

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département: Chimie Industrielle

Réf: .....



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: كيمياء صناعية

المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du Diplôme de

Doctorat en Sciences

**Option : Génie des procédés**

**Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules de ZnO à  
l'aide d'extrait des feuilles de *Phoenix dactylifera L* et leur  
applications.**

Présenté par :

**GUERRAM Abdelmadjid**

Soutenu publiquement le 20/10/2022

**Devant le jury composé de:**

*SAKRI Adel*

*BEN HAOUA Boubaker*

*MERZOUGUI Abdelkrim*

*Belghit Mohamed Yazid*

*Ben Tammam Hachemi*

*Président*

*Encadreur*

*Examineur*

*Examineur*

*Co-Encadreur*

*MCA*

*Professeur*

*Professeur*

*MCA*

*Professeur*

*Université Mohamed Khider Biskra*

*Université Hama Lakhdar El Oued*

*Université Mohamed Khider Biskra*

*Université Hama Lakhdar El Oued*

*Université Mohamed Khider Biskra*



## **Remerciements**

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de génie des procédés de l'Université d'El- Oued, MEB à l'université Mohamed Khider – BISKRA-.

Je remercie vivement Monsieur **Boubaker BENHAOUA**, Professeur à l'université d'El- Oued pour avoir accepté de diriger et encadrer ce travail de thèse. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de la préparation de cette thèse. Et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses encouragements et sa patience durant mon parcours de doctorat.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur **Hachemi Ben TEMAM**, Co-directeur de thèse pour ses qualités académiques, humaines et ses encouragements.

Je remercie vivement Monsieur **Adel SAKRI** Maître de Conférences à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider mon jury de soutenance de thèse.

Mes profonds remerciements vont aux Messieurs: **Abdelkrim MERZOUGUI** Professeur à l'université de Biskra et **Belghit Mohamed Yazid** Maître de Conférences à l'université d'El-Oued, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'accepter d'examiner et de juger le travail de cette thèse.

Je remercie sincèrement Monsieur **Salah-eddine LAOUINI**, Professeur à l'Université d'El-Oued, pour son aide, politesse et son support moral.

Je tiens à remercier vivement Messieurs: **BARANI Djamel**, Maître de Conférences à l'université d'El- Oued, et **Noureddine GHERRAF**, Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi pour leur aide et soutien apporté à l'avancement de ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur **Boudiaf Moussa**, Maître de Conférences à l'université d'El-Oued, pour son soutien et encouragement durant toutes ces années.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à: **Brahim GASMI**, **Ali TLIBA**, et **R. KAROUI** pour l'aide précieuse qu'ils n'ont cessé de m'apporter tout le long de ce travail.

Un grand merci à tous mes amis et collègues de l'université d'El-Oued pour leur aide, leur soutien et leurs encouragements durant toutes ces années de collaboration et de travail.

*Je tiens également à remercier toute ma famille pour leur soutien permanent qu'ils n'ont cessé de m'apporter.*

**Merci à tous**

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail ;*

*A la mémoire de ma chère  
mère, que Dieu repose son  
âme en paix.*

*A mon père que Dieu le  
protège.*

*A ma femme, mes enfants  
(Iyad, Sadjid et Djouri).*

*A toutes les familles ; Guerram  
et Ferrah.*

# SOMMAIRE

## SOMMAIRE

Remerciements	I
Dédicace	II
Sommaire	III
Liste des tableaux	VI
Liste des figures	IX
Introduction générale	1

### **Chapitre I : Propriétés générales de ZnO**

I.1 Structure en cristal	4
I.1.1 L'oxyde de zinc	4
I.1.2 Propriétés structurales et cristallographiques	4
I.1.3 Structure de bande électronique	8
I.2 Propriétés électriques	9
I.3 Propriétés optiques	10
I.4 Les méthodes de préparation des ZnO	11
I. 4.1- Méthodes physiques	12
I.4.1-1 Le broyage à billes à haute énergie	13
I.4.1-2 Dépôt physique de vapeur	14
1. Évaporation thermique	15
2. Pulvérisation	16
I.4.1-3 Épitaxie par jet moléculaire	18
I.4.1-4 Ablation au laser	20
I. 4.2- Méthodes chimiques	21
I. 4.2-1 Sol-gel	21
I. 4.2-2 Synthèse hydrothermale / solvothermale	23
I. 4.2-3 Synthèse sonochimique	25
I.5 Références bibliographique	27

### **Chapitre II : Généralité sur les synthèses vertes**

II.1 Histoire de synthèse verte	37
II.1-1 Chimie verte	37
II.1-2 Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes	42
II.1-3 Avantages de l'utilisation de la chimie verte	43
II.1-4 Inconvénients liés à la méthode de la chimie verte	44

II.2 Le palmier dattier <i>Phoenix Dactylifera L</i>	44
II.2-1 Histoire et origine	44
II.2-2 Description botanique	45
II.2-2.1 Taxonomie	45
II.2-2.2 Systématique	46
II.3.Répartition géographique du palmier dattier	46
II.4. Morphologie du palmier dattier	47
II.4.1. Le système racinaire	48
II.4.2. L'appareil végétatif	49
II.4.3. L'Appareil de reproduction	50
II.5.Cycle de développement	51
II.6. Exigences écologiques du palmier dattier	51
II.6.1.Les exigences climatiques	51
II.6.2.Exigences hydriques	52
II.6.3.Exigences édaphiques	52
II.7.Intérêt et importance des palmiers dattiers	53
II.7.1.Importance économique :	53
II.7.2.Thérapeutiques	54
II.8. Les méthodes de caractérisation des nanoparticules de ZnO vertement préparées	54
II.8.1 Matériel de caractérisation	54
II.8.2 Propriétés structurales et morphologiques:	55
II.8.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	55
II.8.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)	57
II.8.3 Propriétés optiques	59
II.8.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	59
II.8.3.2 Spectromètre d'absorption UV-visible	59
II.9 Références bibliographique	61
<b>Chapitre III :</b>	
<b>Synthèse et caractérisation</b>	
III.1. Matériels et méthodes	73
III.1.1.Matériels végétaux	73
III.1.2. Méthodologie	73
III.1.2.1. Préparation des échantillons	73



III.1.2.2 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de Zinc	74
III.2. Résultats et discussion	75
III.2.1. Phytoréduction des ions de Zinc et mécanisme impliqué	75
III.3.2. Caractérisation des NPs d'oxyde de Zinc	78
III.3.2.1. Caractérisations optiques	78
III.3.2.1.1. Spectromètre d'absorption UV-visible	78
III.3.2.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	80
III.3.2.2. Caractérisations structurales et morphologiques	81
III.3.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	81
III.3.2.2.2. Microscopie électronique à balayage	83
III.4. Conclusion	85
III.5 Références bibliographique	86

## **Chapitre IV : Evaluation de l'activité antioxydant**

VI.1 Définition	87
VI.2 Différent types d'antioxydants	87
IV.3. Le stress oxydatif	87
IV.3.1. Les radicaux libres	87
IV.3.2. Rôles physiologiques des radicaux libres	89
IV.3.3. Implications pathologiques des espèces oxygénées réactives	89
IV.4. Les antioxydants et Système de défense antioxydant	89
IV.4.1. Les antioxydants endogènes (enzymatiques)	89
IV.4.2. Les antioxydants exogènes (non enzymatiques)	90
IV.5. Evaluation de l'activité antioxydant	90
IV.5.1. Réactifs chimiques	90
IV.5.2. Préparation des suspensions de nanoparticules d'oxyde de Zinc	91
IV.5.3. Activité antioxydant totale (CAT)	91
IV.5.4. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényl-1- picrylhydrazyl)	95
VI.6 Références bibliographique	100
<b>Conclusion générale</b>	102

**Publication**

**Résumé**

N°	Liste des figures	page
01	<b>Figure I.1 :</b> Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc : les atomes O sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires.	5
02	<b>Figure I.2 :</b> Les plans cristallographiques du ZnO.	6
03	<b>Figure I.3 :</b> Diagramme schématique montrant la structure électronique de bande d'un semi-conducteur.	8
04	<b>Figure I.4 :</b> Représentation schématique des courbes d'énergie de la bande de valence et de conduction par rapport à l'élan cristallin d'un semi-conducteur direct et indirect. L'énergie minimale de l'écart indirect de bande a un élan cristallin décalé de la courbe de valence.	9
05	<b>Figure I.5 :</b> Modèle de balle et de bâton des positions atomiques détendues de l'hydrogène interstitiel : a) au site de liaison-centre parallèle à l'axe c ; b) au site d'anti-collage perpendiculaire à l'axe c ; c) au site d'oxygène de substitution.	10
06	<b>Figure I.6 :</b> Diagramme de bande illustrant différents processus qui composent les spectres de photoluminescence, la relaxation d'excitation et la recombinaison dans l'espace k.	11
07	<b>Figure I.7 :</b> Les différentes méthodes de synthèse pour la culture des nanoparticules.	12
08	<b>Figure I.8 :</b> Schéma de principe du broyage à haute énergie.	13
09	<b>Figure I.9 :</b> Schéma du système d'évaporation thermique.	15
10	<b>Figure I.10 :</b> Schéma du procédé de pulvérisation. L'argon est ionisé par une forte différence de potentiel. Après l'impact, les atomes cibles sont libérés et se déplacent vers le substrat où ils forment des couches d'atomes dans le film mince.	17
11	<b>Figure I.11 :</b> Schéma schématique de l'épitaxie du faisceau moléculaire montrant l'évaporation d'atomes ou de molécules de deux sources différentes sur un substrat chauffé [80].	19
12	<b>Figure I.12 :</b> Schéma de l'ablation au laser.	20
13	<b>Figure I.13 :</b> Schéma d'un procédé sol-gel pour nanopoudres.	22
14	<b>Figure I.14 :</b> Illustration schématique de l'autoclave utilisé dans la synthèse hydrothermique.	24

15	<b>Figure I.15 :</b> Schéma illustrant (I) la configuration, (II) l'effet de cavitation acoustique dans la synthèse sonochimique.	25
16	<b>Figure II.1:</b> Mécanisme de synthèse verte.	43
17	<b>Figure II.2:</b> Photo de Phoenix Dactylifera L.	46
18	<b>Figure II.3:</b> Morphologie du palmier dattier.	48
19	<b>Figure I.4:</b> Schéma d'une palme adulte.	50
20	<b>Figure II.5:</b> Illustration des différents signaux produits lors de l'interaction faisceau électronique- échantillon dans le microscope SEM et les régions à partir desquelles les signaux peuvent être détectés.	56
21	<b>Figure II.6:</b> Schéma illustrant la loi de Bragg.	58
22	<b>Figure III.1:</b> Les étapes de préparation de nanoparticules de ZnO.	75
23	<b>Figure III.2:</b> Le colorant (a) extrait des feuilles de Phoenix Dactrylifera. L, (b) un mélange de feuilles de Phoenix Dactrylifera. L et l'acétate de zinc.	76
24	<b>Figure III.3:</b> Mécanisme de formation de nanoparticules utilisant les extraits de plantes [4].	77
25	<b>Figure III.4:</b> Mécanisme de synthétise des NPs d'oxyde de Zinc à partir de l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L.	78
26	<b>Figure III.5:</b> Spectres d'absorbance Uv-vis des NP de ZnO synthétisés dans la solution avec une quantité massique d'acétate de zinc: a) pic maximum d'absorption de la plaque, b) Energie de gap (Eg) des nanoparticules de ZnO préparées à partir de la relation de Tauc.	79
27	<b>Figure III.6:</b> Spectre FTIR de l'extrait de Phoenix dactylifera L et des nanoparticules de ZnO préparées en fonction de la masse d'acétate de Zinc ajoutée.	81
30	<b>Figure III.7 :</b> Diagrammes de diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO en fonction de la concentration massique.	82
31	<b>Figure III.8:</b> Images SEM de nanoparticules de ZnO synthétisées vertes: a) 0,2 g, b) 0,4 g, c) 0,6 g, d) 0,8 g et e) 1,0 g.	84
32	<b>Figure IV.1:</b> Courbe d'étalonnage d'acide ascorbique pour évaluation de la capacité antioxydant totale.	92
33	<b>Figure IV.2:</b> La capacité antioxydant totale des différents échantillons.	94
34	<b>Figure IV.3:</b> Mécanisme de capture du radical libre DPPH en molécule	95

DPPH-H en présence d'antioxydant.

