



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Chimie.

Filière : Chimie appliquée.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.

Option : **Chimie appliquée.**

Présenté par :

Mr MENNAD Charef

Mr BENGUELLA Lotfi

THEME :

Synthèse biologique des nanoparticules

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

<i>Pr. A. BELOUATEK</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université de Mostaganem</i>	<i>président</i>
<i>Dr. N. DRICI</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Mostaganem</i>	<i>Examineur</i>
<i>Dr. N. MESSAOUDI</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Mostaganem</i>	<i>Encadrant</i>

Année Universitaire 2021-2022

Remerciement

Au début, nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance au Dr. N.MESSAOUDI notre encadrant pour son soutien et pour son aide.

Nous remercions l'ensemble des membres du jury, Pr A. BELOUATEK et Dr. N.DRICI d'avoir accepté d'assister à la présentation de ce travail.

Nous remercions aussi à tous les enseignants du département de chimie pour la qualité de renseignements qui nous ont offerts et nous n'oublions pas les ingénieurs du laboratoire pédagogique : T.BOUAZA , G .Hamida et T.RAHMANI pour leurs accompagnement tout au long de notre travail au laboratoire de l'INES.

Ce mémoire n'aurait jamais pu voir le jour sans le soutien actif des membres de nos familles, de nos collègues qu'ils nous ont toujours encouragé moralement et à qui nous tenons à les remercier.

Enfin, nous tenons à exprimer vivement nos remerciements avec une profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail car un projet ne peut pas être le fruit d'une seule personne.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A tous mes amis de promotion de 2^{ème} année master chimie appliquée.

A mon collègue BENGUELLA Lotfi qui a partagé le travail avec moi.

A toute personne qui occupe une place à mon cœur.

A tous les membres de ma grande et petite famille.

*A toute personne qui porte le nom MENNAD et a tous les gens qui m'ont aidé à réaliser ce
travail.*

Charef

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A ma mère pour son soutien durant mon parcours universitaire

A mes collègues du master 2 Chimie, promotion 2021/2022

A mon binôme MENNAD Charef

A mes amis FREHA Med Amine et KADDOUR BENATIA Abdelkader

Lotfi

ملخص

لفت انتباهنا استخدام المستخلصات النباتية كمفاعل حيوي لإنتاج الجسيمات النانوية (من الفضة وأكسيد الزنك) بسبب بيروتوكولها السريع والبيئي والاقتصادي.

يهدف هذا العمل إلى دراسة إمكانية تصنيع الجسيمات النانوية من الفضة وأكسيد الزنك باستخدام المستخلصات النباتية (الزعر، الفليو و نبات الشيح)، وتوصيف هذه الجسيمات النانوية بالأشعة فوق البنفسجية المرئية، لتحديد حجمها وتكوينها، وبالتالي إثبات أن جزيئات الفضة النانوية المركبة تظهر. بعض الأنشطة المضادة للأكسدة التي تتبع طريقة الاصطياد الجذري .

تُظهر نتائج التوصيف التي توصلنا إليها أن الجسيمات النانوية المعدنية قد تم تصنيعها بنجاح وعرض طيف رنين طيني سطحي مع أقصى امتصاص عند 517 نانومتر.

Résumé

L'utilisation de l'extrait des plantes comme un bioréducteur pour la production des nanoparticules (d'argent et d'oxyde de zinc) a attiré notre attention en raison de son protocole rapide, écologique, non pathogène et économique.

Ce travail est d'étudier la possibilité de synthèse des nanoparticules d'argent et d'oxyde de zinc à l'aide d'extrait des plantes (Thym, Fliou et Armoise), et la caractérisation de ces nanoparticules par, UV visible,

Abstract

The use of the plant extract as a bioreactor for the production of nanoparticles (of silver and zinc oxide) caught our attention because of its rapid, ecological, non-pathogenic and economical protocol.

This work is to study the possibility of synthesizing silver and zinc oxide nanoparticles using plant extracts (Thyme, Fliou and Mugwort), and characterization of these nanoparticles by visible UV, to determine their size and their composition, thus demonstrating that the synthesized silver nanoparticles exhibit certain antioxidant activities following

Listes d'abréviation

Ag	Argent.
AgNP	Une nanoparticule d'argent.
AgNPs	Les nanoparticules d'argent.
AgNO₃	Nitrate d'argent.
Ag⁺	Ion d'argent.
Ag⁰	Argent de charge neutre.
NPs	Les nanoparticules.
SPR	La résonance plasmonique de surface.
H₂O₂	Peroxyde d'hydrogène.
ABS	Absorbance.
HCl	Acide chlorhydrique.
NaOH	Hydroxyde de sodium.
Ag₂O	Oxyde d'argent.
UV	Les Ultras violets
PH	Le potentiel hydrogène
ZnO	Oxyde de zinc

Liste des figures

Figure 1 : Le nano-monde.....	5
Figure02 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques	7
Figure 03 : Classification des nanomatériaux	8
Figure 04 : Nanoparticule Organique, a – Dendrites, b – Liposomes and c – micelles....	10
Figure05 : Nanoparticules à base de carbone: a - Fullerènes, b - Graphène, c – Nanotubes carbone, d- Carbone de nano fibres et e - noir de carbone.....	10
Figure 06 : Applications de nanoparticules	13
Figure 07 : Forme générale d'un nanoparticule d'argent	15
Figure 08 : MET images de nanoparticules d'argent de différentes formes :(a)cubes; (b)triangles;(c) fils c;(d) un alignement de nano fils	15
Figure 09 : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de nanoparticule	17
Figure 10 : Mécanisme de stabilisation des nanoparticules d'argent	18
Figure 12 - Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible	20
Figure13 : Organisation descriptif de la méthodologie de synthèse des nanoparticules métalliques	24
Figure 16 : La morphologie de la plante thym	25
Figure 17 : La morphologie de la plante du fliou	25
Figure 18 : La morphologie de la plante d'armoise.....	26
Figure 19 : Extraction aqueuse avec montage à reflux.....	27
Figure 20 : Synthèse des nanoparticules d'argent.....	28
Figure 21 : Les béchers de différentes concentrations pour la formation des AgNPs.....	29
Figure 22 :Les tubes de différentes concentrations pour la formation des AgNPs	29
Figure 23 : Les échantillons de différents pH en premier instant	30
Figure 24 : Les échantillons de différents pH en premier instant	30
Figure 25 :Les échantillons de différents pH après 10mn.....	30
Figure 26 : Spectres UV-Vis des AgNPs de différentes concentrations d'AgNO ₃	
Figure 27 : Spectres UV-vis des nanoparticules d'argent de pH 5, 7, 9, 11	35
Figure 28 :Les spectres UV-Vis des AgNPs des solutions au coursdu temps différents .	36
Figure 29 : Absorbance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisée avec différentes concentrations d'acétate de zinc	37

Liste des tableaux

Tableau 1: Propriétés physiques de l'argent métal	14
Tableau 2 : Les solutions préparées d'AgNO ₃ de différentes concentrations	28
Tableau 3 : Le changement de couleur de la solution de (5.10 ⁻³) M pendant 24h	31

SOMMAIRE

Remerciement	
Dédicaces	
Table des abréviations	
Liste des tableaux	
Introduction général	1
CHAPITRE I : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE	
I.Introduction	4
II .Définition	4
II.1. Le nano monde	4
II.2. le nanomètre	4
II.3.Les nanotechnologies et les nanosciences	5
II.4. NANOMATERIAUX	5
II.4.1. Les nano-objets	6
II.4.1.1 Les nanoparticules	6
II.4.1.2. Les Nano-fibres	7
II.4.1.3. Les Nano-feuillet	7
II.4.2.Les matériaux nano structuré	7
II.4.2.1. les agrégats et agglomérats de nano-objets	8
II.4.2.2.Les nano-composites :	8
II.4.2.3.Les matériaux nano-poreux	8
III. Les nanoparticules	9
III.1. L'origine des nanoparticules	9
III.2.Les types des nanoparticules	9
III.2.1. Nanoparticules Organique	9
III .2.2.Nanoparticules inorganiques	10
III.2.2.1. À base de carbone	10
III.3.Les propriétés des nanoparticules	10
III.3.1.Les propriétés physiques	11
III.3.2.Les propriétés chimiques.....	11
IV. Domaines d'application de nanoparticule	11
IV.1.Cosmétiques et crèmes solaires	11
IV.2.Electroniques	11
IV.3.Catalyse	12

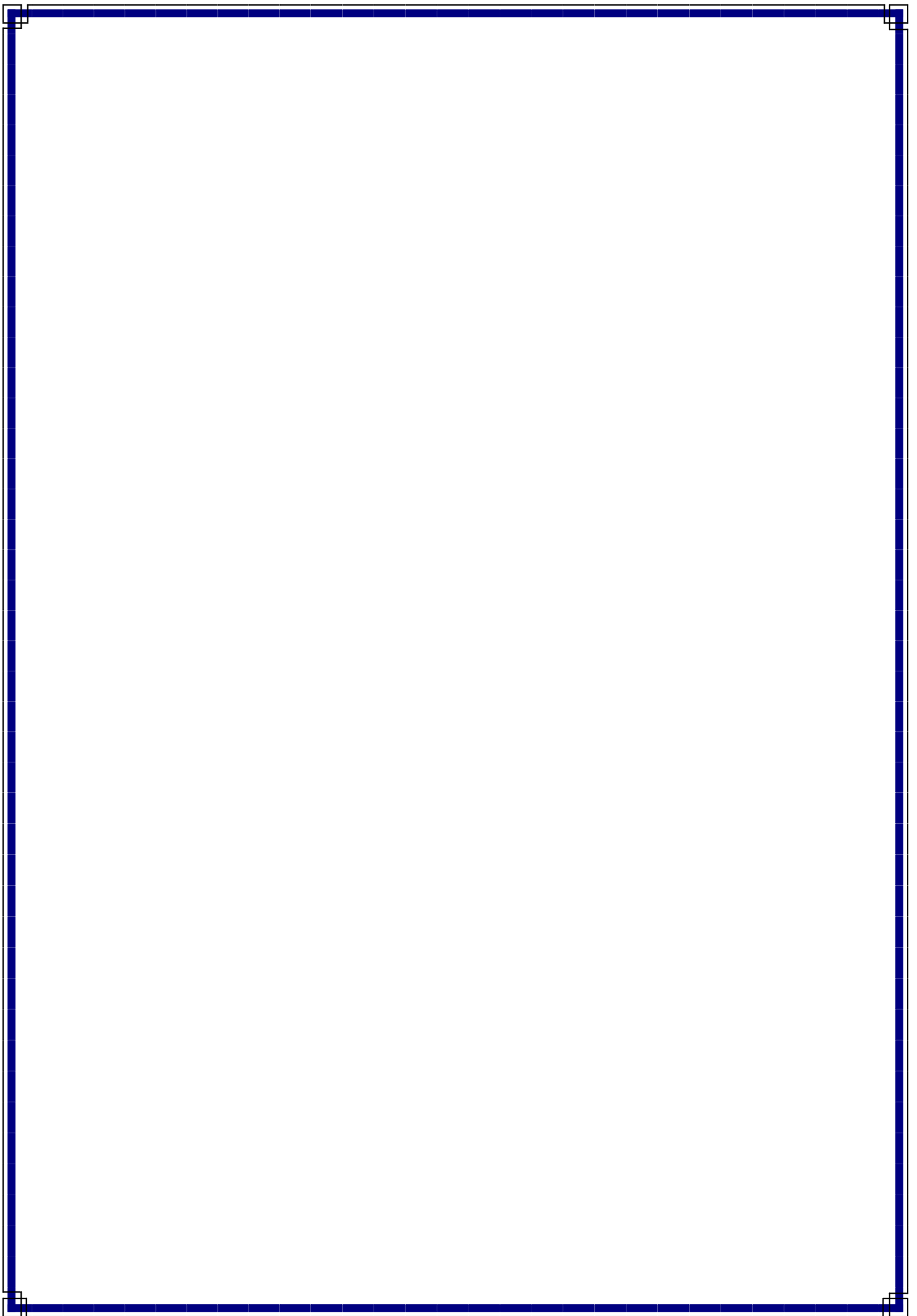
IV.4.Médecine	12
IV.5. Aliments	12
V. L'argent	13
V.1.Introduction	13
V.2. Propriétés des nanoparticules d'argent	14
V.3. Les méthodes de synthèses d'AgNPs	15
V.3.1.Méthode biologique	17
V.3.1.1.Synthèse d'AgNPs à l'aide d'entité végétale	18
V.3.1.2.Synthèse d'AgNPs à l'aide de bactéries	18
V.3.1.3.Synthèse d'AgNPs à l'aide d'algues	19
VI .Caractérisation des Nanoparticules	19
VI.1.Spectroscopie UV-visible	20
VII. Conclusion	21

