [84] Hua M, Zhang S, Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q. (2012). Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *J Hazard Mater* 211–212:317–331.
- [85] 277. Musee, N. Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm. *Environ. Int.* **2011**, 37, 112–128.
- [86] 278. Hou, L.; Li, K.; Ding, Y.; Li, Y.; Chen, J.;Wu, X.; Li, X. Removal of silver nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its impact on COD and NH₄ reduction. *Chemosphere* **2012**, 87, 248–252.

- [87] 279. Choi, O.; Deng, K.K.; Kim, N.J.; Ross, L.; Surampalli, R.Y.; Hu, Z. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. *Water Res.* **2008**, 42, 3066–3074.
- [88] 280. Blaser, S.A.; Scheringer, M.; MacLeod, M.; Hungerbühler, K. Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nanofunctionalized plastics and textiles. *Sci. Total Environ.* **2008**, 390, 396–409.
- [89] 286. Warheit, D.B.; Webb, T.R.; Colvin, V.L.; Reed, K.L.; Sayes, C.M. Pulmonary bioassay studies with nanoscale and fine-quartz particles in rats: Toxicity is not dependent upon particle size but on surface characteristics. *Toxicol. Sci.* **2007**, 95, 270–280.
- [90] 288. Bai, W.; Zhang, Z.; Tian, W.; He, X.; Ma, Y.; Zhao, Y.; Chai, Z. Toxicity of zinc oxide nanoparticles to zebrafish embryo: A physicochemical study of toxicity mechanism. *J. Nanoparticle Res.* **2010**, 1645–1654.
- [91] 289. Li, M.; Zhu, L.; Lin, D. Toxicity of ZnO nanoparticles to escherichia Coli: Mechanism and the influence of medium components. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 1977–1983.
- [92] 290. Doshi, R.; Braidia, W.; Christodoulatos, C.; Wazne, M.; O'Connor, G. Nano-aluminum: Transport through sand columns and environmental effects on plants and soil communities. *Environ. Res.* **2008**, 106, 296–303.
- [93] 291. Lin, D.; Xing, B. Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth. *Environ. Pollut.* **2007**, 150, 243–250.
- [94] 292. Ivask, A.; Kurvet, I.; Kasemets, K.; Blinova, I.; Aruoja, V.; Suppi, S.; Vija, H.; Käkinen, A.; Titma, T.; Heinlaan, M.; et al. Sizedependent toxicity of silver nanoparticles to bacteria, yeast, algae, crustaceans and mammalian cells in vitro. *PLoS ONE* **2014**, 9, e102108.



*Chapitre II: L'oxyde de
zinc et techniques de
caractérisation*

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

L'oxyde de zinc à l'état nanométrique suscite un fort intérêt depuis de nombreuses années. Le nombre de publications et de brevets à son sujet connaît d'ailleurs une croissance exponentielle. Le ZnO présente un ensemble des propriétés permettant son utilisation dans un certain nombre d'applications comme, par exemple : cellules photovoltaïques, capteur piézoélectrique, capteurs de gaz, domaine pharmaceutique, la photocatalyse,...etc.

Dans ce chapitre, nous avons présenté, dans une première partie, quelques caractéristiques et propriétés cristallines, optiques, chimiques et catalytiques de l'oxyde de zinc (ZnO) qui lui confèrent des aptitudes remarquables pour des utilisations très diversifiées. Nous expliciterons ensuite la technique que nous avons employée pour l'élaboration de ce matériau à l'échelle nanométrique, à savoir la synthèse verte, et ses principaux champs d'applications. Dans la deuxième partie, nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude pour caractériser les nanoparticules de ZnO.

II.1. Généralité sur le composé ZnO

L'oxyde de Zinc est un composé chimique de formule «ZnO», il est présent dans la nature sous forme de zincite (Fig. II.1), minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge. Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau ; pur, il est transparent [1].

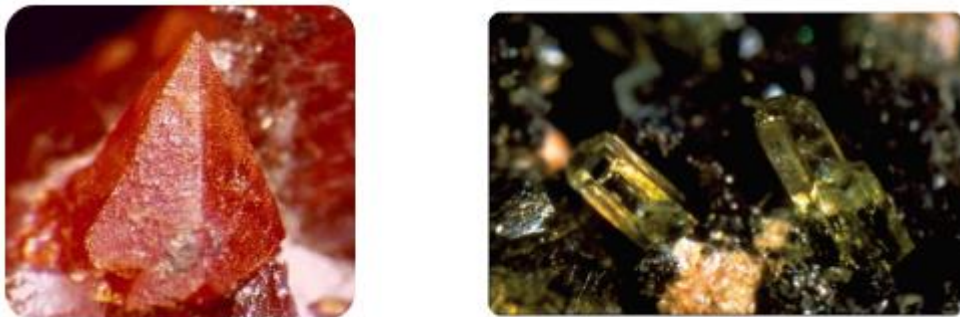


Figure II.1 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle.

Toutefois, dans la plupart des cas, ZnO utilisé en commerce, est produit synthétiquement. L'oxyde de zinc se présente sous la forme d'une poudre inodore, de couleur blanche habituellement appelée « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Par ailleurs, l'oxyde

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

de zinc cristallin est thermo-chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et revenant au blanc, lors du processus de refroidissement; ceci est dû à la variation de sa stoechiométrie, en fonction de la température [2].

ZnO se décompose en vapeur de zinc et d'oxygène autour de 1975°C , ce qui reflète sa considérable stabilité. Le ZnO est un semi-conducteur du groupe II-VI de largeur de bande 3.30 eV [3]. Ce semi-conducteur possède plusieurs propriétés intéressantes: une bonne transparence, une mobilité des électrons importante, une large bande interdite et une forte luminescence à température ambiante.

II.2. Propriétés de l'oxyde de zinc

II.2.1. Propriétés structurales

Selon les conditions d'élaboration, le ZnO peut exister sous trois différentes structures : la structure hexagonale (Wurtzite), la structure cubique (blende) et la structure cubique Rock-Salt (NaCl) [4], schématisées respectivement sur les figures II.2.a,b et c.

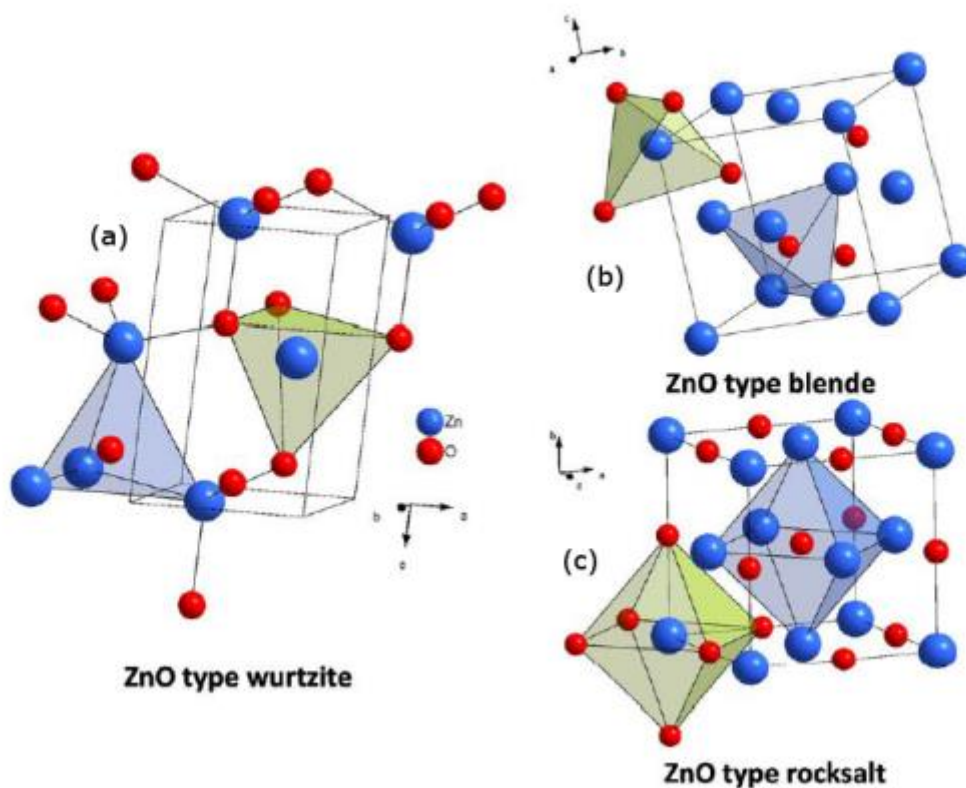


Figure II.2 : Structures cristallines de ZnO.

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

Dans les deux structures cubique « zinc blende » et hexagonale « Würtzite », chaque anion (atome d'oxygène) est entouré par quatre cations (atomes de zinc) situés chacun au coin d'un tétraèdre et inversement ce qui donne une coordinence de 4:4. Par contre dans la structure Rock-Salt chaque anion est entouré par six cations situés chacun au coin d'un octaèdre et inversement ce qui donne une coordinence de 6:6.

L'empilement de la structure Würtzite est ABAB, la maille élémentaire est de type prismatique, constituée :

- 2 ions Zn^{2+} disposés suivant un réseau hexagonal compact (0, 0,0) et (1/3,2/3,1/2)
- 2 ions O^{2-} occupant la moitié des positions interstitielles tétraédriques (0,0, 3/8) et (1/3,2/3,7/8)

L'empilement de la structure cubique est ABCABC..., la maille élémentaire contient dans :

- La structure blende : 4 ions Zn^{2+} disposés suivant un réseau cubique à face centrée (0 0 0), [(0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2) et (1/2 1/2 0)] et 4 ions O^{2-} occupant la moitié des positions interstitielles tétraédriques [(1/4 1/4 1/4), (3/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 3/4) et (1/4 3/4 3/4)].
- La structure Rock Salt : 4 ions Zn^{2+} disposés suivant un réseau cubique à face centrée [(000), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2) et (0 1/2 1/2)] et 4 ions O^{2-} occupant les positions interstitielles octaédriques [(1/2 1/2 1/2), (0 0 1/2), (1/2 0 0) et (0 1/2 0)].

Le tableau II.1 illustre la différence entre les structures würtzite et blende.

Tableau II.1: Quelques différences entre les deux structures du ZnO [5].

	Structure würtzite	Structure cubique blende
Paramètres de maille (Å)	a=3.2498, c=5.2066	a=4.28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm³)	5.7	6.9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition (kpa)	Pression atmosphérique	Haute pression p≥100

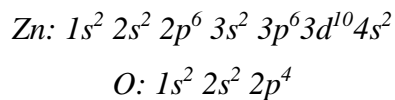
L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

La structure würtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement la plus stable à température ambiante, la structure blende (cubique) peut être déposée sur certains substrats de symétrie cubique, et la structure Rock Salt est obtenue lorsque la structure würtzite est sous pression hydrostatique (10-15 GPa). Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique [5].

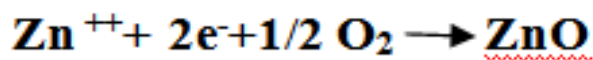
II.2.2. Structure de bande électronique

La structure de la bande électronique décrit la gamme d'énergie qu'un électron dans le solide peut avoir (appelées bandes d'énergie) et les gammes d'énergie qu'il n'a peut-être pas (appelées lacunes de bande). La Figure II.3.a montré un diagramme simplifié de bande d'énergie utilisé pour décrire les semi-conducteurs.

Sachant que les structures électroniques du zinc et de l'oxygène sont :



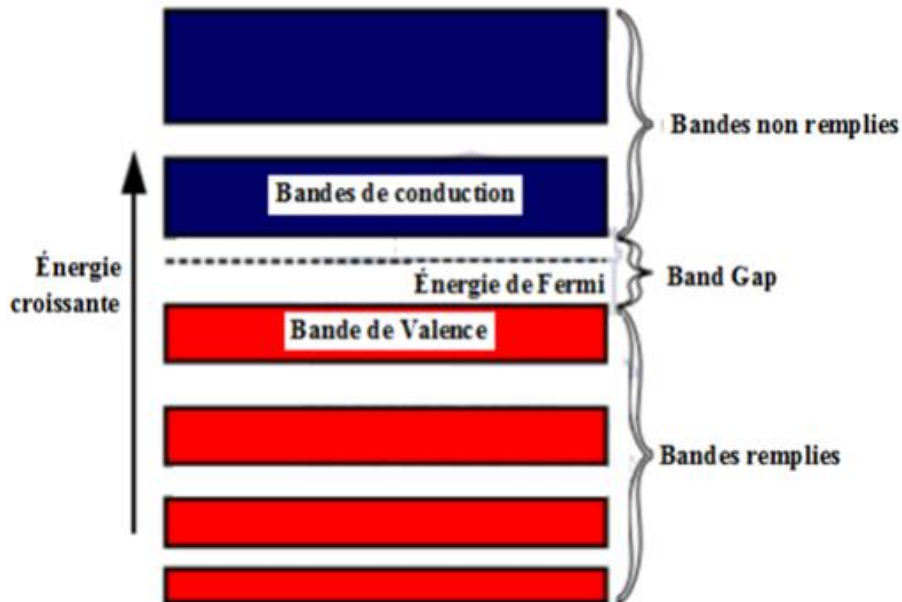
Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ses deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



La structure électronique de ZnO est représentée sur la figure II.3.b. On constate sur cette figure l'existence d'une bande vide d'états entre 0 et 3,4 eV. Cette bande est la bande interdite ou "gap" du matériau. Le gap correspond à l'énergie (E_g) nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

L'observation de la figure II.3.b montre l'existence de six bandes résultant des états 2p de l'oxygène et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du zinc. Egalement, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même axe Γ , ce qui permet de classer le ZnO parmi les semi-conducteurs à large bande interdite ou un semi-conducteur à gap direct [6].

(a)



(b)

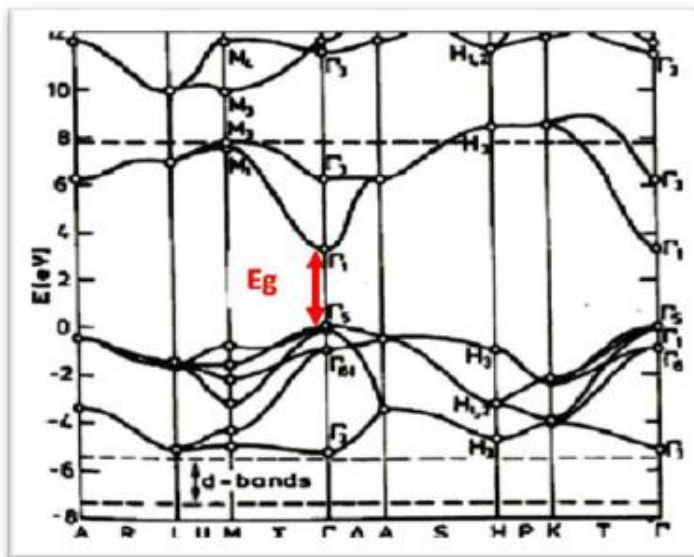


Figure II.3 : (a) Diagramme schématisé montrant la structure électronique de bande d'un semi-conducteur [13]. (b) Structure de bandes du ZnO [7].

Les photons incidents excitent les électrons de la bande de valence à la bande de conduction étant donné que l'énergie du photon dépasse celle de l'écart de bande du matériau semi-conducteur. Lorsque ces électrons tombent de la bande de conduction à la bande de valence, ils émettent l'énergie de transition électronique dans la gamme de lumières visibles. Cela crée une paire électron-trou (trou dans la bande de valence, électron dans la bande de conduction) qui peut se déplacer librement, produisant ainsi de l'électricité à la suite de charges mobiles [8]. Par conséquent, des dispositifs électroluminescents tels que les diodes lumineuses (DEL) et les lasers semi-conducteurs qui émettent dans le spectre visible, ou même produisent des émissions ultraviolettes sont fabriqués. Les semi-conducteurs à large bande sont une propriété utile dans les applications de haute puissance qui nécessitent de grands champs électriques. Un écart énergétique plus élevé donne aux appareils la possibilité de fonctionner à des températures plus élevées, et pour les applications de commutation de puissance [9 ,10].

II.2.3. Propriétés électriques

L'énergie thermique est suffisante pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui fait de l'oxyde de zinc un semi-conducteur intrinsèque. Les propriétés de transports de l'oxyde de zinc peuvent être décrites par la conductivité électrique σ , qui peut être décrite par une loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

Où E_a représente l'énergie d'activation, kT l'agitation thermique, et σ_0 la conductivité qui dépend de la mobilité des porteurs, du nombre de porteurs disponibles participant au transport du courant électrique, et de leur efficacité à vectorisé le courant.

Pour un semi-conducteur idéal, l'énergie d'activation est égale à une énergie située à mi gap, nommée l'énergie du niveau de Fermi E_f , lorsque le niveau de Fermi est situé dans l'une des bandes permises c'est-à-dire la bande de conduction ou la bande de valence, le ZnO est un semi-conducteur dégénéré, de conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle et/ou la déficience en oxygène [11].

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

Les propriétés électriques de ZnO peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène, ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents si l'on veut augmenter la conductivité, ou par des atomes monovalents si l'on veut la réduire. Ceci modifie également les propriétés optiques du matériau [12].

II.2.4. Propriétés optique

Les transitions optiques dans ZnO ont été étudiées par une variété de techniques Expérimentales comprenant l'absorption optique, la réflexion, la photoluminescence, la Transmission, etc.

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents dans le domaine du visible grâce à son énergie de gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO lorsqu'il est dopé. Il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1.90 et 2.20. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Les propriétés optiques des couches minces de ZnO dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant [13].

II.2.5. Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

Sous l'effet d'une tension mécanique, le cristal ZnO se polarise (effet direct) et que, à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Du fait de l'anisotropie, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation [14].

II.2.6. Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) ou d'humidité. En suspension dans l'eau il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réaction comme les réactions d'oxydation de l'oxygène en ozone, la dégradation de polluants organiques (pesticides, colorants...), la synthèse du peroxyde d'hydrogène et aussi l'oxydation des phénols [15].

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

Comme tous les catalyseurs, l'efficacité du ZnO dans un système dépend essentiellement de sa méthode de synthèse, de son réseau cristallin, de ses propriétés de surface, de sa nature chimique et du dopage du ZnO [16]. Ces nombreuses propriétés physico-chimiques en font un matériau particulièrement intéressant dans le domaine photo catalytique pour dégrader des polluants organiques.

II.3. Applications de ZnO

Grâce à ces propriétés semi-conductrices, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en poudre (sous forme vrac ou nano) ou sous forme de couche minces a des multiples applications dans des domaines très divers (Fig. II.4).

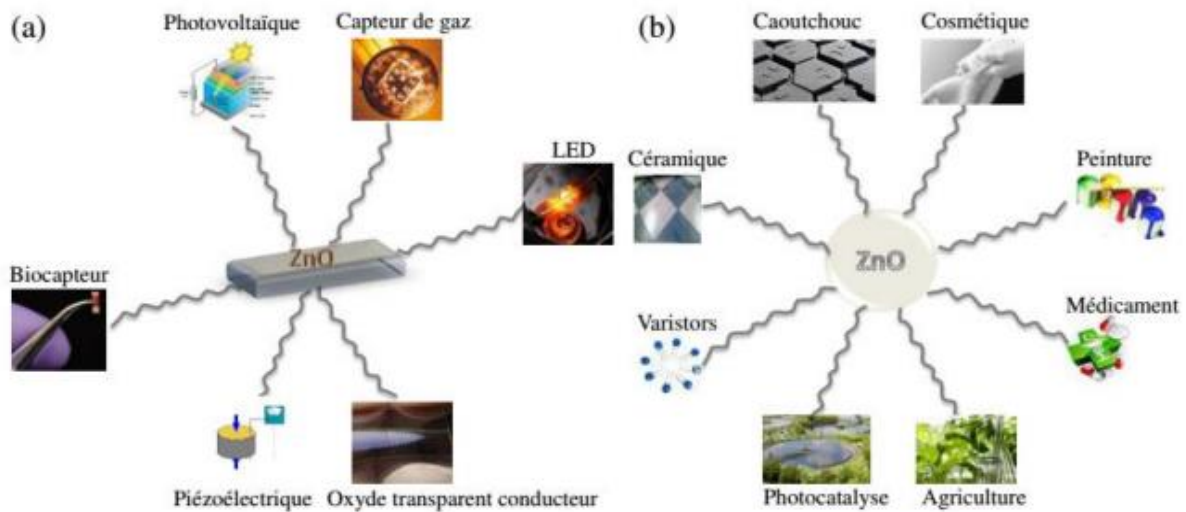


Figure II.4: Schématisation d'une couche mince (a) et d'une nanoparticule (b) de ZnO aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses [17].

Les nanoparticules de ZnO sont généralement des matériaux non toxiques. Elles peuvent être utilisées dans différents secteurs, industriel, médical et environnemental. Dans la figure II.5 nous avons présenté ces secteurs avec les différents domaines dont ces nanoparticules sont utiles et efficaces. Tandis que dans le tableau II.2 nous avons essayé de donner un exemple de quelques domaines avec une brève explication.

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

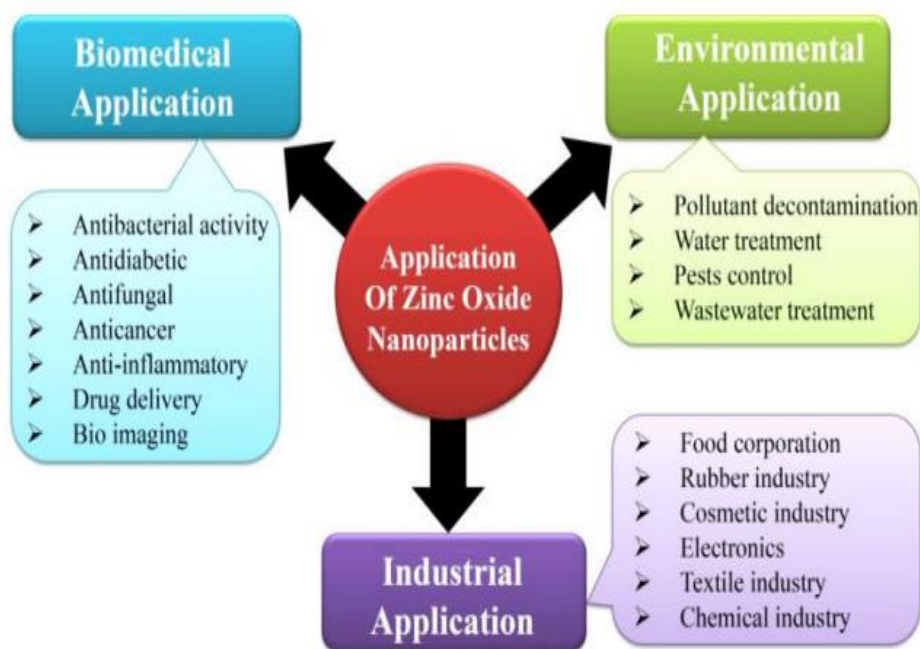


Figure II.5: Principales applications des nanoparticules d'oxyde de zinc.

Tableau II. 2 : Quelques domaines d'application des NPs ZnO.