35	<b>Figure VI.4 :</b> Activité antioxydant DPPH des nanoparticules de ZnO de concentration 0,2 g.	96
36	<b>Figure VI.5 :</b> Activité antioxydant DPPH des nanoparticules de ZnO de concentration 0,4 g.	97
37	<b>Figure VI.6:</b> Activité antioxydant DPPH des nanoparticules de ZnO de concentration 0,6 g.	97
38	<b>Figure VI.7 :</b> Activité antioxydant DPPH des nanoparticules de ZnO de concentration 0,8 g.	98
39	<b>Figure VI.8:</b> Activité antioxydant DPPH des nanoparticules de ZnO de concentration 1,0 g.	98

<b>N°</b>	<b>Liste des tableaux</b>	<b>page</b>
<b>01</b>	<b>Tableau I.1</b> : Les caractéristiques de la structure cristalline de ZnO.	7
<b>02</b>	<b>Tableau I.2</b> : Conditions de synthèse de l'évaporation thermique et caractéristiques morphologiques du ZnO.	16
<b>03</b>	<b>Tableau I.3</b> : Différents types de sources d'énergie de magnétons de pulvérisation.	17
<b>04</b>	<b>Tableau II.1</b> : Les douze principes de la chimie verte qui ont été formulés comme lignes directrices en vue de réduire et/ou d'éliminer la pollution de l'environnement.	38
<b>05</b>	<b>Tableau II.2</b> : Sélection d'entités biologiques utilisées dans la synthèse des nanoparticules.	39
<b>06</b>	<b>Tableau II.3</b> : Liste des différentes plantes utilisées pour la synthèse de nanoparticules de ZnO.	41
<b>07</b>	<b>Tableau II.4</b> : Evolution de production de dattes (%) en Algérie de 2001 à 2010 (FAO.2012).	54
<b>08</b>	<b>Tableau II.5</b> : Aperçu des techniques expérimentales nécessaires à l'étude de la morphologie, de la structure et des propriétés des nanoparticules de ZnO.	55
<b>09</b>	<b>Tableau III-1</b> : Eg des nanoparticules de ZnO synthétisées en fonction de la concentration massique.	80
<b>10</b>	<b>Tableau III-2</b> : Taille des nanoparticules de ZnO synthétisées en fonction de la concentration massique d'acétate de Zinc avec du pic XDR principal de ZnO.	83
<b>11</b>	<b>Tableau IV.1</b> : La capacité antioxydant totale des différents échantillons.	93

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## Introduction générale

L'objectif de la nanotechnologie consiste à produire des objets ou matériaux ayant une taille des grains inférieurs à 100 nanomètres. Ces nanomatériaux sont composés de nanoparticules qui, contrairement aux particules très fines d'origine naturelle ou provenant d'une combustion, sont produites intentionnellement. Les nanomatériaux peuvent être des métaux, céramiques, carbones, polymères ou encore des silicates qui présentent l'intérêt d'avoir des caractéristiques spécifiques et unique par rapport aux mêmes matériaux à l'échelle macroscopique. L'acquisition de ces nouvelles propriétés physico-chimiques ouvre ainsi un immense champ de recherches fondamentales et appliquées regroupées sous l'appellation de «nanosciences». [01]

La possibilité d'élaborer des nanoparticules, avec différentes morphologies et tailles, a permis le développement de nouvelles propriétés, ainsi que l'amélioration de celles plus conventionnelles, quelles soient physique, chimique ou biologique, relativement à ce que l'on connaît de leur équivalent massifs.

Différents procédés chimiques et physiques sont largement utilisés pour synthétiser des nanoparticules métalliques. Cependant, ces méthodes de production sont généralement coûteuses, à forte intensité de main-d'œuvre et potentiellement dangereuses dans l'environnement et les organismes vivants. [02]

Les progrès de la science et de la technologie à l'échelle nanométrique ont stimulé de grands efforts pour développer de nouvelles stratégies rentables et en même temps sûres et respectueuses de l'environnement pour la production de nanoparticules ayant les caractéristiques souhaitées.

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 [03]. Cette méthode utilise de nombreuses ressources écologiques telles que des extraits de plantes. L'utilisation de ce dernier a pris une importance considérable grâce à l'amélioration des propriétés chimiques, physiques et biologiques des particules synthétisées par cette méthode [04].

Parmi les oxydes des semi-conducteurs on trouve l'oxyde de zinc (ZnO) qui est parmi les oxydes métalliques retrouvés grandement dans l'environnement, présente des propriétés

très intéressantes, et utilisé dans des domaines aussi divers et variés tels que les industries pharmaceutiques, électroniques, cosmétiques et médicales.

L'objet de ce travail de thèse consiste à synthétiser et caractériser des nanoparticules d'oxyde de Zinc par le procédé de chimie verte en utilisant l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera* L, suivi par des caractérisations par diffraction des rayons X, un microscope électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge, UV-visible, et étudier leur activité antioxydants.

Les grands axes de ce travail de recherche se présentent comme suit:

Le premier chapitre présente les propriétés de base de l'oxyde de zinc (ZnO) telles que sa structure cristalline, ses paramètres de treillis, sa structure de bande électronique, ses propriétés électriques, ses propriétés optiques, ses propriétés magnétiques et ses propriétés thermiques seront discutées. En outre, le chapitre donnera un aperçu certain des méthodes couramment utilisées pour la préparation des nanoparticules ZnO et traite également des avantages, des inconvénients, ainsi que des limitations associées aux différentes méthodes.

Le deuxième chapitre expose en détail une généralité sur la chimie verte, leur mécanisme pendant la préparation de nanoparticules de l'oxyde de Zinc, ainsi que les avantages et inconvénients des synthèses vertes, en suite d'une étude bibliographique réalisée sur l'espèce *Phoenix Dactylifera* L, et les techniques des caractérisations sont présentées, de manière à confirmer la nature des échantillons obtenus par la synthèse verte.

Le troisième chapitre présente tout d'abord une description détaillée le protocole expérimental utilisée de la synthèse des nanoparticules de ZnO, ainsi qu'une brève des techniques d'analyse de caractérisation utilisées dans cette étude ainsi que, l'ensemble des résultats a été discuté aussi dans ce chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous avons évalué l'activité antioxydant des produits obtenus.

La thèse se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de thèse, et par une présentation de quelques perspectives recherche.



**Références**

[01] Marie-Anne Guitou. « Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels. L'exemple duTiO<sub>2</sub> ». Sciences pharmaceutiques. 2014. Page : 18.

[02] Makarov. V. V, Love. A. J, Sinitsyna. O. V, Makarova. S. S, Yaminsky. I. V, Taliansky. M. E, Kalinina. N. O, (2014) « “Green” Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants » *Acta Naturae vol. 6 № 1 (20)*.

[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 :**  
**PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE ZnO**

Les nanoparticules sont connues comme les éléments fondamentaux de la nanotechnologie, une étude consacrée aux matériaux de 1 à 100 nm. En conséquence, la synthèse de nombreuses nanoparticules est devenue un élément important de la science et de l'ingénierie à l'échelle nanométrique. Parmi eux, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) sont d'un grand intérêt en raison de plusieurs propriétés favorables, y compris une bonne transparence, une mobilité élevée des électrons, un écart de large bande et une luminescence de température ambiante [1].

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés de base de l'oxyde de zinc (ZnO) telles que sa structure cristalline, ses paramètres de treillis, sa structure de bande électronique, ses propriétés électriques, ses propriétés optiques, ses propriétés magnétiques et ses propriétés thermiques seront discutées. En outre, le chapitre donnera un aperçu certain des méthodes couramment utilisées pour la préparation des nanoparticules ZnO et traite également des avantages, des inconvénients, ainsi que des limitations associées aux différentes méthodes.

## I.1 Structure en cristal

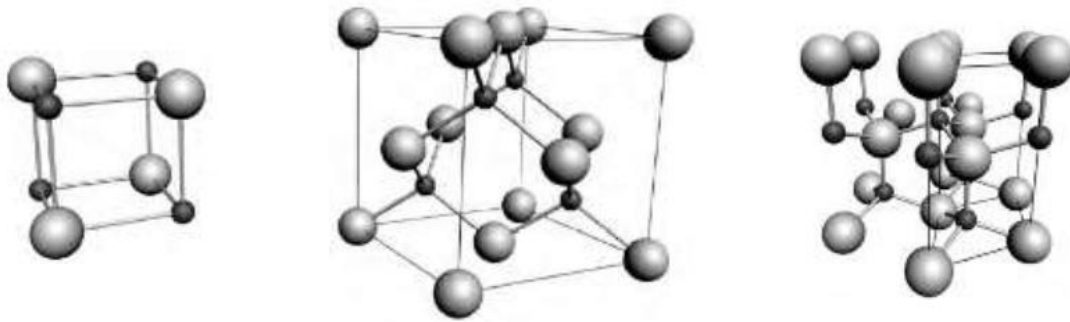
### I.1.1 L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) a attiré beaucoup d'attention au sein de la communauté scientifique comme étant « *le matériau de futur* ». À partir de 1935 [2], l'intérêt porté à l'oxyde de zinc (ZnO) n'a cessé de croître depuis qu'ont été montrées ses remarquables propriétés d'émissivité dans l'ultraviolet et le bleu, combinées à une stabilité chimique supérieure à celles de GaN [3,4], une large énergie de gap ( $\sim 3.4\text{eV}$ ), une grande énergie de liaison excitonique ( $\sim 60\text{meV}$ ) à la température ambiante, ainsi que la capacité d'élaboration sur des substrats monocristaux [5]. On peut citer d'autres aspects favorables de ZnO qui sont le faible seuil de puissance pour le pompage optique et la biocompatibilité.

Il est ainsi devenu particulièrement attractif pour différentes applications en microélectronique, électronique de spin, mais aussi dans le domaine médical. Beaucoup de difficultés ont été surmontées dans la fabrication du ZnO ; spécialement le type p ; réalisé actuellement ce qui a permis le développement de multiples dispositifs [7,8].

### I.1.2 Propriétés structurales et cristallographiques

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de *zincite* à l'état naturel, possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Rocksalt, la phase Blende et la phase Wurtzite, illustrées dans la figure I.1.



a) La phase Rock Salt.

b) La phase Blende.

c) La phase Wurtzite.

**Figure I.1** : Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc : les atomes O sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires [5].

La structure Wurtzite (hexagonale) est définie comme étant la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (~10-15 GPa) est appliquée sur la structure [8].