Chapitre II :Matériels et Méthodes

I. Matériels et méthodologie	25
I. 1. Présentation du matériel végétal	25
I. 2. Description des plantes	25
I.2.1.Thym	25
I.2.2.Fliou	25
I.2.3.Armoise	26
II. Montage et protocole général de synthèse	26
II. 1. Préparation de l'extrait aqueuse des plantes (Thym, Fliou, Armoise).....	26
II.2. Préparation de nitrate d'Argent	27
II.3.Synthèse des nanoparticules d'argent	28
II.3.1.Les paramètres influençant la formation des nanoparticules d'argent	28
a)La concentration d'AgNO ₃	28
b) Le PH.....	29
c) Le temps de formation.....	30
III.Synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des plantes	31
III.1.Préparation de l'extrait des plantes	32
III.2.Synthèse verte de nanoparticules de ZnO	32
4.2 Analyse par la spectroscopie Infrarouge (FTIR)	32
Conclusion générale.....	33

Chapitre III : Résultats et Discussion

Introduction	35
I. Effet de concentration d'AgNO ₃ sur la formation des AgNPs	35
II. Effet de pH sur la formation d'AgNPs	36
III. Effet du temps sur la formation d'AgNPs	36
IV. Synthèse verte de nanoparticules de ZnO	37
II.1. Analyse par spectroscopie UV-visible	38



Introduction générale

De nos jours, l'apparition de la nanoscience et la nanotechnologie représente l'un des développements les plus prometteurs des sciences de la matière, elles s'intéressent à la conception, la caractérisation, la production et l'application de matériaux et de produits obtenus par un contrôle de la structure, de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique (1 à 100 nm). Ces métaux présentent des nouvelles propriétés physico-chimique plus avantageuses et uniques qui est très différentes de celles du même matériau à l'état massif ou à l'état atomique. [1]

Les nanoparticules métalliques sont connues pour leurs propriétés optiques particulières, notamment l'existence de résonances plasmon qui leur permet d'absorber et de diffuser une onde électromagnétique dans le domaine du visible. De nombreuses applications découlent de cette caractéristique.

De façon générale, la synthèse de nanoparticules peut être réalisée selon différentes voies. La première voie, dite *top-down*, consiste à utiliser un matériau existant et à le décomposer en éléments détaillés. La seconde voie, dite *bottom-up*, consiste à partir d'un élément de petite taille et à le consolider progressivement pour en accroître la taille. C'est la méthode la plus souvent employée pour élaborer des nano-objets de taille, forme et polydispersité contrôlées.

Les différentes étapes de la formation d'un nano-objet dans une approche *bottom-up* sont décrites par le modèle de La Mer [4], présenté dans les années 50 : la nucléation ou germination, caractérisée par la naissance d'une nouvelle phase en solution, l'évolution des *nuclei* ainsi formés en petits agrégats appelés germes ou *seeds*, et enfin la croissance de ces germes en nano cristaux. Nous avons choisi de nous intéresser à la synthèse dirigée de nanoparticules anisotropes, en particulier des nanoparticules d'argent.

Dans ce contexte, ce travail de mémoire a donc pour objectif de proposer des procédés d'élaboration de nanoparticules d'argent et de zinc à travers la voie verte, simple, rapide et propre vis-à-vis de l'environnement et du manipulateur. Pour répondre à ces critères, nous avons choisi de synthétiser les NPs (d'Ag et du ZnO) à l'aide d'extrait des feuilles des plantes, et caractérisation de ces nanoparticules par UV visible ainsi démontrer

Ce travail est constitué du 3 chapitres :

- Le premier chapitre : rappel bibliographique sur la description des métaux ,leurs propriétés, et les méthodes physique, chimique et biologique de synthèse des nanoparticules métalliques ainsi les méthodes de caractérisations.
- Le deuxième chapitre : est constitué des méthodes de synthèse et matériel utilisé

INTRODUCTION GENERALE

pour l'élaboration des nanoparticules métalliques.

➤ Le troisième chapitre : contient discussions et résultats,

CHAPITRE I

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Les nanotechnologies est un sujet scientifique que l'on entend de plus en plus, que ce soit dans les revues scientifiques ou tout simplement dans les journaux télévisés. Et se développe à plusieurs niveaux : matériaux, dispositifs et systèmes. Le niveau des nanomatériaux est actuellement le plus avancé, tant dans les connaissances scientifiques que dans les applications commerciales [3]. Les nanoparticules sont inférieures à quelques centaines de 100 nm. Cette réduction de taille entraîne des modifications importantes de leurs propriétés physiques par rapport à celles observées dans les matériaux en vrac. Ils peuvent être métalliques, minéraux, à base de polymères ou une combinaison de matériaux [4]. La plupart de ces changements sont liés à l'apparition d'effets quantiques lorsque la taille diminue et sont à l'origine de phénomènes tels que le super paramagnétisme, le blocage de Coulomb, la résonance plasmonique de surface, etc. L'augmentation du rapport surface / volume est également une conséquence de la réduction de la taille. Il conduit à l'apparition d'effets de surface liés au nombre élevé d'atomes de surface, ainsi qu'à une zone spécifique élevée, qui sont importants du point de vue pratique [3].

II. Définition :

II.1. Le nano monde :

Le monde des nanosciences et des nanotechnologies - le « nano monde » - recouvre les objets de taille nanométrique dont certains phénomènes et effets sont inattendus. Ces spécificités leur ouvrent un large éventail d'applications et même si certaines sont déjà autour de nous, leur potentiel de développement est considérable. [5]

II.2. Le nanomètre

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

- 500 000 fois plus fin que l'épaisseur du trait de stylo à bille.
- 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu.
- 100 fois plus petit que la molécule d'ADN [6]

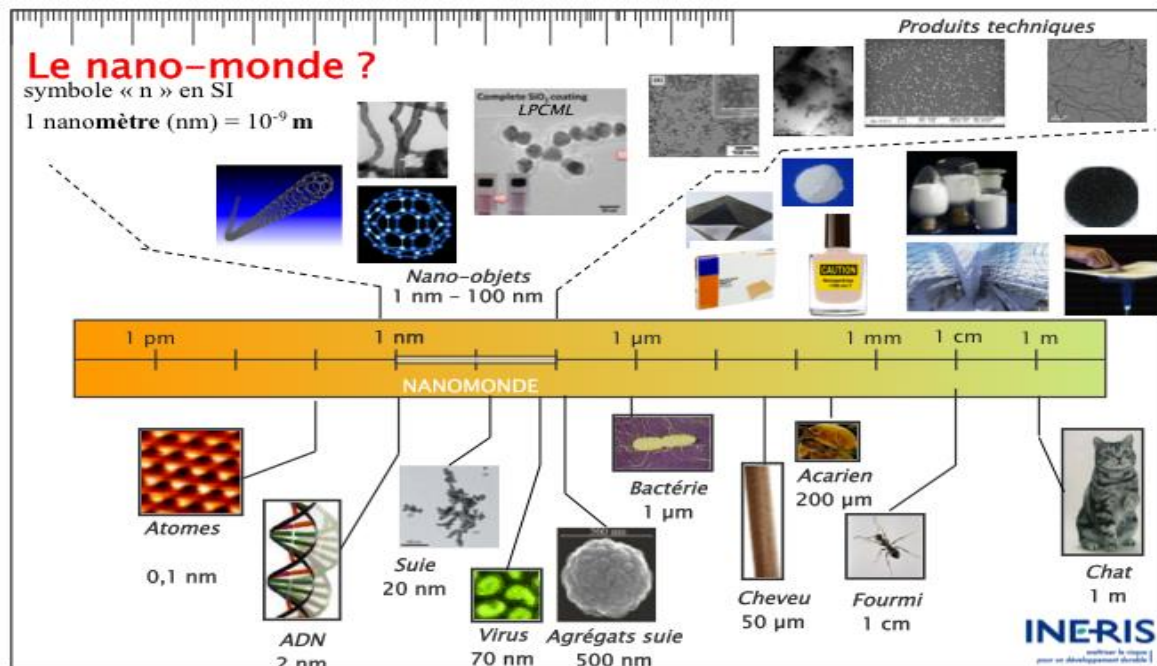


Figure 1 : Le nano-monde [7]

II.3. Les nanotechnologies et les nanosciences

Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement multidisciplinaire qui repose sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit. Elles regroupent, plus précisément, l'ensemble des techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique. Les nanotechnologies sont la formalisation des concepts et des procédés issus des nanosciences c'est à dire des sciences qui visent à étudier et à comprendre les propriétés de la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule. [8]

II.4. NANOMATERIAUX

La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau ». 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. [9]

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

• Les nano-objets

• Les matériaux nano structurés**II.4.1. Les nano-objets**

Les nano-objets sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories : [10]

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

(Sachez que les plus grandes dimensions extérieures ne sont pas forcément à l'échelle Nanos cale) : nano film ; nano couche ; nano revêtement.

II.4.1.1 Les nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. Ces particules, bien que de taille nanométrique, étant désignées comme submicrométriques.

A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Figure 2).[10]

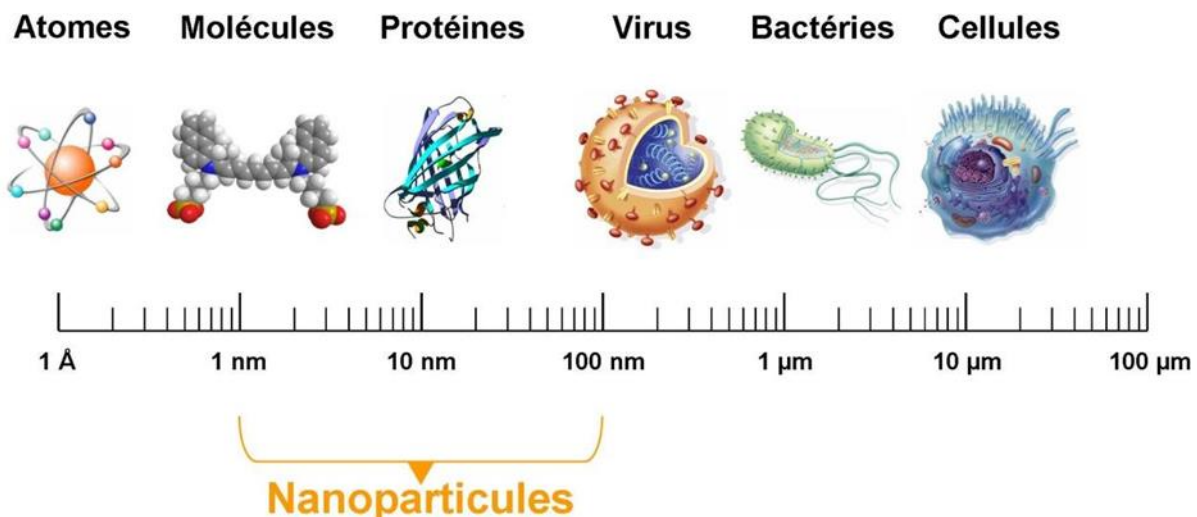


Figure02: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [11]

II.4.1.2. Les Nano-fibres

Qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nano fibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). Ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm [8]

II.4.1.3. Les Nano-feuillets

Les nano-feuillets sont des objets dont une seule dimension est comprise entre un et cent nanomètres. Bien des formes sont possibles. Il résulte toutefois de la définition que la plupart des nano-feuillets ressemblent à de petites plaques qui peuvent s'empiler ou se recouvrir les unes les autres.[10]

II.4.2.Les matériaux nano structuré

Les matériaux nanostructures qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructures, il est possible de distinguer plusieurs familles parmi lesquelles : [12]

II.4.2.1. les agrégats et 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 100 nm¹. [8]

II.4.2.2. Les nano-composites :

Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur 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 de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids, constituent un exemple de nano composites.[8]

II.4.2.3. Les matériaux nano-poreux :

Un matériau nano-poreux est un matériau solide contenant des nano-pores et ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nano-poreux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique. [8]

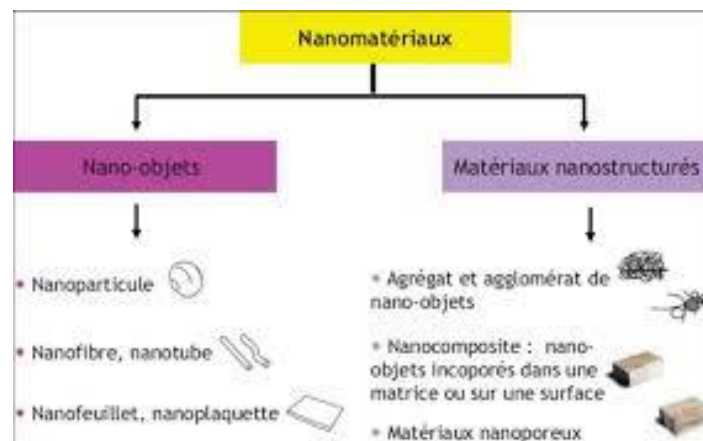


Figure 03 : Classification des nanomatériaux [13]

III. Les nanoparticules

III.1. L'origine des nanoparticules

Les nanoparticules existent dans la nature, mais elles sont également fabriquées et utilisées de nombreux domaines. Il en existe trois types selon l'origine.