Secteurs	Domaines d'application	Exemples et explications	Réf.
	électronique	Diodes électroluminescentes(LED) : dans ce domaine, l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap 3,37 eV qui se situe dans l'ultraviolet (UV). Cette propriété permettrait l'obtention des diodes émettant dans le spectre UV.	[18]
Industriel	cosmétique	Crème solaire : Le ZnO agit comme un obstacle invisible qui dissipe le rayonnement ultraviolet de la peau plutôt que de permettre à son énergie destructive d'être absorbée	[19]
	alimentaire	-Agent de conservation : les nanoparticules de zinc (NPs) sont utilisées comme agent de conservation pour divers matériaux comme les légumes crus et les fruits -L'oxyde de zinc est ajouté à de nombreux produits alimentaires, y compris les céréales pour petit déjeuner. Les aliments	[20,21] [22]

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

		pour animaux contiennent cet oxyde, un micronutriment essentiel qui favorise la bonne croissance des animaux.	
	Agriculture	L'oxyde de zinc entre dans la fabrication des engrais. Il a été démontré que les suppléments de zinc augmentent le rendement des cultures et jouent un rôle dans l'activation des enzymes de croissance des plantes.	[22]
médical	anticancéreux	-Plusieurs scientifiques ont rapporté l'efficacité et l'utilisation des NPs de ZnO contre le cancer du côlon. -Les NPs de ZnO sont capables d'induire la toxicité sélective contre uniquement les cellules cancéreuses sans endommager les cellules normales	[23,24]
	antidiabétique	Les NPs de ZnO présentent une activité antidiabétique remarquable, notamment dans la tolérance au glucose, l'amélioration et la réduction du taux de sucre, l'augmentation du taux d'insuline, un certain niveau de réduction des taux de triglycérides	[25]
	Antimicrobienne	Les NPs de ZnO présentent une forte activité antimicrobienne contre un large éventail de microbes. Les résultats sont prometteurs contre plusieurs souches bactériennes telles que <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> et <i>Salmonella typhimurium</i> et plusieurs espèces fongiques, à savoir <i>Aspergillus flavus</i> et <i>Aspergillus fumigatus</i>	[26]
	Capteurs de gaz	La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz sur une surface d'une couche sensible provoquant un changement de la conductivité électrique du détecteur. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO,	[27,28]

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

Environnemental		hydrocarbures, H ₂ ...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique, alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Des capteurs de gaz à base de l'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés pour la détection de méthanol et l'éthanol, du monoxyde de carbone (CO).	
	Photocatalyseur	Ce procédé peut être exploité à des fins de traitements de l'eau ou de purification de l'air : la dégradation photocatalytique, des matériaux importants des polluants de l'environnement	[29]

II.4. Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

II.4. 1. Méthode de synthèse : La synthèse verte de ZnO

La synthèse des nanoparticules de ZnO est dominée par diverses méthodes physiques et chimiques qui nécessitent de haute pression et température, en général, les méthodes physiques consomment de l'énergie supplémentaire et le vide poussé obligatoire [30, 31]. Alors que les méthodes chimiques sont des méthodes de production de masse coûteuses et nuisibles [32, 33]. Ainsi, les méthodes de synthèse chimique conduisent souvent à la présence de certaines espèces chimiques toxiques adsorbées sur la surface qui peuvent avoir des effets indésirables dans les applications médicales [34].

Le besoin de biosynthèse de nanoparticules a augmenté étant donné que les processus physiques et chimiques étaient coûteux. Pour réduire les coûts, les chercheurs ont utilisé des extraits de plantes et des microorganismes pour la synthèse de nanoparticules. Les méthodes vertes encouragent les scientifiques à minimiser l'utilisation de produits chimiques toxiques et à réduire la production de déchets en effectuant des opérations en milieu aqueux. La synthèse verte est une nouvelle approche pour lutter contre la pollution en prévenant les problèmes environnementaux. Donc nous avons choisi cette dernière méthode pour la synthèse de nos échantillons et nous allons détailler dans ce qui suit son principe, ses avantages et inconvénients, ...etc.

II.4.1.1. Historique de la chimie verte

Une réflexion sur une « réforme de la chimie » s'est engagée, réflexion qui s'insère dans le cadre de travaux de plus grande ampleur sur l'impact des activités humaines sur l'environnement :

- 1972 : Sommet des Nations Unies sur l'Homme et l'Environnement à Stockholm. Premier des sommets de ce type, il marque la prise de conscience, au niveau global, de l'impact des activités humaines sur l'environnement [35].
- 1987 : après une consultation internationale, la Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement (« commission Bruntland ») publie son rapport. « Our common future » (« Notre avenir à tous »). Il définit et popularise le concept de développement durable (« sustainable development ») [35]
- 1990 : les États-Unis adoptent la loi de prévention de la pollution (« Pollution Prevention Act »). Elle marque un changement d'attitude radical : plutôt que de traiter les déchets produits, il s'agit d'opérer une réduction à la source pour prévenir la pollution. De nombreuses disciplines doivent être impliquées dans cet effort de réduction, dont la chimie. La chimie verte est une nouvelle approche pour lutter contre la pollution en prévenant les problèmes environnementaux avant qu'ils ne se produisent [36].
- En 1998, les chimistes américains Paul Anastas et John Warner ont fondé cette initiative sur les 12 principes de la chimie verte. Ces principes sont un guide classique sur diverses façons de réduire les effets de la production chimique sur l'environnement et la santé [37, 38].

II.4.1.2. Définition et principe

En 1991, l'agence américaine pour la protection de l'environnement (« U.S. Environmental Protection Agency ») lance la première initiative de recherche en chimie verte en proposant la définition suivante : « La chimie verte a pour but de concevoir et de développer des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses ». Dans cette définition, le terme « dangereuses » est pris au sens le plus large : le danger peut être physique (substance inflammable, explosive...), toxicologique (cancérogène, mutagène...) ou global (destruction de la couche d'ozone, changement climatique...). Cette définition a été développée en douze

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

principes (Fig. II.6, Tab. II.3) par les chimistes américains Anastas et Warner [39], qui ont contribué à faire naître et à populariser ce concept.



Figure II.6 : Les douze principes de la chimie verte [40]

Tableau II.3 : Les 12 principes de la chimie verte [39].

Les principes	Explications
Prévention	il vaut mieux produire moins de déchets qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.
Économie d'atomes	les synthèses doivent être conçues dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final.

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

Synthèses chimiques moins nocives	lorsque c'est possible, les méthodes de synthèse doivent être conçues pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement.
Conception de produits chimiques plus sécuritaires	les produits chimiques doivent être conçus de manière à remplir leur fonction primaire tout en minimisant leur toxicité.
Solvants et auxiliaires plus sécuritaires	lorsque c'est possible, il faut supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives.
Amélioration du rendement énergétique	les besoins énergétiques des procédés chimiques ont des répercussions sur l'économie et l'environnement dont il faut tenir compte et qu'il faut minimiser. Il faut mettre au point des méthodes de synthèse dans les conditions de température et de pression ambiantes.
Utilisation de matières premières renouvelables	lorsque la technologie et les moyens financiers le permettent, les matières premières utilisées doivent être renouvelables plutôt que non renouvelables.
Réduction de la quantité de produits dérivés	lorsque c'est possible, toute déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/déprotection, modification temporaire du procédé physique/chimique) doit être réduite ou éliminée.
Catalyse	les réactifs catalytiques sont plus efficaces que les réactifs stœchiométriques. Il faut favoriser l'utilisation de réactifs catalytiques les plus sélectifs possibles.
Conception de substances non-persistantes	les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement.

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

<p>Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution</p>	<p>des méthodologies analytiques doivent être élaborées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses.</p>
<p>Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents</p>	<p>les substances et la forme des substances utilisées dans un procédé chimique devraient être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, incluant les rejets, les explosions et les incendies.</p>

II.4.1.3. Matières premières pour la chimie « verte » : Composants biologiques

Afin d'obtenir des nanoparticules « vertes » avec la forme, la taille et les propriétés requises, deux principes de synthèse sont envisagés : « top-down » et « bottom-up » (voir Ch.I p.20) Différents matériaux biologiques, tels que des extraits de plantes, des algues, des champignons, des bactéries, etc., sont utilisés dans la synthèse « verte » des NPs métalliques et oxydes métalliques (Fig. II.7) [41,42].

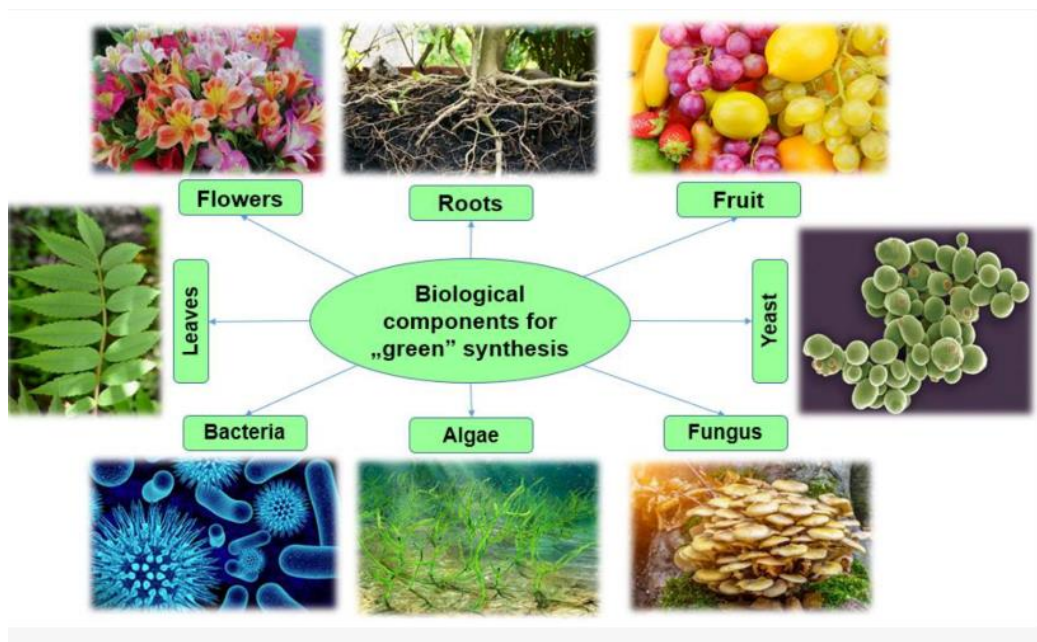


Figure II.7 : Diverses ressources naturelles utilisées pour la synthèse de nanoparticules « vertes ».

a. Bactéries : Divers types de bactéries sont capables de réduire les ions métalliques et jouent un rôle important dans l'obtention des NPs. En particulier, les bactéries procaryotes et les

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

actinomycètes sont largement utilisés pour la synthèse de NPs métalliques ou d'oxydes métalliques [43].

b. Champignons : Ils sont préférables pour la production de NPs de métaux et d'oxydes métalliques en raison de diverses enzymes intracellulaires. Les champignons appropriés peuvent synthétiser plus de nanoparticules que les bactéries. De plus, la présence de composants réducteurs, d'enzymes, de protéines dans leurs cellules leur confère un avantage sur les autres organismes. Le mécanisme probable de formation des nanoparticules métalliques est une réduction enzymatique (réductase) dans la paroi cellulaire ou à l'intérieur de la cellule fongique [43]. Un avantage évident des champignons dans la synthèse des nanoparticules est la simplicité de leur mise à l'échelle (par exemple, en utilisant la méthode de fermentation de substrat solide mince). Les champignons sont des sécréteurs très efficaces d'enzymes extracellulaires.

c. Levure : La levure est un micro-organisme unicellulaire présent dans les cellules eucaryotes. Seules 1500 espèces de levures ont été identifiées. De nombreux groupes de recherche ont rapporté la synthèse réussie de nanoparticules/nanomatériaux à l'aide de levure. De nombreux types de levure sont utilisés pour produire d'innombrables nanoparticules métalliques [43, 44].

d. Les plantes : Les plantes peuvent accumuler des métaux lourds dans les feuilles, les racines, les fruits, etc. Par conséquent, la synthèse à l'aide d'extraits de plantes attire l'attention en tant que méthode simple, efficace, peu coûteuse et réalisable pour obtenir des nanoparticules [45-47]. Diverses plantes peuvent être utilisées pour la réduction et la stabilisation des nanoparticules métalliques lors de la synthèse. De nombreux chercheurs utilisent la synthèse «verte» pour obtenir des NP d'oxydes métalliques en utilisant des extraits de plantes pour diverses applications [48,49]. L'extrait peut être préparé à partir de différentes parties des plantes telles que la tige, la fleur, la feuille, la racine, la pousse, les pétales, les fruits et pelures. Les extraits de plantes sont mélangés aux solutions de précurseurs métalliques dans différentes conditions de réaction [50]. Des paramètres tels que la température, le pH, la concentration en sels métalliques, les types et la concentration de composés phytochimiques affectent la stabilité et le taux de formation des NPs. Les composés biologiquement actifs trouvés dans les plantes (Fig. II.8) en raison de la présence de groupes fonctionnels sont capables de réduire les ions métalliques beaucoup plus rapidement que les bactéries ou les champignons. Les amides, les acides carboxyliques, les aldéhydes, les

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

cétones, les sucres, les terpénoïdes et les flavones font partie des composés phytochimiques essentiels responsables de la bioréduction des NP [51, 52,53].

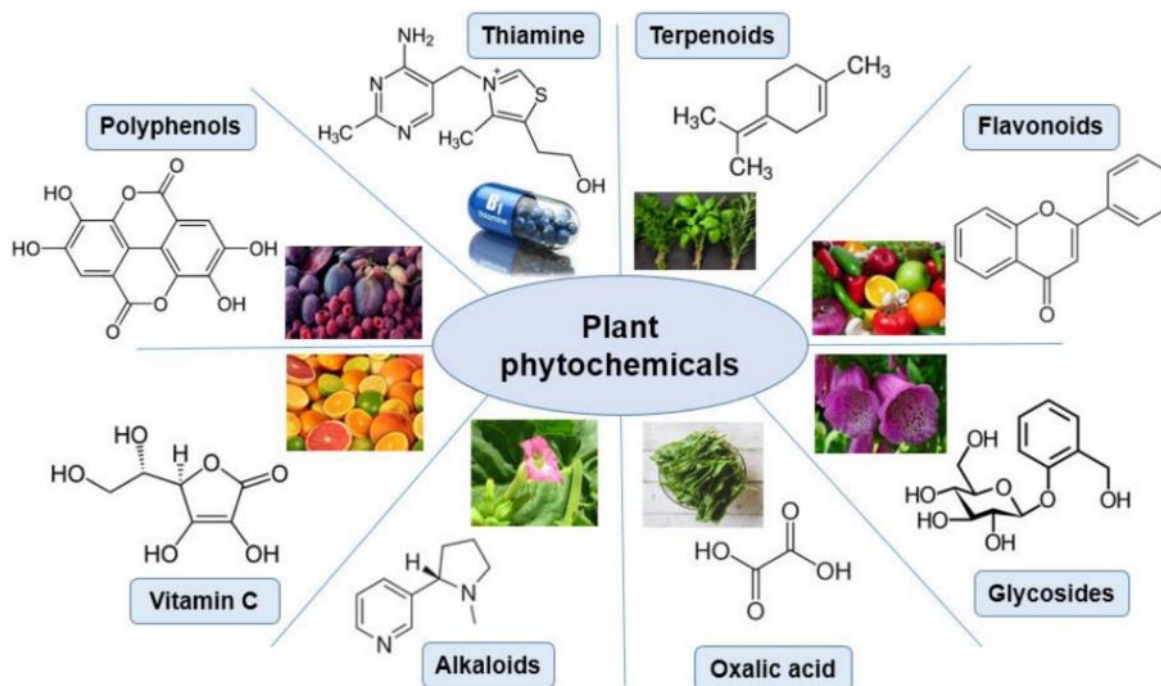


Figure II.8 : Plantes Phytochimiques.

Les plantes contiennent des composés biologiquement actifs (glucides, coenzymes et protéines) avec une excellente capacité de réduction des sels métalliques en NPs [54,55]. Les synthèses de nanoparticules d'or [56,57] et d'argent [58,59] impliquant des extraits végétaux ont été les premières étudiées. Différentes plantes sont utilisées : citronnelle (*Cymbopogon flexuosus*), moutarde (*Brassica juncea*), coriandre (*Coriandrum sativum*), raisin (*Vitis*), Ginkgo Biloba, *Cydonia oblonga*, neem (*Azadirachta indica*), citronnier (*Citrus limon*), tulsi (*Ocimum sanctum*), l'avoine (*Avena sativa*) et l'aloé vera (*Aloe barbadensis*). Les NPs de Zn, Ni, Co et Cu sont obtenues à partir de tournesol (*Helianthus annuus*), de luzerne (*Medicago sativa*) et de moutarde (*Brassica juncea*). Des NPs ZnO ont également été obtenues à partir d'un grand nombre d'extraits de plantes, tels que le thé vert (*Camellia sinensis*), la rose de Chine (*Hibiscus rosa-sinensis*), la feuille de cuivre (*Acalypha indica*), la coriandre (*Coriandrum sativum*) et la fleur de couronne (*Calotropis gigantea*) [43, 60].

e. Les solvants : L'eau est un solvant idéal, car c'est le moins cher et le plus disponible, et elle est utilisée dans la synthèse de diverses nanoparticules depuis le début des nanosciences et des nanotechnologies [43]. Le dioxyde de carbone est un solvant universel utilisé comme CO₂

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

liquide ou CO₂ supercritique. Le gaz se transforme généralement en un état liquide après une augmentation de la pression. Cependant, si le CO₂ est mis à une température supérieure à 31 °C et à une pression supercritique égale à 7,38 kPa, un liquide supercritique se forme [61]. Les liquides supercritiques et ioniques sont parmi les meilleurs solvants appliqués dans la synthèse "verte". Les liquides ioniques sont constitués d'ions dont le point de fusion est inférieur à 100 °C. Ils sont appelés "liquides ioniques à température ambiante". La capacité des liquides ioniques à être à la fois des agents réducteurs et protecteurs simplifie le processus de synthèse des nanoparticules.

II.4.1.4. Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes

La synthèse verte de nanoparticules est un type d'approche ascendante dans laquelle la réaction principale est la réduction / oxydation. En général, le mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques dans les extraits de plantes comprend trois phases principales (Fig. II.9) :

- ✓ **La phase d'activation** : Pendant cette période la réduction des ions métalliques et la nucléation des atomes métalliques réduits se produisent.
- ✓ **La phase de croissance** : Pendant cette période, de petites nanoparticules adjacentes fusionnent spontanément en particules plus grosses (forment directement des nanoparticules par nucléation et croissance hétérogènes et réduction supplémentaire des ions métalliques ; appelée maturation d'Ostwald), ce qui s'accompagne par augmentation de la stabilité thermodynamique des nanoparticules.
- ✓ **La phase de terminaison** : Le processus déterminant la forme finale des nanoparticules [62, 63].

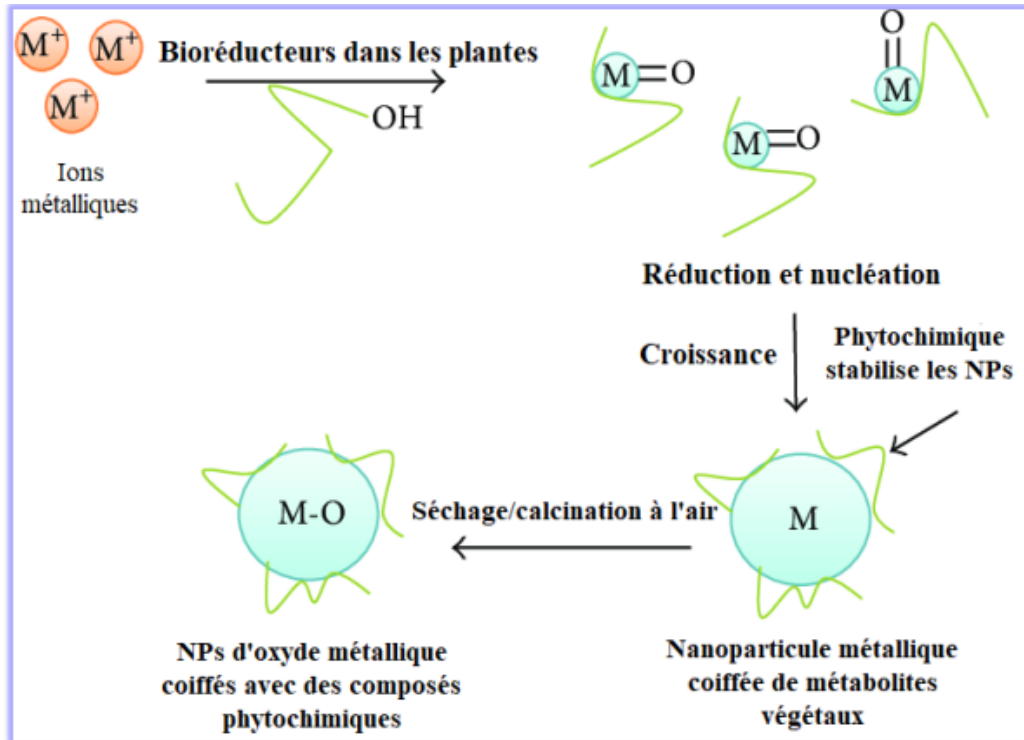


Figure II.9: Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques [64].

II.4.1.5. Avantages et Inconvénients de la chimie verte

❖ Les avantages [65, 66, 67,68] :

- ✓ Facilement mis à l'échelle pour une synthèse à grande échelle de nanoparticules.
- ✓ Les nanoparticules métalliques produites par les plantes sont plus stables.
- ✓ Le taux de synthèse est plus rapide.
- ✓ Les nanoparticules produites sont de formes et des tailles plus variées: leurs tailles et morphologies peuvent être contrôlées en faisant varier des conditions de synthèse critiques telles que la concentration du sel métallique, le temps de contact, le rapport de mélange, le pH et la température d'incubation.
- ✓ Rentable: élimine l'utilisation de produits chimiques coûteux.
- ✓ Pas besoin d'utiliser de haute pression, énergie ou température.
- ✓ Minimise les risques pour l'environnement et la santé humaine en éliminant l'utilisation de réactifs corrosifs ou toxiques lors de la synthèse.
- ✓ Produits et sous-produits biodégradables (puisqu'ils proviennent de plantes ou de microorganismes).
- ✓ Biocompatibles
- ✓ Résultats en nanoparticules à haut rendement et plus stables.

❖ Inconvénients de la chimie verte [65, 68,69]:

- ✓ Lors de l'utilisation de plantes, l'extrait de plante préparé à partir d'une espèce dans différents laboratoires peut donner des résultats différents.
- ✓ Bien que rapidement développée, la biosynthèse de nanoparticules en est encore à ses balbutiements.

II.4. 2. Technique de caractérisation

Dans le cadre de cette étude, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre pour caractériser nos échantillons pour mieux comprendre l'intérêt et les informations qu'elles peuvent fournir.

II.4.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

✓ Définition :

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR (Fourier Transforme Infrared Spectroscopy) est une technique d'analyse non destructive, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser [70]. Elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé [71]. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille [72]. Les liaisons vont donc vibrer à des fréquences différentes, une création de tables d'absorption s'effectue. En observant cette absorption pour une fréquence donnée, on est capable d'en déduire la nature de la liaison.

La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [73].

✓ Principe :

Le principe de FTIR repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge à simple ou double faisceau par l'échantillon à analyser. Elle permet via la détection des fréquences de vibration caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

La figure II.10.a décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans ce dernier, le faisceau lumineux incident est séparé en deux par une séparatrice. Ces deux parties vont se réfléchir sur des miroirs, dont l'un est fixe et l'autre mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [74].

✓ L'analyse des spectres infrarouges :

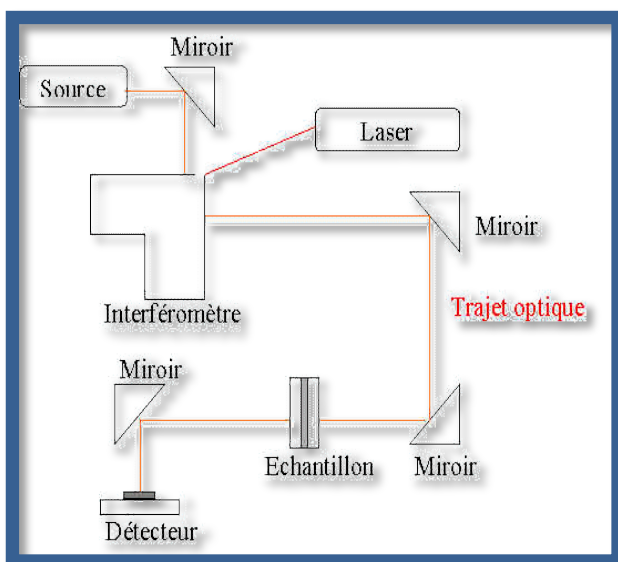
Pour analyser l'échantillon, 0.001g de la poudre à analyser et 0.2g de KBr seront préparés. Sous pressions on forme une pastille translucide, ensuite on fait l'analyse à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier.

Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques seront effectuées par le rayonnement infrarouge. Le rayonnement incident pénètre la pastille, alors on aura une transmission par l'échantillon, ce phénomène conduit à identifier les espèces chimique [75].

✓ Appareillage :

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre $4000-400\text{cm}^{-1}$ (Fig. II.10.b).

(a)



(b)



Figure II.10 : (a) Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.(b)Présentation de l'appareil infrarouge.