Dans notre travail, on s'est intéressé à la cristallisation selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite, les paramètres de maille  $a$  (étant le côté d'un losange constituant la base) et  $c$  (le côté parallèle à l'axe  $oz$ ) sont respectivement 0.325 nm et 0.521 nm. Les atomes de zinc sont tétracoordonnés et la structure de l'oxyde de zinc peut être représentée par deux réseaux hexagonaux compacts, l'un est constitué d'ions  $Zn^{2+}$ , et l'autre d'ions  $O^{2-}$ . Ces réseaux se déduisent l'un de l'autre par la translation parallèle à l'axe  $c$  de la maille, comme le montre la figure I.2.

Le paramètre  $u$  est sans dimension, et définit la longueur du lien parallèle à l'axe ( $oz$ ). Ce paramètre est lié aux paramètres de maille par la relation suivante [9] :

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (I.1)$$

D'après cette relation, on remarque que si le rapport ( $c/a$ ) augmente le paramètre  $u$  augmente.

La distance séparant les plans réticulaires d'indices ( $h, k, l$ ) est donnée par la relation :

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

La condition de stabilité de cette structure est :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (I.3)$$

Où  $R_a$  et  $R_c$  désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- Pour une structure hexagonale compacte (H.C), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8} c \quad (\text{I.4})$$

Avec:

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \quad \text{et} : 2R_a < a$$

Dans les coordonnées partielles d'une structure de wurtzite idéale :  $u=3/8=0.375$ .

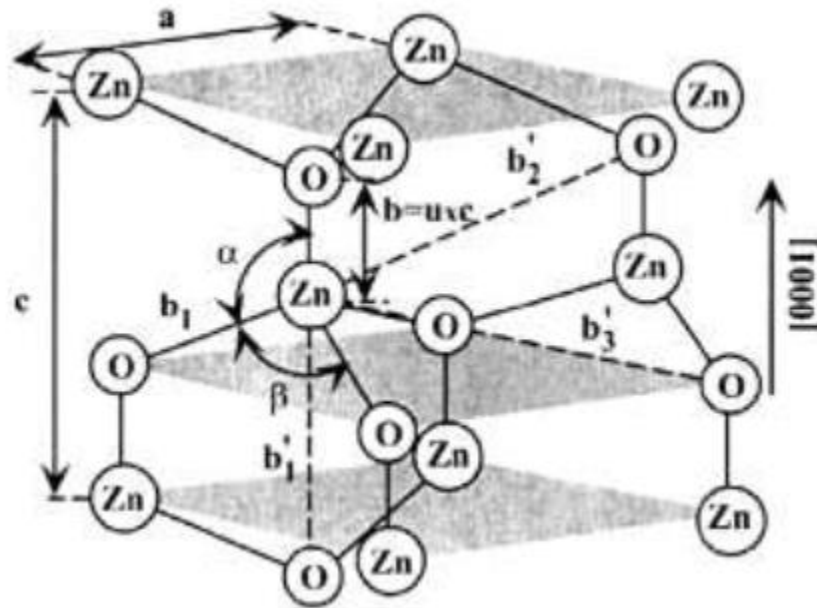


Figure I.2 : Les plans cristallographiques du ZnO [9].

$\alpha$  et  $\beta$  dans la figure ci-dessus représentent les angles de liaison et ils sont égales à  $109.07^\circ$  dans un cristal wurtzite idéal.

Chaque cellule d'unité inclut quatre atomes et chaque atome d'une catégorie (atome de groupe II) est entouré de quatre atomes d'une autre catégorie (groupe VI) ou vice versa, qui sont positionnés aux bords d'un tétraèdre. Dans un vrai cristal de ZnO, la structure de wurtzite ne suit pas la même disposition que celle d'une structure idéale, puisque le rapport ( $c/a$ ) ou la valeur de  $u$  est différente. Cette différence est probablement due à la stabilité et à l'ionité de la maille. Il est connu que dans un cristal ZnO, les défauts ponctuels tels que les antisites de zinc, les espaces laissés par les atomes d'oxygènes et les défauts de profondeur tels que les dislocations augmentent les constantes de la maille, et restent moins importantes dans les couches hétéro-épitaxiales [10,11]. Les caractéristiques de la structure cristalline de ZnO sont présentées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Les caractéristiques de la structure cristalline de ZnO.

$a$ [Å]	$c$ [Å]	$c/a$	$u$	Réf
<b>Wurtzite</b>				
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819	[12] <sup>a</sup>
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817	[13] <sup>b</sup>
3.286	5.241	1.595	0.383	[14] <sup>c</sup>
3.2498	5.2066	1.6021		[15] <sup>d</sup>
3.2475	5.2075	1.6035		[16] <sup>e</sup>
3.2497	5.206	1.602		[17] <sup>f</sup>
		1.593	0.3856	[18] <sup>g</sup>
		1.600	0.383	[19] <sup>h</sup>
<b>Zinc blende</b>				
4.619 <sup>c</sup> , 4.60 <sup>g</sup> , 4.463 <sup>i</sup> , 4.37 <sup>i</sup> , 4.47 <sup>i</sup>				
<b>Rock salt</b>				
4.271 <sup>a</sup> , 4.283 <sup>d</sup> , 4.294 <sup>e</sup> , 4.30 <sup>g</sup> , 4.280 <sup>j</sup> ,				
4.275 <sup>k</sup> , 4.058 <sup>k</sup> , 4.316 <sup>k</sup> , 4.207 <sup>k</sup> , 4.225 <sup>l</sup>				

a : Mesuré par diffraction des rayons X.

b : Mesuré par diffraction des rayons X.

c : Calculé en utilisant la méthode ab initio de la combinaison linéaire de l'atome orbital (LCAO).

d : Mesuré en utilisant EDXD.

e : Mesuré par diffraction des rayons X.

f : Mesuré par diffraction des rayons X.

g : Calculé en utilisant la première période principale de Hartree-Fock (HF) au moyen du programme de combinaison linéaire de l'atome orbital (LCAO).

h : Calculé en utilisant ab initio (le niveau quantum-mécanique par l'arrangement de Berryphase s'est appliqué aux orbitales cristallines délocalisé et par la définition des fonctions de Wannier bien-localisées).

i : Mesuré en utilisant RHEED, XRD, et TEM [20].

j : Mesuré par diffraction des rayons X [21].

k : Mesuré en utilisant EDXD, et calculé en utilisant la perturbation d'ions de Coulomb Hartree-Fock, GGA, et la méthode de LDA [22].

l : Calculé en utilisant la première période principale de Hartree-Fock [23].

### I.1.3 Structure de bande électronique

ZnO présente un large écart de bande d'environ 3,3 eV à température ambiante [24]. 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 I.3 montre un diagramme simplifié de bande d'énergie utilisée pour décrire les semi-conducteurs. L'écart de bande représente la différence d'énergie minimale entre le haut de la bande de valence (état complet) et le bas de la bande de conduction (état vide). Puisque pour ZnO la bande de valence et les bords de bande de conduction se produisent à la même valeur de l'élan d'électron comme indiqué dans la figure I.4, le matériel est appelé un semi-conducteur direct d'écart de bande [25, 26].

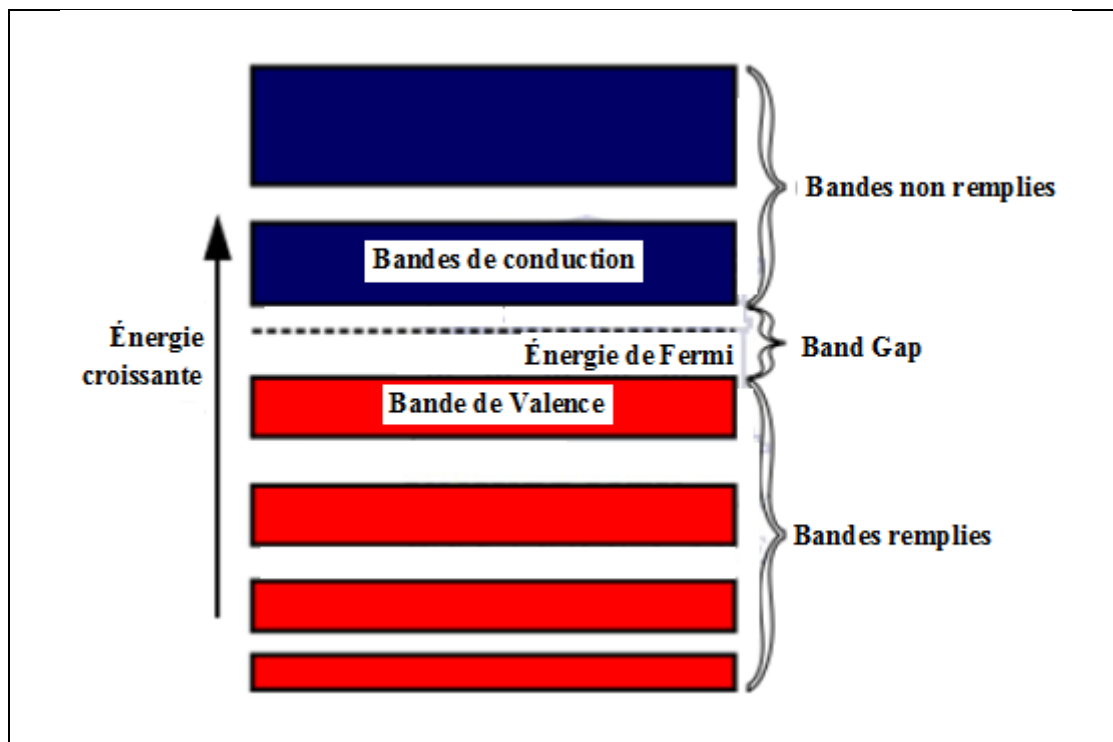
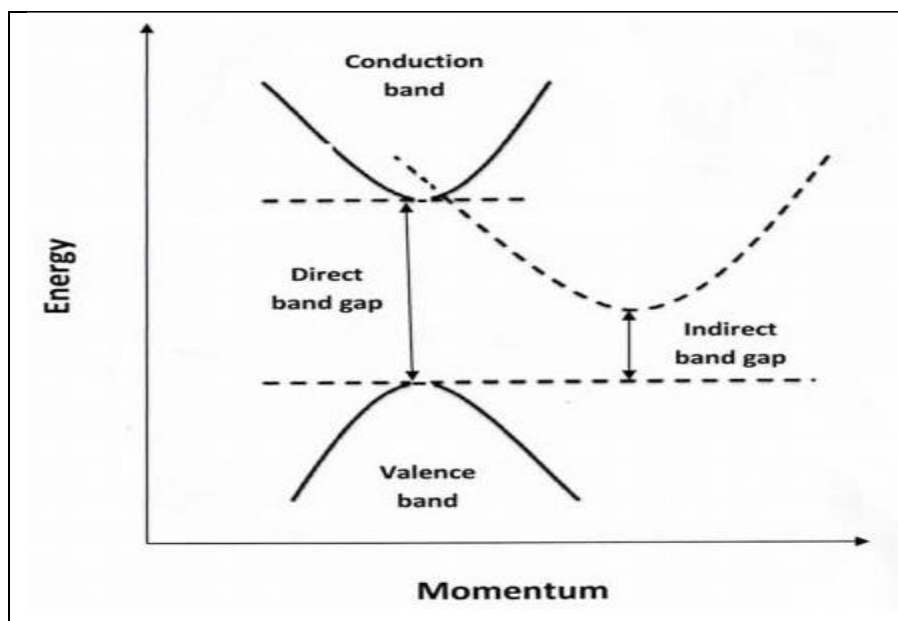


Figure I.3 : Diagramme schématique montrant la structure électronique de bande d'un semi-conducteur [27].