- **Les nanoparticules d'origine naturelle** : résultent essentiellement des phénomènes de nucléation et de condensation des gaz et vapeurs dans l'atmosphère (incendies, éruptions volcaniques ...).
- **Les nanoparticules d'origine anthropogénique non-intentionnelle** : Issues des procédés chauds tels que le soudage ou encore de la combustion des moteurs (pollutions, émissions diesel, combustions diverses ...).
- **Les nanoparticules d'origine anthropogénique intentionnelle** : Les nanoparticules manufacturées par l'industrie ou dans les laboratoires de recherche.[14]

III.2. Les types des nanoparticules

Les nanoparticules sont généralement classées en particules organiques, inorganiques et à base du carbone.

III.2. 1. Nanoparticules Organique

Les dendromètres, les micelles, les liposomes et la ferritine, etc. sont communément appelés nanoparticules organiques ou polymères. Ces nanoparticules sont biodégradables, non toxiques et certaines particules comme les micelles et liposomes a un noyau creux (Figure 4), également connu sous le nom de nano capsules et sont sensibles à la chaleur et rayonnement électromagnétique tel que la chaleur et la lumière [15]. Etc. les nanoparticules organiques sont les plus largement utilisées dans le domaine biomédical, par exemple le système d'administration de médicaments car ils sont efficaces et peuvent également être injectés sur des parties spécifiques du corps, également appelées livraison ciblée de médicaments [16].

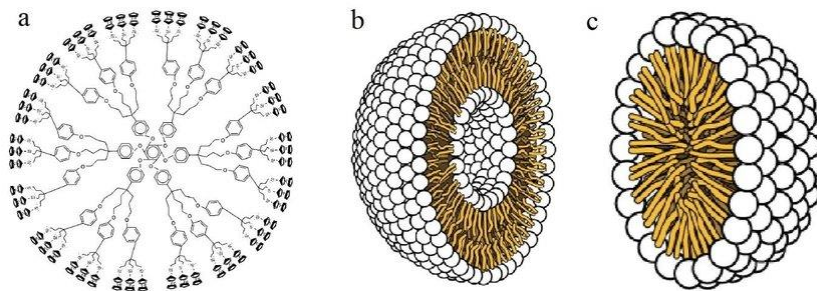


Figure 04 : Nanoparticule Organique, a – Dendrites, b – Liposomes and c – micelles[11]

III .2.2.Nanoparticules inorganiques

Les nanoparticules inorganiques sont des particules qui ne sont pas constituées de carbone. À base de métaux et d'oxydes métalliques les nanoparticules sont généralement classées dans la catégorie des nanoparticules inorganiques. [17]

III.2.2.1. À base de carbone

Les nanoparticules entièrement constituées de carbone sont dites à base de carbone [22]. Ils peuvent être classés en fullerènes, graphène, nanotubes de carbone (CNT), nano- fibres de carbone et noir de carbone et parfois du charbon actif de taille nanométrique et sont présentés à la (figure 05).

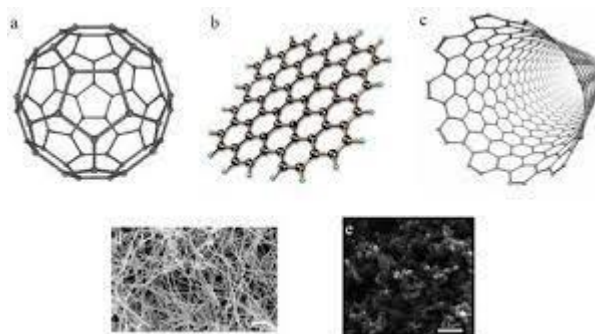


Figure05 : Nanoparticules à base de carbone: a - Fullerènes, b - Graphène, c - Nanotubes de carbone, d- Carbone de nano fibres et e - noir de carbone [18].

III.3.Les propriétés des nanoparticules

Les nanoparticules présentent des propriétés différentes par rapport aux matériaux massifs, ce qui montre la possibilité de produire de nouveaux types de matériaux et de dispositifs pour des applications potentielles. Ces caractéristiques particulières viennent de leur petite. [19]

III.3.1. Les propriétés physiques

- **Les propriétés optiques** : telles que la couleur de la nanoparticule, sa pénétration de la lumière, capacités d'absorption et de réflexion, et capacités d'absorption et de réflexion UV dans une solution ou lorsque enduit sur une surface.
- **Les propriétés mécaniques** : L'élasticité, la ductilité, la traction des forces et une flexibilité jouent un rôle très important dans leur application de nanoparticules.
- **Les Propriétés magnétiques et électriques** : telles que la conductivité, la semi conductivité et la résistivité ont ouvert la voie à l'utilisation des nanoparticules dans l'électronique moderne conductivité thermique dans les applications d'énergie renouvelable. [16]

III.3.2. Les propriétés chimiques

- **Les propriétés biologiques** : Telles que la réactivité des nanoparticules avec la cible et la stabilité et la sensibilité à des facteurs tels que l'humidité, l'atmosphère, la chaleur et la lumière déterminent ses applications.
- **Les propriétés antibactériennes** : antifongiques, désinfectantes et toxiques des nanoparticules sont idéales pour le biomédical.

IV. Domaines d'application de nanoparticule

IV.1. Cosmétiques et crèmes solaires

Le dioxyde de titane est utilisé en tant que un filtre UV dans les écrans solaire pour protéger la peau des rayons UV nocifs lors de l'exposition au soleil. Les particules sous forme nano font référence à des matériaux et composants de très petites taille, dans la plage de tailles des particules se situe entre 1 et 100 nanomètre. [20]

IV.2. Electroniques

Les performances des composés électroniques se voient améliorées par une étape clef qu'est la miniaturisation. Cependant, les procédés industriels actuels utilisés pour la fabrication des circuits sont basés sur la manipulation de poudres. Les risques liés à la santé qui résultent de l'inhalation de ces poudres sont bien connus³⁶. Les solutions colloïdales des nanoparticules peuvent ainsi servir comme substituts tout en aidant à minimiser les dangers associés à la fabrication des produits [21].

IV.3. Catalyse

Les nanoparticules utilisées comme catalyseurs ont été l'objet de nombreuses études. Celles-ci ont montré que leur haute activité est reliée en particulier à leur forme, leur composition, leur taille ainsi qu'à l'état de leur surface [22]. Elles augmentent en effet dramatiquement la surface d'exposition du catalyseur, se rapprochant ainsi de la catalyse homogène [22]. De plus, comme dans le cas d'une catalyse hétérogène, elles peuvent être aisément séparées du milieu réactionnel par simple filtration ou par centrifugation. Parmi ces multiples réactions étudiées dans la littérature, on peut citer l'hydrogénation. Dans le cas des NPs d'or d'un diamètre inférieur à 8 nm, cette réaction persiste à des températures assez basses (jusqu'à 200K). Ceci est en contraste avec la réaction d'oxydation du CO traditionnellement catalysée par d'autres métaux comme le Pt et le Pd qui fonctionnent seulement à des températures élevées. Les clusters servant comme catalyseur peuvent être déposés sur un support pour une catalyse hétérogène ou encore être dispersés en solution. Dans ce dernier cas, les nanoparticules sont séparées du milieu réactionnel et doivent pouvoir se disperser de nouveau, tout en gardant leur activité catalytique [24].

IV.4. 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.[25] La consommation totale de médicaments et les effets secondaires sont considérablement réduits en plaçant le médicament dans la zone requise à la posologie. Cette méthode réduit le coût et les effets secondaires. La reproduction et la réparation des tissus endommagés (ingénierie tissulaire) peuvent être réalisées à l'aide de la nanotechnologie. Les traitements traditionnels, tels que les implants artificiels et les greffes d'organes, peuvent être remplacés par l'ingénierie tissulaire. Un tel exemple est la croissance des os échafaudages de nanotubes de carbone.[26]

IV.5. Aliments

L'amélioration de la production, de la transformation, de la protection et de l'emballage des aliments passe par intégrant la nanotechnologie. Par exemple, un revêtement nano composite dans un processus d'emballage alimentaire peut introduire directement les substances antimicrobiennes sur la surface du film enduit. [27]

Exemples des nanoparticules et ses applications

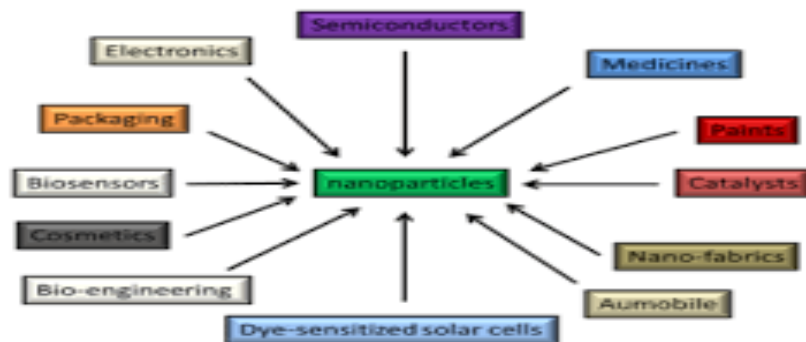


Figure 06 : Applications de nanoparticules [28]

V. L'argent

V.1.Introduction

L'argent est un métal brillant, ductile et malléable, trouvé à l'état natif sous forme de pépite. Du latin Argentum, qui a donné les initiales de son symbole chimique Ag et du grec ancien (argos), qui signifie : blanc, ou brillant, il a donné son nom durant l'antiquité à la cité Argentoratum, l'actuelle ville de Strasbourg.

Il s'agit d'un métal de transition, l'élément chimique 47, de valence [Kr] 5s¹ 4d¹⁰, légèrement plus dur que l'or. Il est le métal possédant la résistance la plus faible et proposant donc une excellente conductivité thermique.