II.4.2.2. Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible (UV-Visible)

C'est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application compris entre 200 et 800 nm, pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbante [76]. Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [77], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes. Ces spectres sont obtenus par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, où le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{\max}) [78].

✓ Principe :

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des molécules, d'ion ou atome, dans le domaine énergétique de l'ultraviolet (λ : 200- 400 nm) et le visible (λ : 400- 800 nm) donne lieu à des transitions entre différents niveaux électroniques. La spectroscopie UV-Visible vise les transitions des électrons de valence, ces électrons passent d'un état fondamental (σ , p ou π) à un état excité (anti liante σ^* ou π^*). Ces transitions s'accompagnent de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible [79].

En effet, lors d'une telle transition électronique, l'énergie absorbée dépend de la différence d'énergie entre les deux états, donc de la longueur d'onde de cette transition selon la relation de Bohr :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Où : ΔE : différence d'énergie (J).

h : constante de Planck $6,62 \cdot 10^{-34}$ J s.

c : vitesse de la lumière $3 \cdot 10^8$ m/s.

λ : longueur d'onde (m).

ν : fréquence (s^{-1}).

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

Ainsi, l'envoi d'un photon de fréquence ν provoque une variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique.

✓ **La loi de Beer-Lambert :**

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer- Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre [76].

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l , la loi de Beer- Lambert indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière). Cette loi est définie comme suit: $A = \epsilon c l$

A : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ϵ : Coefficient d'extinction, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$).

C : Concentration de la substance absorbante (mol/L).

L : Epaisseur de la cuve (cm).

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident [80].

✓ **Appareillage [27] :**

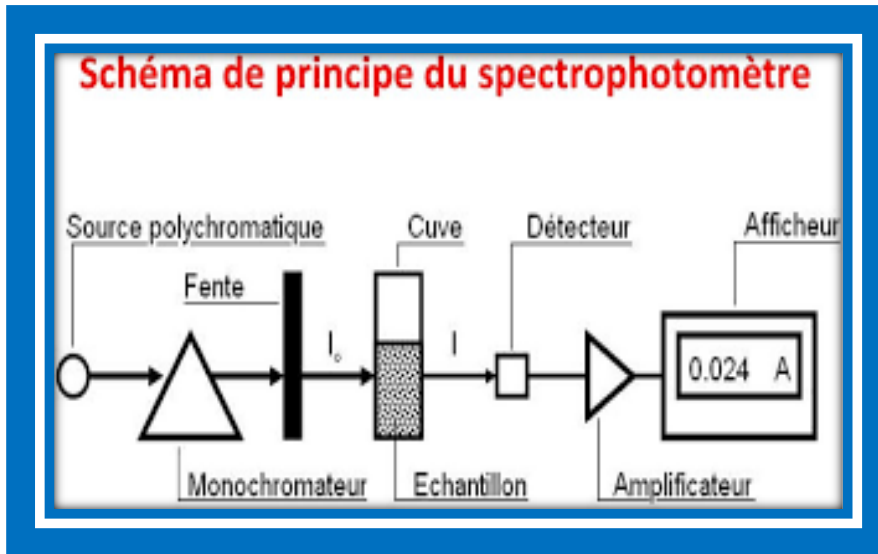
Un spectrophotomètre UV-Visible (Fig. II.11.a) est constitué schématiquement :

- d'une source lumineuse.
- d'une cellule de mesure.
- d'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur.
- d'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur.
- d'un dispositif d'affichage et de traitement du signal.

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

Les analyses pour nos échantillons, en solution, ont été réalisées sur un spectromètre UV-Visible de type Perkin Elmer Lambda 25 UV (Fig. II.11.b).

(a)



(b)



Figure II.11 : (a) Le principe de spectrophotomètre. (b) Spectromètre UV-VISIBLE.

II.4.2.3. Caractérisation photocatalytique

Pour les tests photocatalytiques on utilise un photocatalyseur (notre échantillon) avec des rayons solaires comme source de lumière pour dégrader le polluant organique (colorant). Grâce à un spectrophotomètre UV-visible de type lambda25 perkin Elmer (cf. Fig. II.11.b), on mesure directement les densités optiques correspondantes à la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque échantillon. Cette méthode donne des résultats excellents pour la dégradation d'un polluant.

✓ **Définitions :**

La photocatalyse est l'action d'une substance nommée « photocatalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction. De nos jours, le terme « photocatalyse » se réfère plus spécifiquement à la « photocatalyse hétérogène » dans laquelle le photocatalyseur est un semi-conducteur (le plus souvent le dioxyde de titane TiO_2 , dans notre cas à nous le ZnO), et non une molécule ou un complexe métallique de transition.

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation d'un photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde supérieure à son gap. Ce processus est affecté par plusieurs paramètres tels que : [81]

- La concentration du catalyseur.
- La concentration initiale en colorant.
- La température.
- Le pH de la solution.

Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs (SC) dont les propriétés électriques sont intermédiaires entre celles de l'isolant et du métal. L'énergie de l'électron dans un SC est distribuée sur des bandes (Fig. II.12), l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) qui sont séparées énergétiquement par une bande interdite appelée gap (BI). De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydoréduction des composés adsorbés à sa surface. Le photocatalyseur lui-même n'est pas dégradé mais permet d'augmenter considérablement la vitesse de la réaction.

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, le non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation.

- ✓ **Principe et mécanisme de la photocatalyse :** Sous l'application d'un rayonnement lumineux, en présence d'oxygène et d'humidité, un électron est excité et passe de la bande de valence vers la bande de conduction du semi-conducteur. L'électron laisse dans la bande de valence une lacune, qu'on nomme «trou ou holes» (h^+) [82]. Ainsi, ce déplacement crée un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) (équ. 1, Fig. II.12). Les trous (h^+) réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (équ. 2 à 4, Fig. II.12) en formant des radicaux hydroxyles « OH^\bullet » et R^\bullet (réaction de photo-oxydation) [83]. Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le O_2 (équ. 5, Fig. II.12) pour former des radicaux superoxydes O_2^\bullet et par la suite H_2O_2 (réaction de photo-réduction).

Donc, l'absorption de photons permet la production d'espèces oxydantes ou réductrices en surface du semi-conducteur. Ces espèces générées (principalement des radicaux OH^\bullet très oxydants) dans l'environnement proche du catalyseur à partir de l'eau et de l'oxygène de l'air, provoquent la destruction partielle ou complète de la majorité des composés organiques (Polluants), équation 6 sur la figure II.12, par attaque des liaisons chimiques. La demi-vie des radicaux étant extrêmement courte, ils ne sont pas exportés à distance de la surface active.

Il est possible de décomposer le processus de photocatalyse en quatre étapes [84]:

- Absorption de la lumière.
- Séparation de la paire électron-trou (migration vers la surface du matériau).
- Réaction redox à la surface.
- Désorption des produits.

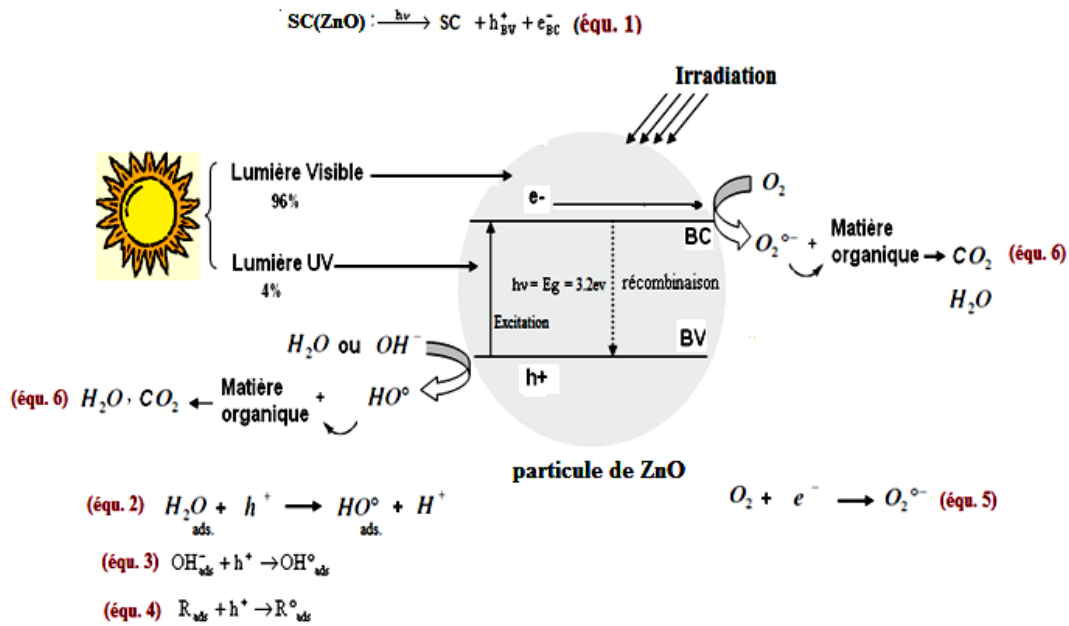


Figure II.12 : Principe de la photocatalyse : exemple de particule ZnO.

- ✓ **Tests photocatalytiques :** Pour ces tests on utilise un photocatalyseur (notre échantillon : ZnO) avec des rayons solaire comme source de lumière pour dégrader le polluant organique (colorant). Grâce à un spectrophotomètre UV-visible de type lambda25 perkin Elmer (cf. Fig. II.11.b), on mesure directement les densités optiques correspondantes à la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque échantillons. cette méthode donne des résultat excellente pour la dégradation d'un polluant.

Référence Chapitre II

- [1] <http://physique.unice.fr/sem6/2013-2014/PagesWeb/PT/Heterostructure/page5.html>
- [2] E. HarveyBrown, Zinc oxide Rediscovered, The New Jersey Zinc Company, New York, NY, 1957
- [3] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of applied physics*, vol. 98, p. 11, 2005.
- [4] S. Desgreniers, "High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters," *Physical Review B*, vol. 58, p. 14102, 1998.
- [5] P. Erhart, "Intrinsic point defects in zinc oxide: modeling of structural, electronic, thermodynamic and Kinetic properties," Technische Universität, 2006.
- [6] V. Srikant and D. R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, pp. 5447-5451, 1998.
- [7] W. Hirschwald, "Zinc oxide," *Current Topics in Materials Science*, vol. 7, pp. 143-303, 1981.
- [8] R. Adam, "Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles for Photovoltaic Application," Bellville, 2013.
- [9] H. Liu, Y. Li, Y. S. You, S. Ghimire, T. F. Feinz, and D. A. Reis, "High-harmonic generation from an atomically thin semiconductor," *Nat. Phys.* 13(3), (2016), pp 262–265.
- [10] H. Abebe, "Introduction to Semiconductors," in *Introduction to Applied Modern Physics*, Carlifornia, Abebe, H, 2007, pp. 121-149.
- [11] R. Wyckoff, "Crystal structures. Vol. II, Chapter 8, table page 24. Interscience Publishers," *Inc., New York*, 1960.
- [12] Y. Kageyama and Y. Taga, "Anisotropy of deposition rate in magnetron sputtering of CeO₂," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 9, pp. 604-608, 1991.
- [13] Ghomri, R., Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé. 2017, Thèse de Doctorat: Etude des surfaces et Interfaces Nano Structurées et ...
- [14] Taabouche, A., Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique. 2015, Université de Constantine 1.

- [15] L. Lamia,(2017), "Synthèse et caractérisation des nanoparticules hybrides à base de ZnO (Application en photocatalyse)," ,Universite Mouloud mammeri deTizi-Ouzou,pp5-4.
- [16] R. Saravanan, V. K. Gupta, V. Narayanan, and A. Stephen, "Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 181, pp. 133-141, 2013.
- [17] -El Mir L., Ben Ayadi Z., Saadoun M., Djessas K., von Bardeleben H.J., Alaya S., Preparation and characterization of n-type conductive (Al, Co) co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders, *Appl. Surf. Sci.*, 254, (2007), 570–573.
- [18] S. Saha, S. K. Arya, S. Singh, K. Sreenivas, B. Malhotra, and V. Gupta, "Nanoporous cerium oxide thin film for glucose biosensor," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 24, pp.
- [19] BARANI, D., Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera. L. 2020, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [20] A. H. Battez, R. González, J. Viesca, J. Fernández, J. D. Fernández, A. Machado, et al., "CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants," *Wear*, vol. 265, pp. 422-428, 2008.
- [21] Tahir Iqbal, Ahmed Raza, Maria Zafar, Sumera Afsheen, Imen Kebaili, Hussein Alrobei : "Plant-mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles for novel application to enhance the shelf life of tomatoes" *Applied Nanoscience*. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-02238-z>
- [22] Akintelu SA, and Folorunso AS (2020) A Review on Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Plant Extracts and Its Biomedical Applications. *BioNanoScience*, 10(4):848–863.
- [23] Akintelu SA, and Folorunso AS (2020) A Review on Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Plant Extracts and Its Biomedical Applications. *BioNanoScience*, 10(4):848–863.
- [24] Subramaniam VD, Ramachndran M, Marotta F, Banerjee A, Sun XF, Pathak S. (2019) Comparative study on anti-proliferative potentials of zinc oxide and aluminium oxide nanoparticles in colon cancer cells. *Acta Biomed*. 90:241–247
- [25] Raguraman V, Jayasri MA, Suthindhiran K (2020) Magnetosome mediated oral Insulin delivery and its possible use in diabetes management. *Journal of Materials*

- [26] Keerthana S, and Kumar A (2020) Potential risks and benefits of zinc oxide nanoparticles: a systematic review. *Critical Reviews in Toxicology*.
- [27] T. Y. Tiong, C. F. Dee, A. A. Hamzah, B. Y. Majlis, and S. A. Rahman, "Enhancement of CuO and ZnO nanowires methanol sensing properties with diode-based structure," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 202, pp. 1322-1332, 2014.
- [28] D. Barreca, D. Bekermann, E. Comini, A. Devi, R. A. Fischer, A. Gasparotto, *et al.*, "Urchin-like ZnO nanorod arrays for gas sensing applications," *CrystEngComm*, vol. 12, pp. 3419-3421, 2010.
- [29] Ryu HW, Park BS., Akbar SA et al. (2003) ZnO sol-gel derived porous film for CO gas sensing. *Sensors and Actuators, B:Chemical*, 96(3) 717– 722.
- [30] Ameen, S., M.S. Akhtar, and H.S. Shin, Highly dense ZnO nanowhiskers for the low level detection of p-hydroquinone. *Materials Letters*, 2015. 155: p. 82-86. 22.
- [31] Chen, Y. and S. Ma, Preparation and photoluminescence studies of high-quality AZO thin films grown on ZnO buffered Si substrate. *Materials Letters*, 2016. 162: p. 75-78. 23.
- [32] Fan, F., et al., Facile synthesis and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles self-assembled spherical aggregates. *Materials Letters*, 2015. 158: p. 290-294. 24.
- [33] Parashar, U.K., P.S. Saxena, and A. Srivastava, Bioinspired synthesis of silver nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, 2009. 4(1). 25.
- [34] Mohanpuria, P., N.K. Rana, and S.K. Yadav, Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of nanoparticle research*, 2008. 10(3): p. 507-517.
- [35] Lancaster, M., *Green chemistry, an introductory text*, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2002, p. 310.
- [36] Mike Lancaster, " *Green Chemistry: An introductory*," Royal society of chemistry, 3rd Edition, 2016, pp. 3-18.
- [37] J. Linthorst, "An overview: origins and development of green chemistry," *Foundations of Chemistry*, vol. 12, no . 1, 2010, pp. 55-68.
- [38] M. Ali, M. Arfan and A. Shahverdi, "Role of Natural Products in Green Synthesis of Nanoparticles," in *Green Biosynthesis of Nanoparticles: Mechanisms and Applications*, London, Berforts Information Press Ltd, 2013, pp. 31-52.
- [39] Anastas, P. T.; Warner, J. C.; *Green Chemistry : Theory and Practice*. New York, Oxford University Press (1998), p.135.

- [40] <https://parlonssciences.ca/ressources-pedagogiques/les-stim-en-contexte/introduction-a-la-chimie-verte>
- [41] Abdelraof, M.; Hasanin, M.S.; Farag, M.M.; Ahmed, H.Y. Green synthesis of bacterial cellulose/bioactive glass nanocomposites: Effect of glass nanoparticles on cellulose yield, biocompatibility and antimicrobial activity. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, 138, 975–985.
- [42] Abisharani, J.M.; Devikala, S.; Kumar, R.D.; Arthanareeswari, M.; Kamaraj, P. Green synthesis of TiO₂ Nanoparticles using Cucurbita pepo seeds extract. *Mater. Today Proc.* **2019**, 14, 302–307.
- [43] Singh, J.; Dutta, T.; Kim, K.H.; Rawat, M.; Samddar, P.; Kumar, P. “Green” synthesis of metals and their oxide nanoparticles: Applications for environmental remediation. *J. Nanobiotechnol.* **2018**, 16, 1–24.
- [44] Bartosiak, M.; Giersz, J.; Jankowski, K. Analytical monitoring of selenium nanoparticles green synthesis using photochemical vapor generation coupled with MIP-OES and UV–Vis spectrophotometry. *Microchem. J.* **2019**, 145, 1169–1175.
- [45] Tatarchuk, T.; Liaskovska, M.; Kotsyubynsky, V.; Bououdina, M. Green synthesis of cobalt ferrite nanoparticles using Cydonia oblonga extract: Structural and mössbauer studies. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2018**, 672, 54–66.
- [46] Liaskovska, M.; Tatarchuk, T.; Bououdina, M.; Mironyuk, I. Green Synthesis of Magnetic Spinel Nanoparticles. In *Proceedings of the 6th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2018)*, Kyiv, Ukraine, 27–30 August 2019; Volume 222.
- [47] Abdel-Aziz, H.M.; Farag, R.S.; Abdel-Gawad, S.A. Carbamazepine Removal from Aqueous Solution by Green Synthesis Zero- Valent Iron/Cu Nanoparticles with Ficus Benjamina Leaves’ Extract. *Int. J. Environ. Res.* **2019**, 13, 843–852.
- [48] Lohrasbi, S.; Kouhbanani, M.A.J.; Beheshtkhoo, N.; Ghasemi, Y.; Amani, A.M.; Taghizadeh, S. Green Synthesis of Iron Nanoparticles Using Plantago major Leaf Extract and Their Application as a Catalyst for the Decolorization of Azo Dye. *Bionanoscience* **2019**, 9, 317–322.
- [49] Seifipour, R.; Nozari, M.; Pishkar, L. Green Synthesis of Silver Nanoparticles using Tragopogon Collinus Leaf Extract and Study of Their Antibacterial Effects. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2020**, 30, 2926–2936.

- [50] Jemilugba, O.T.; Sakho, E.H.M.; Parani, S.; Mavumengwana, V.; Oluwafemi, O.S. Green synthesis of silver nanoparticles using *Combretum erythrophyllum* leaves and its antibacterial activities. *Colloid Interface Sci. Commun.* **2019**, *31*, 100191.
- [51] I. Siavash, "Bacteria in Nanoparticle Synthesis: Current Status and Future Prospects," Hindawi Publishing Corporation, vol. 2014, no. 1, 2014, pp. 1-18.
- [52] P. Logeswari, S. Silambarasan and J. Abraham, "Ecofriendly synthesis of silver nanoparticles from commercially available plant powders and their antibacterial properties," *Scientia Iranica F*, vol. 20, no. 3, 2013, pp. 1049-1054.
- [53] M. Noruzi, "Biosynthesis of gold nanoparticles using plant extracts," *Bioprocess Biosyst Eng*, vol. 38, no. 1, 2015, pp. 1-14.
- [54] Chandra, H.; Kumari, P.; Bontempi, E.; Yadav, S. Medicinal plants: Treasure trove for green synthesis of metallic nanoparticles and their biomedical applications. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **2020**, *24*, 101518.
- [55] Pal, G.; Rai, P.; Pandey, A. Chapter 1—Green synthesis of nanoparticles: A greener approach for a cleaner future. In *Micro and Nano Technologies*; Shukla, A.K., Iravani, S., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019; pp. 1–26. ISBN 978-0-08-102579-6.
- [56] Islam, N.U.; Jalil, K.; Shahid, M.; Rauf, A.; Muhammad, N.; Khan, A.; Shah, M.R.; Khan, M.A. Green synthesis and biological activities of gold nanoparticles functionalized with *Salix alba*. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12*, 2914–2925.
- [57] Satpathy, S.; Patra, A.; Ahirwar, B.; Hussain, M.D. Process optimization for green synthesis of gold nanoparticles mediated by extract of *Hygrophila spinosa* T. Anders and their biological applications. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostruct.* **2020**, *121*, 113830.
- [58] Gavamukulya, Y.; Maina, E.N.; Meroka, A.M.; Madivoli, E.S.; El-Shemy, H.A.; Wamunyokoli, F.; Magoma, G. Green Synthesis and Characterization of Highly Stable Silver Nanoparticles from Ethanolic Extracts of Fruits of *Annona muricata*. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2020**, *30*, 1231–1242.
- [59] Jayapriya, M.; Dhanasekaran, D.; Arulmozhi, M.; Nandhakumar, E.; Senthilkumar, N.; Sureshkumar, K. Green synthesis of silver nanoparticles using *Piper longum* catkin extract irradiated by sunlight: Antibacterial and catalytic activity. *Res. Chem. Intermed.* **2019**, *45*, 3617–3631.
- [60] Singh, K.; Singh, J.; Rawat, M. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Punica Granatum* leaf extract and its application towards photocatalytic degradation of Coomassie brilliant blue R-250 dye. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1*, 624.

- [61] H. Abebe, "Introduction to Semiconductors," in Introduction to Applied Modern Physics, Carlifornia, Abebe, H, 2007, pp. 121-149.
- [62] I. O. Minatel, C. V. Borges, M. I. Ferreira, H. A. G. Gomez, C.-Y. O. Chen, and G. P. Lima, "Phenolic compounds: Functional properties, impact of processing and bioavailability," Phenolic Compd. Biol. Act, pp. 1-24, 2017.
- [63] S. Si and T. K. Mandal, "Tryptophan-based peptides to synthesize gold and silver nanoparticles: a mechanistic and kinetic study," Chemistry—A European Journal, vol. 13, pp. 3160-3168, 2007.
- [64] M. Din, A. Rani, Recent Advances in the Synthesis and Stabilization of Nickel and Nickel Oxide Nanoparticles: A Green Adeptness, International Journal of Analytical Chemistry 2016 (2016) 1-14.
- [65] M. Ali, M. Arfan and A. Shahverdi, "Role of Natural Products in Green Synthesis of Nanoparticles," in Green Biosynthesis of Nanoparticles: Mechanisms and Applications, London, Berforts Information Press Ltd, 2013, pp. 31-52.
- [66] P. Ramesh, A. Rajendran and A. Subramanian, "Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles from Fruit of Citrus Aurantifolia by Chemical and Green Method," Asian Journal of Phytomedicine and Clinical Research, vol. 2, no . 1, 2014, pp. 189-195.
- [67] A. Umer, S. Naveed and N. Ramzan, "Selection of a Suitable Method for the Synthesis of Copper Nanoparticles," World Scientific, vol. 7, no . 1, 2012, pp. 1-18.
- [68] S. Iravani, H. Korbekandi, S. Mirmohammadi and B. Zolfaghari, "Synthesis of Silver Nanoparticles: Chemical, Physical and Biological Methods," Research in Pharmaceutical Sciences, vol. 9, no . 1, 2014, pp. 385-406.
- [69] P. Ramesh, A. Rajendran and M. Meenakshisundaram, "Green synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Flower Extract Cassia Auriculata," Journal of NanoScience and NanoTechnology, vol. 2, no . 1, 2014, pp. 41-45.
- [70] B. Examinatrice and B. Co-encadreur,(2015), "Synthèse chimique et caractérisation des nanoparticules Cu, Ag et Ag-Cu en présence de l'extrait de la plante de romarin : Application antibactérienne et à l'électrooxydation de l'hydrazine.,"
- [71] F. Bouanaka,(2008), "Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression,"
- [72] A.Zaradi,Elaboration de spinelle $MgAl_2O_4$ à partir de nanopoudres synthétisées, thèse doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1, Algérie, 2019.