**Figure I.4 :** Représentation schématique des courbes d'énergie de la bande de valence et de conduction par rapport à l'élan cristallin d'un semi-conducteur direct et indirect. L'énergie minimale de l'écart indirect de bande a un élan cristallin décalé de la courbe de valence [28].

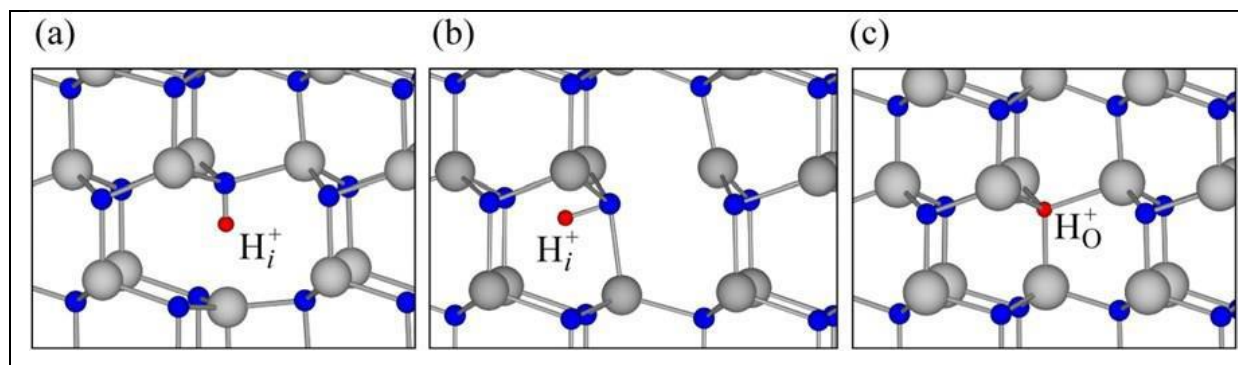
Les photons d'incident excitent les électrons de la bande de valence à la bande de conduction étant donné que l'énergie du photon dépasse celle de l'écart de bande du matériau semi-conducteur. Lorsque ces électrons tombent de la bande de conduction à la bande de valence, ils émettent l'énergie de transition électronique dans la gamme de lumières visibles. Cela crée un pair 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 [29]. 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 [30, 31].

## I.2 Propriétés électriques

ZnO existe principalement comme un semi-conducteur de type n, dont la conductivité involontaire de type n fréquemment observée était censé être dû à l'existence de défauts de points indigènes attribués aux postes vacants d'oxygène et aux ions interstitiels Zn qui agissent en tant que donateurs dans le treillis ZnO [32]. Des études récentes indiquent que les



postes vacants en oxygène sont en fait profond plutôt que des donneurs peu profonds et ne peuvent pas causer la conductivité de type  $n$  observée [33]. Le cours serait lié à l'incorporation involontaire d'impuretés des donneurs qui agissent comme des donateurs peu profonds, l'hydrogène était un candidat probable. Il a été confirmé que l'hydrogène interstitiel et l'hydrogène de substitution agissent en tant que donneurs peu profonds dans ZnO [34]. L'hydrogène interstitiel forme un lien fort avec O dans ZnO, et agit comme un donateur peu profond contrairement à son comportement amphotère dans les semi-conducteurs controversés et diffuse facilement. L'hydrogène interstitiel préfère les sites où il peut se lier fortement à un atome d'oxygène, formant une longueur de liaison O-H de 0,99 - 1,01 Å, comme le montre la figure I.5(a) et (b). D'autre part, l'hydrogène de substitution sur un site d'oxygène (indiqué à la figure I.5(c)) se diffuse facilement et peut alternativement être considéré comme un complexe composé d'hydrogène et d'une vacance d'oxygène [35, 36].

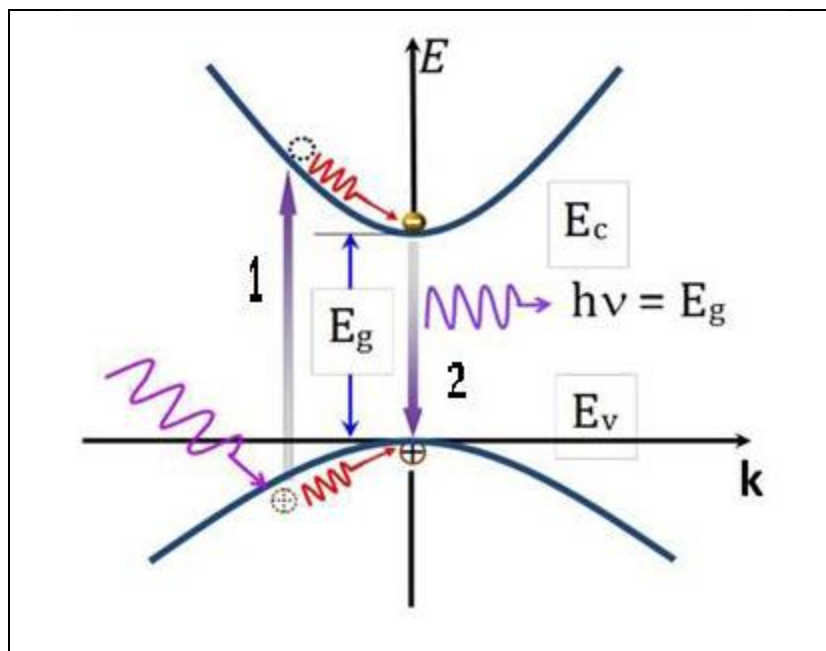


**Figure I.5 :** Modèle de balle et de bâton des positions atomiques détendues de l'hydrogène interstitiel : a) au site de liaison-centre parallèle à l'axe  $c$  ; b) au site d'anti-collage perpendiculaire à l'axe  $c$  ; c) au site d'oxygène de substitution [37].

### I.3 Propriétés optiques

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. [38]. À température ambiante, le spectre de la photoluminescence (PL) de ZnO se compose généralement d'une bande d'émission UV et d'une large bande d'émission. La luminescence est une émission légère par toute procédée autre que le chauffage. La luminescence dans les semi-conducteurs est le résultat direct des transitions d'électrons de niveaux d'énergie plus élevés à plus faibles. Figure I.6 montre une structure de bande simplifiée d'un semi-conducteur près du centre de la première zone Brillouin où un matériau avec l'énergie de l'écart de bande  $E_g$  est irradié par la lumière ou la chaleur avec l'énergie  $h\nu > E_g$ , résultant en l'excitation d'un électron. L'électron et le trou ses thermiques à

l'état d'énergie le plus bas de leurs bandes respectives par émission de photons. Avant de recombiner à travers l'écart fondamental de bande où les niveaux de défaut dans l'écart de bande, ils émettent des photons des énergies correspondantes [39].



**Figure I.6 :** Diagramme de bande illustrant différents processus qui composent les spectres de photoluminescence, la relaxation d'excitation et la recombinaison dans l'espace  $k$  [39].

#### I.4 Les méthodes de préparation des ZnO

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 [40]. La synthèse des nanoparticules est divisée en deux catégories : les méthodes « descendante » et « ascendante ». L'approche descendante commence par un morceau en vrac de matériau de démarrage, puis le réduit à la dimension nanométrique, tandis que l'approche ascendante commence à partir de niveaux atomiques ou moléculaires et les assemble en particules plus grandes. Ces méthodes de synthèse sont plus largement classées dans les méthodes de chimie physique, chimie verte, comme le montre la figure I.7 [41, 42].