L'atome d'argent métallique, dans son état d'oxydation neutre Ag(0), est inerte chimiquement et biologiquement inactif. Au contraire, l'argent ionique au degré d'oxydation (I) (nitrate d'argent, chlorure d'argent,...) est très réactif une fois en solution. Cette réactivité est à la base de l'action antibactérienne de l'argent. Il présente deux autres états d'oxydation : Ag(II) et Ag(III), qui sont instables en solution aqueuse et fait bien moins répandus. On retrouve l'argent présent soit sous forme d'ion monovalent avec des sulfures, sulfates, soit sous forme de complexes avec des carbonates ou des chlorures. L'argent métallique est insoluble, mais les sels d'argent, comme le nitrate d'argent (solubilité : 2 340 g.L⁻¹), sont solubles dans l'eau, alors que les chlorures d'argent sont insolubles dans l'eau (K_{sp} : 1,77.10⁻¹⁰ mol.L⁻¹). [29]

Tableau.1.5: Propriétés physiques de l'argent métal [30]

Propriétés physiques de l'argent métal	
Etat ordinaire	Solide
Point de fusion	961,78 C° (congélation)
Point d'ébullition	2162 C° - 2212 C°
Energie de fusion	104,2 J.g ⁻¹
Energie de vaporisation	2,636 kJ.g ⁻¹
Volume molaire	10,27x10 ⁻⁶ m ³ .mol ⁻¹
Pression de vapeur	1x10 ⁻⁶ Pa (684 C°)
	1x10 ⁻⁴ Pa (828 C°)
	1x10 ⁻² Pa (1028 C°)
	1 Pa (1330 C°)
	1x10 ¹ Pa (1543 C°)
	1x10 ² Pa (1825 C°)
Vitesse du son	2600 m.s ⁻¹ à 20 C°

V.2. Propriétés des nanoparticules d'argent

Les AgNPs synthétisées vertes affichent une nouveauté et sont liées à la taille propriétés physico-chimiques. En plus de cela, ils ont également présentés des propriétés optiques telles que la perte de la fréquence optique lors de la propagation des plasmons de surface, une large absorption de la région visible et infrarouge lointain de la lumière, et la diffusion Raman améliorée en surface (SERS). .esse les particules ont également une conductivité électrique et thermique élevée, haute réactivité, et excellentes activités catalytiques et biologiques. .l'activité biologique des AgNPs dépend de divers éléments, y compris la chimie de surface, la forme et la taille, la taille distribution, agents de bouchage/stabilisation et agglomération pour n'en nommer que quelques-uns [31]. En raison de ces propriétés, ils peuvent être utilisés pour une variété d'applications

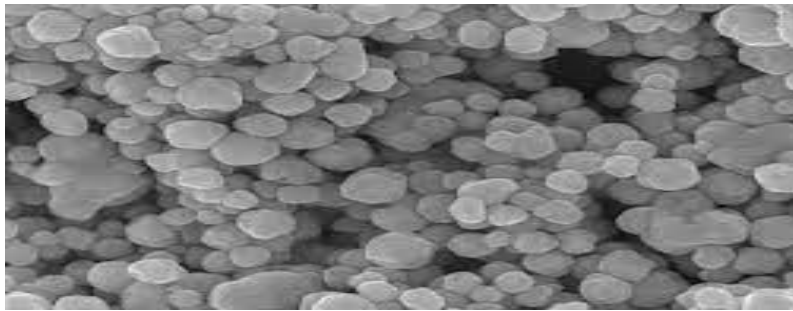


Figure 07: Forme générale d'une nanoparticule d'argent[32]

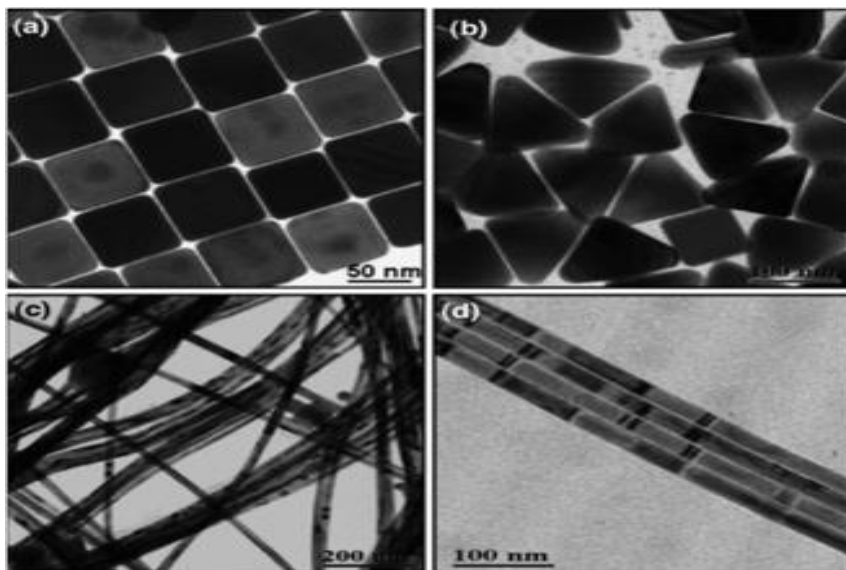


Figure 08 : MET images de nanoparticules d'argent de différentes formes : (a)cubes;(b)triangles;(c) fils c;(d) un alignement de nano fils [33]

V.3. Les méthodes de synthèses d'AgNPs

La procédure de synthèse pour Ag NPs peut être globalement classée comme top-down et bottom-up stratégies. Dans l'approche descendante, les matériaux en vrac sont désassemblés pour créer les nanostructures nécessaires, alors que dans le bottom-up méthode, des atomes et des molécules simples sont intégrés dans des nanostructures plus grandes [34]. De plus, la stratégie de synthèse peut être classée comme physiques, chimiques et biologiques approches. Étant donné que cet examen concerne les méthodes biologiques, les autres méthodes ne sont que brièvement discutées ici. [35]

➤ L'approche descendante, ou top down (méthodes physique)

Ce processus physique fait intervenir deux méthodes : l'évaporation-condensation et l'ablation au laser. L'évaporation-condensation est une voie en phase gazeuse inerte qui utilise un four à tube horizontal à la pression atmosphérique pour créer des nanoparticules au centre du tube, le four contient un bateau avec un matériau source métallique de synthèse qui est vaporisé dans le gaz porteur. .est une technique a été utilisée pour synthétiser des nanoparticules. [36] Un système de condensation de gaz inerte a été utilisé pour synthétiser des nanoparticules d'Ag en utilisant de l'hélium liquide dans la chambre de traitement. et la taille des particules était comprise entre 9 et 32 nm [37].Parmi les inconvénients de cette technique, on peut citer la nécessité d'un grand espace, d'une température élevée, pendant plus longtemps afin de conserver la stabilité thermique des nanoparticules d'AgNPs.

Dans l'ablation au laser, une partie du matériau cible fixe est irradiée dans une solution avec le laser de longueur d'onde appropriée, ce qui conduit à la formation de nanoparticules. Les AgNPs ont été préparés en irradiant une cible d'argent dans de l'eau pure avec un faisceau laser de 532 nm [38]. Après irradiation laser, le liquide ne peut contenir que les nanoparticules solides ciblées et aucun autre réducteur. La fabrication de nanoparticules par ablation laser est propre et non polluante, car ce procédé permet d'obtenir des nanoparticules solides. Non pollué car nous n'utilisons pas de matériaux toxiques [39].

➤ **L'approche ascendante, ou bottom up (méthodes chimiques)**

Dans les procédés chimiques, les nanoparticules d'argent sont fabriquées en utilisant plusieurs méthodes et elles sont les suivantes :

1. Sol-gel

Il s'agit d'un processus chimique humide contenant une solution chimique qui agit comme précurseur d'un système intégré de particules. Les oxydes et chlorures métalliques sont couramment utilisés comme précurseurs dans le procédé sol-gel [40]. Le matériau de départ est ensuite dispersé dans un fluide hôte, et le système résultant contient une phase liquide et une phase solide. Une séparation de phase est effectuée pour récupérer les nanoparticules par diverses méthodes telles que la sédimentation, la filtration et la centrifugation, puis l'humidité est éliminée par séchage [41].

2. Pyrolyse

La pyrolyse est le procédé le plus utilisé dans les industries pour la production de nanoparticules à grande échelle. Elle consiste à brûler le précurseur avec une flamme. Le

matériau de départ est soit liquide, soit vapeur. Qui est introduit dans un four à haute pression à travers un petit trou où il brûle [42]. Les gaz de combustion ou sous-produits sont ensuite triés dans l'air pour récupérer les nanoparticules. C'est aussi un processus simple et peu coûteux [43].

3. Biosynthèse

La biosynthèse est une approche respectueuse de l'environnement pour la synthèse de nanoparticules non toxiques et biodégradables. La biosynthèse utilise des bactéries, des extraits de plantes, ...etc. Ainsi que des précurseurs pour la production de nanoparticules à la place des produits chimiques conventionnels à des fins de bio réduction et d'encapsulation [44]

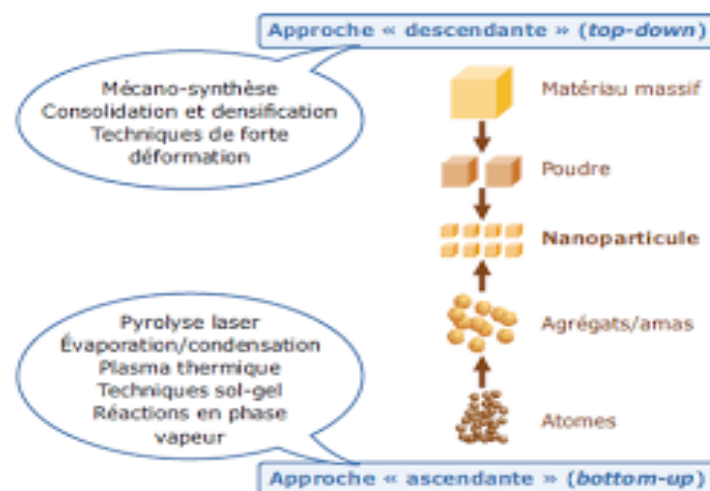


Figure 09 : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de nanoparticule [45]

V.3.1.Méthode biologique :

La synthèse de nanoparticules par des méthodes biologiques est un domaine croissant de la nanotechnologie. Les extraits de plante, les bactéries et les champignons sont des ressources écologiques pour la synthèse biologique de nanoparticules. [46] Comme cette synthèse des AgNPs ne nécessite pas l'utilisation de produits chimiques dangereux, elle présente de nombreux avantages en termes d'environnement et de compatibilité avec les applications pharmaceutiques et biologiques. Il a été prouvé que les synthèses vertes sont meilleures que les approches conventionnelles en termes de rentabilité, de non-toxicité pour l'environnement et de facilité de mise à l'échelle pour une production à grande échelle. [47]

V.3.1.1.Synthèse d'AgNPs à l'aide d'entité végétale

Les entités végétales utilisées comme agrégateurs de production pour les AgNPs ont suscité un grand intérêt en raison de leur protocole rapide, non pathogène et écologique, fournissent une technologie pour la biosynthèse des nanoparticules. La réduction et la stabilisation des ions d'argent en combinant des biomolécules sont déjà reconnues dans les extraits de plantes telles que les protéines et les acides aminés qu'elles sont importantes sur le plan clinique et environnemental. Les étapes suivantes sont impliquées dans la production de nanoparticules : Une plante particulière est collectée, rincée abondamment deux à trois fois avec de l'eau pour éliminer à la fois les épiphytes et les feuilles mortes, puis nettoyée à nouveau avec de l'eau déminéralisée pour éliminer les débris qui l'accompagnent. Les composants de la plante sont nettoyés et séchés à l'ombre pendant 5 à 7 jours. Environ 3 g de poudre sèche sont trempés dans 100 ml d'eau distillée ionisée et bouillis à l'aide d'un processus de filtration à chaud pour produire l'extrait de plantes. Ensuite, l'infusion est filtrée jusqu'à ce qu'il ne reste plus aucune substance insoluble dans l'extrait [48].