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

- [73] Benelmadjat, H., Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés. 2011, Thèse de Doctorat, Université Constantine.
- [74] Gueye. M, " Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3 aminopropyltriéthoxysilane (APTES) ", Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (2016), p 52.
- [75] N. Yahiaoui ., Mémoire de magister« Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif», Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, (Algérie), 2012.
- [76] Meyer et Denier« spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », Bull. Un. Phys. 784. P (895 – 908), 1996.
- [77] Erika Bourguet et Christophe Aucré, les techniques de laboratoire, purification et analyse des composés organique, Technosup, ELLIPSES, 2008.
- [78] A.Benaissa, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif ,these doctorat, Université Mentouri Constantine, Algérie, 2011.
- [79] A.Kalla; Etude et valorisation des principes actifs de quelques plantes du sud algérien : Pituranthos scoparius, Rantherium adpressum et Traganum nudatum ; Thèse doctorat., université Mantouri constantine, Algérie, 2012).
- [80] L.Chebil, acylation des flavonoïdes par les lipases de candida antarctica et de pseudomonas cepacia: études cinétique, structurale et conformationnelle ,these doctorat, institut national polytechnique de lorraine, Algérie, 2006.
- [81] H. Bencherai, G. Boumendjel, Etude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO₂/Zéolithe, Université A. Mira-Bejaia, 2013.
- [82] U. I. Gaya, Principles of Heterogeneous Photocatalysis, Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids, Springer Netherlands, (1-41), ISBN 978-94-007-7775-0, 2014.
- [83] G. E Imoberdorf,.; H. A. Irazoqui,; A. E. Cassano,; O. M. Alfano, Photocatalytic degradation of tetrachloroethylene in gas phase on TiO₂ films: A kinetic study, journal of Industrial & Engineering Chemistry Research, 44 (16) (6075-6085), 2005.
- [84] G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro, L. Palmisano, Photocatalysis: promising route for 21st century organic chemistry, Journal of Chemical Communications, 33 (3425-3437), 2007.



*Chapitre III: Résultats
et discussions*

Résultats et discussions

L'élaboration des nanoparticules métalliques ou oxydes métalliques par la voie chimie verte fait l'objet de beaucoup de travaux ces jours-ci. Ceci est dû au fait que c'est une méthode de synthèse peu coûteuse et plus respectueuse de l'environnement que les méthodes de synthèse standard.

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse de nanoparticule d'oxyde de zinc par la méthode chimie verte. Cette synthèse a été réalisée en utilisant des matériaux biologiques tels que les plantes (en prenant différentes parties : les feuilles, les tiges, les graines et les écorces). Nous avons utilisé comme techniques de caractérisation des échantillons la spectroscopie IR et l'UV-Visible.

L'application des nano particules ZnO comme photocatalyseur et comment agent de conservation a été aussi étudié.

III.1.La synthèse verte des nanoparticules de ZnO

Trois principales étapes sont suivies lors de la synthèse verte :

- Préparation de l'extrait de plante (broyage, lavage, agitation, filtration...etc),
- Préparation de la solution aqueuse,
- La biosynthèse.

III.1.1. Matériels et produits

a. Matériel végétal : Nous avons choisie différentes sources végétales pour la synthèse des nanoparticules ZnO : graines de café, écorce de grenade, tige de gingembre, gousse d'ail, feuilles de coriandre et d'eucalyptus (Voir Annexe 2).

b. Appareillages :

- Balance électrique
- Agitateur magnétique
- L'étuve statique
- Bain- marrie et Centrifugeuse.

c. Matériel de laboratoire :

- Béchers.
- Verre de montre.
- Spatule
- Entonnoir
- Erlenmeyer
- Barreau magnétique.
- Papier filtre.
- Eprouvettes graduées
- Papier aluminium

d. Produits chimiques : acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn} [\text{OOCCH}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nitrate de zinc $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$, NaOH et l'éthanol.

III.1. 2. Synthèse verte

III.1. 2.1. Synthèse des nanoparticules ZnO à partir d'extrait de grains de café

Le café est l'une des boissons les plus appréciées et les plus populaires au monde. C'est une riche source biologique de composés actifs, en particulier les polyphénols. Ses graines contiennent deux types d'alcaloïdes, la caféine et la trigonelline, comme composants principaux. En plus de la caféine, il existe de l'adénine, de la xanthine, de l'hypoxanthine et de la guanine [1]. L'industrie du café est responsable de la production de quantités massives de déchets. Le café moulu solide (SCG) se compose principalement de (hémi) cellulose, de mélanoidines, de protéines et de polyphénols (lignines, tanins et acides chlorogéniques) [2]. Compte tenu de la présence de composants organiques, Sunoqrot et al. [3] ont supposé que les extraits aqueux riches en polyphénols de grains de café représentés par les acides chlorogéniques et les mélanoidines pouvaient produire des nanostructures par couplage oxydatif.

a. Préparation de l'extrait de café :

Les grains de café étaient moulus et utilisés dans la préparation de la boisson au café, et leurs déchets étaient séchés à l'air à température ambiante (Fig. III.1). Les étapes de préparation de l'extrait sont :

Résultats et discussions

- 50 g de poudre (de déchets) ont été mélangés avec de l'eau distillée (500 ml)
- Le mélange est bouilli, avec agitation continue, à 100°C pendant 10 min
- Filtration du mélange en utilisant du papier filtre WhatmanN°41
- Enfin, l'extrait de café moulu (CE) a été conservé à 4°C pour une utilisation ultérieure.



Figure III.1 :Collecte des déchets de café.

b. Biosynthèse des nanoparticules : les étapes suivies sont :

1. Préparation d'une solution aqueuse de l'acétate de zinc avec une concentration de 0,9M
2. Mélangé 100 ml d'acétate de zinc déshydraté ($Zn[OOCCH_3]_2 \cdot 2H_2O$) avec 50ml d'extrait de café. Le mélange est chauffé à 70°C sous une agitation magnétique pendant 1heure.
3. Le pH a été ajusté ($pH = 7$) par addition de NaOH.
4. Le précipité en poudre blanche a été formé dans les mélanges, puis centrifugés pendant 30 min.
5. Le précipité a été récupéré et soigneusement lavé avec de l'eau distillée
6. Séchage à 100°C dans une étuve de la poudre obtenue.
7. Calcination de la poudre dans un four à 450°C pendant 4 heures.

La figure III.2 résume toute les étapes de la synthèse verte des nanoparticules de ZnO à partir de l'extrait de café.

Il faut noter que, quel que soit le type d'extrait utilisé pour la synthèse des NPs ZnO, le précipité formé va subir les mêmes étapes, c'est-à-dire, centrifugation,

Résultats et discussions

lavage puis séchage à 100°C dans une étuve et calcination dans un four à 450°C pendant 4 heures.



sécher à l'air libre les déchets du café



Préparation de l'extrait :50g de poudre de déchets du café+ 500 ml d'eau distille (bouillie sous agitation magnétique à 100°C pendant 10 min).



Filtration: obtention de l'extrait de café



Biosynthèse de ZnO: 100 ml d'acétate de zinc +50ml d'extrait (sous une agitation magnétique pendant une heure à 70°C).



Formation d'un précipité blanc .



Récupération du précipité, séchage puis calcination dans un four à 450°C pendant 4 heures.

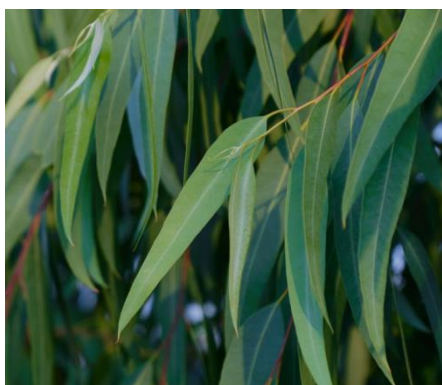
Figure III.2 : Les étapes de la synthèse verte des NPs ZnO en utilisant les grains de Café.

III.1. 2.2. Synthèse des nanoparticules ZnO à partir d'extrait des feuilles d'eucalyptus

Eucalyptus est un arbre aromatique appartenant à la famille des Myrtacée. Atteint normalement une hauteur de 45,7 à 54,9 m et un diamètre de 1,2 à 2,1 m [4]. La plupart des Eucalyptus ont des feuilles persistantes (Fig. III.3.a). Comme les autres membres de la famille des Myrtacée, les feuilles d'Eucalyptus sont couvertes de glandes à huile. L'abondante production d'huile est une caractéristique importante de ce genre. Les principaux composants du genre Eucalyptus sont : l'huile essentielle (oxydes terpéniques : 1,8-cinéole ; Monoterpènes : alpha-pinène, limonène, gamma-terpinène, para-cymène ; Sesquiterpènes : Aromadendrene ; Sesquiterpénols : globulol, lédol), les flavonoïdes (des hétérosides de flavones avec les aglycones suivants : quercétine, myricétine, kaempférol et rutine) et les tanins [5].

En phytothérapie, les parties utilisées de l'eucalyptus sont les feuilles des arbres arrivés à maturité. Fraîches ou séchées, elles servent pour les infusions et les teintures. Distillées, elles permettent la fabrication de l'huile essentielle. Les principes actifs sont : Cinéol (eucalyptol : Fig. III.3.b), tanins, flavonoïdes, résine.

(a)



(b)

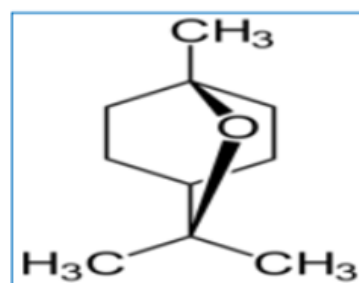


Figure III.3 :(a) Feuilles d'eucalyptus, (b) structure chimique de l'eucalyptol.

a. Préparation de l'extrait d'eucalyptus

Feuilles fraîches d'Eucalyptus ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis déshydratés pour éliminer les particules de poussière et l'humidité restantes. Plus tard, les feuilles ont été transformées en petits morceaux en les coupant. Environ 50 g de petits morceaux de feuilles et 500 ml d'eau distillée ont été chauffés, sous agitation magnétique,

à 70°C entre 1 heure et 2heures. Ensuite le mélange, refroidi à température ambiante, a été filtré (su papier filtre) et stocké à 4°C.

b. Biosynthèse des nanoparticules :

Les étapes sont :

1. Préparation d'une solution aqueuse de nitrate de zinc avec une concentration de 0,2M.
2. 50 ml de nitrate de zinc $[Zn(NO_3)_2]$ +50ml d'extrait, soumis à 50°C sous une agitation magnétique. Notons qu'il faut ajuster le PH du mélange à 12 par l'ajout de NaOH.
3. Au bout de 2 heures on observe la formation d'un précipité jaune claire.
4. La récupération du précipité se fait par centrifugation avec un lavage par l'eau distillé pour éliminer les impuretés.
5. Séchage et calcination de la poudre obtenue.

La figure III.4 illustre les principales étapes de synthèse des nanopaticules ZnO, partant de la préparation de l'extrait jusqu'à l'obtention de la poudre finale.

Résultats et discussions

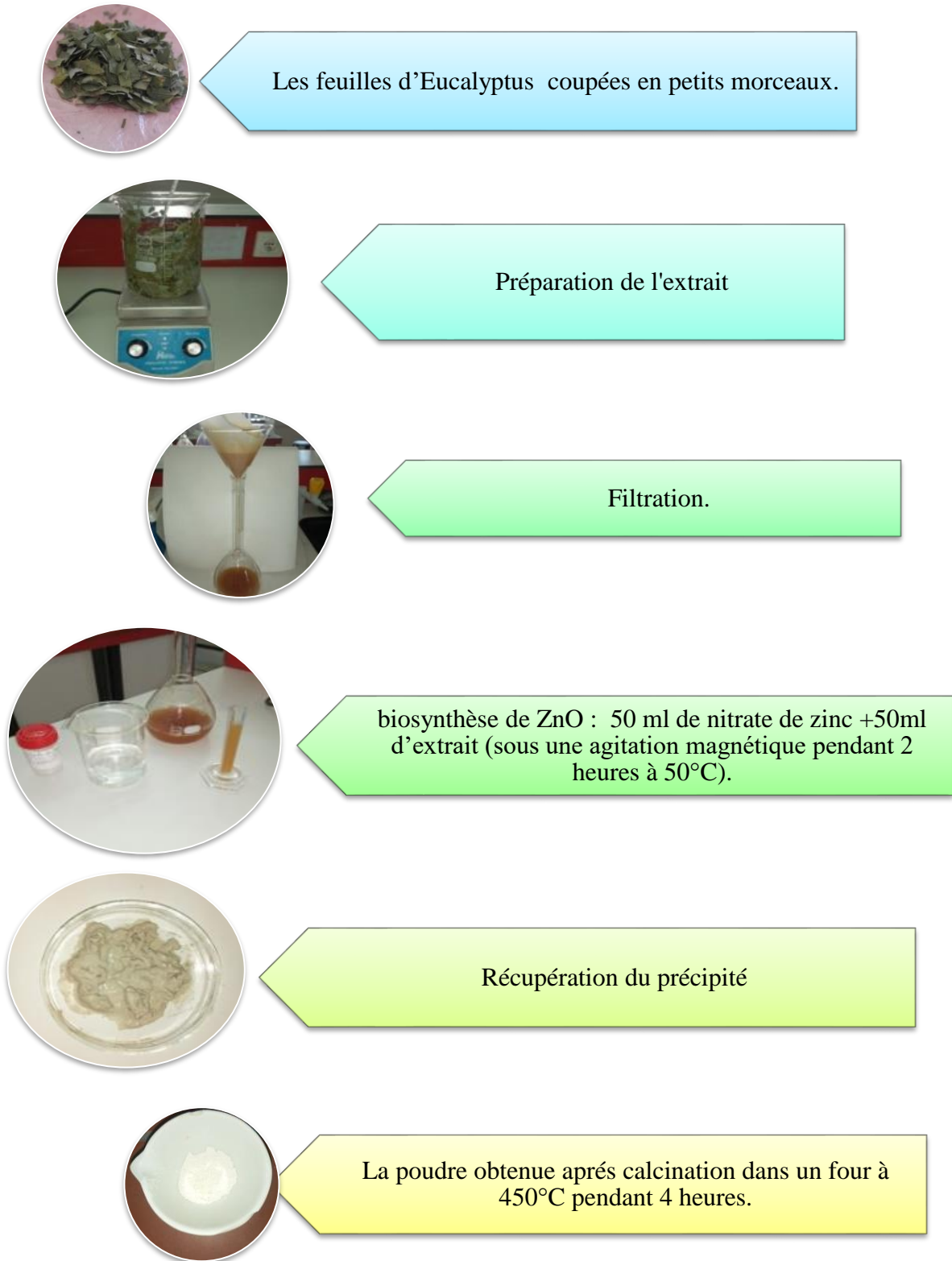


Figure III.4 : Les étapes de la synthèse verte des NPs ZnO en utilisant l'extrait des feuilles d'eucalyptus.

III.1.2.3. Synthèse des nanoparticules ZnO à partir de l'extrait de l'écorce de grenade

La grenade (*Punicagranatum*) est l'une des cultures les plus importantes cultivées en Arabie saoudite. Ce fruit est riche en composés phytochimiques polyphénoliques qui présentent d'excellentes propriétés antioxydantes et a donc été largement utilisé dans l'industrie alimentaire et en médecine traditionnelle pour traiter diverses maladies en Arabie saoudite [6]. L'écorce de grenade est un agrodéchet, qui constitue environ 60% du poids du fruit de la grenade. L'extrait de pelure de grenade (EPI) est également connu pour sa teneur élevée en nutriments, composé de minéraux (par exemple, le potassium), de vitamines, de composés phénoliques, de flavonoïdes, d'antioxydants et de propriétés anticancéreuses [7].

a. Préparation de l'extrait de l'écorce de grenade :

Les fruits de grenade ont été soigneusement lavés à l'aide d'eau distillée, puis les graines ont été séparées pour obtenir la peau. Les pelures isolées ont été séchées au four à basse température jusqu'à séchage complet et broyées en une poudre grossière uniforme à l'aide d'un mélangeur domestique (Fig. III. 5).

50 g de la poudre obtenue ont été mélangés avec de l'eau distillée (500 ml), bouillis sous agitation magnétique à 100°C (10 min), filtrés avec du papier filtre Whatman et refroidis à température ambiante. Enfin, l'extrait d'écorce de grenade (PE) a été conservé à 4°C pour une utilisation ultérieure.



Figure III. 5: Étapes de collecte des déchets d'écorces de grenade.

b. Biosynthèse des nanoparticules :

100ml d'acétate de zinc déshydraté ($\text{Zn}[\text{OOCCH}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (0.9M) sont ajoutés à 50ml d'extrait de pelure de grenade. Le mélange est chauffé à 70°C sous agitation magnétique. Notons que le PH de la solution a été ajusté à 8 avec l'ajout de quelques de NaOH. Au bout d'une heure on observe la formation d'un précipité blanc (nanoparticule de ZnO). Le mélange a été centrifugé pendant 30 min. Le précipité a été récupéré et soigneusement lavé avec de l'eau distillée puis séché dans l'étuve (100°C) et finalement calciné dans un four à 450°C pendant 4 heures.

Toutes ces étapes sont résumées dans la figure III. 6.

Résultats et discussions

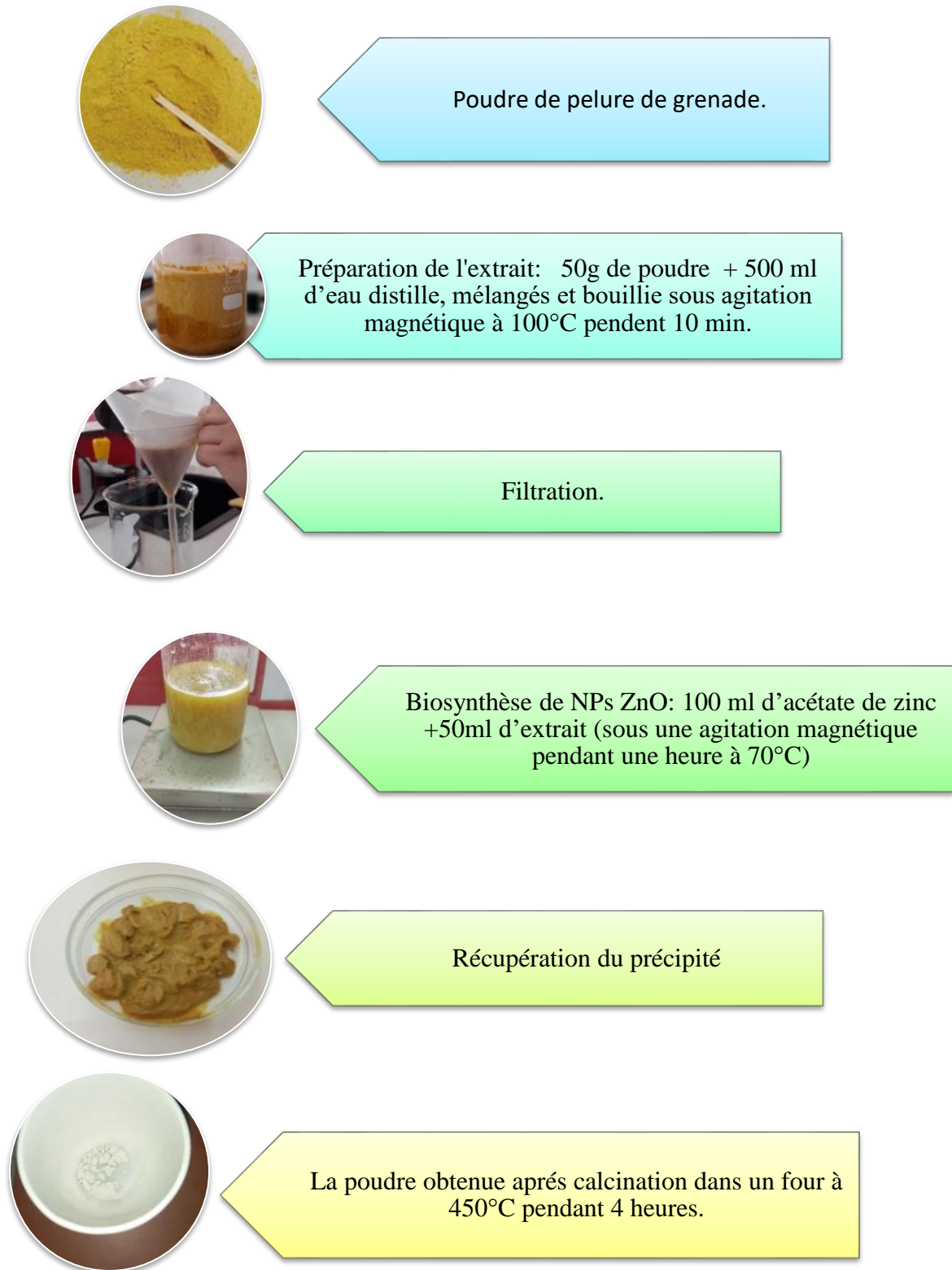


Figure III.6 : Les étapes de la synthèse verte des NPs ZnO en utilisant l'extrait d'écorce de grenade.

III.1.2.4.Synthèse des nanoparticules ZnO à partir de l'extrait des feuilles de coriandre

La coriandre (*Coriandrum sativum*) est une espèce de plantes herbacées annuelle de la famille des Apiacées (Ombellifères). C'est une plante aromatique cultivée dans les zones tempérées du monde entier et employée pour de nombreuses préparations culinaires, particulièrement en Asie, en Amérique latine et dans la cuisine méditerranéenne. Les feuilles (Fig. III. 7) sont généralement utilisées fraîches en accompagnement ou comme condiment. Les fruits séchés, souvent confondus avec des graines, sont utilisés comme épice. Moulus, ils sont un ingrédient de base de nombreux mélanges, tels que les currys. La coriandre est également une plante médicinale, reconnue notamment pour faciliter la digestion. On en tire une huile essentielle utilisée en aromathérapie, dans l'industrie alimentaire pour son arôme et comme agent de senteur en parfumerie, dans les cosmétiques ou les produits sanitaires. Elle possède aussi des propriétés antimicrobiennes, antioxydantes et anticancéreuses [8].



Figure III. 7: Les feuilles de coriandre.

La coriandre contient plusieurs composés antioxydants [9], principalement des acides phénoliques (acide caféique, acide férulique, acide gallique et acide chlorogénique), mais aussi des terpénoïdes, des coumarines, des flavonoïdes (dans les fruits), et des caroténoïdes dans les feuilles (carotènes, xanthophylles : lutéine, zéaxanthine, cryptoxanthine). Les feuilles sont riches [10] en vitamine K jouant un rôle dans la coagulation sanguine et participant au développement des os. Elles contiennent aussi de la β -carotène, provitamine de la vitamine A jouant un rôle essentiel dans la vision, la santé de la peau et des muqueuses, la formation des os et le fonctionnement du système immunitaire.

a. Préparation de l'extrait des feuilles de coriandre :

Les feuilles fraîches de coriandre ont été soigneusement lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les particules de poussière et autres impuretés indésirables. Ensuite ces feuilles ont été coupées en petits morceaux. 30 g de feuilles ont été mélangés avec 120 mL d'éthanol et chauffés à 80 °C pendant 30 minutes. L'extrait résultant a été refroidi à température ambiante et filtré sur du papier filtre Whatman n° 41 puis stockés à 4 °C.

b. Biosynthèse des nanoparticules :

Dans une synthèse typique, 100 ml d'acétate de zinc dihydraté (0, 1 M) ont d'abord été ajoutés à 50ml d'extrait de feuille avec agitation continue à température ambiante pour une dissolution complète. Par la suite, 20 ml de solution de NaOH(1,0 M) ont été lentement ajoutés sous agitation pour augmenter la valeur du pH et à son tour pour la précipitation [11]. Un changement progressif de la couleur de la solution a été observé au cours du processus d'agitation. Le précipité obtenu après centrifugation été lavé à l'eau distillée puis séché à 100°C dans l'étuve et calciné à 400°C dans un four. Nous avons obtenu une poudre blanc jaunâtre. Il faut noter que la valeur de PH pour laquelle la précipitation s'est produite est de 7.

La figure III.8 illustre les principales étapes de synthèse des nanoparticules ZnO, partant de la préparation de l'extrait jusqu'à l'obtention de la poudre finale.