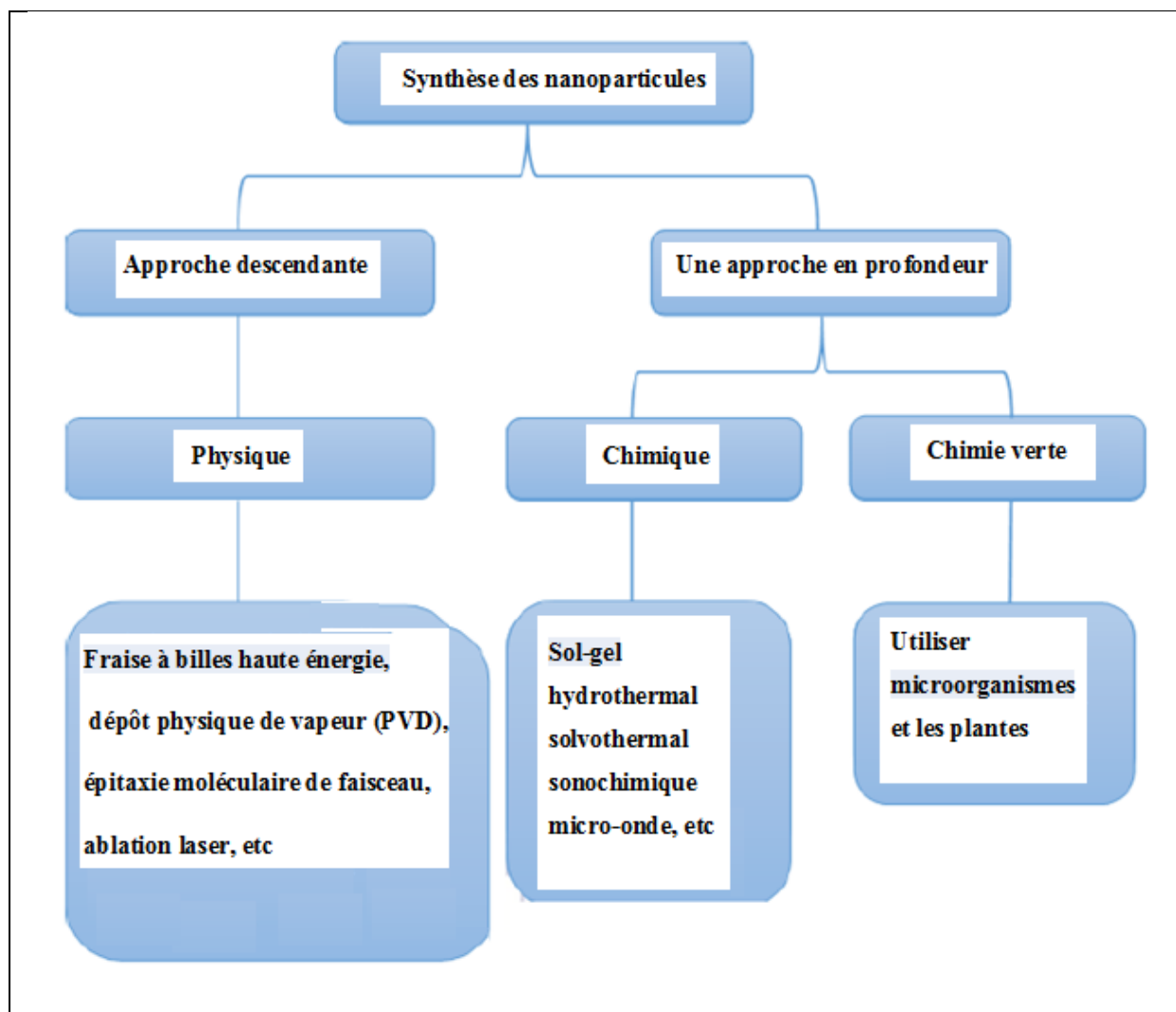


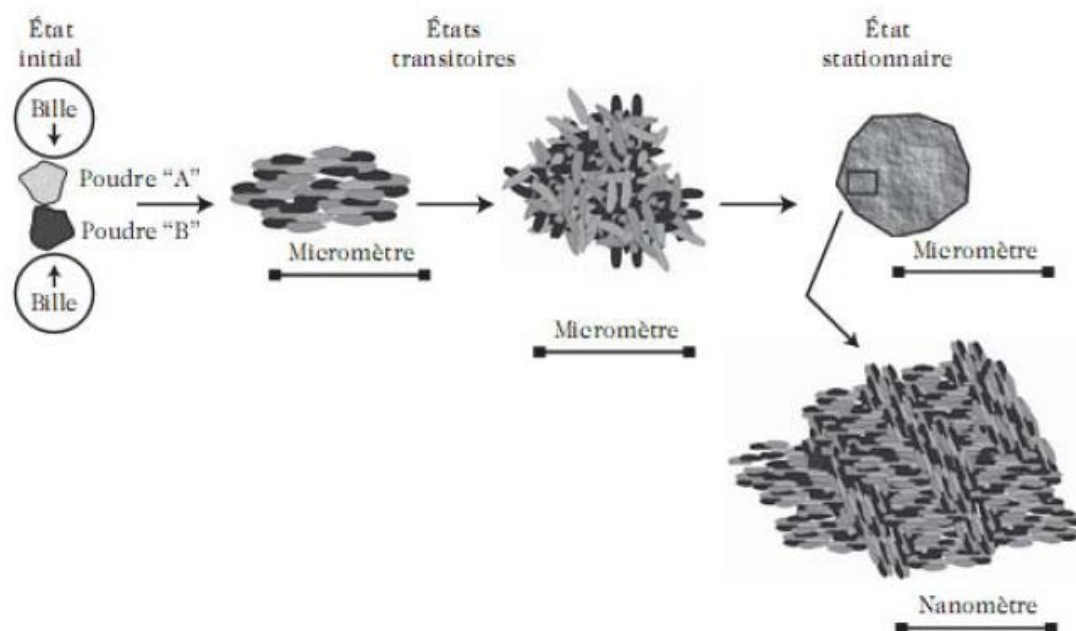
Figure I.7: Les différentes méthodes de synthèse pour la culture des nanoparticules [43].

#### I. 4.1- Méthodes physiques

L'approche de synthèse physique comprend une variété de méthodologies (comme le montre la figure I.7) qui sont favorisées pour leurs nanoparticules ZnO de haute qualité. Ces méthodologies comprennent le broyage de billes, le dépôt de vapeur physique, l'évaporation thermique, dépôt par pulvérisation cathodique, l'épitaxie moléculaire de faisceau, l'ablation de laser, la décomposition chimique de vapeur, l'évaporation thermique et la condensation [44]. Cependant, ces méthodes nécessitent un aspirateur élevé et des températures élevées qui nécessitent non seulement une attention particulière de la part du personnel d'exploitation, mais aussi un système d'eau de refroidissement pour dissiper les grandes charges thermiques [45, 46].

### I.4.1-1 Le broyage à billes à haute énergie

Le broyage mécanique à haute énergie également appelé mécanosynthèse a été développé dans les années 60, par John Benjamin [47]. Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. C'est le rapport des fréquences de fracture et de collage qui fixe la taille finale des agrégats de poudre. Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline (Figure I.8). La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des sous-joints, et donc des sous-grains [47, 48].



*Figure I.8 : Schéma de principe du broyage à haute énergie [48].*

Amikhanlou et al. [49] fait état de l'utilisation du broyage de billes planétaires à haute énergie pour obtenir nanoparticules sphériques de ZnO avec une taille cristalline de 5 nm et une taille de particule d'environ 60 nm de ZnO commercial de fraisage avec une taille de particule moyenne pendant 8 heures. Le fraisage a été effectué à une vitesse de rotation d'environ 300 tr/min dans l'air et à la température ambiante. De même, Salah et al. [50] ont

obtenu des nanoparticules sphériques de ZnO à l'aide d'un broyeur oscillatoire horizontal à haute énergie à une vitesse similaire de 300 tr/min à température ambiante. Leurs nanoparticules commerciales de ZnO (taille  $\sim 0,6 - 1 \mu\text{m}$ ) ont été usinées pendant différentes périodes allant de 2 à 50 heures.

- **Avantages de la méthode de fraisage à billes** [40, 43]

- 1- Simple et efficace.
- 2- Formation de la phase d'alliage à basse température.

- **Inconvénients de la méthode de fraisage à billes** [51, 52]

- 1- Impuretés en poudre provenant des billes ajoutées pendant le fraisage.
- 2- Besoins énergétiques élevés.
- 3- Longue période de fraisage.

#### **I.4.1-2 Dépôt physique de vapeur**

Le processus de dépôt de vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition), souvent appelé processus à couche mince, est un ensemble collectif de processus utilisés pour déposer de minces couches de matériau. Cette technique implique essentiellement la vaporisation du matériau à partir d'une source solide ou liquide à travers un vide à haute température et le transport de la vapeur dans le vide à la surface du substrat, où il est condensé sur le substrat pour produire des couches minces [53, 54]. Ces étapes fondamentales sont illustrées à la figure I.9. Le procédé PVD peut-être divisé en deux processus les plus courants, à savoir l'évaporation thermique et la pulvérisation. Dans les deux cas, la phase de vapeur résultante est ensuite déposée sur le substrat désiré par un mécanisme de condensation [55].

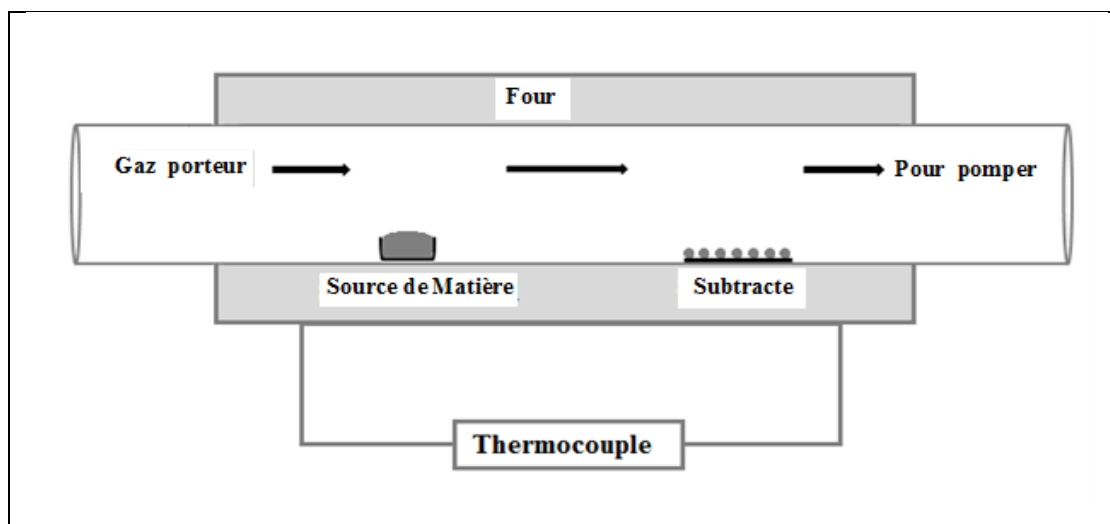


Figure I.9 : Schéma du système d'évaporation thermique [56].

## 1. Évaporation 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, comme le montre la figure I.9. 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 nanostructures 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. Le tableau I.2 résume les conditions de synthèse utilisées pour la synthèse de diverses nanostructures de ZnO par la méthode de l'évaporation thermique [57, 58].

**Tableau I.2 :** Conditions de synthèse de l'évaporation thermique et caractéristiques morphologiques du ZnO.

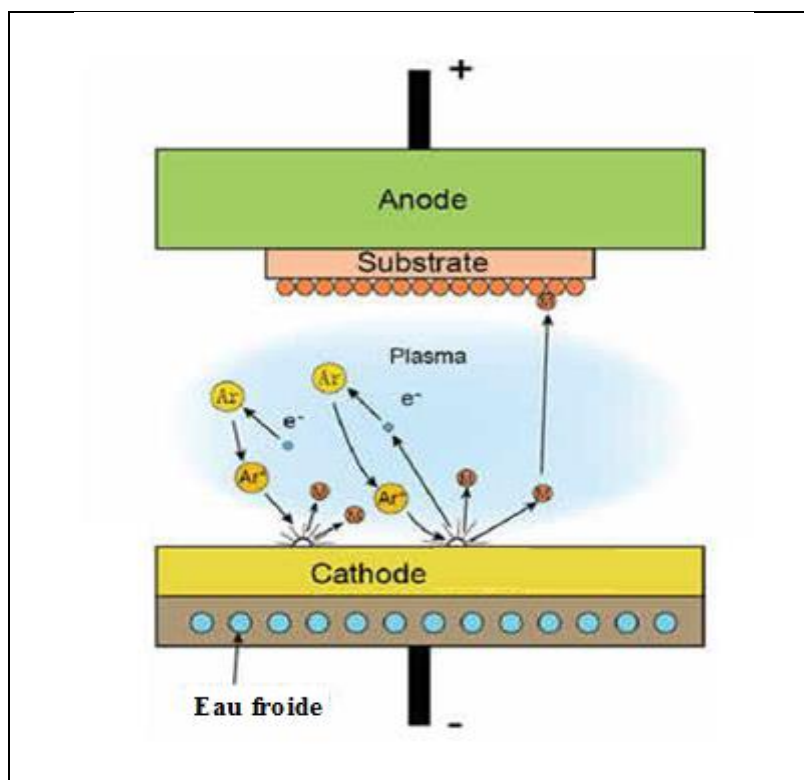
Nanostructure	Matériel source	Substrat	Température d'évaporation (°C)	Gaz porteur	Diamètre (nm)	Références
Nanotiges	Zn granule	ZnO/Si(100)	600	Ar/O <sub>2</sub>	50	[59]
Nanofils	Poudres Zn/ZnO	Si (111) gaufrettes	1300	Ar	30 - 100	[60]
	ZnO poudre	Au recouvert Si (100)	960	Ar	260 - 350	[61]
Nanobelt	ZnS poudre	Si	1050	Ar/O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	20 - 100	[62]

## 2. Pulvérisation

Le principe de cette technique est basé sur la formation d'un plasma à partir d'une différence de potentiel entre une cathode (cible) et une anode (les parois du réacteur ou le porte-substrat) sous atmosphère raréfiée à une pression d'environ 1 à 10 Pa selon la taille du réacteur. Une fois le gaz ionisé (Ar en général) sous l'effet du champ électrique, les électrons sont accélérés vers l'anode et les ions positifs du gaz vers la cathode. Ce bombardement ionique entraîne des chocs et des transferts de quantités de mouvements entre les atomes à la surface de la cible, produisant leur éjection sous la forme d'un flux de matière qui deviendra le dépôt voulu (Figure I-10) [63].

Le tableau I.2 résume les différents types de sources de puissance de pulvérisation utilisées pour bombarder le matériau ciblé afin de pulvériser les atomes. Ghafouri, et al. [64] fait état de la fabrication de nanograins de ZnO cristallins (dans la gamme 50 - 100 nm) sur des substrats de verre et de nanoparticules de ZnO (dans la gamme 40 - 150 nm) et de nanotiges (avec un diamètre de 60 nm et une longueur d'environ 650 nm) sur substrats de silicium par pulvérisation RF. De même, en 2014, Rashid et al. [65] ont utilisé la méthode de dépôt par pulvérisation à basse température radiofrequency (RF) pour synthétiser des films minces ZnO

sur un substrat de verre. La couche mince produite avec une épaisseur de 200 nm a été utilisée comme catalyseur pour la photodégradation des 2-chlorophénols (2-CP).