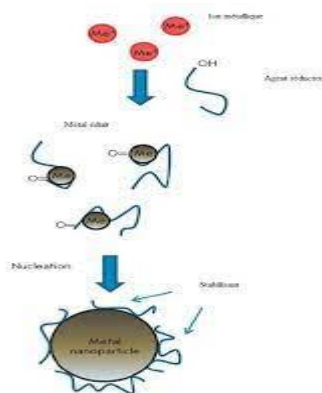


Figure 10 : Mécanisme de stabilisation des nanoparticules d'argent[49]

V.3.1.2.Synthèse d'AgNPs à l'aide de bactéries

En 1999, Claus et ses collègues ont rapporté la première preuve de la production d'AgNPs à médiation bactérienne et la découverte d'un pool d'AgNP dans les cellules *Pseudomonas jumping AG259*, une bactérie isolée d'une mine d'argent [50]. La synthèse rapide des AgNPs a été obtenue en utilisant la kératine d'une nouvelle souche bactérienne dégradant la kératine, *Bacillus safensis* LAU 13. La spectrophotométrie ultraviolette a montré une absorption maximale à 409 nm. Les résultats FTIR ont indiqué que les protéines coiffent et stabilisent les

molécules dans la synthèse des AgNPs. Les données XRD ont montré que la partie principale est de nature amorphe avec une taille moyenne d'environ 8,3 nm et a une phase cubique à faces centrées. Ces particules ont été utilisées contre des isolats cliniques d'E. Coli et se sont avérées avoir une forte activité antibactérienne. [51]

V.3.1.3.Synthèse d'AgNPs à l'aide d'algues :

L'extrait aqueux de *Pithophoraedogonia* a été utilisé pour la synthèse d'AgNPs. Le processus de synthèse a été considérablement plus rapide et a été atteint pour quelques minutes. Dans le spectre UV-vis, le pic d'absorbance maximale a été observé à 445 nm. Le spectroscopie EDX a révélé des signaux forts dans la région de l'argent et a confirmé la présence d'Ag. L'analyse FTIR des nanoparticules a indiqué la présence de protéines, qu'était considéré comme un agent de plafonnement entourant les AgNPs [51]. *Caulerpe racemosa* fraîche, algues marines, a été utilisé dans la synthèse des AgNPs. La réduction du nitrate d'argent a été menée à température ambiante par l'extrait. Le pic d'absorbance des plasmons de surface observée à 413 nm a été révélé par spectroscopie d'absorption UV-visible. L'analyse FT-IR révélé les éventuels groupes fonctionnels responsables de la réduction et de la stabilisation des nanoparticules. Les particules sont de nature cristalline et mesurent de 5 à 25 nm, comme on le trouve par analyses XRD et TEM [52]. *Spirogyra* a également été utilisé pour la synthèse d'AgNPs. Dans Spectre d'absorption UV-vis, le pic a été observé à 430 nm. Les AgNPs peuvent agir comme un puissant agent antibactérien contre diverses bactéries pathogènes. [53]

VI.1.Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100-400 nm), du visible (400-750 nm) ou du proche infrarouge (750 -1400 nm). Elle permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer qualitativement la concentration d'espèces absorbantes dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement réponde en travaux pratique de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique.[54]

➤ Principe de la Spectroscopie UV-visible

Le principe de la Spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm).

➤ **Pourquoi on utilise UV-visible ?**

La Spectroscopie UV-visible suivant la loi de Beer-Lambert, cela permet d'utiliser cette technologie pour mesurer la concentration d'une molécule en solution. En effet, dans des conditions données (solvant et cuve fixes, la concentration en solution d'une molécule est proportionnelle à son absorbance.

La spectroscopie est le champ d'étude qui consiste à observer, mesurer et interpréter les spectres électromagnétique produit par une substance qui émet ou absorbe une énergie rayonnante. [55]

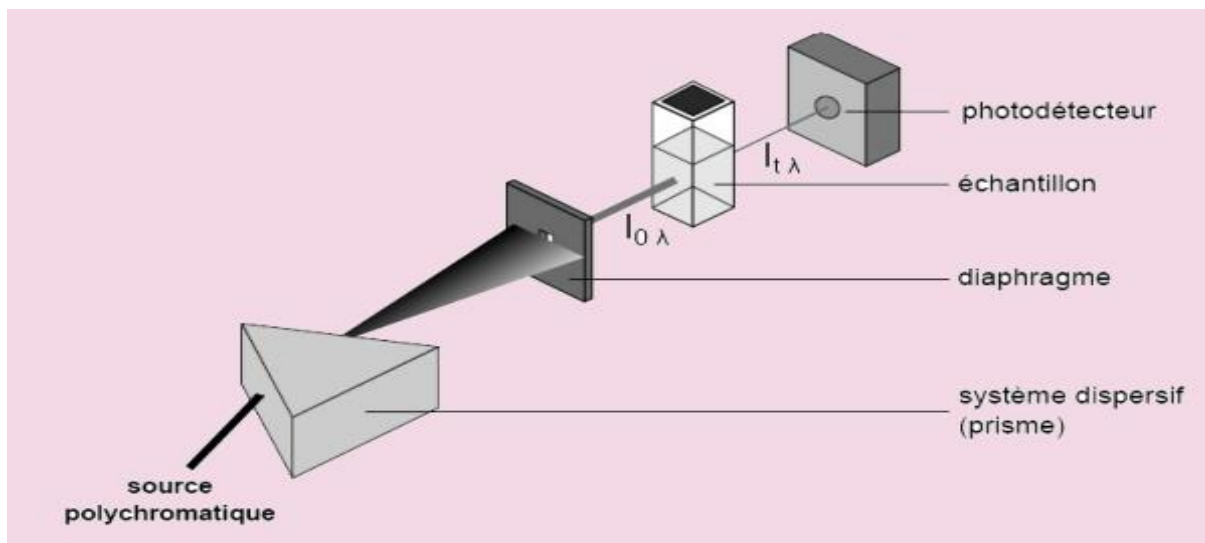


Figure 12 - Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible [56]

VII. Conclusion

Les nanosciences et les nanotechnologies peuvent être définies au minimum comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures (physiques, chimiques ou biologiques), de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre.

Les NST présentent plusieurs acceptions liées à la nature transversale de cette jeune discipline. En effet, elles utilisent, tout en permettant de nouvelles possibilités, des disciplines telles que l'optique, la biologie, la mécanique, micro technologie. Dans ce travail, nous cherchons à développer de nouvelles stratégies de synthèse simples, reproductibles en utilisant le minimum possible de réactifs chimiques non toxiques, afin de limiter les sous-produits de réactions et/ou ions résiduels qui risqueraient d'inhiber les propriétés intrinsèques du matériau final.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre est consacré à la description des différents matériaux et produits chimiques utilisés, détaillent les méthodes et techniques expérimentales employés tout au long de ce travail.

L'objectif recherché à travers ce travail est la synthèse des nanoparticules métalliques (Ag NPs, ZnNPs, ...) à l'aide de l'extrait des différentes plantes (Tym, Fliou, Armoise,...), Cette méthode de synthèse permet d'obtenir directement des nanoparticules métalliques, bien cristallisées, de taille relativement calibrée. Nous détaillerons le procédé de biosynthèse en milieu aqueuse, appelé aussi « réaction vert » par la suite :

- La collecte des différentes plantes (Tym, fliou, armoise,...).
- Extraction des extraits des différentes plantes et suivit par une évaluation de leurs caractéristiques physico-chimiques.
- La biosynthèse des NPs (d'Ag, d'Zn,...) en utilisant l'extrait des plantes comme agent réducteur.

La partie expérimentale a été réalisée au niveau du laboratoire pédagogique de chimie au niveau de l'INES de la faculté des Sciences exactes et l'informatique (FSEI) de Mostaganem (Algérie).

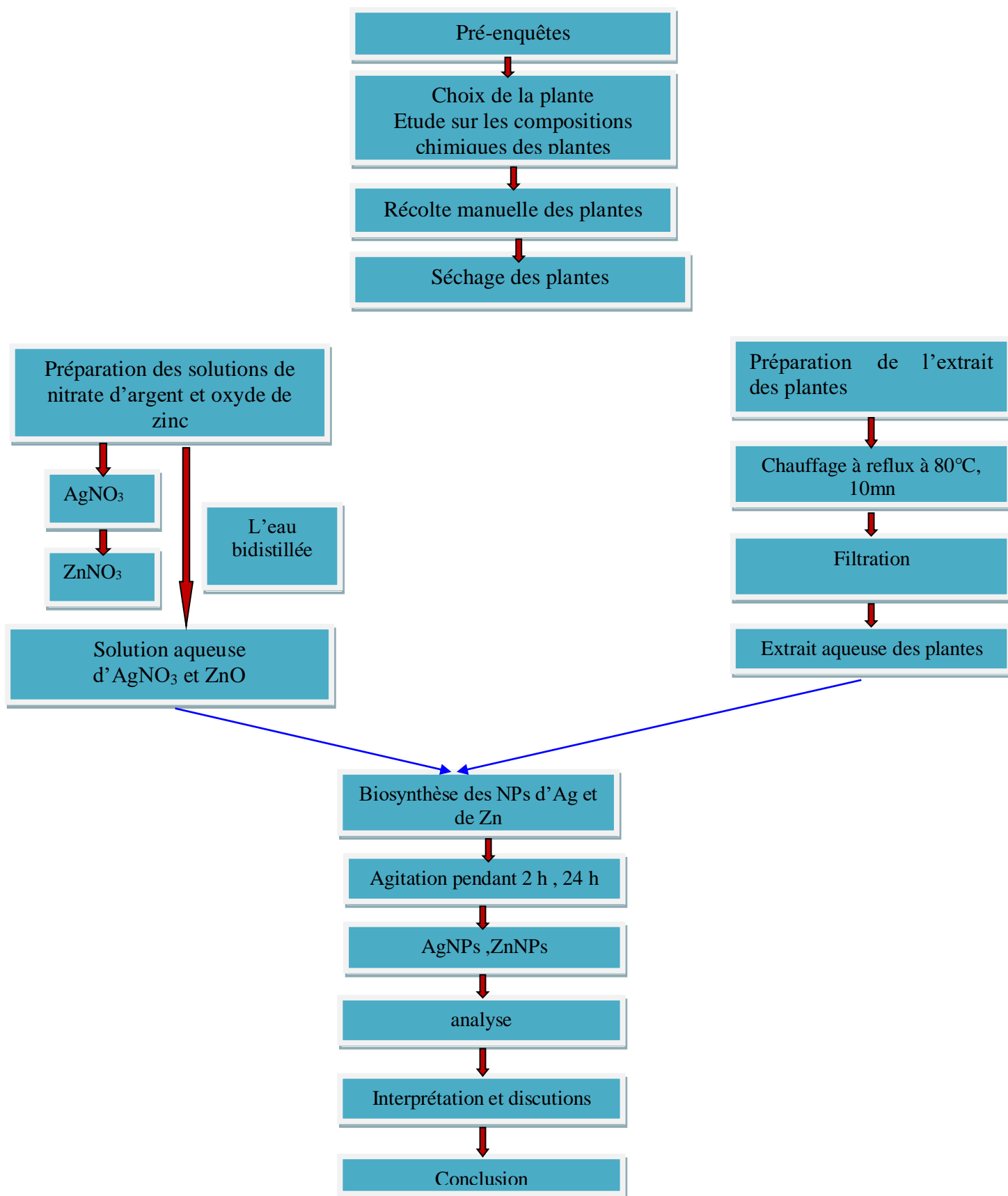


Figure13: Organisation descriptif de la méthodologie de synthèse des nanoparticules métalliques

I. Matériels et méthodologie

I. 1. Présentation du matériel végétal

Le matériel végétal utilisé dans cette étude ce sont les différentes plantes (*Thym*, *Fliou*, *Armoise*).

I. 2. Description des plantes

I.2.1.Thym

Le thym (*Thymus*) est un genre de plantes de la famille des Lamiacées. Ce genre comporte plus de 300 espèces. Ce sont des plantes rampantes ou en coussinet portant de petites fleurs rose pâle ou blanches. Ces plantes sont riches en huiles essentielles. [57]



Figure 14: La morphologie de la plante thym. [58]

I.2.2.Fliou

Le Fliou (la **menthe pouliot** ou **pouliot**) est une plante herbacée de la famille des Lamiacées (Labiées), originaire d'Europe, d'Afrique du Nord et d'Asie tempérée. Connue depuis l'Antiquité européenne comme plante médicinale, elle ne fut rattachée aux menthes qu'à l'époque moderne. Après avoir été très estimée jusqu'à la Renaissance, sa consommation même sous forme d'infusion, est maintenant déconseillée en raison de la présence d'un composant très hépatotoxique, la pulégone, pouvant parfois être présent dans une concentration élevée. [59]



Figure 15 : La morphologie de la plante du Fliou. [58]

I.2.3.Armoise

L'**Armoise** commune ou **Armoise** citronnelle (*Artemisia vulgaris*) est une espèce de plantes herbacées vivaces de la famille des Astéracées ou Composées (Asteraceae). Commune dans les régions tempérées, parfois cultivée comme ornementale, appréciée pour son feuillage découpé.