Résultats et discussions

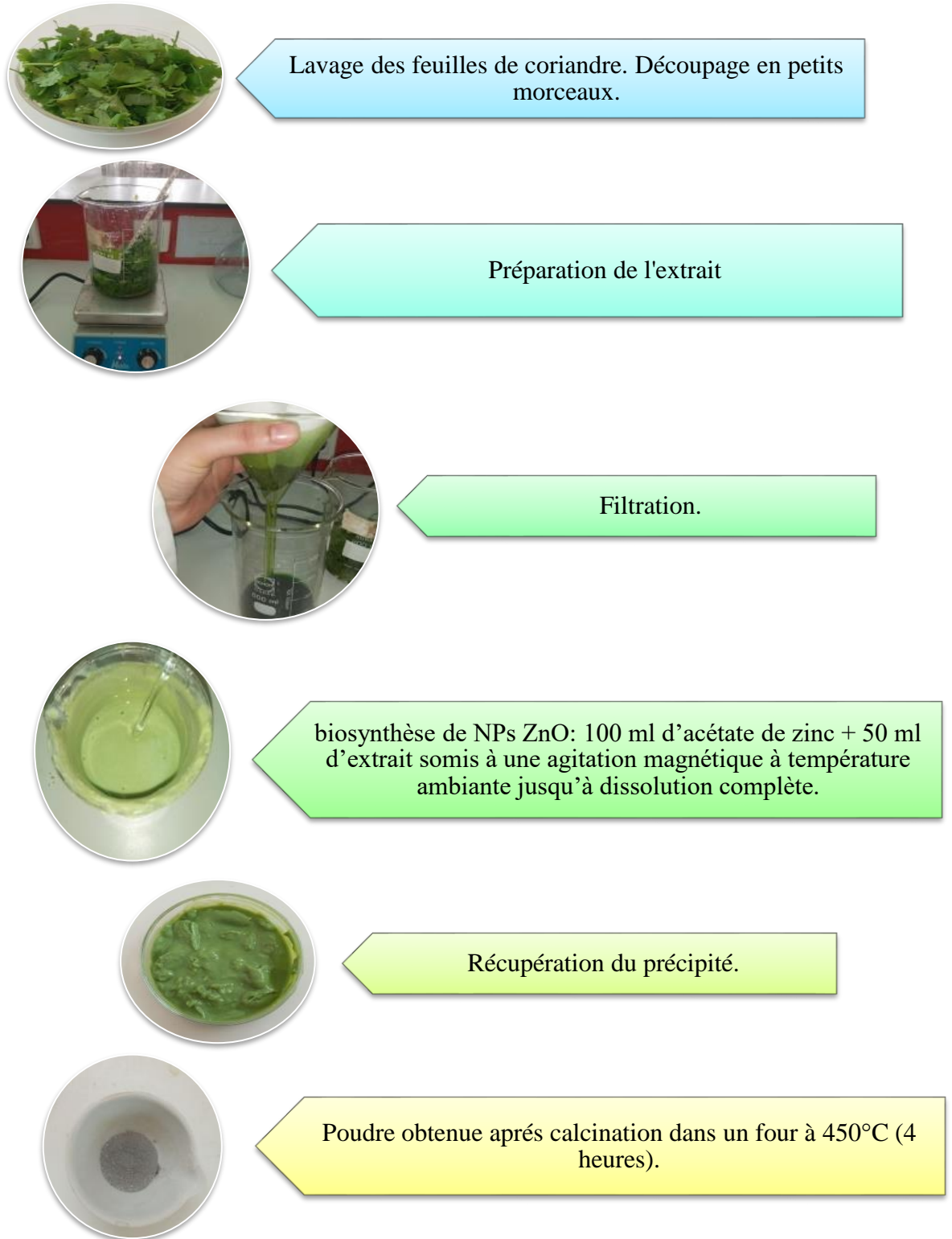


Figure III.8: Les étapes de la synthèse verte des NPs ZnO en utilisant l'extrait des feuilles de coriandre.

III.1.2.5.Synthèse des nanoparticules ZnO à partir de l'extrait de gingembre et d'ail

❖ **Le gingembre :** C'est le condiment alimentaire le plus fréquemment et le plus consommé dans le monde. Le gingembre (Fig. III.9.a) est fréquemment prescrit par la médecine indienne et chinoise pour le traitement de la toux, du rhume, des rhumatismes, des morsures de serpent et des problèmes respiratoires [12]. Il est également utilisé dans le traitement du cancer, des maladies de la peau, des palpitations cardiaques, de l'enflure, des problèmes urinaires, des problèmes d'estomac, des problèmes d'abdomen, de la dyspepsie et de la perte d'appétit [13]. Le gingembre, appartenant à la même famille que le curcuma, bénéficie d'une teneur exceptionnelle en nutriments et antioxydants. Chimiquement, il est riche en flavonoïdes et en composés polyphénoliques tels que les gingérols, les shagols, la zingérone, le paradol, le terphinéol, les terpènes, le bornéol, le géraniol, le limonène, le linalol et l'alpha-zingiberène [14].

❖ **L'ail :** est une plante vivace rustique appartenant à la famille des Liliacées. De même, l'ail (Fig. III.9.b) est utilisé dans le monde entier comme additif alimentaire, épice et médicament. Il a été décrit comme un stimulant gastrique. L'ail (*Allium sativum*) est une riche source de composés organosoufrés présentant une variété d'activités biologiques [15] telles que le sulfure d'allyle, l'allicine, l'allylcystéine, l'ajoène et l'alliine [16]. Une grande partie de la renommée thérapeutique de l'ail est due à un composé actif appelé allicine. Ce composé contenant du soufre donne à l'ail son odeur piquante et son goût distinctif.

(a)



(b)



Figure III.9 : (a) Racine de gingembre, et (b) Gousse d'ail.

a. Préparation de l'extrait de gingembre et d'ail

Les deux extraits ont été préparés de la même manière. Nous avons utilisés la poudre de gingembre et celle de l'ail qui ont été acheté chez un épicier. Les étapes suivies pour la préparation des extraits sont :

1. 10 g de poudre (de gingembre ou d'ail)+ 100 ml d'eau distillée. Le mélange (poudre +eau) est bouillie, sous agitation magnétique, pendant 30 min.
2. Le mélange a été filtré à travers du papier-filtre (Whatman n ° 41).
3. L'extrait a été stocké à 4 °C.

b. La biosynthèse des nanoparticules de Zinc :

Quatre grammes d'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) ont été ajoutés à 50 ml d'eau distillée pour obtenir la concentration finale souhaitée d'acétate de zinc déshydratée.

10ml d'extrait de gingembre, 10 ml d'extrait d'ail ont été lentement ajoutés à la solution d'acétate de zinc déshydratée dans deux différents béchers. (1M) de NaOH ont été ajoutés goutte à goutte à chaque solution pour ajuster son pH à 12 [17,18]. Les mélanges ont été chauffés et agités sur un agitateur magnétique pendant 2 heures à 50°C jusqu'à ce que le précipité blanc soit observé. Ensuite, les mélanges ont été centrifugés et les précipités lavés puis séchés dans l'étuve. Ensuite, les échantillons séchés ont été calcinés dans un four à 450°C pendant 2 heures et les poudres ont été collectées pour la caractérisation.

Les figures III. 10 et 11 résument, respectivement, les étapes de préparation des extraits ainsi que les étapes de la biosynthèse des nanoparticules de ZnO à partir du gingembre et de l'ail.

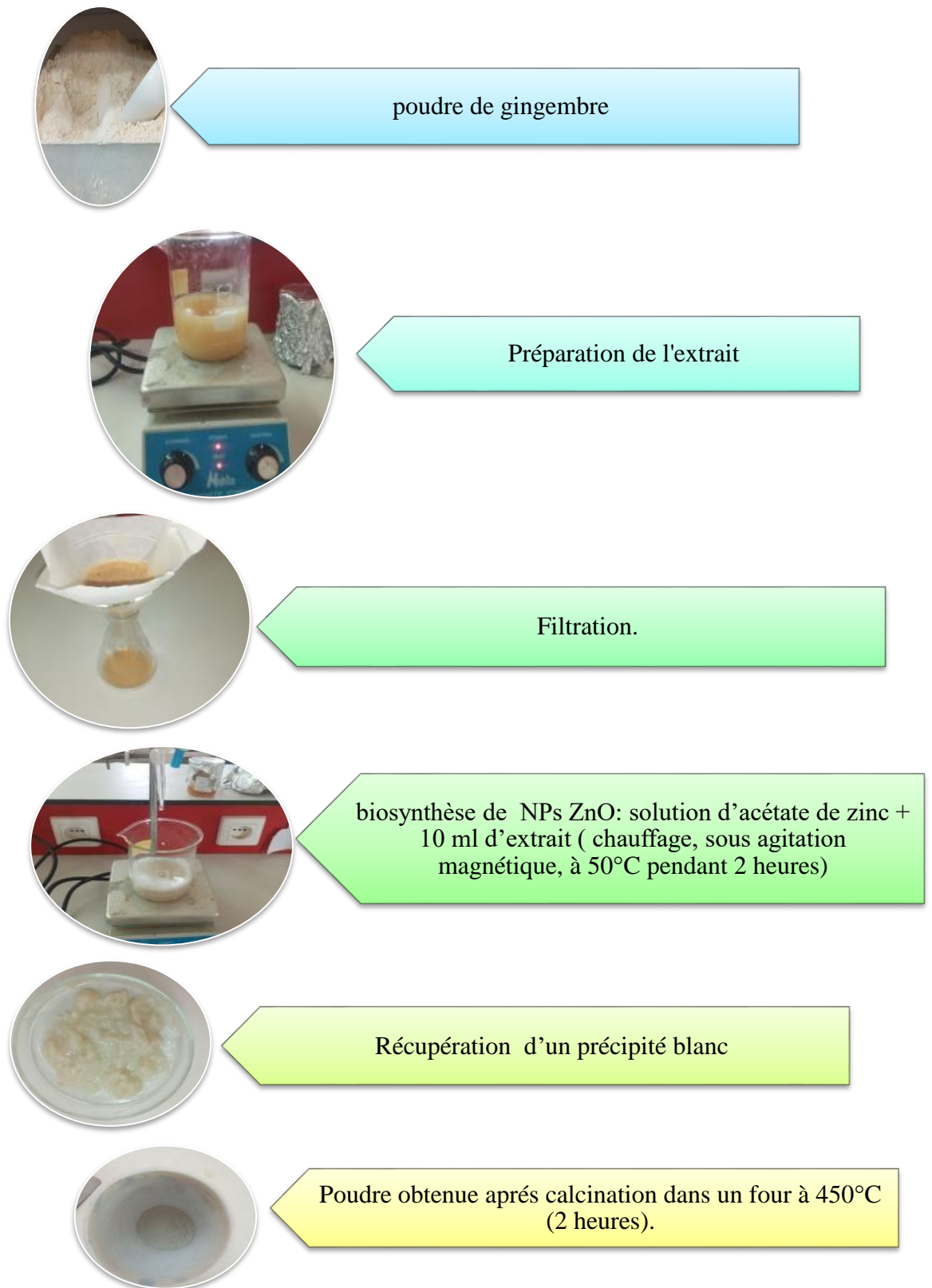


Figure III.10 : Les étapes de la synthèse verte de NPs ZnO en utilisant l'extrait de gingembre.

Résultats et discussions

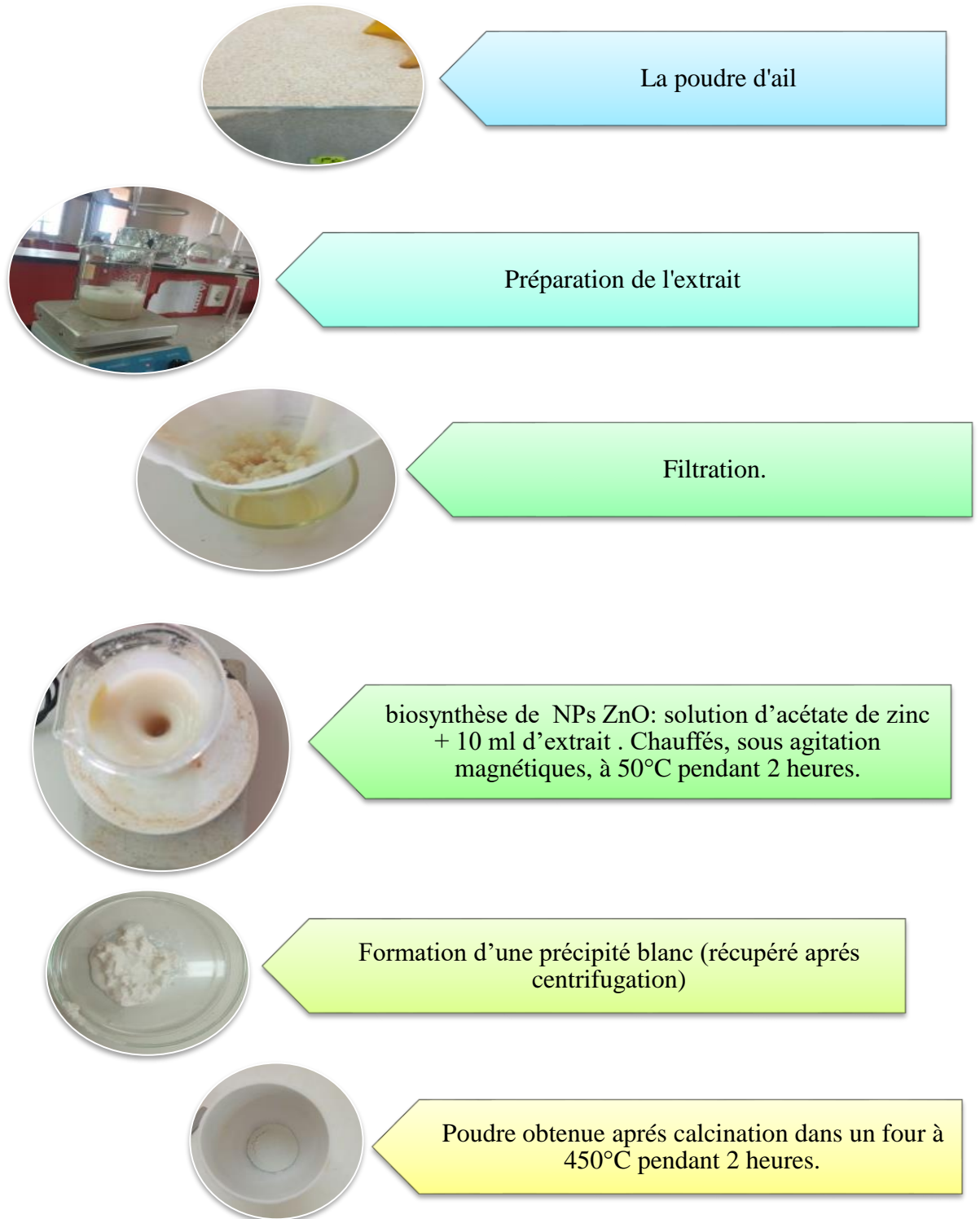



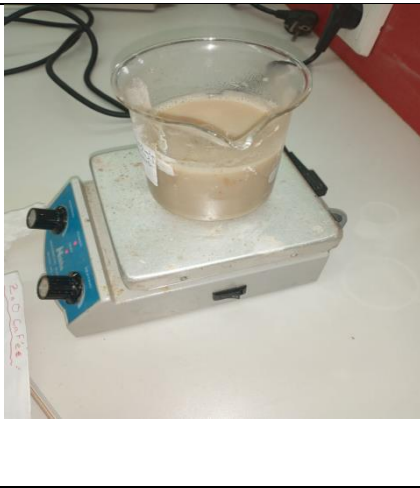


Figure III.11: Les étapes de la synthèse verte de NPs ZnO en utilisant l'extrait d'ail.

III.1.2.6. Discussion des résultats de la synthèse verte des NPs ZnO





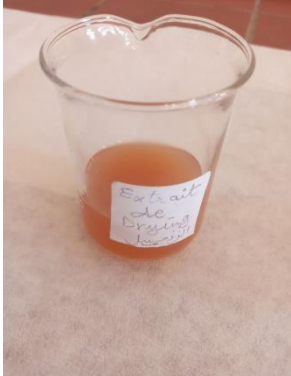

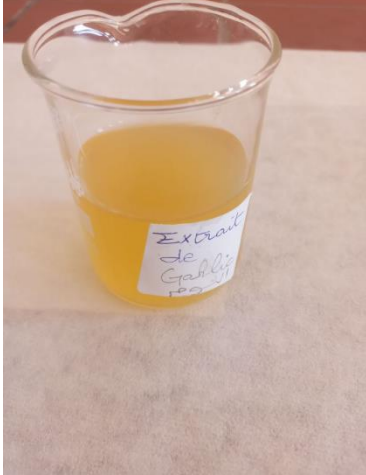

La confirmation initiale de la formation de NPs ZnO a été réalisée par observation visuelle du mélange réactionnel. Ceci est indiqué par l'apparition de précipités blancs de NPs ZnO au fond des flacons. Notons aussi que la synthèse verte a également été vérifiée en observant les changements de couleur dans la suspension réactionnelle. La couleur des extraits de plantes dans l'eau distillée était foncée, et après l'ajout de Zn^{2+} , la couleur du mélange réactionnel est passée au jaune clair et au brun clair, ce qui implique la réduction de Zn^{2+} en NPs ZnO (Tab. III. 1).

Tableau III.1 : Comparaison entre les couleurs de l'extrait et les couleurs du mélange réactionnel (extrait + Zn^{2+}).

La source de l'extrait	L'extrait	Mélange réactionnel
Café		
Eucalyptus		

Chapitre III

Résultats et discussions

Grenade		
Coriandre		
Gingembre		
L'ail		

Résultats et discussions

Le tableau III.2 rassemble les différentes nanopoudres ZnO obtenues, à partir des différents extraits de plantes, avant et après calcination. On peut voir qu'après calcination, les poudres (NPs ZnO) obtenues à partir des extraits de coriandre et café présentent une couleur blanche-grise, par contre pour les autres extraits les poudres étaient blanches.

Tableau III.2 : Comparaison entre les couleurs des NPs ZnO avant et après calcination.

	Extrait de café (PH=7)	Extrait de coriandre (PH=7)	Extrait de grenade (PH= 8)	Extrait de gingembre (PH=10)	Extrait d'eucalyptus (PH=12)	Extrait de L'ail (PH=12)
NPs ZnO avant la calcination						
NPs ZnO après la calcination						

Plusieurs études récentes ont indiqué que la température de calcination ainsi que la valeur de pH affecte respectivement la cristallinité et les propriétés optiques des nanoparticules d'oxyde de zinc. Par exemple, les apparences des poudres (NPs) de ZnO synthétisées à différentes valeurs de pH, en utilisant le même extrait de plante, révèle des couleurs des poudres variaient pour différentes valeurs de pH [19] :

Résultats et discussions

- Les poudres synthétisées à des valeurs de pH de 4,0, 6,0 et 9,0 avaient une couleur ivoire,
- les poudres synthétisées à des valeurs de pH de 7,0 et 8,0 avaient une couleur noire brûlée.
- les poudres synthétisées à des valeurs de pH de 10 et 11 avaient une couleur blanche.

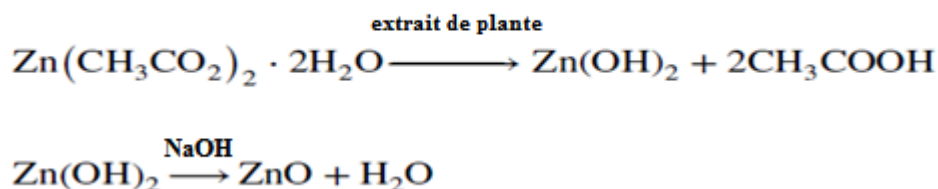
Malgré cette variation de couleur, les diagrammes DRX de ces poudres été bien pur et correspondaient bien à celui de l'oxyde de zinc.

III. 2. Mécanisme de formation des nanoparticules ZnO

L'extrait de plante joue le rôle majeur dans la synthèse des NPsZnO en réduisant le précurseur de zinc déshydraté en hydroxyde de zinc. En effet, les composés biologiquement actifs trouvés dans les plantes en raison de la présence de groupes fonctionnels sont capables de réduire rapidement les ions métalliques. Les amides, les acides carboxyliques, les aldéhydes, les cétones, les sucres, les terpénoïdes et les flavones font partie des composés phytochimiques essentiels responsables de la bioréduction des NPs.

La figure III.12 donne un aperçue générale sur le mécanisme de formation des NPsZnO.

Par exemple, en utilisant l'acétate de zinc comme précurseur, l'extrait de plante les réduit en hydroxyde de zinc. $Zn(OH)_2$ est réduit en ZnO en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH). Le NaOH est utilisé pour ajuster la valeur du pH et la réaction est résumée dans les équations dessous:



Résultats et discussions

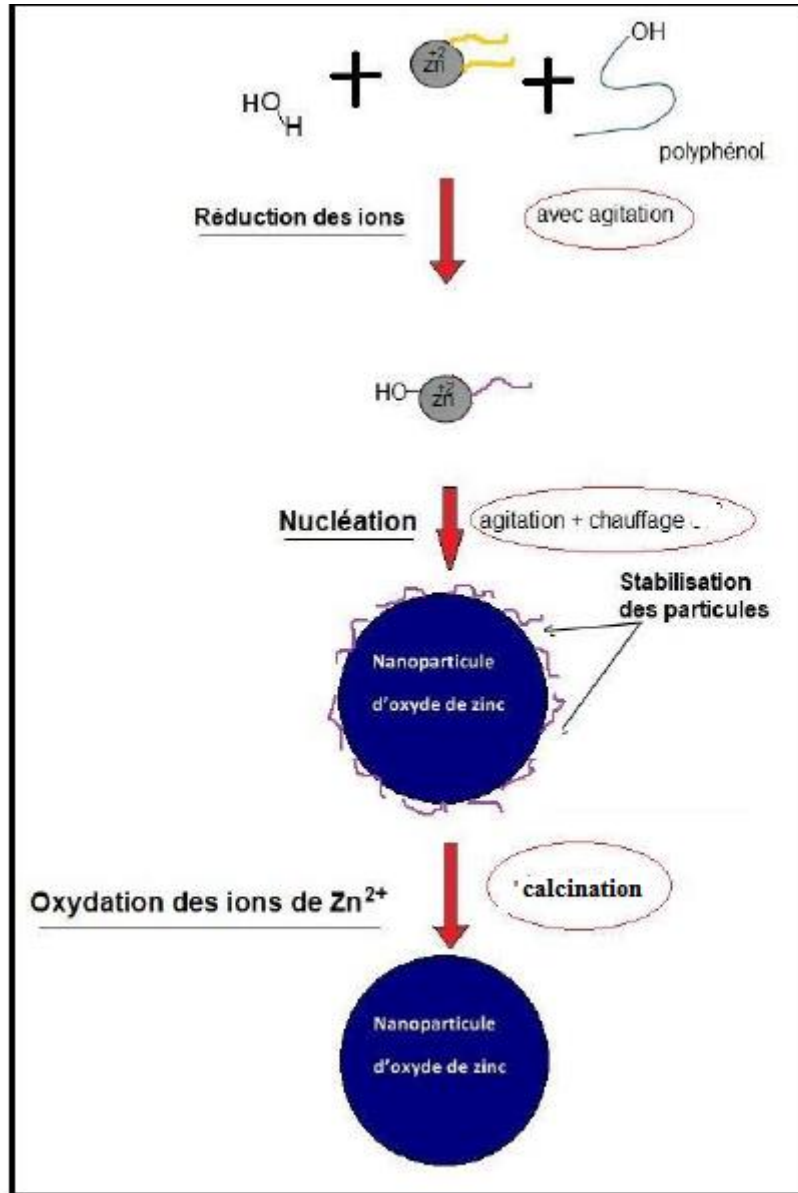


Figure III.12 : Point de vue pour mécanisme de formation du NP de ZnO par la synthèse verte [20].

La figure III.13.a présente un mécanisme de réaction possible pour le processus de synthèse de ZnO, en utilisant les nitrates de zinc comme précurseur, à l'aide d'extrait de plante dans lequel une ligature a lieu entre les composants fonctionnels des plantes et le précurseur de zinc. Les substances organiques (flavonoïdes, limonoïdes, caroténoïdes) de l'extrait agissent comme agents ligands. Ces groupes cycliques aromatiques hydroxylés, l'un des composants de l'extrait, se lient aux ions zinc et forment des ligands complexes avec les ions

Résultats et discussions

zinc. Grâce au processus de nucléation, de mise en forme, les nanoparticules sont stabilisées et formées. Le mélange de solution organique est ensuite décomposé directement lors de la calcination à 450 °C conduisant à la libération de nanoparticules de ZnO [21].