**Figure I.10 :** Schéma du procédé de pulvérisation. L'argon est ionisé par une forte différence de potentiel. Après l'impact, les atomes cibles sont libérés et se déplacent vers le substrat où ils forment des couches d'atomes dans le film mince [66].

**Tableau I.3:** Différents types de sources d'énergie de magnétons de pulvérisation [67 - 73].

Source d'alimentation	Explications	Limites
Courant continu (DC) Pulvérisation	Généralement utilisé avec des matériaux cibles électriquement conducteurs comme les métaux	Les revêtements non conducteurs (matériaux isolants) provoquent une accumulation de charge sur la surface cible une fois la couche isolante établie
Pulvérisation de magnétron à radiofréquence (RF-MS)	Principalement utilisé pour pulvériser d'épais matériaux cibles électriquement isolants tels que la céramique	Avoir un faible taux de dépôt en raison du manque d'électrons secondaires pour l'ionisation de gaz
Pulvérisation pulsée DC	Particulièrement utilisé pour	Les transitoires sont plus



	les composés diélectriques réactifs essentiellement impossibles avec DC droite	graves
moyenne fréquence de Courant alternatif (MD AC)	Utilisé pour déposer des couches minces non conductrices	Chauffage du substrat plus élevé que le pulvérisateur à courant continu

- **Avantages du procédé de pulvérisation pour le dépôt [73, 74]:**

- 1- Il est possible de reproduire la composition de la cible dans les films déposés.
- 2- Les matériaux avec un point de fusion très élevé sont facilement pulvérisés.
- 3- Les films pulvérisés ont généralement une meilleure adhérence sur le substrat.
- 4- Le dépôt d'une grande variété de métaux, d'isolants, d'alliages et de matériaux composites est possible.
- 5- Capable de nettoyer sur place avant le dépôt de film en inversant le potentiel des électrodes.

- **Inconvénients du procédé de pulvérisation pour le dépôt [75]:**

- 1- Difficile à déposer uniformément sur des formes complexes, par exemple : des aubes de turbine.
- 2- La localisation du plasma sur le substrat tend à être intégrée dans le film en croissance.
- 3- Les revêtements épais à haute performance sont difficiles à produire en raison des niveaux élevés de contraintes résiduelles internes.
- 4- Subit des dommages au substrat et la dégradation des matériaux (comme les matières organiques) en raison du bombardement ionique.

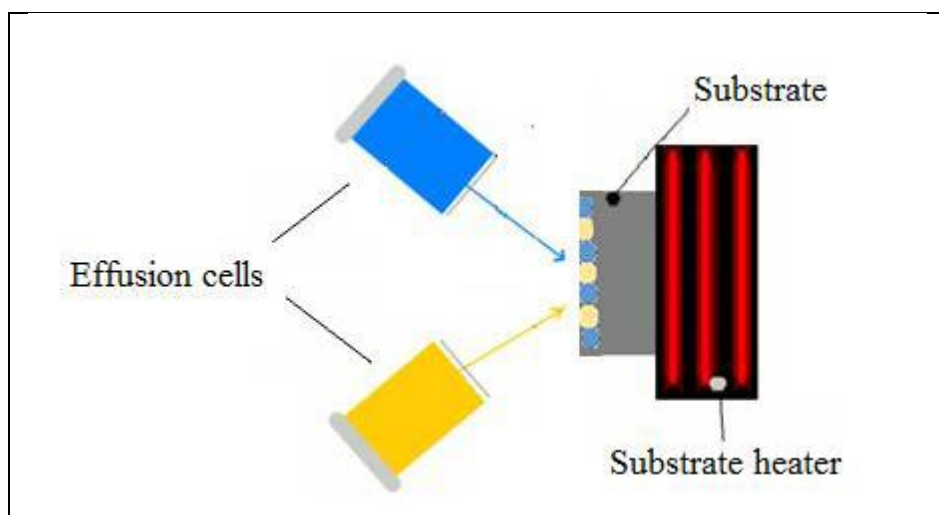
### I.4.1-3 Épitaxie par jet moléculaire

Il s'agit d'une méthode d'évaporation modifiée qui se déroule dans un système à vide ultra-élevé de  $\sim 10^{-8} - 10^{-12}$  Torr. Des éléments tels que le gallium et l'arsenic sous leur forme ultra pure sont chauffés séparément dans les cellules sources appelées cellules d'effusion de Knudsen. Les faisceaux moléculaires produits à partir de ces cellules sources sont incidents sur un substrat chauffé qui peut être un matériau semi-conducteur par exemple : silicium, germanium ou arséniure de gallium, comme le montre la figure I.11. Les atomes constituants qui arrivent se condensent et s'accumulent (se développent) sur le substrat dans des conditions contrôlées cinétiquement, produisant des couches ultrafines une couche atomique à la fois. La

technique RHEED (Reflected High Energy Electron Diffraction) est incorporée pour surveiller la cristallite du film en croissance [76, 77].

Asgar et al. [78] ont présenté une étude sur la synthèse assistée par MBE (Molecular Beam Epitaxy) des nano-barres de ZnO. Des couches de ZnO d'environ 1  $\mu\text{m}$  ont été cultivées sur une plaquette de silicium de type p à une température de 300 °C. Il en est résulté des nano-tiges de ZnO de 100 nm de longueur. Ils ont ensuite étudié les propriétés de la jonction p-n observée entre le Si/ZnO, qui montrait une conductivité de type n avec une concentration porteuse de  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Wang et al. [79] ont étudié l'influence des concentrations de Mg sur les propriétés structurales, optiques et électriques de puits quantiques simples et multiples (trois) ZnO/ZnMgO cultivés sur du saphir par MBE.



*Figure I.11 : Schéma schématique de l'épitaxie du faisceau moléculaire montrant l'évaporation d'atomes ou de molécules de deux sources différentes sur un substrat chauffé [80].*

L'enquête a révélé que la première couche de barrière ZnMgO, plus épaisse, accumulait une plus grande contrainte de compression pour obtenir un puits quantique ZnO/ZnMgO de meilleure qualité. Ils ont également découvert que la structure de puits quantique multiple (MQW ; Multiple Quantum Well) augmentait l'efficacité des émissions de lumière de l'échantillon.

- **Avantages de la méthode MBE [81, 82]:**

- 1- Présente une très faible concentration de défauts.
- 2- Des films extrêmement minces peuvent être fabriqués d'une manière très précise et contrôlée.

3- Une capacité de faire des cristaux semi-conducteurs de haute qualité à partir d'un certain nombre d'éléments différents, au lieu d'un seul élément.

- **Inconvénients associés à la méthode MBE** [81, 83]:

1- Installation complexe et coûteuse.

2- Il s'agit d'une méthode lente dont le taux de croissance des cristaux est généralement de quelques microns par heure.

#### I.4.1-4 Ablation au laser

Dans la méthode d'ablation au laser, la vaporisation du matériau est réalisée en utilisant des impulsions de faisceau laser de haute puissance. La figure I.12 montre un schéma typique de l'ablation au laser. Le faisceau puissant du laser induit une grande absorption de lumière sur la cible de surface, vaporisant ainsi le matériau sur la surface (substrat) dans un nuage de particules de fumée appelé panache laser [84, 85].

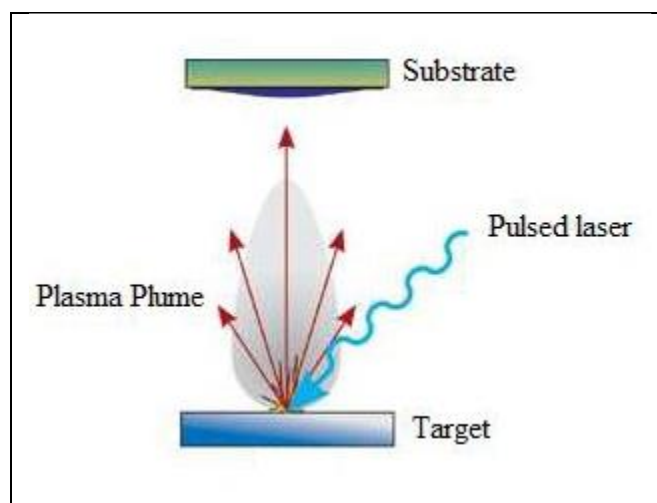


Figure I.12 : Schéma de l'ablation au laser [86].

Afin d'obtenir une synthèse de haute pureté efficace, l'ablation laser d'une cible solide est générée en dispersions liquides. Le substrat ablué par un faisceau laser pulsé dans un milieu liquide libère des nanoparticules qui sont stabilisées par le milieu environnant contre l'agglomération et la contamination provenant des rejets non traités [86]. Ishikawa et al. [87] ont réalisé la synthèse de nanostructures hexagonales de type tige en irradiant un laser harmonique fonctionnant à 10 Hz à une largeur d'impulsion de 7 ns sur une plaque métallique Zn immergée dans l'eau dés-ionisée à une température de 80 °C.

À l'inverse, Usui et al. [88] ont irradié une plaque métallique Zn immergée dans une surface cationique avec le laser à 10 Hz et une largeur d'impulsion de 5 - 7 ns pour obtenir

des nanoparticules de ZnO de forme sphérique d'un diamètre moyen de 38 nm. Singh, et al. [89] ont synthétisé des nanocristaux de ZnO en combinant l'ablation laser pulsée d'un morceau de zinc métallique dans un milieu aqueux avec un flux simultané d'oxygène pur. Le morceau de métal a été irradié avec une seconde harmonique d'un laser pulsé fonctionnant à 10 Hz.

- **Avantages de la méthode d'ablation au laser [90, 91]:**

- 1- Il n'y a pas besoin de solvants et de produits chimiques durs.
- 2- Il n'a pas de motifs ou de limites géométriques.
- 3- L'ablation peut être combinée avec d'autres procédés laser pour une solution complète de fabrication.
- 4- Analyse élémentaire directe d'échantillons de grande variété.

- **Inconvénients de l'utilisation de la méthode d'ablation laser [43, 51, 92]:**

- 1- Faible taux de production.
- 2- Consommation d'énergie élevée.
- 3- Est une méthode coûteuse et non économique.
- 4- Il est difficile d'obtenir des nanoparticules uniformes et stables.

## **I. 4.2- Méthodes chimiques**

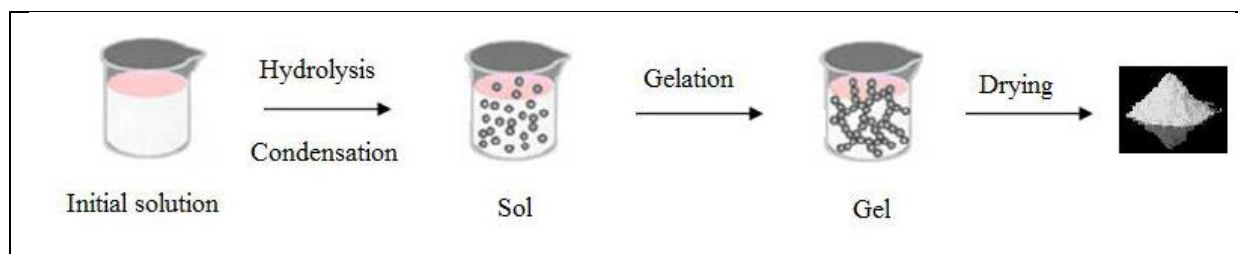
La méthode chimique est aussi appelée approche ascendante. La méthode chimique humide fait généralement référence à un groupe de méthodes qui utilisent la phase liquide à l'une des étapes du procédé. Ces méthodes comprennent le gel de sol, la décomposition hydrothermique, la décomposition solvothermale, l'ultrasonication liquide, les micro-ondes libres tensioactifs, le plasma en solution, la réaction électrochimique et la chimie à l'état solide [40]. Dans certaines de ces méthodes, les nanoparticules sont obtenues sous forme de particules colloïdales dans des solutions qui peuvent être filtrées et séchées pour obtenir de la poudre. Selon les produits chimiques utilisés et les conditions de réaction, ces méthodes chimiques permettent d'obtenir facilement des particules de formes et de tailles différentes à des températures plus basses [48, 93, 94].