Le genre *Artemisia* regroupe des herbacées, des arbrisseaux et des arbustes, généralement aromatiques, densément tomenteux, pubescents ou glabres. Leurs feuilles sont pennées (rarement palmées). L'armoise a notamment des propriétés diurétiques et l'artémisinine que l'on extrait de certaines espèces, en particulier d'*Artemisia annua*, a plusieurs applications en médecine.[60]



Figure 16 : La morphologie de la plante d'armoise. [61]

II. Montage et protocole général de synthèse

II. 1. Préparation de l'extrait aqueuse des plantes (Thym, Fliou, Armoise)

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude, est représenté sur la figure ci-dessous(Figure19).



Figure 17: Extraction aqueuse avec montage à reflux.

Des plantes ont été collectées et séchées à l'air, puis broyées à l'aide d'un mortier.

Ensuite, on prend 2.5 g de poudre de mélange avec 100 ml d'eau bi distillée dans un ballon monocaule surmonté d'un réfrigérant, le mélange a subi un chauffage (80°C) et avec une agitation, une fois le mélange ébouilli, attendre 10 minutes et retirer du chauffe ballon.

Également, la solution est filtrée. Ensuite, l'extrait est conservé dans le réfrigérant à $T = -4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

II.2. Préparation de nitrate d'Argent

Pour la synthèse des nanoparticules d'argent, et pour suivre l'influence de concentration de nitrate d'argent sur la formation des AgNPs, des différentes concentrations de solution de nitrate d'argent ont été préparées ($8 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , $3 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-3}$, $9 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-4}$) M

Tableau 2: Les solutions préparées d'AgNO₃ de différentes concentrations.

Solution	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
C [AgNO ₃]	$8 \cdot 10^{-3}$ mol/l	10^{-3} mol/l	$3 \cdot 10^{-3}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-3}$ mol/l	$7 \cdot 10^{-3}$ mol/l	$9 \cdot 10^{-3}$ mol/l	$8 \cdot 10^{-4}$ mol/l

II.3. Synthèse des bio nanoparticules d'argent

Le mélange de nitrate d'argent et l'extrait de feuilles (rapport 5%) à zéro de temps était jaune très claire, mais après quelques minutes la couleur change vers le marron, ce qui indique la formation de nanoparticules d'argent. Les nanoparticules obtenues ont été analysées par le spectrophotomètre UV-Vis.



Figure 18: Synthèse des bio nanoparticules d'argent.

II.3.1. Les paramètres influençant la formation des nanoparticules d'argent

Sept essais ont été réalisés, dans chaque essai, on prend 0.5 de l'extrait de plantes et on l'ajoute à 9.5 ml d'AgNO₃.

Les solutions obtenues ont été placées dans des béchers. Les béchers sont mis sur un agitateur pendant 2 heures et 24 heures pour contrôler la formation des nanoparticules métalliques (AgNPs).

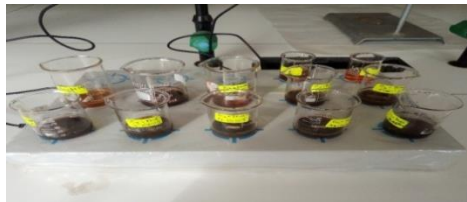


Figure 19 : Les béchers de différentes concentrations pour la formation des AgNPs.

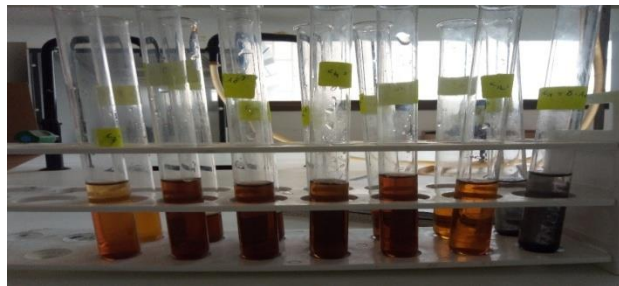


Figure 20: Les tubes de différentes concentrations pour la formation des AgNPs

b) Le pH

Pour étudier l'influence du pH sur la vitesse de formation des AgNPs. On fait un dosage par le NaOH (1M) et le HCl (1M) pour obtenir les différents pH [5,7, 9 et 11] de l'extrait à l'aide de pH mètre.

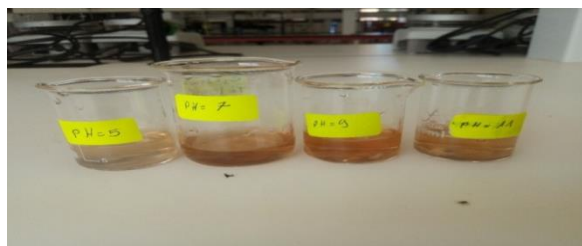


Figure 21: Les échantillons de différents pH en premier instant

Après le dosage, on prépare des mélanges de 5% de l'extrait et d'AgNO₃ de 3 mM pour chaque pH, puis on analyse les échantillons après 10 min d'initiation par UV-vis.

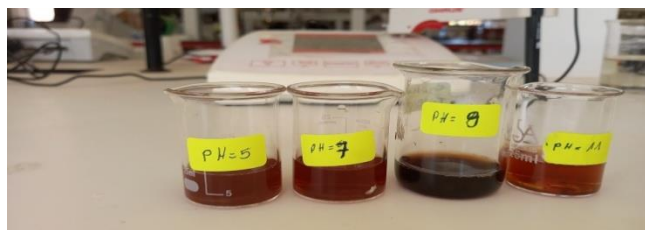


Figure 22 : Les échantillons de différents pH après 10mn

c) Le temps de formation

Pour étudier la cinétique de formation d'AgNPs, on prépare une solution de 10 ml d'un rapport 5% (0.5ml d'extrait et 9.5ml d'AgNO₃ de 3mM), puis On fait l'analyse UV-Vis de cette échantillon chaque 15min pour l'observation de la formation des AgNPs.






Le temps	2 min	15 min	1 heure	2 heures	24 heures
Les bouteilles					
Les couleurs	Jaune pale	Brun claire	brun	Brun colloïdale	Brun colloïdale

Tableau 6 : Le changement de couleur de la solution de (5.10⁻³) M pendant 24h.

III. Synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des plantes

Dans cette synthèse, nous présentons la synthèse verte de nanoparticules de ZnO. Cette étude nous permet d'examiner l'efficacité de l'extrait de feuille Phoenix Dactylifera. L avec l'acétate de zinc pour la synthèse de nanoparticules de ZnO. L'effet de la concentration de sel dans l'extrait sur les propriétés de nanoparticules de ZnO a été étudié. La caractérisation des NPs de ZnO a été effectuée par les techniques de l'UV-vis.

III.1.Préparation de l'extrait des plantes DE ZnO

Les plantes ont été lavées plusieurs fois pour éliminer les impuretés et poussières. Après le séchage à l'ombre à température ambiante pendant 5 à 7 jours, on fait le broyage pour obtenir une poudre fine. L'extrait a été préparé en mettant 10 g de la poudre avec 100 ml d'eau distillée dans un bécher en verre de 500 ml. Le mélange a été agité pendant 24 heures à température ambiante. L'extrait était filtré avec un papier filtre et conservé dans une bouteille hermétique à 6 °C.

III.2.Synthèse verte de nanoparticules de ZnO

L'extrait aqueux plantes a été mis à réagir avec la solution déshydratante d'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) dans un système de bain aqueux avec agitation continue à 80 °C pendant 30 minutes. Le rapport volumique entre l'extrait de feuille et le zinc l'acétate a été pris comme 100 ml / 200 ml.

La formation de nanoparticules d'oxyde de zinc est indiquée par un changement de couleur du mélange solution du vert au brun foncé. Les produits obtenus étaient recueilli par centrifugation à 4000 tr / min pendant 15 minutes, puis lavé à l'eau distillée et séché à 70 °C pendant 24 heures. Les poudres résultantes ont été stockées pour différentes caractérisations.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Différentes méthodes biologiques sont de plus en plus reconnues pour la production de nanoparticules d'argent (AgNPs) en raison de leurs multiples applications. L'utilisation de plantes dans la synthèse verte de nanoparticules apparaît comme une approche rentable et respectueuse de l'environnement. Dans ce chapitre, la synthèse verte des nanoparticules d'argent en utilisant les plantes qui sont citées au chapitre1. Ces nanoparticule préparé sont caractérisées par le spectrophotomètre (UV-Vis).

I. Les paramètres influençant la formation des nanoparticules d'argent

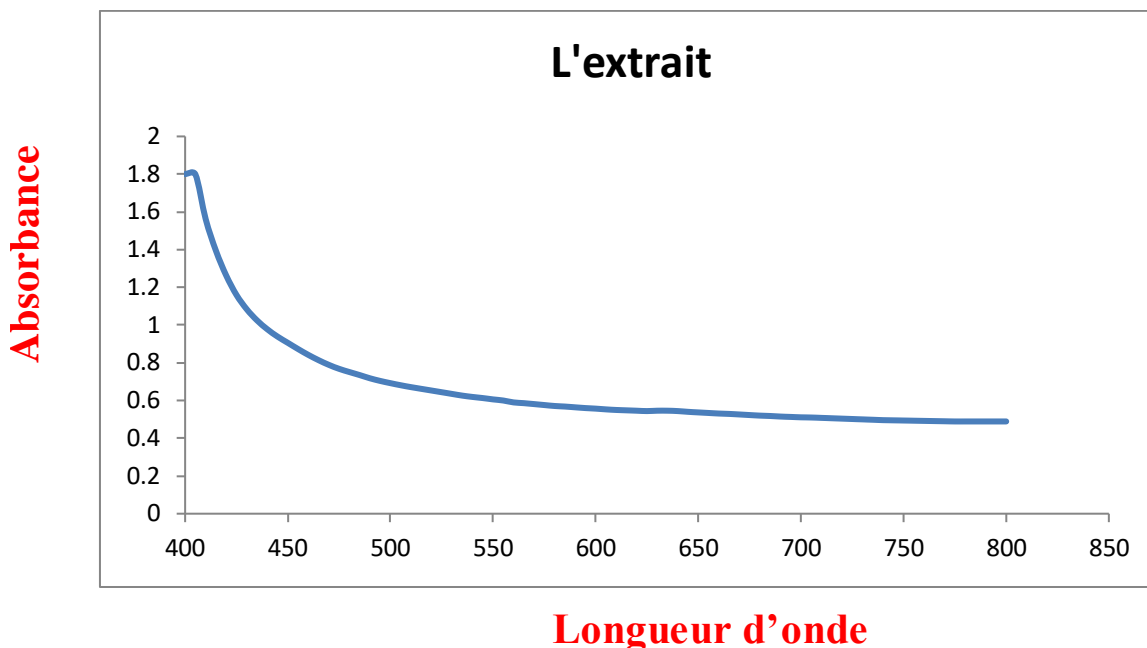


Figure 23 : Spectres UV-Vis de l'extrait de plantes

I.1.Effet de concentration d'AgNO₃

Les spectres d'absorption UV-vis des AgNPs préparés à l'aide de différentes concentrations d'AgNO₃. On observe qu'une augmentation de la concentration d'AgNO₃ ($3 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-3}$, $9 \cdot 10^{-3}$) entraînait une augmentation progressive de l'absorption maximale entre 430 et 460 nm, ce qui montre une réduction efficace d'Ag en AgNPs à une concentration plus élevée d'AgNO₃. Les données révèlent qu'indépendamment de la concentration d'AgNO₃ utilisée, des bandes de plasmons de surface similaires sont formées avec un petit décalage vers le bleu de la formation des AgNPs. Une augmentation du nombre des AgNPs a été observée dans la concentration C4 d'AgNO₃ en $5 \cdot 10^{-3}$ M.