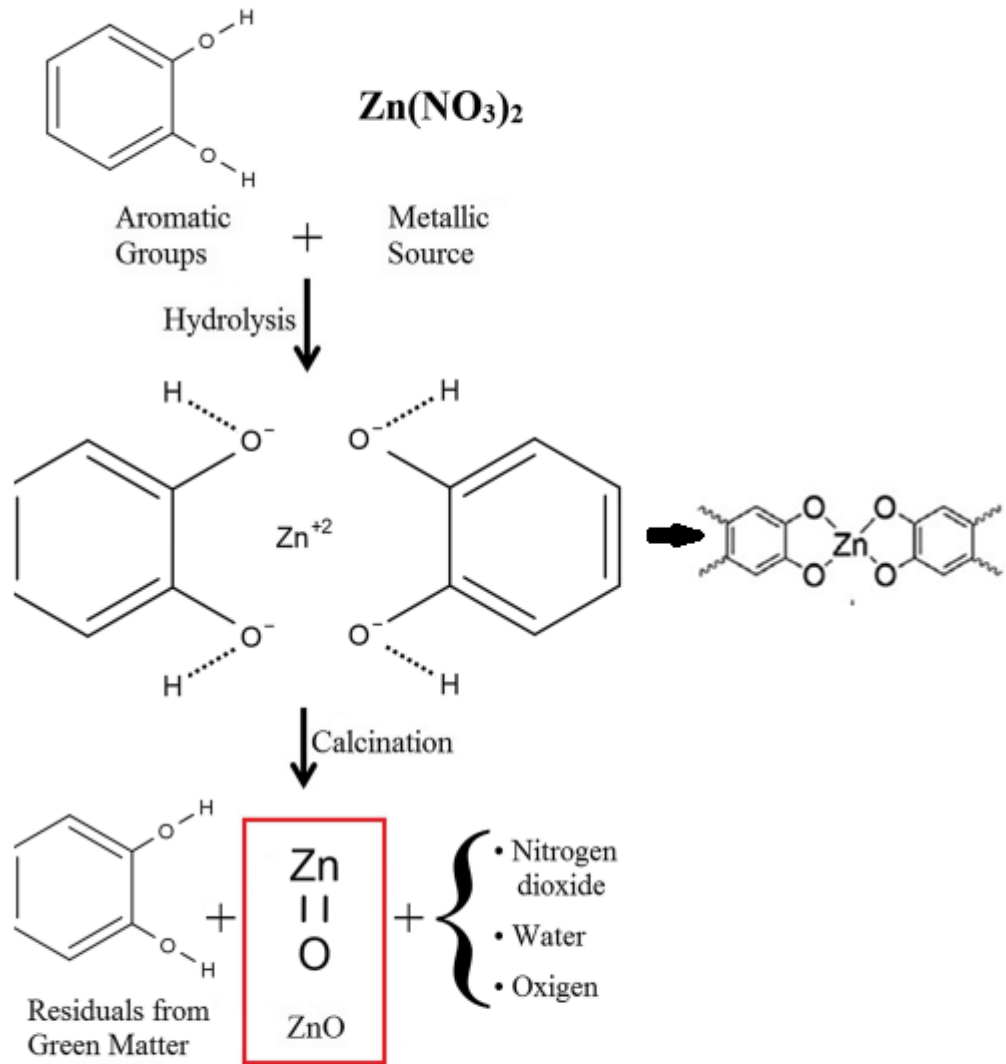


Figure III.13.a : Mécanisme possible de synthèse des NPs ZnO.

Dans la figure III.13.b, nous présentons exactement les détails des liaisons entre les groupes cycliques aromatiques hydroxylés et les ions de zinc et ensuite la formation des NPs ZnO. On peut mentionner que les groupes fonctionnels de l'extrait donnent des électrons qui

Résultats et discussions

pourraient réduire les ions zinc (Zn^{2+} à Zn^{+1}) et enfin les NPs de zinc (Zn^0). De plus, les groupes fonctionnels négatifs présents dans l'extrait pourraient avoir un effet stabilisant.

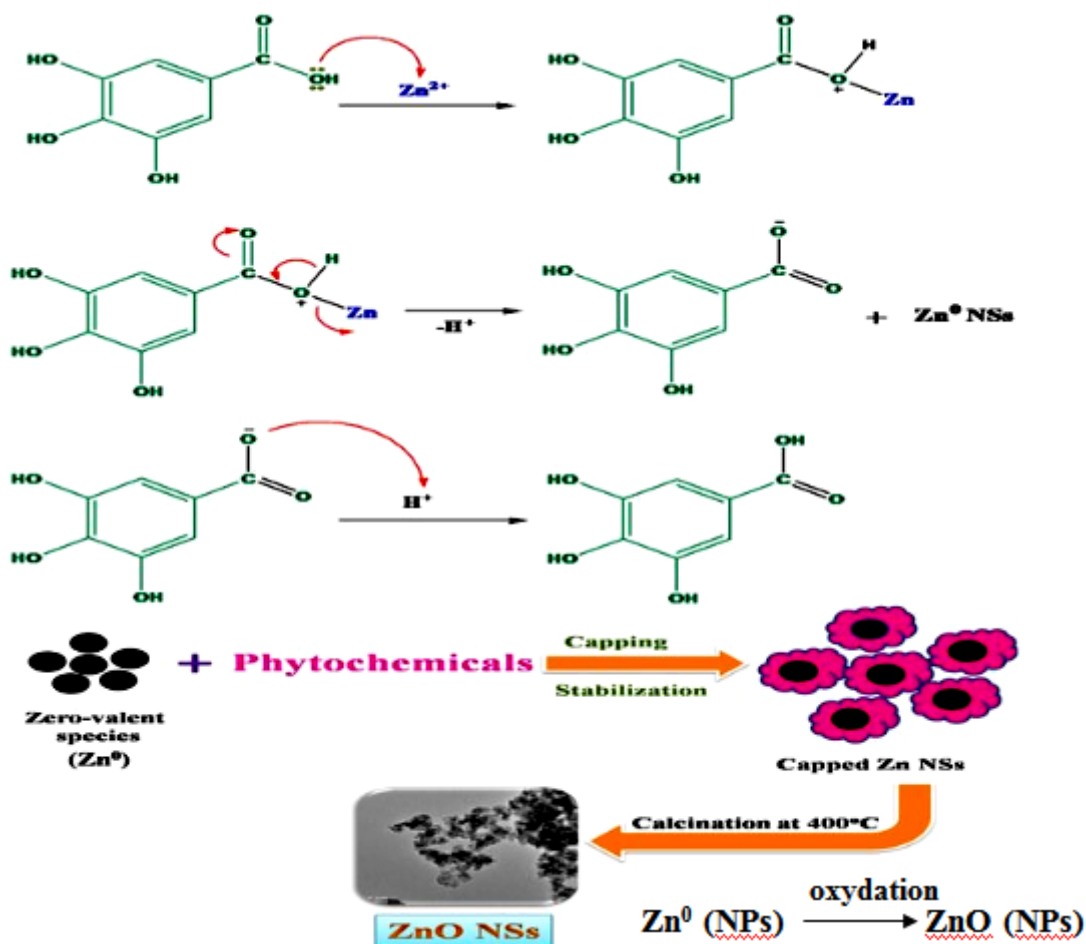


Figure III.13.b : Mécanisme détaillé de la formation des NPS ZnO.

III.3. Synthèse chimique de nanoparticules de ZnO

Les méthodes chimiques pour la synthèse des microparticules et des nanoparticules incluent des procédés de microémulsion, hydrothermiques, de microfluidique, de vapeur chimique, de pyrolyse, procédés sol-gel, précipitation, ...etc.

Nous avons voulu synthétiser les NPS ZnO chimiquement et faire la comparaison avec ceux synthétisés par la voie verte. Nous avons suivi les étapes ci-dessous pour la synthèse chimique des NPS ZnO [22] :

1. Dissoudre 2g d'acétate de zinc ($Zn[OOCCH_3]_2 \cdot 2H_2O$) dans 15 ml d'eau distillée (S1).

Résultats et discussions

2. Dissoudre 8g de NaOH dans 10 ml d'eau distillée (S2).
3. Mettre chaque solution sous agitation magnétique à température ambiante pendant 5 minutes.
4. Mélange des deux solutions (S1) et (S2). Le mélange (S3) est soumis aussi sous agitation magnétique pendant 5 min.
5. L'ajout de 100 ml d'éthanol, goutte à goutte, au mélange précédent(S3). Bien évidemment le tout est soumis sous agitation continue.
6. Formation d'un précipité blanc.
7. Centrifugation et récupération du précipité après lavage par l'eau distillée.
8. Séchage à l'aire libre.
9. Obtention d'une poudre blanche.

On donne sur la figure III.14 les principales étapes de la synthèse chimique.

Résultats et discussions



mélange des 2 solutions:
S1+S2 = S3



L'ajout à S3 de l'éthanol goutte à goutte



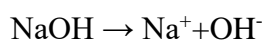
Formation d'un précipité blanc

Figure III.14: Les étapes de la synthèse chimique des NPS ZnO.

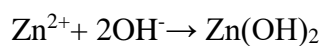
Les différentes étapes de synthèse réalisées à partir de ce précurseur sont détaillées ci-dessous [23] :

- La première étape correspond à une dissolution préalable des précurseurs :

$$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$$



- La deuxième étape est une réaction chimique entre les espèces présentes en solution pour former la précipitation de l'hydroxyde métallique.



- La dernière consiste à convertir les particules d'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc : $\text{Zn(OH)} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$

III.4. Caractérisation des nanoparticules ZnO

III.4.1. Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)

La caractérisation en spectroscopie FTIR est faite dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus d'élaboration des poudres des NPs d'oxyde de Zinc.

L'étude FTIR a été effectuée par spectrophotomètre FTIR (FTIR-8400SSHIMADZU), dans la gamme de fréquence 4000- 400 cm^{-1} .

La figure III.15 présente les spectres FTIR de nanoparticules de ZnO synthétisées à partir d'extraits de différentes sources de plantes : café, Eucalyptus, grenade, coriandre, gingembre, l'ail. On note que les spectres sont similaires à ceux trouvés dans la littérature, les résultats de cette analyse sont :

- ✓ Les mesures FTIR des échantillons obtenus ont confirmé une synthèse réussie de particules de ZnO, ce qui était évident par la présence d'une oscillation Zn – O ($\sim 480 \text{ cm}^{-1}$). Il est très remarquable, l'apparition aussi de petit pic à $703,649 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration de liaison Zn-O [24, 25].
- ✓ Une bande large vers 3300 cm^{-1} est due à la vibration d'étirement du groupe O-H de différents acides carboxyliques tels que l'acide citrique, chlorogénique et caféique, ou au groupe phénolique des extraits [26, 24, 27,28]. Alors que la bande autour de 2347 cm^{-1} correspond au mode de vibration du CO_2 [29,30, 31], qui peut être entré dans l'extrait, de son environnement. La bande forte à 1396 cm^{-1} est attribuée à l'étirement C=C dans le cycle aromatique [32] et à l'étirement C=O dans les polyphénols. L'étirement C-O-C du polysaccharide donne une bande à 1602 cm^{-1} et l'étirement C-OH provoque une bande à 1110 cm^{-1} [32,33, 34, 35]. La bande faible de 993 cm^{-1} est la vibration de liaison Zn-OH.
- ✓ Ainsi, l'échantillon est riche en polyphénols, polysaccharides et acide carboxylique, car la plupart des bandes du spectre IR de ZnO sont caractéristiques des bandes des extraits. Par conséquent, les groupes

Résultats et discussions

fonctionnels organiques C=O, C=C, C-O-C,etc, n'ont pas été complètement décomposés. Cela peut être dû au temps ou à la température de calcination des NP ZnO ou les deux au même temps.

- ✓ L'implication de ces biomolécules dans les actions de stabilisation et de réduction (cap) est évidente à partir du spectre FTIR des NP de Zinc synthétisées.

La caractérisation spectroscopique par IR a donc permis de révéler toutes les liaisons chimiques existant dans les nanoparticules de ZnO, ces liaisons sont similaires pour tous les échantillons préparés par les différentes sources des plantes en particulier la liaison de Zn-O qui révèle la bonne stabilité des nanoparticules synthétisées.

Pour les nanoparticules ZnO synthétisées chimiquement, leur spectre IR (Fig. III.16) diffère un peu de celui des NPs synthétisées par la méthode verte. La différence est dans l'allure mais les bandes sont toujours les mêmes. Ceci est due que ce produit n'est pas calciné.

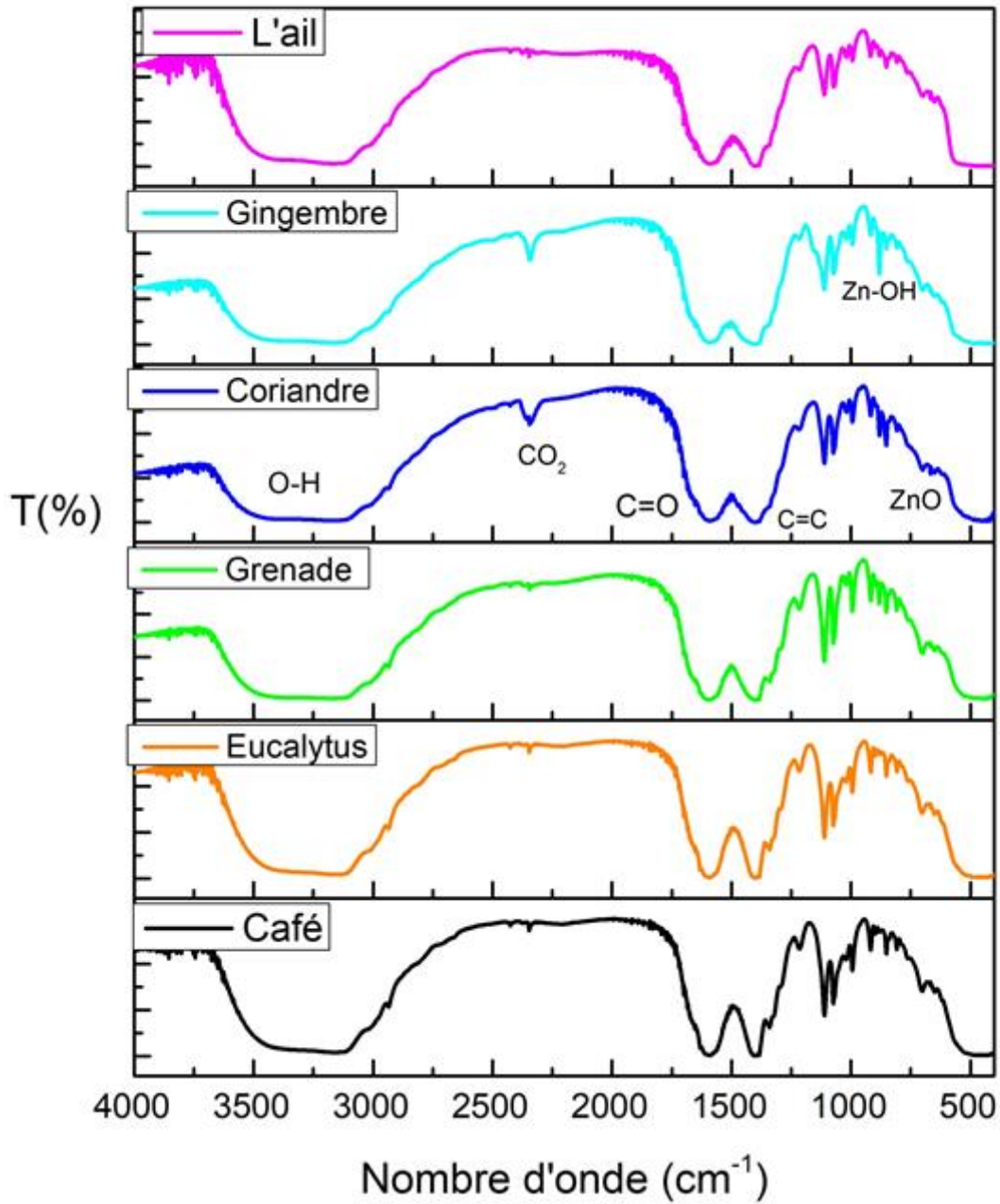


Figure III.15 : Les spectres FTIR des nanoparticules de ZnO synthétisées en utilisant différentes sources d'extraits.

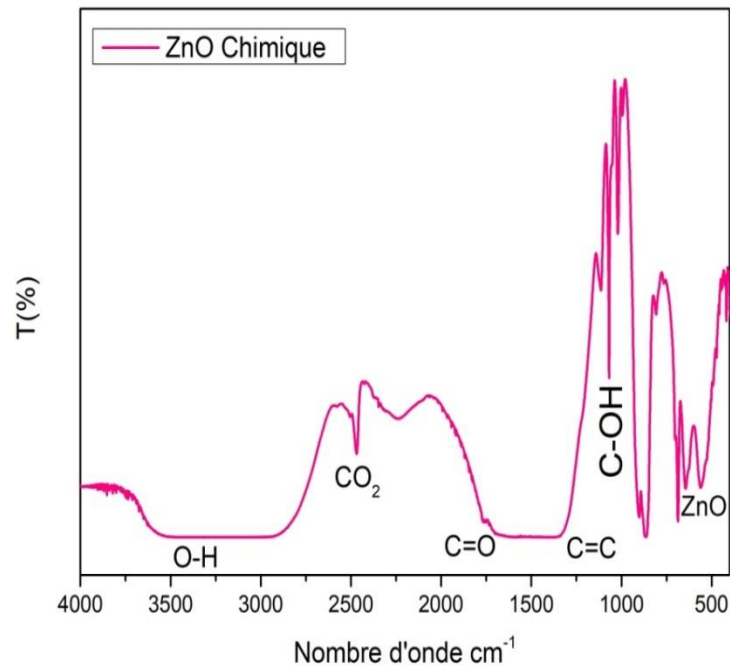


Figure III.16 :Le spectre FTIR deNPsZnO synthétisées par la voie chimique.

III.4. 2.Caractérisation par la spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie UV-Vis est une technique utilisée pour évaluer la propriété optique des nanomatériaux. Les nanoparticules semi-conductrices subissent un changement de propriété optique par rapport à leur homologue en vrac en raison du confinement quantique [36].

Les spectres d'absorption optique des nanoparticules de ZnO ont été étudiés à température ambiante dans la plage de 200 à 800 nm, comme le montre la figure III.17. On remarque sur cette figure que, quelque soit la source de l'extrait utilisée pour la synthèse verte des NPS ZnO, les spectres UV-Visible sont superposables, même pour l'échantillon synthétisé chimiquement. La bande d'absorption est détectée vers 330 nm, ceci confirme la formation des NPs ZnO. De plus, aucun autre pic n'a été observé dans le spectre à l'exception du pic caractéristique, ce qui indique que les NPs de ZnO, qui ont été préparées à partir de différentes sources végétales, possèdent une grande pureté [37]. La limite d'absorption relevée sur le spectre des NPs de ZnO (à 400 nm) est due au fait que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe [38].

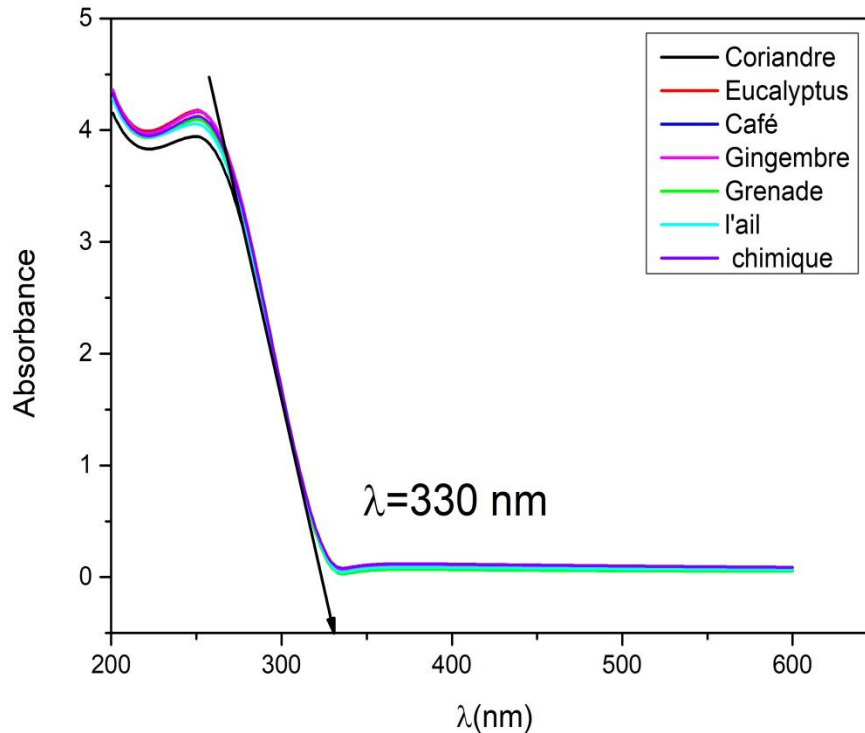


Figure III.17 : Spectres UV-Vis des NPs de ZnO synthétisées par la méthode verte.

La bande d'absorption (~ 330 nm) des nanoparticules de ZnO a montré un décalage vers le bleu (de 275 nm à 350 nm) [39] par rapport aux nanoparticules en vrac (environ 367 nm, 3,37 eV). Cela est dû au confinement quantique des excitons présents dans les échantillons par rapport aux particules de ZnO en vrac. Ce phénomène optique indique que ces nanoparticules ont un effet de taille quantique (taille plus petite des cristallites)[40]. En fait, un décalage rouge indique une augmentation de la taille des particules et un décalage bleu indique une diminution de la taille des particules [41].

Lorsqu'un matériau semi-conducteur est amené à des tailles nanométriques, la réduction du nombre d'atomes composant les NPs devient très importante. Ainsi, la différence d'énergie entre le niveau d'énergie le plus haut occupé par les électrons de la particule (HOMO) et le niveau d'énergie le plus bas non occupé (LUMO) devient dépendante de la taille de la particule elle-même (Fig. III.18). Ainsi, dans la plage de confinement quantique, plus le rayon de la nanoparticule diminue et plus l'énergie de la bande interdite augmente avec un effet bathochrome sur la longueur d'onde d'émission (déplacement vers le bleu). L'intérêt majeur des NP semi-conductrices provient de cette propriété exceptionnelle. Le gap des particules,

qui correspond à l'énergie de la lumière émise par fluorescence, peut être ajusté en fonction de leur rayon [42]. Notons que la bande interdite optique de nos nanoparticules synthétisées est de 3.7 eV (comparait à 3.3eV pour ZnO massif), elle a été calculée à l'aide de l'équation : $E_g = 1240/\lambda_{\max}$. Cette valeur est comparable aux valeurs obtenues par d'autres [42].

Il faut noter que les effets de taille quantique dans le ZnO se produisent dans les particules dont la taille des cristallites est inférieure à 7 nm [36]. Plus la taille des cristallites des nanoparticules est petite, plus l'énergie de la bande interdite est élevée, ce qui est typique de l'effet de taille quantique. Généralement, les NPs ZnO à bande interdite plus élevée convenaient à une application biologique [41].

Toutes ces constatations nous permet de conclure que la taille des nanoparticules que nous avons synthétisées est probablement inférieur à 7nm.

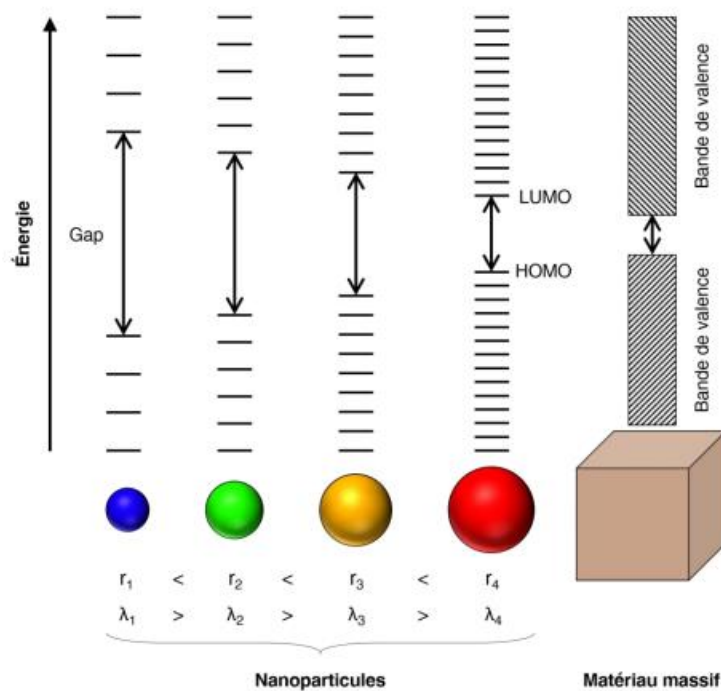


Figure III.18 : Effet du confinement quantique : relation entre les diamètres des NP semi-conductrices, la valeur énergétique de leur bande interdite (gap) et leur longueur d'onde d'émission. Inspiré de [43].