### **I. 4.2-1 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 alcoxydes 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 [40, 48, 95].

Comme le montre la figure I.13, un procédé type au sol-gel comporte généralement quatre étapes, à savoir l'hydrolyse du précurseur/s, 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 et la formation d'un gel [40, 96, 97].



*Figure I.13 : Schéma d'un procédé sol-gel pour nanopoudres [98].*

Un certain nombre de nanoparticules, nano-barres ou nanotubes de ZnO ont été synthétisés à l'aide du sol gel [99]. Hasnidawani et al. [100] ont signalé la synthèse de nanoparticules de ZnO Méthode sol gel utilisant l'acétate de zinc dihydraté ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) comme précurseur, éthanol ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ) sous forme de solvant et d'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'eau distillée ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 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. [101] 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. [102] ont obtenu une épine comme ZnO nanoparticules de moins de 50 nm. 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.

#### **Les avantages de la méthode sol-gel [103, 104]:**

- 1- La formation de gel de Sol est un procédé à température relativement basse.
- 2- Consomme moins d'énergie et donc moins de pollution.

- 3- Frittage à basse température possible.
- 4- Permet le contrôle fin de la composition chimique du produit.
- 5- Peut créer des poudres très fines de haute pureté.

#### **Inconvénients de la méthode sol-gel [48, 101]:**

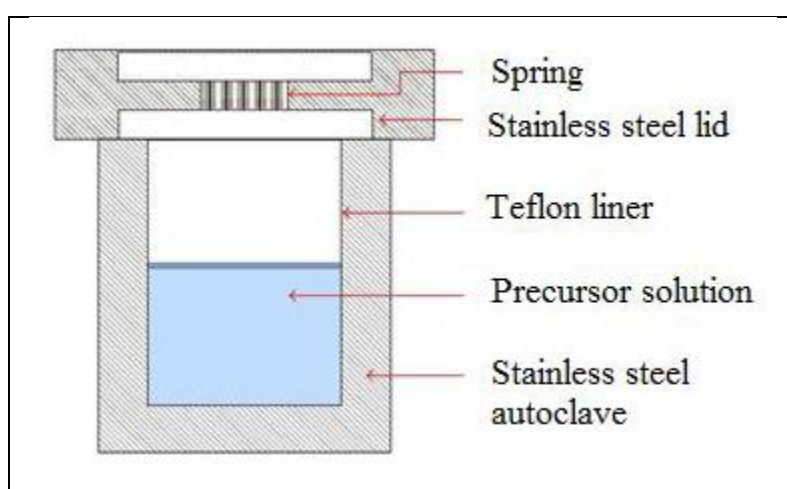
- 1- Coût élevé des matières premières (les produits chimiques).
- 2- Souvent, il y a un grand volume de rétraction et de craquage pendant le séchage.
- 3- Très dépendant du substrat dans le cas de la synthèse de couches minces.
- 4- Comme plusieurs étapes sont en cause, une surveillance étroite du processus est nécessaire.

#### **I. 4.2-2 Synthèse hydrothermale / solvothermale**

La synthèse hydrothermale est généralement définie comme la méthode de synthèse cristalline fondée sur la capacité d'un solvant aqueux à température et pression modérées à élever de faciliter l'interaction des précurseurs pendant la synthèse [105, 106]. Lorsqu'un solvant autre que l'eau est utilisée, la méthode est appelée synthèse solvothermale. La synthèse hydrothermale/solvothermale est habituellement effectuée en présence d'un solvant (aqueux ou non) à une température supérieure à 25 °C et à une pression supérieure à 0,1 Mpa. Le processus de cristallisation est effectué dans un récipient sous pression en acier appelé autoclave (figure I.14), dans lequel des précurseurs chimiques adéquats sont dissous dans les conditions hydrothermales/solvothermiques du solvant Under [107].

L'autoclave est chauffé et maintenu entre deux zones de température, une extrémité plus chaude et une extrémité plus froide. La solution saturée est transportée à partir de l'extrémité plus chaude et devient sursaturée dans l'extrémité plus froide formant ainsi le désiré cristal [107]. Un certain nombre d'articles ont été consacrés aux nanoparticules. Aneesh, et al. [108] rapporte la synthèse des nanoparticules de ZnO avec une moyenne taille d'environ 7 à 24 nm en faisant varier la concentration du précurseur de NaOH dans le méthanol préparé  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  solution. Reddy et al. [109] obtenu ZnO nanocristaux de diamètres allant de 9 à 12 nm en variant les concentrations de NaOH. Le Zinc hexahydrate de nitrate ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été utilisés comme précurseurs de départ. L'autoclave est chauffé et maintenu entre deux zones de température, une extrémité plus chaude et une extrémité plus froide. La solution saturée est transportée de l'extrémité la plus chaude et devient sursaturée dans l'extrémité la plus froide, formant ainsi le cristal désiré

[107]. Un certain nombre d'articles ont été consacrés à synthétiser le ZnO sous forme de couches minces et de nanoparticules. Aneesh, et al. [108] font état de la synthèse de nanoparticules de ZnO d'une taille moyenne d'environ 7 à 24 nm en faisant varier la concentration du précurseur de NaOH dans la solution de méthanol préparé  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Reddy et al. [109] ont obtenu des nanocristaux de ZnO de diamètres variant de 9 à 12 nm, en variant les concentrations de NaOH. Le nitrate de zinc hexahydraté ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été utilisés comme précurseurs de départ. Sun et al. [110] ont synthétisé une couche mince de cristal de ZnO issue de la réaction hydrothermale sur un substrat en saphir.



*Figure I.14 : Illustration schématique de l'autoclave utilisé dans la synthèse hydrothermale [111].*

#### **Avantages de la méthode hydrothermale/solvothermale [48]:**

- 1- Possibilité de précipiter les poudres directement à partir de la solution
- 2- Capacité de synthétiser des cristaux de substances instables près du point de fusion.
- 3- Convient lorsqu'il est difficile de dissoudre les précurseurs à des températures ambiantes ou inférieures.
- 4- Peut être hybridé avec d'autres processus tels que micro-ondes, électrochimie, ultrasons, etc.

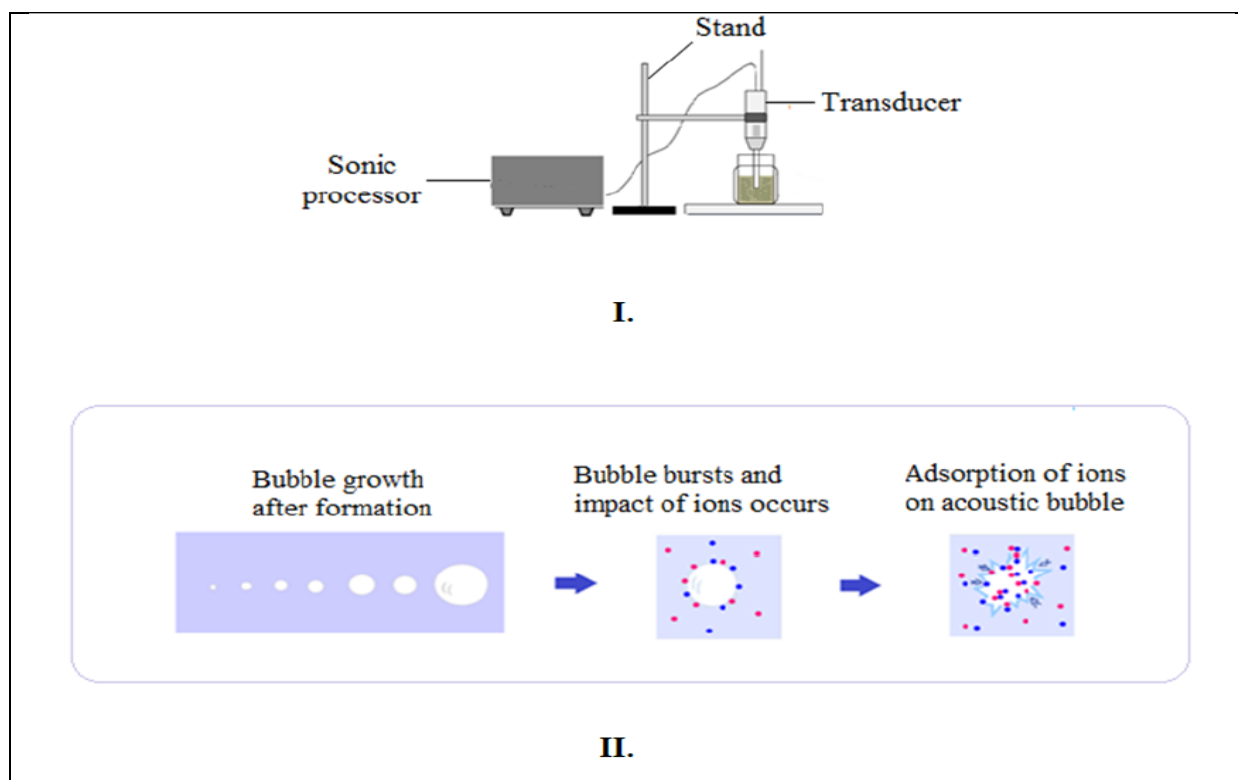
#### **Inconvénients de la méthode hydrothermale/solvothermale [107, 112]:**

- 1- Coût élevé de l'équipement, par exemple: besoin d'autoclaves coûteux.
- 2- Incapacité d'observer les cristaux dans le processus de leur croissance.

### I. 4.2-3 Synthèse sonochimique

C'est une méthode qui dépend de l'application de l'énergie échographique à des réactions chimiques. Le transducteur génère des ondes sonores dans une plage de fréquence de 20 kHz à 10 Mhz, produisant ainsi des bulles vides appelées bulle de cavitation, comme le montre la figure I.15. Ces bulles de cavitation continuent de croître jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille critique, puis s'effondrent, libérant une très grande quantité d'énergie atteignant une température localisée d'environ 5000 °C et une pression d'environ 180 Mpa [40, 113].

Pour étudier la transformation directe du précurseur  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en nanoparticules de ZnO, Azadeh et al. [114] ont utilisé une technique ultrasonique. Des particules nanocristallines de ZnO ont été préparées à partir de l'irradiation ultrasonique de l'acétate de zinc dissous dans l'éthanol et l'hydroxyde de sodium à une fréquence de 20 kHz avec une puissance de sortie maximale de 600 W. En outre, Les nanoparticules de ZnO ont été synthétisées par irradiation ultrasonique d'une solution aqueuse – alcoolique d'éthylènediamine (EDA) et nitrate de zinc et d'hydroxyde de sodium telle que déclarée par Yadav, et al. [115]. Un bain sonochimique fonctionnant à 33 KHz et une puissance de sortie de 350 W a été utilisé comme source d'ondes sonochimiques.