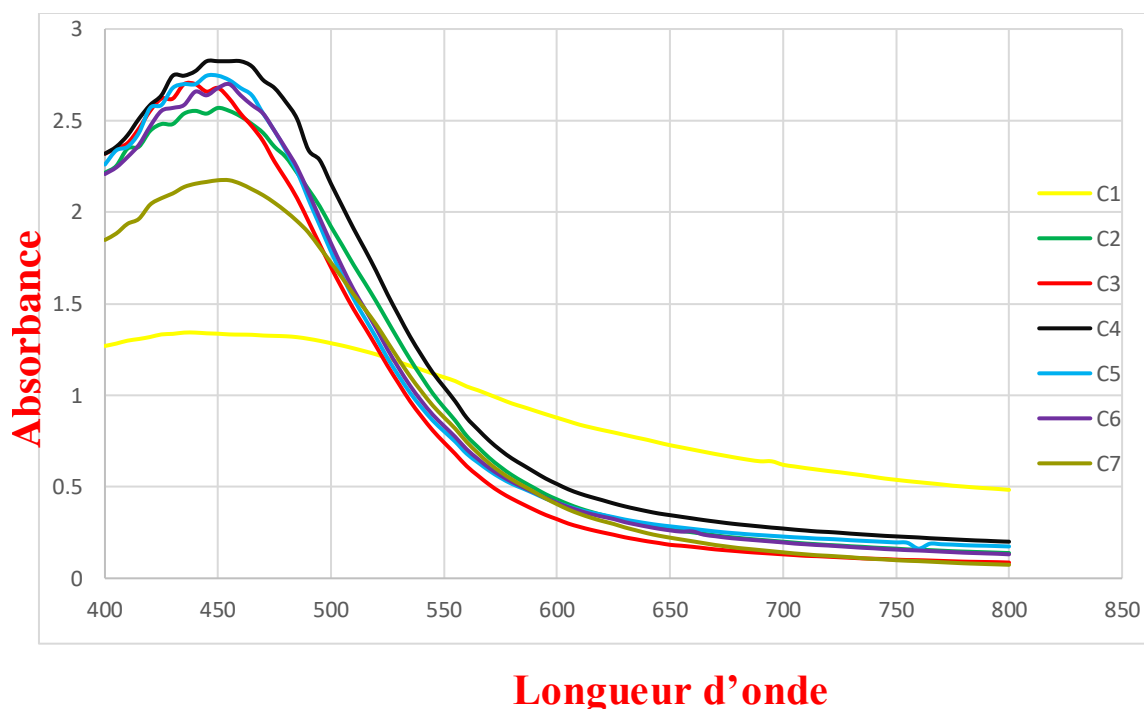


Figure 24 : Spectres UV-Vis des AgNPs de différentes concentrations d'AgNO₃ à différents temps d'AgNO₃ à différents temps.

I.2.Effet du PH sur la formation d'AgNO₃

Le pH de la solution joue un rôle décisif dans la synthèse des AgNPs. L'effet du pH sur la synthèse d'AgNPs a été étudié en effectuant des réactions à différents pH (5, 7, 9 et 11) en utilisant 5% de l'extrait et 3 mM d'AgNO₃. Au pH acide (pH 5), aucun pic de surface plasmons n'a été observé dans la région visible, ce qui est une caractéristique des AgNPs. Cela suggère que le pH acide n'est pas favorable à la synthèse des Ag NPs. Comme on le voit sur la **figure 21**, avec une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption a été observée dans des conditions alcalines (pH 7, 9 et 11) en raison de la formation accrue d'AgNPs.

La bande d'absorption caractéristique à 430 nm dans le spectre UV-vis à pH=11 confirme la formation des nanoparticules d'argent qui correspond à la surface de résonance plasmonique des AgNPs dans le milieu basique.

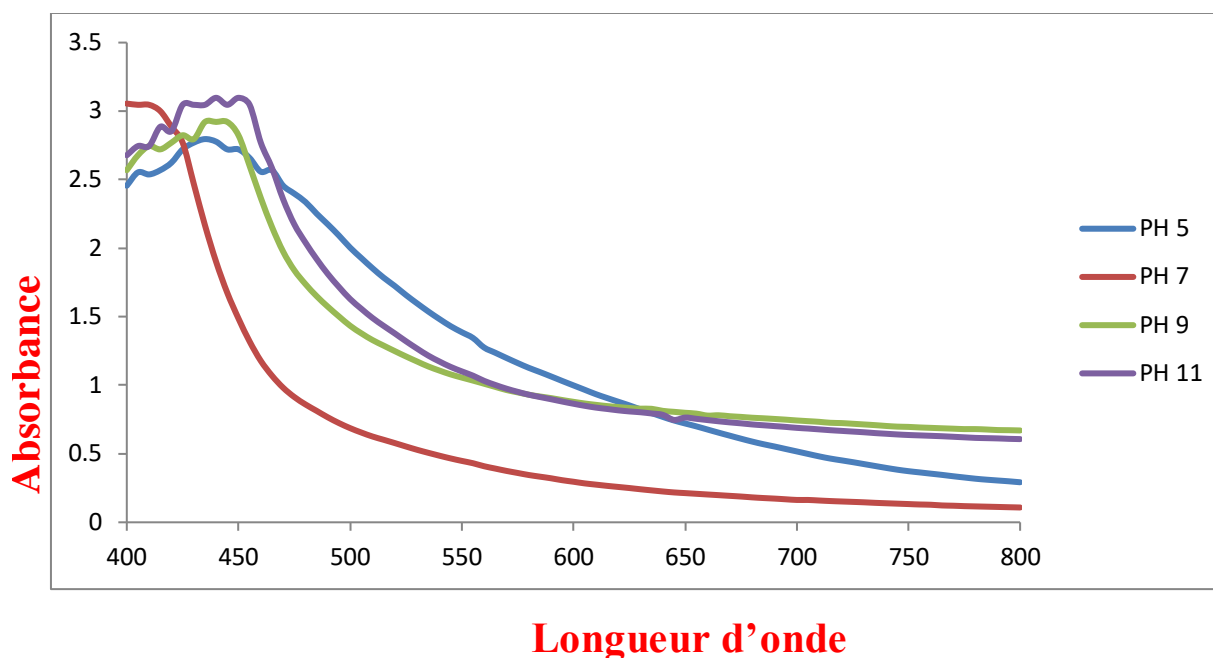


Figure 25: Spectres UV-vis des nanoparticules d'argent de pH 5, 7, 9, 11

I.3.Effet du temps sur la formation d'AgNO₃

Le changement de couleur du jaune au brun a été remarqué à 15 min d'addition d'extrait de plante au nitrate d'argent. Les bandes d'absorption obtenues entre les 430-450 nm confirment la biosynthèse de nanoparticules d'argent. L'intensité des bandes augmente avec l'augmentation du temps, ce qui indique la génération de plus en plus de nanoparticules et stabilité des nanoparticules bio synthétisées. L'augmentation de l'absorbance était plus élevée pendant l'intervalle de temps de 1h à 2h et 2h -24h. L'augmentation de l'absorbance en fonction de temps revient à l'augmentation du nombre de nanoparticules ce qui indique la réduction de nitrate d'argent à nanoparticules d'argent.

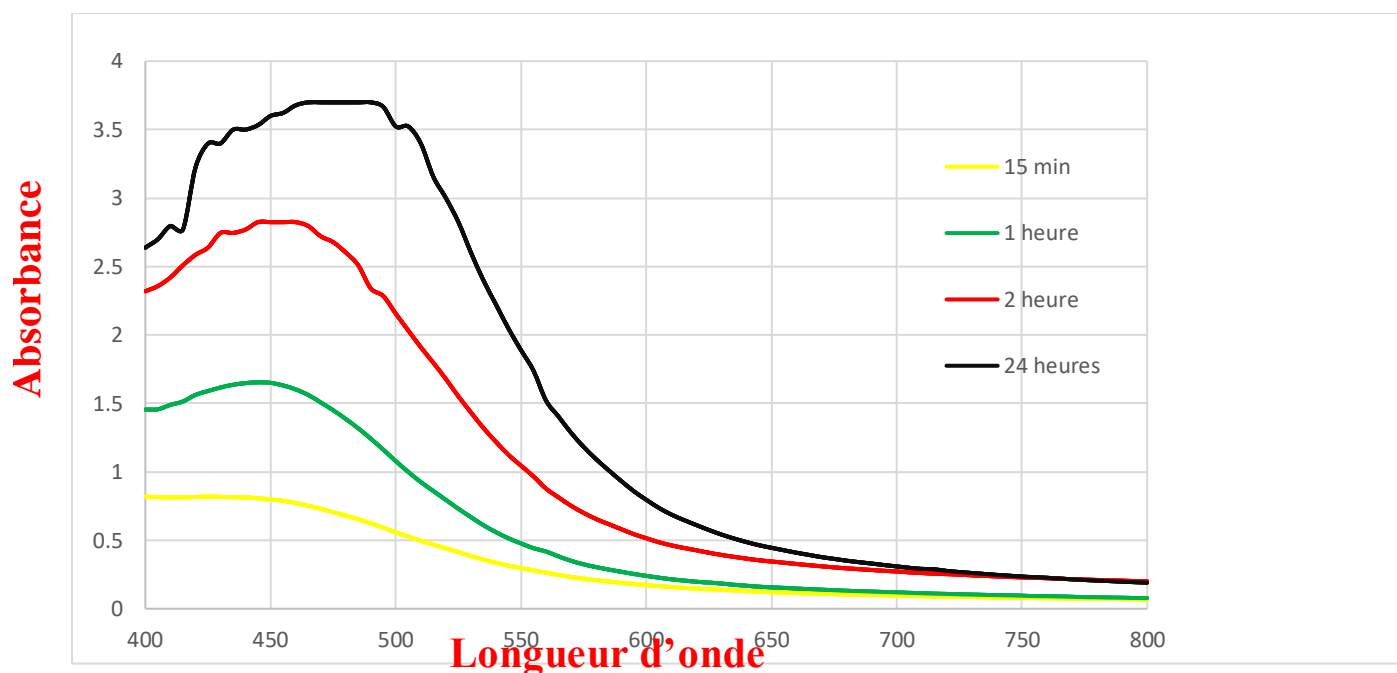


Figure 26: Les spectres UV-Vis des AgNPs des solutions au cours du temps différents.

II.Synthèse verte de nanoparticules de ZnO

II.1.Analyse par spectroscopie UV-vi

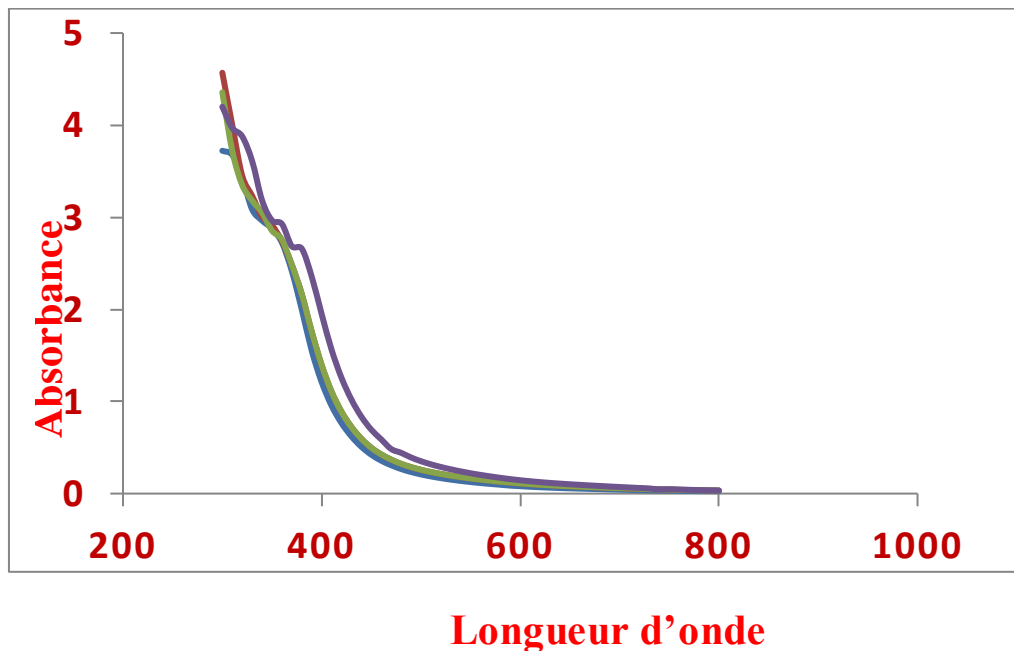


Figure 27: Absorbance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisée avec différentes concentrations d'acétate de zinc
Les spectres UV-Vis de la solution de NP d'oxyde de zinc synthétisée, utilisant l'extrait des plantes. Elles sont montrés sur la Figure 2. Comme le montre cette figure, l'absorption de la bande est exposée à environ 350 nm, ce qui est attribué à la formation d'oxyde de zinc. Une

augmentation de l'intensité de la bande avec l'augmentation de la concentration d'acétate de zinc est observée. Cela peut être dû au nombre croissant de nanoparticules formées en raison des transformations des ions zinc, qui peuvent être causé par l'extrait.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons révélé la synthèse verte de nanoparticules de nitrates d'argent et d'oxyde de zinc à l'aide d'extraits de différentes plantes.