III.5. Applications des nanoparticules ZnO

III.5.1. Application de ZnO comme agent de conservation

Comme la technologie devient de plus en plus avancée avec le passage de chaque jour, la nanotechnologie peut être utilisée dans le secteur alimentaire pour répondre aux demandes des clients concernant la qualité et la conservation des aliments pendant une plus longue période. La conservation des aliments est un problème auquel le monde est confronté aujourd'hui et que les scientifiques doivent surmonter pour éviter la détérioration des aliments car certains aliments crus et produits alimentaires sont frais pendant une courte période et commencent à mûrir en raison de l'activité fongique et bactérienne à l'intérieur des aliments. Par conséquent, l'amélioration de leur durée de conservation a reçu une grande attention de la part des chercheurs du monde entier. C'est pour cela, en se basant sur les travaux de Tahir et coll. [44], nous avons essayé d'appliquer les nanoparticules de ZnO sur des légumes « tomates » pour voir leurs efficacités comme agent de conservation.

Conditions expérimentales : Les étapes suivies pour démontrer l'importance d'oxyde de zinc dans la conservation des tomates sont :




1. Préparation d'une solution à 100 ppm de ZnO : dissoudre 20 mg de NP ZnO (échantillon obtenu en utilisant l'extrait d'ail) dans 200 ml d'eau déminéralisée.
2. Agitation de la solution à température ambiante pendant exactement 10 minutes, puis son stockage à des fins de pulvérisation.
3. Les gants jetables ont été portés sur les mains et la solution a été versée dans un flacon pulvérisateur de 200ml.
4. Les NP ZnO ont été pulvérisés et répartis sur l'ensemble de la tomate. Ils ont également été pulvérisés sur les doigts des gants afin que nous touchions la tomate sans affecter la diffusion des NP.
5. Ensuite, le poids de chaque tomate a été mesuré à l'aide d'une balance numérique.
6. Une autre tomate, qui n'a pas été pulvérisée, a également été utilisée comme échantillon témoin et son poids a également été mesuré.

Après cela, les deux échantillons de tomates ont été stockés séparément pour les observations. Ils ont été gardés en observation pendant 2 semaines, leur perte de poids et leur

Résultats et discussions

apparence physique (la couleur, la douceur, la brillance, le flétrissement et également la croissance des moisissures) ont été contrôlées selon les horaires prévus. Les mesures ont été prises le 1^{er} jour, le 5^{ème}, le 10^{ème} et le 15^{ème} jour. Le tableau III. 3.a présente les résultats obtenus sur la tomate non pulvérisée (témoin) et le tableau III.3. b. présente les résultats obtenus sur la tomate pulvérisée par une solution contenant les nanoparticules de ZnO.




Tableau III. 3.a : Apparence physique de la tomate témoin pendant 15 jours de conservation.

La dureté	L'échantillon	Observation
Premier jour		Un échantillon de tomate (de masse $m = 80\text{g}$) sain a été observé pendant deux semaines.
Après 5 jours		Son aspect physique est régulier, une couleur rouge foncé et perd un peu son éclat.
Après 10 jours		une couleur rouge plus foncée, un léger flétrissement et une perte de brillance. On remarque de nombreux signes de rides et de flétrissement à plusieurs endroits, avec des débuts de pourriture en certains points.


Résultats et discussions

<p>Après 15 jours</p>		<p>la tomate (m= 62) était très flétrie, avait complètement perdu son éclat, affectée par la moisissure et étaient totalement inutilisables car les propriétés physiques se sont détériorées.</p>
------------------------------	---	---

Tableau III. 3.b : Apparence physique de la tomate pulvérisée, par la solution des NPs ZnO, pendant 15 jours de conservation.

La dureté	L'échantillon	Observation
<p>Première jour</p>		<p>Un échantillon de tomate (de masse m = 90g) en bon état a été aspergées par les NPs ZnO.</p>
<p>Après 5 jours</p>		<p>Il a été noté que la tomate était encore en bon état, sauf qu'une partie d'entre elle apparaissait dans une couleur légèrement plus foncée.</p>
<p>Après 10 jours</p>		<p>légèrement ratatinée et ramollie dans la partie de couleur foncée. tandis que l'autre partie reste intacte.</p>

Résultats et discussions

<p>Après 15 jours</p>		<p>Aucun signe de pourriture ou d'odeur, toujours une partie intacte.</p> <p>La tomate (de masse $m = 85\text{g}$) est dans un état physique généralement satisfaisant et reste utilisable.</p>
-----------------------	---	--

Discussion des résultats :

- Nous remarquons, qu'après 15 jours de conservation de tomates, il y a une grande différence entre les deux échantillons. La première tomate (témoin) n'est plus propre à la consommation, tandis que l'échantillon qui a été pulvérisé avec la solution préparée était dans un état satisfaisant et n'a pas montré de signes de moisissure et reste même utilisable après 15 jours de conservation.
- La perte de poids physiologique (%) des deux échantillons a été calculée pour le 15^{ème} jour par la relation [44]:

$$\text{Perte de poids physiologique} = \frac{\text{poids initial} - \text{poids du 15ème jour}}{\text{poids initial}} \times 100$$

Pour l'échantillon témoin nous avons trouvé une perte de 22.5% et pour l'échantillon pulvérisé la perte été de 5.5%.

- Ainsi, il y a eu moins de perte de poids physiologique (PWL) et moins de variations dans les apparences physiques de tomate pulvérisée par rapport à la tomate témoin. Ces résultats ont conclu que les NPs ZnO ont préservé la qualité des aliments pendant une période plus longue et ont prolongé la durée de conservation des tomates.

III.5.2. Application photocatalytique: Etude de la dégradation de bleu de méthylène par les NPS ZnO synthétisées

➤ **Condition expérimentales :**

- Polluant : Bleu de Méthylène(BM), un colorant organique
- Photocatalyseur : nanoparticules de ZnO biosynthétisées selon deux sources différentes à savoir le gingembre et l'eucalyptus.
- Source d'irradiation : Lumière soleil (Mois de juin 2023).
- Concentration initiale de BM : 1g/l.
- Dose du catalyseur: 10mg/l.
- Température ambiante.
- Agitation magnétique : modérée.
- Temps de traitement:2h30 min (150min)

➤ **Polluant étudié:**

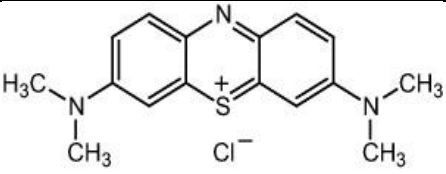
Le polluant étudié est un colorant textile (colorant organique) appelé Bleu de Méthylène (BM). La solution est préparée en dissolvant la quantité requise de ce colorant dans l'eau distillée. Les caractéristiques et la structure chimique de BM sont données dans le tableau III.4.

Le BM est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de :

- Sa structure moléculaire stable.
- Sa solubilité élevée dans l'eau.
- De plus, sa cinétique de dégradation est facile à suivre par spectroscopie UV-visible du fait de sa coloration bleue intense, ce qui nous permet de suivre la dégradation selon la décoloration de la solution.

Résultats et discussions

Tableau III.4 : Caractéristiques et structure chimique du Bleu de Méthylène.

Nom commercial	Méthylène Bleu
Nom	Bleu de Méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure moléculaire	
Poids moléculaire (g/mole)	319,852
T° fusion	Decomposition à $\approx 180^\circ C$
$\lambda_{max}(nm)$	664

➤ **Démarche expérimentale:**

Pour réaliser le test photocatalytique, nous avons procédé de la manière suivante:



Figure III.19: Solution mère de BM.

Résultats et discussions

- On a préparé la solution mère du colorant Bleu de Méthylène(BM) (Fig. III.19) de concentration (1g/l).
- 10 mg de catalyseur a été dispersé dans 100 ml de BM et placé dans l'obscurité sous une agitation magnétique constante durant 30 min pour obtenir la suspension avec un équilibre d'adsorption / désorption.
- La suspension obtenue a été exposée au rayon solaire avec une agitation magnétique durant 2h30min. La dégradation photocatalytique commence, la variation de la concentration en solution du polluant organique est suivie en effectuant des prélèvements à des intervalles de temps réguliers.
- À des intervalles de 30 minutes, les échantillons obtenus ont été centrifugés et filtrés pour séparer les nanoparticules de photocatalyseur, et les solutions transparentes ont été obtenus pour étudier leurs spectres d'absorption.
- Les échantillons sont prélevés avec une seringue recueillie dans des tubes revêtus d'aluminium (pour éviter le contact avec la lumière du jour) et analysés par spectrophotométrie UV-Visible.

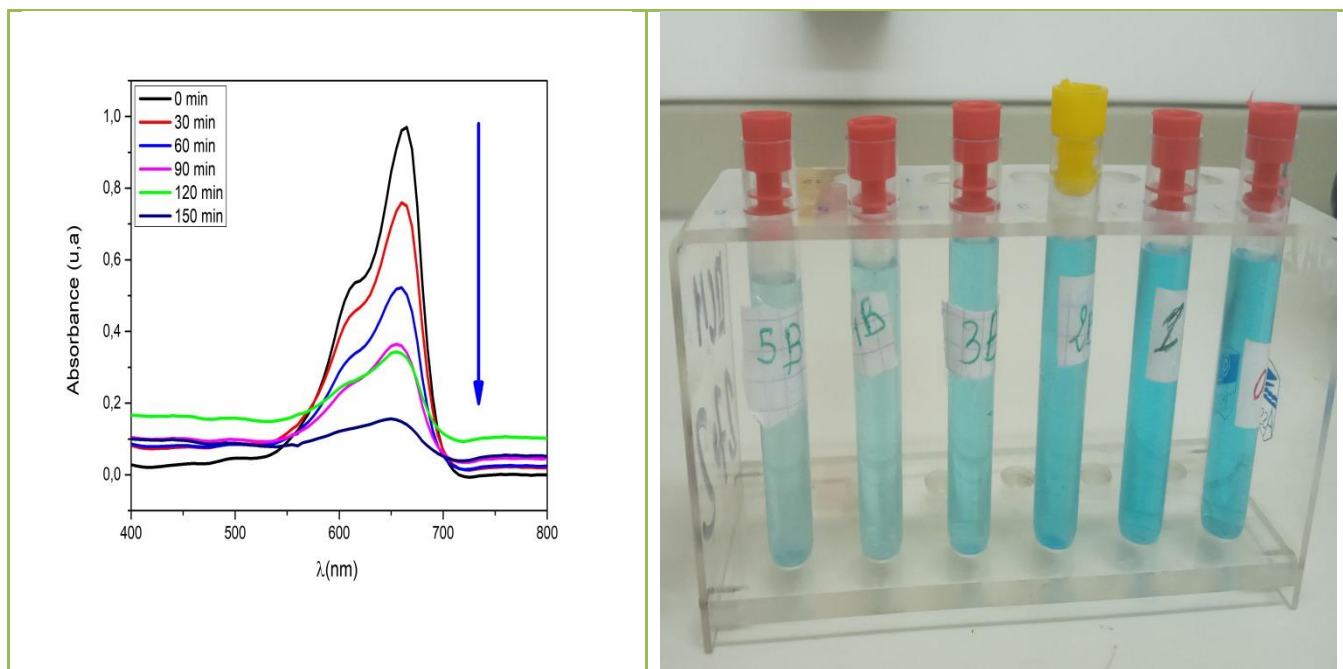
➤ **Résultat et discussion :**

L'efficacité de dégradation de BM est représentée sur les figures III.20.a et b.

On observe sur ces figures le changement de coloration de BM du bleu foncé au bleu plus claire ou transparent. On observe aussi que la décoloration de BM par le photocatalyseur ZnO à base d'extrait d'eucalyptus est relativement plus rapide que par ZnO à base d'extrait gingembre.

Résultats et discussions

(a) NPs-ZnO à base l'extrait d'Eucalyptus



(b) NPs-ZnO à base l'extrait de Gingembre

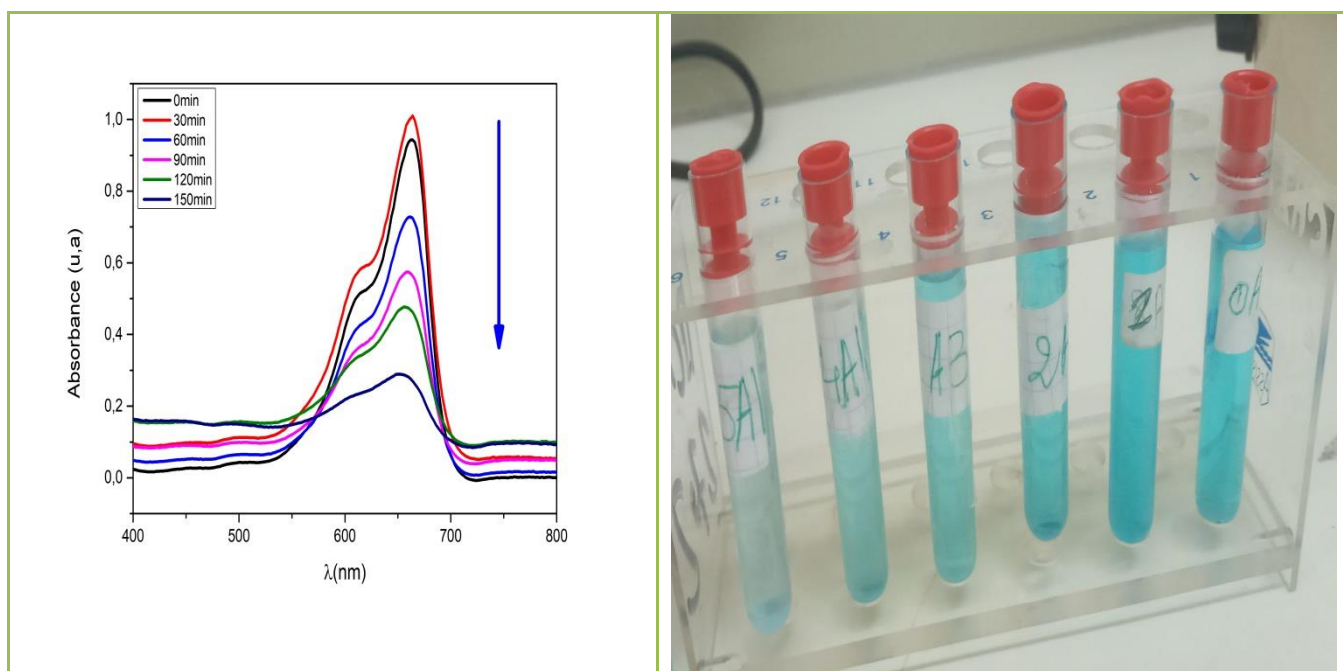


Figure III. 20 : Evolution de la dégradation photocatalytique du BM sous l'effet de NPs-ZnO : (a) à base d'extrait d'Eucalyptus et (b) à base d'extrait de Gingembre (La dégradation de la couleur de BM et Spectres d'absorption UV-Visible de BM.)

Résultats et discussions

Les spectres d'absorption de BM sur l'intervalle 400-800nm présentes une bande d'absorption, caractéristique principale, avec un maximum d'absorption situé à 664nm (Fig III.20.a et b). On remarque, sur ces figures et sur le tableau III.5, que l'intensité des bandes d'absorption, qui été aux alentours de 1 à $t = 0$ mn, a diminué avec le temps sous l'irradiation de la lumière du soleil pour atteindre, à $t = 150$ mn, 0.26 (en utilisant l'extrait de gingembre) et 0.14 (en utilisant l'extrait d'eucalyptus). Cette diminution des intensités indique la dégradation du colorant sur la surface des photocatalyseurs de nanoparticule de ZnO.

Tableau III.5 : Comparaison, en fonction du temps, de l'effet des 2 photocatalyseurs sur la dégradation de BM.

	NPs ZnO (extrait de gingembre)	NPs ZnO (extrait d'eucalyptus)
Le temps (min)	Absorbance à $\lambda_{\max} = 664$ (nm)	Absorbance à $\lambda_{\max} = 664$ (nm)
t=0	$A_{\max} = 0.94$	$A_{\max} = 1.01$
t=30 min (dans l'obscurité)	$A_{\max} = 1.001$	$A_{\max} = 0.96$
t=60 min	$A_{\max} = 0.72$	$A_{\max} = 0.586$
t=90 min	$A_{\max} = 0.56$	$A_{\max} = 0.59$
t=120 min	$A_{\max} = 0.46$	$A_{\max} = 0.505$
t=150 min	$A_{\max} = 0.26$	$A_{\max} = 0.14$

Rappelons que, l'efficacité photocatalitique du composé est estimée par le pourcentage de dégradation qui est calculé par la relation [45]:

$$R (\%) = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$$

Où, A_0 : absorbance normalisée initiale du colorant MB,

A_t : absorbance normalisée finale du colorant MB avec photocatalyseur après irradiation UV.

Résultats et discussions

La figure III.21, montre le pourcentage temporel de dégradation de BM par les deux photocatalyseurs : NPs-ZnO (source Eucalyptus) et NPs-ZnO (source gingembre). On constate que, le pourcentage de dégradation est plus élevé par le catalyseur NPs-ZnO (source Eucalyptus) (~90%) que par le catalyseur NPs-ZnO (source Gingembre) (~70%).

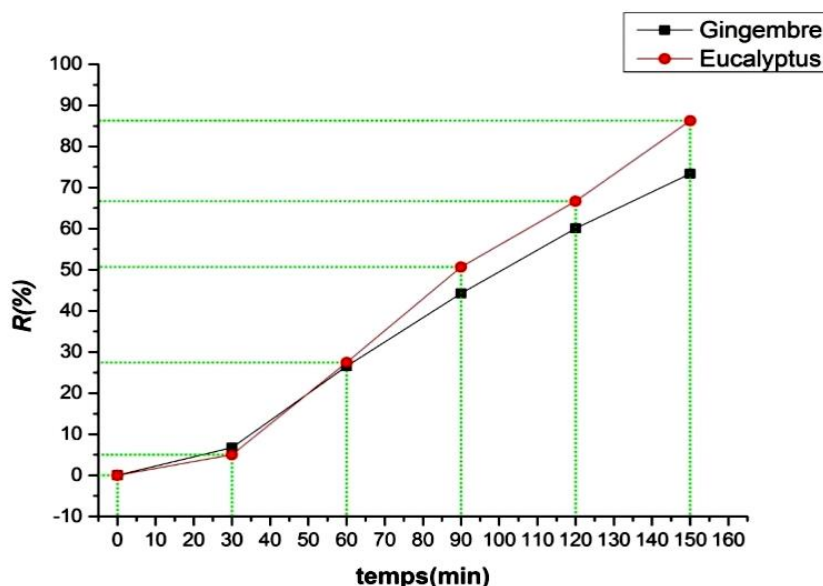
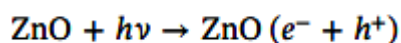


Figure III.21 : Pourcentage temporel de dégradation de BM par les deux catalyseurs : NPs-ZnO de Eucalyptus et NPs-ZnO de Gingembre.

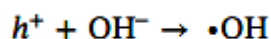
➤ **Explication :**

Le mécanisme de la photodégradation (Fig.III.22) est décrit comme suit:

- Lorsque les nanoparticules ZnO sont éclairées sous la lumière du soleil avec une énergie suffisante, les électrons de la bande de valence absorbent l'énergie du photon et traversent la bande interdite jusqu'à la zone vide à haute énergie. Après cela, la zone vide devient une bande de conduction (création d'une paire : trou (h^+)/électron(e^-)):

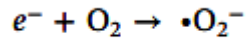


- h^+ hautement actif réagit avec l'ion hydroxyle ou l'eau pour former un hydroxyle actif :

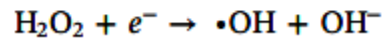
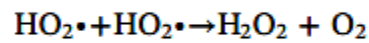
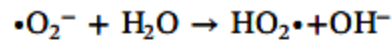


Résultats et discussions

- Pendant ce temps, les électrons photogénérés sont combinés avec O₂ pour former des anions radicaux superoxyde ($\dot{\text{O}}_2^-$):



- Le radical superoxyde réagit avec l'eau pour former finalement un hydroxyle actif :



- Enfin, $\cdot\text{O}_2^-$ et $\cdot\text{OH}$ actifs peuvent oxyder efficacement le bleu de méthylène en composés non toxiques :

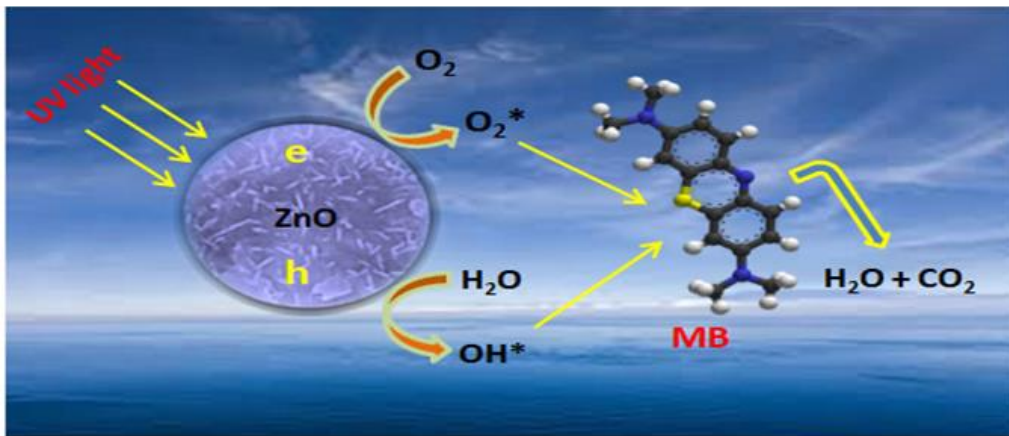
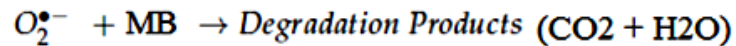
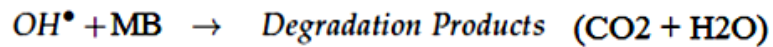


Figure III.22 : Élaboration de la photodégradation de MB.

Références

- [1] D. Herawati, P. E. Giriwono, F. N. A. Dewi, T. Kashiwagi, and N. Andarwulan, "Critical roasting level determines bioactive content and antioxidant activity of Robusta coffee beans," *Food Science and Biotechnology*, vol. 28, no. 1, pp. 7–14, 2019.
- [2] S. I. Mussatto, E. M. S. Machado, S. Martins, and J. A. Teixeira, "Production, Composition, and application of coffee and its industrial Residues," *Food and Bioprocess Technology*, vol. 4, no. 5, pp. 661–672, 2011.
- [3] Carnesecchi, S.; Schneider, Y.; Crealine, J.; Duranton, B.; Gosse, F.; Seiler, N.; Raul, F. Geraniol, a Component of plant essential oils, inhibits growth and polyamine biosynthesis in human colon cancer cells. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 2001, 298(1), 197-200.
- [4] Pauline Erau. L'eucalyptus : botanique, composition chimique, utilisation thérapeutique et conseil à l'officine. *Sciences pharmaceutiques*. 2019. ffdumas-02380842f
- [5] E. H. Endo, T. Ueda-Nakamura, and C. V. Nakamura, "Activity of spray-dried microparticles containing pomegranate peel extract against *Candida albicans*," *Molecules*, vol. 17, no. 9, pp. 10094–10107, 2012.
- [6] A. Elkady, "Crude alkaloid extract of *Rhazya stricta* inhibits cell growth and sensitizes human lung cancer cells to cisplatin through induction of apoptosis," *Genetics and Molecular Biology*, vol. 36, no. 1, pp. 12–21, 2013.
- [7] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Coriandre>
- [8] S. Sunoqrot, E. al-Shalabi, A. G. al-Bakri et al., "Coffee bean polyphenols can form biocompatible template-free antioxidant nanoparticles with various sizes and distinct colors," *ACS Omega*, vol. 6, no. 4, pp. 2767–2776, 2021.
- [9] M. Bajpai, A. Mishra et D. Prakash, « Antioxidant and free radical scavenging activities of some leafy vegetables », *International journal of food sciences and nutrition*, vol. 56, n° 7, 2005, p. 473-481
- [10] « Coriandre » [archive], sur *PasseportSanté.net*
- [11] R. Sathyavathi, M.B. Krishna, S.V. Rao, R. Saritha, D.N. Rao, Silver has the advantage of having broad antimicrobial biosynthesis of silver nanoparticles using *Coriandrum sativum* leaf extract activities against gram-negative and gram-positive bacteria and their application in nonlinear optics, *Adv. Sci. Lett.* 3 (2010) 1-6.
- [12] S. Banerjee, J. Banerjee, H. Mullick, and A. K. Ghosh, "Zingiberofficinale: a natural gold," *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, vol. 2, pp. 283–294, 2011.
- [13] Y. Liu, J. Liu, and Y. Zhang, "Research progress on chemical constituents of Zingiberofficinale Roscoe," *BioMed Research International*, vol. 2019, Article ID 5370823, 21 pages, 2019.