La synthèse verte de nanoparticules augmente son importance en raison de sa rentabilité. Ici, nous avons illustré la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par l'utilisation de l'extrait de différentes plantes comme agent réducteur. Compte tenu de l'impact négatif des méthodes conventionnelles de synthèse de nanoparticules, la synthèse verte est la meilleure alternative pour la synthèse des nanoparticules. Cette recherche conduit à développer une nouvelle stratégie de synthèse rentable et à réduire l'utilisation de produits chimiques dans d'autres études.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ramsden Jeremy J, what is nanotechnology? *Nanotechnology Perceptions* 1, 3–17, 2005.
- [2] Victor K. La Mer and Robert H. Dinegar. Theory, Production and Mechanism of Formation of Mono dispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society* 72(11) :4847–4854, November 1950.
- [3] O. Salata, « APPLICATIONS DE NANOPARTICULES EN BIOLOGIE ET EN MEDECINE,» J Nano bio technology, 2004.
- [4] Sachindri Rana ; P. T. Kalaichelvan, «ÉCOTOXICITE DES NANOPARTICULES,» pp. 1- 11, 2013.
- [5] Tchangna, M., Les nanotechnologies et les risques de santé,. nature,: p. 1-42 2008
- [6] G. De and D. E. L. a Recherche, , « ENJEUX ET DEFIS DE L'INDUSTRIE DES NANOPARTICULLE,» 2010
- [7] <https://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/risques-nanoparticules-Frejafon.xml>
- [8] Institut national de recherche et de sécurité (INRS), *Les nanomatériaux*, Paris, juin 2008.
- [9] M. Noruzi ,D. Zare ,K. Khoshnevisan , D. Davoodi , «RAPID GREEN SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES USING ROSA HYBRIDA PETAL EXTRACT AT ROOM TEMPERATURE,» *Spectrochi Acta A* , p. 79:1461–5, 2011
- [10]Stéphanie GEORGE, Nicolas LAMPROYE, « Caractérisation des nano-objets ». Tech L'ingénieur.
- [11] Mathieu Goutayer. Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques ou diagnostiques : étude de la bio distribution par imagerie de fluorescence in vivo Biotechnologies. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. ffNNT :2008PA066452ff. fftel-0081 1983.
- [12] M. Ricaud et O. Witschger, «Les nanomatériaux. Définitions, risque toxicologiques caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention,» Inst. Natl. Rech. : 1-52, 2012.
- [13] Download Scientific Diagram Classification des nanomatériaux. | Download Scientific Diagram researchgate.net (ISO, 2015)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [14] P. Andujar, S. Lanone, P. Brochard and J. Boczkowski, *Revue des maladies Respiratoires*, 26 (2009) 625
- [15] Tiwari D K, Behari J and Sen Application of Nanoparticles in Waste Water Treatment 3 417–33 P 2008.
- [16] S.A.M. Ealia and M. Saravanakumar, *IOP ConferenceSeries: Materials Science and Engineering* 2017.
- [17] Tai C Y, Tai C, Chang M and Liu Synthesis of Magnesium Hydroxide and oxide Nanoparticles Using a Spinning Disk Reactor 5536–41 H 2007.
- [18] Bhaviripudi S, Mile E, Iii S A S, Zare A T, Dresselhaus M S, Belcher A M and Kong J CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nano tubes from Gold Nanoparticle Catalysts 1516–7 2007
- [19] T. Hasell, M.S. Hons, *Synthesis of Metal-Polymer Nanocomposites*, thèse doctorat, Université Nottingham, China, (2008)
- [20] Wiechers J W and Musee N Engineered Inorganic Nanoparticles and Cosmetics : Facts , Issues , Knowledge Gaps and Challenges 6 (2010)
- [21] G. Oberdorster et al., Nan toxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ. Health Persp*, 113, 823-839 , 2005.
- [22] M. Telkar et al., Shape controlled preparation and catalytic activity of metal nanoparticles for
- [23] A. Schätz et al., Nanoparticles as semi-heterogeneous catalyst supports, *Chem. Eur. J.*, , 16, 890-8967, 2010.
- [24] J. D. Aiken; Y. Lin, R. G. Finke, A perspective on nano cluster catalysis: polyoxo and (n-C₄H₉N + stabilized Ir(0)~300 nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts', *J. Mol. Catal. A Chem.*, , 114, 29-51, 1996.
- [25] Ganesh K and Archana D Review Article on Targeted Polymeric Nanoparticles : An Overview, 2013.
- [26] Mudshinge S R, Deore A B, Patil S and Bhalgat C M 2011 Nanoparticles : Emerging carriers for drug delivery *Saudi Pharm. J.* 19 129–41

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[27] Laad M and Jatti V K S Titanium oxide nanoparticles as additives in engineoil J. KING SAUD Univ. - Eng. Sci. 0–6, 2016.

[28]<https://www.sciencedirect.com>

[29]P.8 Marianne Marchioni. Ecoconception de nouveaux agents biocides à base nanoparticules d'argent à enrobage bio-inspiré. Ecotoxicologie. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. ffNNT : GREAV046ff. fftel-02065300, 2018.

[30]Widad Djegh boub,Nanoparticules d'oret d'argent de poses suroxyde de cérium synthétisées sous irradiation, Thèse de Magister, 99, 2010.

[31] M. Akter, M. T. Sikder, M. M. Rahman et al., “A systematic review on silver nanoparticles-inducedcy to toxicity: physic chemical properties and perspectives,” Journal of Advanced Research, vol. 9, pp. 1–16, 2018

[32]<https://www.futura-sciences.com>

[33] V. K. Sharma, R. A. Yngard and Y. Lin, *Advances in Colloid and Interface Science*,145, 83-96, 2009.

[34] N. L. Pacioni, C. D. Borsarelli, V. Rey, and A. V. Veglia, “Synthetic routes for thepreparation of silver nanoparticles,” in Silver Nanoparticle Applications, E. I. Alarcon,Griffith, and K. I. Udekwu, Eds., Springer International Publishing, Cham, Switzerland, pp. 13–46, 2015

[35] M. H. Magnusson, K. Deppert, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, and L. Samuelson, “Gold nanoparticles: production, reshaping, and thermal charging,” Journal of NanoparticleResearch, vol. 1, no. 2, pp. 243–251, 1999.

[36] F. E. Kruis, H. Fissan, and B. Rellinghaus, “Sintering and evaporationcharacteristic gas phase synthesis of size selected PbS nanoparticles,” Materials Science and Engineering: B, vol. 69-70, pp. 329–334, 2000.

[37] M. Raffi, A. K. Rumaiz, M. M. Hasan, and S. I. Shah, “Studies of the grow thparameters for silver nanoparticle synthesis by inertgas condensation,” Journal of Materials Research, vol. 22, no. 12, pp. 3378–3384, 2007.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [38] A. Pyatenko, K. Shimokawa, M. Yamaguchi, O. Nishimura, and M. Suzuki, "Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water," *Applied Physics A*, vol. 79, no. 4-6, pp. 803–806, 2004.
- [39] J. Lu, J. Guo, S. Song et al., "Preparation of Ag nanoparticles by spark ablation in gas as catalysts for electro catalytic hydrogen production," *RSC Advances*, vol. 10, no. 63, pp.38583–38587, 2020.
- [40] Ramesh S 2013 Sol-Gel Synthesis and Characterization of 2013.
- [41] Mann S, Burkett S L, Davis S A, Fowler C E, Mendel son N H, Sims S D, Walsh D aWhilton N T Sol - Gel Synthesis of Organized Matter 4756 2300–10, 1997
- [42] Kammler B H K, Mädler L and Pratsinis S E Flame Synthesis of Nanoparticles 24 583–96, 2001.
- [43] Amato R D, Falconieri M, Gagliardi S, Popovici E, Serra E, Terranova G and Borsella Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Synthesis of ceramic nanoparticles by laser pyrolysis : From research to applications J. Anal. Appl. Pyrolysis 104 461–9, 2013.
- [44] Kuppusamy P, Yusoff M M and Govindan N Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications - An updated report SAUDI Pharm. J, 2014.
- [45] <https://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/terminologie-definition.html>.
- [46] Sinha, S.N.; Paul, D.; Halder, N.; Sengupta, D.; Patra, S.K. Green synthesis of silvernanoparticles using fresh water green alga *Pithophora*oedogonia (Mont.) Wittrock and evaluation of their antibacterial activity. *Appl. Nanosci*, 5, 703–7, 2015.
- [47]. Goodsell, D.S. *Bio nanotechnology: Lessons from Nature*; John Wiley& Sons:Hoboken, NJ, USA, 200.
- [48]. Raj, S.; Singh, H.; Trivedi, R.; Soni, V. Biogenic synthesis of AgNPs employin Terminal iaarjunaleaf extract and its efficacy towards catalytic degradation of organic dyes.*Sci. Rep.*, 10, 47–7 2020.
- [49]<https://pmb-int.univ-temouchent.edu.dz/mémoire>.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [50]. Klaus, T.; Joerger, R.; Olsson, E.; Granqvist, C.-G. Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96, 13611–13614. [CrossRef, USA 1999].
- [51]. Lateef, A.; Adelere, I.A.; Gueguim-Kana, E.B.; Asafa, T.B.; Beukes, L.S. Green synthesis of silver nanoparticles using keratinase obtained from a strain of *Bacillus safensis* LAU 13. *Int. Nano Lett.*, 5, 29–35. [CrossRef, 2015].
- [52]. Kathiraven, T.; Sundaramanickam, A.; Shanmugam, N.; Balasubramanian, T. synthesis of silver nanoparticle using marine algae *Caulerparacemosa* and their antibacterial activity against some human pathogens. *Appl. Nanosci.*, 5, 499–504. [CrossRef, 2015].
- [53]. Salari, Z.; Danafar, F.; Dabaghi, S.; Ataei, S.A. Sustainable synthesis of silver nanoparticles using macroalgae *Spirogyra varians* and analysis of their antibacterial activity. *J. Saudi Chem. Soc.*, 20, 459–464. Cross Ref, 2016.
- [54] Introduction à la Spectroscopie UV-visible, publié le 15.09.2012
- [55] Article par Donald A. Ramsy, publié le 13.04.2006, modifier le 13.04.2021
- [56] <https://culturesciences.chimie.ens.fr>
- [57] François Couplan, *Les plantes et leurs noms : Histoires insolites*, Éditions Quae, 2012, p. 120
- [58] <https://jardinier-malin.fr>
- [59] Larry G. French, « *Isolation of (R)-(+)-Pulegone from the European Pennyroyal *Mentha Pulegium** », *The Chemical Educator*, vol. 7, n° 5, p. 270–277, octobre 2002.
- [60] Éliane Astier et Bernard Bertrand, *Les armoises, mères des simples : armoise commune, absinthe, génépi, aurone, estragon, armoise annuelle...*, Escalquens, Terran, coll. « Le compagnon végétal » (n° 24), (ISBN 978-2-35981-156-8, ISSN 1272-4025, 2021).
- [61] <https://www.gettyimages.fr/photos>