Résultats et discussions

- [14] M. Mahboubi, “ZingiberofficinaleRosc. essential oil, a review on its composition and bioactivity,” *Clinical Phytoscience*, vol. 5, Article ID 6, 2019.
- [15] U. P. Singh, B. Prithiviraj, B. K. Sarma, M. Singh, and A. B. Ray, “Role of garlic (*Allium sativum* L.) in human and plant diseases,” *Indian Journal of Experimental Biology*, vol. 39, no. 4, pp. 310–322, 2001.
- [16] A. Haider, M. Ijaz, M. Imran et al., “Enhanced bactericidal action and dye degradation of spicy roots’ extract-incorporated fine-tuned metal oxide nanoparticles,” *Applied Nanoscience*, vol. 10, pp. 1095–1104, 2020.
- [17] S. Shaheen, A. Iqbal, M. Ikram et al., “Graphene oxide–ZnO nanorods for efficient dye degradation, antibacterial and in-silico analysis,” *Applied Nanoscience*, vol. 12, pp. 165–177, 2022.
- [18] M. Rashid, M. Ikram, A. Haider et al., “Photocatalytic, dye degradation, and bactericidal behavior of Cu-doped ZnO nanorods and their molecular docking analysis,” *Dalton Transactions*, vol. 49, pp. 8314–8330, 2020.
- [19] Tu Uyen Doan Thi,†ab Trung Thoai Nguyen,†ab Y Dang Thi, c Kieu Hanh Ta Thi, ab Bach Thang Phan bc and Kim Ngoc Pham. 2020.” Green synthesis of ZnO nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities”. *The Royal Society of Chemistry*. doi : 10.1039/d0ra04926c. | 23901
- [20] Culturesciences. Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.). [Image en ligne]
- [21] H. Çolak and E. Karakoş, Green synthesis and characterization of nanostructured ZnO thin films using *Citrus aurantifolia* (lemon) peel extract by spin-coating method, *J. Alloys Compd.*, 2017, 690, 658–662.
- [22] Hasnidawani, J.N.; Azlina, H.N.; Norita, H.; Bonnia, N.N.; Ratim, S.; Ali, E.S. Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. *Procedia Chem.* 2016, 19, 211–216.
- [23] Khaled Zhou, Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel. Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra. 2013-2014.
- [24] Hellal, M., Elaboration et caractérisation des couches minces nanocristallines.
- [25] Rim, G., Étude des propriétés de l’oxyde de zinc non dopé et dopé. 2017.
- [26] Matinise, N., et al., ZnO nanoparticles via *Moringa oleifera* green synthesis: Physical properties & mechanism of formation. *Applied Surface Science*, 2017. 406: p. 339-347
- [27] 69. Larkin, P., *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. 2017: Elsevier
- [28] Biémont, E., *Spectroscopie moléculaire: structures moléculaires et analyse spectrale*. 2008: De Boeck Supérieur.
- [29] Arab, L., Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes. 2012
- [30] Zhou, K., Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel. 2014.

- [31] Helali, K., Modélisation d'une cellule photovoltaïque: Etude comparative. 2012, Université Mouloud Mammeri.
- [32] unckow, ch5_spectroscopie_el_. Terminale.
- [33] Smith, B.C., Fundamentals of Fourier transforminfraredspectroscopy. 2011: CRC press.
- [34] Pavia, D.L., et al., Introduction to spectroscopy. 2008: Cengage Learning.
- [35] Zeng, H., et al., Composition/structural evolution and opticalproperties of ZnO/Zn nanoparticles by laser ablation in liquid media. *The Journal of PhysicalChemistry B*, 2005. 109(39): p. 18260-18266.
- [36] JejenijaOsuntokun, Damian C. Onwudiwe and Eno E. Ebenso:” Green synthesis of ZnO nanoparticles using aqueous Brassica oleracea L. var. italica and the photocatalytic activity”, *Green chemistry letters and reviews* 2019, VOL. 12, NO. 4, 444–457.
- [37] BiogenicZnOnanoparticles: astudy of blueshift of optical band gap and photocatalyticdegradation of reactiveyellow 186 dyeunder direct sunlight. <https://doi.org/10.1515/gps-2018-0084>.
- [38] Green Synthesis of Zinc OxideNanoparticlesUsingPomegranate Fruit Peel and Solid Coffee Grounds vs. ChemicalMethod of Synthesis, withTheirBiocompatibility and AntibacterialProperties Investigation.
- [39] KooroshFooladsaz ,MasoudNegahdary, GhasemRahimi, Amir Habibi-Tamijani, Sara Parsania, HajarAkbari-dastjerdi , ArezouSayad , AzarJamaledini , FatemehSalahi and AsadollahAsadi « Dopamine Determinationwith a BiosensorBased on Catalase and ModifiedCarbonPaste Electrode with Zinc OxideNanoparticles » *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 9892 - 9908
- [40] Huang, M.H.; Mao, S.; Feick, H.; Yan, H.; Wu, Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.; Yang, P.D. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science* **2001**, 292, 1897–1899
- [41] PandiyanAmuthavalli , Jiang-Shiou Hwang, Hans-UweDahms , LanWang , JagannathanAnitha , MuruganVasanthakumaran , ArumugamDhaneshGandhi , KadarkaraiMurugan, JayapalSubramaniam, ManickamPaulpandi, BalamuruganChandramohan&Shivangi Singh: “Zinc oxide nanoparticles using plant Lawsoniainermis and their mosquitocidal, antimicrobial, anticancer applications showing moderate side effects” *Scientific Reports* | (2021) 11:8837
- [42] Surya Pratap Goutam, Anil Kumar Yadav, Amar Jyoti Das:“Coriander extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles and their structural, optical and antibacterial properties”, *J. Nanosci. Tech.* 3(1) (2017) 249–252.
- [43] Maxence Fernandez « Auto-assemblage de nanoparticules métalliques et semi-conductrices dirigé par reconnaissance entre protéines artificielles » thèse de doctorat, université de Rennes, 2019.
- [44] Plant-mediated green synthesis of zinc oxidenanoparticles for novel application to enhance the shelf life of tomatoes,2021.
- [45] Vishwajit M. Gaikwad, Javed R. Sheikh, Smita A. Acharya (2015). Investigation of photocatalytic and dielectricbehavior of LaFeO3

Résultats et discussions

nanoparticles prepared by microwave-assisted sol-gel combustion route, Journal of Sol-Gel Science and Technology · May 2015 DOI 10.1007/s10971-015-3746-9.

Conclusion Générale

La chimie verte est une approche radicalement nouvelle qui apporte des solutions à des problèmes posés par les activités chimiques industrielles. Jusqu'à présent, encadrés par la législation, les industriels cherchaient à minimiser l'exposition aux dangers en contrôlant les substances toxiques à tous les stades des procédés : manutention, utilisation, traitement et élimination. La chimie verte propose de traiter les problèmes à la source en développant des processus sans dangers ! Il existe bien sûr des barrières à son développement à une échelle globale : l'activité commerciale impose la rentabilité et un procédé vert ne remplacera un procédé traditionnel polluant que si son retour sur investissement est suffisamment rapide pour attirer les dirigeants et les investisseurs. Il faut pour cela compenser les coûts de démantèlement de l'ancien procédé et de mise en place du nouveau. Le principal défi de la chimie verte est sans doute maintenant de développer des procédés qui présentent également un avantage économique sur les procédés traditionnels pour être adoptés par l'industrie.

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

L'objectif de ce travail est l'élaboration des poudres de ZnO pur, à l'échelle nanométrique, en utilisant la synthèse verte. Cette synthèse a été réalisée en utilisant des matériaux biologiques (leurs extraits) comme les feuilles d'eucalyptus et de coriandre, l'écorce de grenade, tige de gingembre, grains de café et les gousses d'ail. La réussite de synthèse a été révélée par la formation d'un précipité blanc caractéristique de l'oxyde ZnO.

Les mesures FTIR des échantillons obtenus ont confirmé une synthèse réussie de particules de ZnO, ce qui était évident par la présence d'une oscillation Zn – O ($\sim 480 \text{ cm}^{-1}$). Il est très remarquable, l'apparition aussi de petit pic à $703,649 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration de liaison Zn-O.

L'analyse de nos poudres par UV-Visible a révélé l'existence d'une bande d'absorption vers 330nm, ceci confirme la formation des NPs ZnO. Nous avons remarqué aussi que, quelque soit la source de l'extrait utilisée pour la synthèse verte des NPS ZnO, les spectres UV-Visible sont superposables. De plus, aucun autre pic n'a été observé dans le spectre à

Conclusion générale

l'exception du pic caractéristique, ce qui indique que les NPs de ZnO, qui ont été préparées à partir de différentes sources végétales, possèdent une grande pureté.

La bande d'absorption (~330nm) des nanoparticules de ZnO a montré un décalage vers le bleu (de 275 nm à 350 nm) par rapport aux nanoparticules en vrac (environ 367 nm, 3,37 eV). Cela est dû au confinement quantique. Ce phénomène optique indique que ces nanoparticules ont un effet de taille quantique (taille plus petite des cristallites). Il faut noter que les effets de taille quantique dans le ZnO se produisent dans les particules dont la taille des cristallites est inférieure à 7 nm. Plus la taille des cristallites des nanoparticules est petite, plus l'énergie de la bande interdite est élevée, ce qui est typique de l'effet de taille quantique. Généralement, les NPs ZnO à bande interdite plus élevée convenaient à une application biologique.

Toutes ces constatations nous permettent de conclure que la taille des nanoparticules que nous avons synthétisées est probablement inférieure à 7nm.

Enfin, nous avons étudiés dans la dernière partie du chapitre III deux différentes applications de ces nanoparticules :

- l'efficacité photocatalytique des nanoparticules ZnO par rapport à la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) sous irradiation UV. Cette étude a été suivie par spectroscopie UV-Visible. La réduction de l'intensité des bandes d'absorption du BM aqueux indique la dégradation du colorant par irradiation sur la surface des particules.
- L'application des nanoparticules ZnO comme agent de conservation a été démontré en prolongeant la durée de conservation des tomates.

Perspectives

Pour compléter notre travail nous avons deux importantes perspectives:

1. L'analyse de nos nanopoudres par diffraction des rayons X, afin de confirmer la formation et la cristallinité de l'oxyde ZnO.
2. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB), pour calculer la taille des grains et confirmer la synthèse de nanoparticule.

Résumé

La synthèse verte de nanoparticules d'oxydes métalliques à partir d'extraits de plantes est une alternative prometteuse à la méthode traditionnelle de synthèse physique ou chimique. C'est une technologie simple, peu coûteuse et respectueuse de l'environnement

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc par la voie biologique « synthèse verte ». Plusieurs extraits de plantes (feuilles de eucalyptus, café, écorces de grenade, coriandre, ail et gingembre) ont été utilisés dans cette synthèse comme agents réducteurs de l'ion zinc. La caractérisation de tous les échantillons a été effectuée en utilisant la spectroscopie infrarouge (IRTF) et l'UV-Visible.

L'efficacité photocatalytique des nanoparticules ZnO et leurs utilisations comme agents de conservations ont été aussi démontrées.

Mots clé :

Synthèse verte, Nanoparticules, Oxyde de zinc, Activité photocatalytique, Agent de conservation.

Summary

The green synthesis of metal oxide nanoparticles from plant extracts is a promising alternative to the traditional method of physical or chemical synthesis. It is a simple, inexpensive and environmentally friendly technology

The main objective of this work is based on the synthesis of zinc oxide nanoparticles by the "green synthesis" biological pathway. Several plant extracts (eucalyptus leaves, coffee, pomegranate peel, coriander, garlic and ginger) were used in this synthesis as zinc ion reducing agents. Characterization of all samples was performed using infrared spectroscopy (IRTF) and UV-Vis.

The photocatalytic efficiency of ZnO nanoparticles and their uses as preservatives have also been demonstrated.

Keywords:

Green synthesis, Nanoparticles, Zinc oxide, Photocatalytic activity, Preservative.

ANNEXE 1 : Exemples de propriétés recherchées par l'utilisation de nanoparticules dans différents secteurs d'activités.

<p>Transport terrestre, aéronautique et spatial</p>	<p>Amélioration : des performances des moteurs, de la résistance mécanique et thermique des matériaux, de l'efficacité énergétique, de la sécurité, du confort, des matériaux autonettoyants ; Diminution de : la corrosion, la pollution, du coût, consommation de carburant ; développement de détecteurs de glace et de fissures des structures.</p>
<p>Electronique et communication</p>	<p>Développement de : mémoires haute densité, processus miniaturisés, écrans plats à éclairage brillant et très haute définition, polymères et composites nanostructurés permettant le développement de composants électroniques souples et de papier électronique</p>
<p>Industrie chimique et matériaux</p>	<p>Développement de : céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels, fils plus légers et plus résistants, inhibiteurs de corrosion, couches fonctionnelles (isolation thermique, antiadhésive, antistatique), peintures, vitres et vêtements auto nettoyants, membrane pour séparation de matériaux (traitement des eaux, dialyse), outils de coupe extrêmement durs etc.</p>
<p>Santé et industries pharmaceutiques, biomédicales, biotechnologiques et cosmétiques</p>	<p>Nouvelles approches pour un diagnostic médical plus précis (marqueurs fluorescents, contrastes accrus en imagerie, meilleure caractérisation de certains paramètres) traitements mieux ciblés et plus efficaces.</p>
<p>En cosmétologie</p>	<p>amélioration des propriétés optiques (protection anti- UV), de la tenue (crèmes solaires résistantes à l'eau), de la brillance et de la transparence des produits, développement de nouveaux produits antirides, antivieillessement et antibactériens.</p>
<p>Agriculture</p>	<p>Meilleure absorption des pesticides, fertilisants et autres substances chimiques agricoles. Optimisation de la production animale par libération d'hormones de croissance et de vaccins sur demande, détection de pathogènes chez les animaux et les plantes.</p>

Energie	Amélioration des performances des systèmes de production et d'utilisation de l'énergie, stockage de l'hydrogène, nouvelle génération de cellules photovoltaïques, production de batteries et cellules de combustion, optimisation de l'efficacité de l'énergie éolienne, matériaux isolants plus efficaces.
Secteur manufacturier	Conception d'équipements pour produire et incorporer des nanoparticules dans des produits à valeur ajoutée et assurer la caractérisation et la qualité ; ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations d'instruments sur mesure, nouveaux processus et nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique et développement d'appareils divers.
Environnement et écologie	Réduction des émissions de polluants, dépollution des sites contaminés, traitements des effluents, protection des organismes sensibles et diminution des émissions de CO ₂ ; récupération et recyclage des ressources existantes, amélioration de la décontamination et du recyclage des métaux.
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques, explosifs plus puissants, systèmes furtifs, textiles légers et performants se réparant d'eux même, systèmes de surveillance miniaturisés et système de guidage plus précis.
Caoutchouc et matières plastiques	Réduction du poids et augmentation de la performance des pneumatiques, durée de vie accrue et recyclage. Diminution des émissions sonores.
Métallurgie	Amélioration des propriétés des métaux, diminution du frottement et de l'utilisation de lubrifiants lors de la fabrication des pièces ; outils de coupe plus durs et plus résistants à l'abrasion et à la corrosion, amélioration des performances d'usinage.

Annexe 2 :

1. Etude botanique des sources végétales utilisées dans ce mémoire :

Classification	Coriandre	Eucalyptus	Café
Règne	Plantae	Plantae	Plantae
Sous règne	Tracheobionta	Tracheobionta	
Division	Magnoliophyta	Magnoliophyta	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida	Magnoliopsida	Magnoliopsida
Sous Classe	Rosidae	Rosidae	
Ordre	Apiales	Myrtales	Gentianales
Famille	Apiaceae	Myrtaceae	Rubiaceae
Genre	Coriandrum	Eucalyptus	Coffea

Classification	Gingembre	Granade
Embranchement	Spermatophyte	Spermatophytes
Sous embranchement	Angiospermes (Magnoliophyta)	Angiospermes
Classe	Monocotylédones (Liliopsida)	Dicotylédones vraies
Sous Classe	Zingiberidae	Rosidées
Ordre	Zingibérales	Myrtales
Famille	Zingiberaceae	Lythracées
Genre	Zingiber	Punica
Expèce	Zingiber officinale Roscoe	Punica granatum

Classification	L'ail : <i>Allium sativum</i>
Division	Magnoliophyta
Classe	Liliopsida
Sous Classe	Lilidæ
Ordre	Liliales
Famille	Liliaceæ

2. Principes actifs des sources végétales utilisées dans ce mémoire :

2.1. Coriandre :

Teneur moyenne pour :	Feuille crue		Fruit	
	100 g	125 ml (8 g)	100 g	5 ml (2 g)
Eau (g)	92.21	7.79	8.86	0.16
Valeur calorique (Kcal)	23	2	298	5
Protéines (g)	2.13	0.18	12.37	0.23
Lipides (g)	0.52	0.04	17.77	0.33
Glucides (g)	3.67	0.31	54.99	1.01
Fibres alimentaires (g)	2.8	0.2	41.9	0.8

La coriandre renferme plusieurs composés antioxydants, principalement sous forme d'acides phénoliques. Ce sont les feuilles de coriandre qui sont plus riches en acides phénoliques que ses graines. En contrepartie, les graines renferment une petite quantité de flavonoïdes, des composés absents des feuilles. L'Essence de Coriandre, extraite par distillation à la vapeur, est composée surtout de linalol, de géraniol, de paracymène, de pinène, de terpènes et d'aldéhydes.

2.2. Eucalyptus : Cinéol (eucalyptol), tanins, flavonoïdes, résine.

La composition de la feuille d'eucalyptus est donnée ci-dessous :

Classe de constituants	Exemples de constituants
Huile essentielle : 1 à 3,5 % du poids de la feuille	1,8 cinéole (eucalyptol) : 70 à 85 % de l'huile essentielle - monoterpènes : alpha-pinène, β -pinène, δ -limonène, para-cymène, camphène, alpha-phellandrène, alpha-fenchène, γ -terpinène, - sesquiterpènes : aromadendrène, alloaromadendrène - alcools : eudesmol, alpha-terpinéol, globulol, pinocarvéol - aldéhydes : citral, myrténal - cétones : carvone, pinocarvone, verbénone - acétate de géranyl
Acides phénols	Acides gallique, caféique, férulique, ellagique, gentisique, protocatéchique
Glucosides de monoterpènes	Globulisines, cypellocarpine, euglobuline
Flavonoïdes	Flavones méthylées, rutine, quercétine, quercitrine, hyperoside
Tanins	Tanins galliques, proanthocyanidols et tanins condensés
Dérivés du phloroglucinol	Euglobals, macrocarpals A-E, macrocarpals H-J, eucalyptone
Divers	Résines, cire

2.3. Café :

Environ 55 % de polysaccharides totaux, 8 à 15 % de matière grasse selon les variétés et environ 11 % de protéines. Tels sont les principaux composants du café auxquels il faut ajouter 10 à 13 % d'eau, des alcaloïdes (dont la caféine), des vitamines (PP, B3), des éléments minéraux (sodium, magnésium, potassium, calcium, phosphore...). La caféine, au goût amer, est l'un des principaux déterminants de l'arôme du grain de café. C'est un alcaloïde de la famille des xanthines, isolé en 1820.

2.4. Gingembre : dont le binôme latin est Zingiber officinale.

Le rhizome de gingembre renferme différents **macronutriments** tels que **des glucides, des protéines, des lipides, et des fibres**. Il contient également un **large panel de micronutriments**, dans lequel figurent des vitamines, des minéraux et des oligo-éléments. Il apporte par exemple plusieurs **vitamines du groupe B (B1, B2, B3, B6 et B9), de la vitamine C, du calcium, du magnésium, du sodium, du fer, du cuivre et du potassium**.

En plus de sa richesse nutritionnelle, le rhizome de gingembre doit sa réputation à sa composition en principes actifs. Il renferme notamment **différents phénols** tels que les gingérols, les shogaols, les paradols et le zingérone. Les principaux composés actifs responsables du goût piquant du gingembre frais sont le (6)-gingérol et le (10)-gingérol.

2.5. Grenade :

La grenade est réputée pour sa composition en polyphénols. Elle contient par exemple :

- Des flavonols ou catéchines : La grenade réunit plusieurs flavonols dont le catéchol et la gallocatéchine. Les flavonols sont connus pour être de puissants antioxydants naturels. Ils font partie de la grande famille des flavonoïdes.
- Des anthocyanosides ou anthocyanes, et anthocyanidols : La grenade renferme d'autres flavonoïdes. Plusieurs anthocyanosides et anthocyanidols sont notamment présents. C'est le cas du delphinidol, du cyanidol, et du pélargonidol. Les anthocyanosides sont des pigments naturels tandis que les anthocyanidols constituent une forme dérivée des anthocyanes.
- Des ellagitanins et des gallotanins : En plus des flavonoïdes, d'autres polyphénols ont été identifiés. Appartenant à la famille des tanins, des ellagitanins et des gallotanins sont présents dans la peau de la grenade.

Comme de nombreux fruits, la grenade contient également des vitamines et des minéraux. Parmi eux, on retrouve notamment la vitamine C, des vitamines du complexe B (B6 et B9), du potassium et du cuivre.

2.6. L'ail : Nom latin : Allium sativum L. Nom français : Ail à tige dure, ail commun, ail cultivé, thériaque des pauvres Nom anglais : Garlic, common garlic.

Principes actifs : L'ail contient des composés soufrés dont **l'alliine** non volatile (ail frais non contusé).

Cette **alliine** est ensuite dégradée en **allicine** (ou alliicine) qui a une action antibactérienne.

L'ail contient également des flavonoïdes, des polysaccharides des végétaux supérieurs (fructosanes), des minéraux et oligo-éléments (sélénium).

Référence :

[1] Santé Canada, « Fichier canadien sur les éléments nutritifs (<http://webprod3.hc-sc.gc.ca/cnf-fce/start-debuter.do?lang=fra>) », 2010.

[2] BEY –OULD SI SAID ZAKIA : “Activités biologiques des huiles essentielles des feuilles et du fruit d’une plante médicinale Eucalyptus globulus » Magister, 2013-2014 Bejaïa.

[3]Alhijna O.S.A. Bourich el habib : »Grenade de Beni Snous : étude et caractérisation chimique des extraits de pépins, évaluation de l’activité microbiologique » Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2017.

[4] Anne Butin. « Le gingembre : de son utilisation ancestrale à un avenir prometteur ». Thèse de doctorat en Sciences pharmaceutiques. 2017.

[5] [HTTPS://WWW.LESFRUITSETLEGUMESFRAIS.COM/FRUITS-LEGUMES/LEGUMES-RACINES-TUBERCULES-ET-TIGES/AIL/TOUT-SAVOIR-SUR-LAIL NOM SCIENTIFIQUE](https://www.lesfruitsetlegumesfrais.com/fruits-legumes/legumes-racines-tubercules-et-tiges/ail/tout-savoir-sur-lail-nom-scientifique)

[6] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Caf%C3%A9ier>