*Figure I.15 : Schéma illustrant (I) la configuration, (II) l'effet de cavitation acoustique dans la synthèse sonochimique [116, 117].*

**Les avantages de la méthode sonochimique [51, 118] :**

- 1- Pas cher pour commencer dans un champ.
- 2- A la capacité de former des formes uniformes et des distributions étroites de la taille des particules.
- 3- Utilise des vitesses élevées et des conditions de réaction contrôlables.

**Inconvénient de la méthode sonochimique [43, 51] :**

- 1- L'explication de la façon dont les produits nanostructurés sont créés n'est pas entièrement comprise.
- 2- Très faible concentration de nanoparticules préparées.

## I.5 Références bibliographique

- [1] V. Mody, R. Siwale, A. Singh and H. Mody, "Introduction to Metallic Nanoparticles," *Journal of Pharmacy & BioAllied Sciences*, vol. 2, no. 4, 2010, pp. 282-289. .
- [2] C. W. Bunn, *Proc. Phys. Soc. London* **47** (1935), pp 835.
- [3] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science* **292** (2001), pp 1897.
- [4] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, *Superlattices and Microstructures* **34** (2003), pp 3.
- [5] C. Jagadish, S. J. Pearton (eds.), *Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier, Oxford, (2006).
- [6] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Smiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, K. Koinuma, M. Kawasaki, *Nat. Mater.* **4** (2005), pp 42.
- [7] J. P. Monsier ; S. Chakrabarti ; B. Doggett ; E. McGlynn ; M.O. Henry ; A. Meaney, *Pro. SPIE.* **6474** (2007) 64740L.
- [8] L. Vayssières, K. Keis, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, *Chem. Mater.* **13** (2001) 4395.
- [9] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J.Cho, H. Morkoçd, *journal of applied physics* **98** (2005) 041301.
- [10] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [11] Sajjad Hussain, thèse de doctorat intitulée: « *Investigation of Structural and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO* », Linköping University, Sweden (2008).
- [12] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 11425.
- [13] E. Kisi, M. M. Elcombe, *Acta Crystallogr, Sect. C: Cryst. Struct. Commun. C* **45** (1989) 1867.
- [14] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi, *J. Phys. Chem. Solids* **64** (2003) 2183.
- [15] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 14102.
- [16] L. Gerward and J. S. Olsen, *J. Synchrotron Radiat.* **2** (1995) 233.
- [17] R. R. Reeber, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 5063.
- [18] J. E. Jaffe, A. C. Hess, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 7903.

- [19] Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, Ph. D'Arco, and R. Dovesi, *Phys. Rev. B* **65** (2001) 014111.
- [20] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 550.
- [21] C. H. Bates, W. B. White, and R. Roy, *Science* **137** (1962) 993.
- [22] J. M. Recio, M. A. Blanco, V. Luaña, R. Pandey, L. Gerward, and J. Staun Olsen, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 8949.
- [23] J. M. Recio, R. Pandey, and V. Luana, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 3401.
- [24] V. Srikant, D. R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *Journal of Applied Physics* 83, (1998), pp 5447-5455
- [25] D. C Reynolds, David Look, B Jogai, G Cantwell, Optical properties of ZnO crystals containing internal strains, *Journal of Luminescence*, August 1999
- [26] Gouri S. Tripathi, and Subrat K. Shadangi, Effective mass representation in the presence of spin-orbit interaction and magneticfield: Electronic structure of wide band-gap semiconductors, *AIP Conference Proceedings*2005, 020012 (2018), pp 1-16.
- [27] Antoine Lonjon, Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques, thèse doctorat, university of TOULOUSE, 2 Juin 2010, p 14.
- [28] J. Singh, *An Introduction to Solar Cell Technology*, New York: John Wiley, 2001.
- [29] R. Adam, "Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles for Photovoltaic Application," Bellville, 2013.
- [30] 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.
- [31] H. Abebe, "Introduction to Semiconductors," in *Introduction to Applied Modern Physics*, Carlifornia, Abebe, H, 2007, pp. 121-149.

- [32] M. Willander, O. Nur, J. Sadaf, M. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano and I. Hussain, "Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices," *Materials*, vol. 3, no. 4, 2010, pp. 2643-2667.
- [33] A. Janotti and C. Van de Walle, "Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor," *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, no. 12, 2009, pp. 1-29.
- [34] A. Janotti, J. Varley, J. Lyons and C. Van de Walle, "Controlling the Conductivity in Oxide Semiconductors," in *Functional Metal Oxide Nanostructures*, vol. 6, J. Wu, J. Cao, W. Han, A. Janotti and H. Kim, Eds., Santa Barbara, Springer, 2012, pp. 23-35.
- [35] A. Janotti and C. Van de Walle, "Native Point Defects and Doping in ZnO," in *Zinc Oxide Materials for electronic and optoelectronic device applications*, C. Litton, D. Reynolds and T. Collins, Eds., West Sussex, Wiley, 2011, pp. 113-134.
- [36] C. Van de Walle, "Oxides as Semiconductors," Santa Barbara, 2014.
- [37] C. Jagadish and S. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications*, Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [38] L. Yang, "Synthesis and Optical Properties of ZnO Nanostructures," Sweden, 2008.
- [39] J. Ungula, "Growth and characterization of ZnO nanoparticles by sol-gel process," QwaQwa, 2015.
- [40] S. Kulkarni, *Nanotechnology: Principles and Practices*, New Delhi: Capital Publishing Company, 2015.
- [41] Q. Peng and Y. Qin, "ZnO Nanowires and their Application for Solar Cells," in *Nanowires-Implementations & Applications*, Nanchang, InTech, 2011, pp. 157-178.
- [42] E. Hu and D. Shaw, "Synthesis and Assembly," in *Nanostructure Science and Technology: R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials and Nanodevices*, R. Siegel, E. Hu and M. Roco, Eds., Netherlands, Springer- Science+Business Media, 1999, pp. 15-33.
- [43] Pramila Khandel. Ravi Kumar Yadaw. Deepak Kumar Soni, Leeladhar Kanwar, Sushil Kumar Shahi, "Biogenesis of metal nanoparticles and their pharmacological applications: present status and application prospects ", *Journal of Nanostructure in Chemistry* (2018) 8, pp 217–254.
- [44] A. Umer, S. Naveed and N. Ramzan, "Selection of a Suitable Method for the Synthesis of Copper Nanoparticles," *NANO: Brief Reports and Reviews*, vol. 7, no. 5, 2012, pp. 1-18.
- [45] RIHAB LAKHAL, "Nouveau procédé d'élaboration de micro et nanoparticules d'oxyde de fer en voie sèche: caractérisation, étude du procédé et proposition d'un mécanisme réactionnel", Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, février 2016, pp 36-37.

- [46] 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. 6, 2014, pp. 385-406.
- [47] N. Rajput, "Methods of Preparation of Nanoparticles," *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, vol. 7, no. 4, 2015, pp. 1806-1811.
- [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] A. Sengupta and C. Sarker, Eds., *Introduction to Nano: Basics to Nanoscience and Nanotechnology*, Berlin: Springer, 2015.
- [50] S. Amirkhanlou, M. Ketabchi and N. Parvin, "Nanocrystalline/nanoparticle ZnO synthesized by High Energy Ball," *Materials Letters*, vol. 86, no. 1, 2012, pp. 122–124.
- [51] N. Salah, S. Habib, Z. Khan, A. Memic, A. Azam, E. Alarfaj, N. Zahed and S. Al-Hamedi, "High-energy ball milling technique for ZnO Nanoparticles as Antibacterial Material," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 6, no. 1, 2011, pp. 863-869.
- [52] A. Tavakoli, M. Sohrabi and A. Kargari, "A review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals with Emphasis on Iron Compounds," *Chemical Papers*, vol. 61, no. 3, 2007, pp. 151-170.
- [53] N. Rajput, "Methods of preparation of nanoparticles," *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, vol. 7, no. 4, 2015, pp. 1806-1811.
- [54] Y. Wang, J. Ghanbaja, S. Bruyère, F. Soldera, D. Horwat, F. Mücklich and J. F. Pierson, Room temperature self-assembled growth of vertically aligned columnar copper oxide nanocomposite thin films on unmatched substrates. *Scientific REPORTS* **7** (2017) 11122
- [55] D. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) processing*, Toyko: Applied Science Publishers, 2010.
- [56] Z. Cui, *Nanofabrication: Principles, Capabilities and Limits*, Switzerland: Springer International Publishing, 2017.
- [57] C. Hu and J. Wen, "Iridium/Carbon Films Prepared by MOCVD," *Platinum Metals Rev.*, vol. 49, no. 2, 2005, pp. 70-76.
- [58] J.J. Bessot, "Dépôt par évaporation sous vide." *techniques de l'ingénieur*, (1985)1655.
- [59] Z. Dai, Z. Pan and Z. Wang, "Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation," *Advanced Functional Materials*, vol. 13, no. 1, 2003, pp. 9-22.
- [60] V. Pushkariov, A. Nikolaev and E. Kaidashev, "Synthesis and Characterization of ZnO Nanorods Obtained by Catalyst-free Thermal technique," *Journal of Physics*, vol. 541, no. 1, 2014, pp. 1-4.

- [61] Y. Xing, Z. Xi, X. Zhang, J. Song, R. Wang, J. Xu, Z. Xue and D. Yu, "Thermal evaporation synthesis of zinc oxide nanowires," *Applied Physics A*, vol. 80, no. 1, 2003, pp. 1527-1530.
- [62] S. Sakrani, P. Amin and S. Suhaimi, "Zinc oxide nanowires synthesized using a hot tube thermal evaporation under intermediate heating period," *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, vol. 9, no. 4, 2013, pp. 201-205.
- [63] Z.-G. Chen, F. Li, G. Liu, Y. Tang, H. Cong, G. Lu and H.-M. Cheng, "Preparation of high purity ZnO nanobelts by thermal evaporation of ZnS," *Journal of Nanosciences and Nanotechnology*, vol. 6, no. 1, 2006, pp. 704-707.
- [64] M. Nie, K. Sun and D. Meng, "Formation of metal nanoparticles by short-distance sputter deposition in a reactive ion etching chamber," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 1, 2009, pp. 1-5.
- [65] V. Ghafouri, M. Shariati and A. Ebrahimzad, "Photoluminescence investigation of crystalline undoped ZnO nanostructures constructed by RF sputtering," *Scientia Iranica*, vol. 19, no. 3, pp. 934-942, 2012.
- [66] J. Rashid, M. Barakat, N. Salah and S. Habib, "ZnO-nanoparticles thin films synthesized by RF sputtering for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in synthetic wastewater," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 23, no. 1, 2014, pp. 134- 139.
- [67] R. Nouar, "Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI," Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009.
- [68] J. I. Posada Parra, "Optimisation d'un procédé hybride de co- pulvérisation evaporation pour l'obtention de cellules solaire a base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>," Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [69] D. Pelleymounter, D. Christie and B. Fries, "Pulsed DC Power for Magnetron Sputtering: Strategies for Maximizing Quality and Flexibility," in *Society of Vacuum Coaters*, Chicago, 2014.
- [70] F. Perry, "Diagnostic d'un plasma de pulvérisation cathodique magnétron : Contribution à l'étude des possibilités de contrôl d'un procédé de dépôt d'alumine en conditions réactives," Thèse de doctorat, Université Henri Poincare, Nancy I, 1996.
- [71] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing-Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, 1st ed. New Jersey: Noyes publications, 1998.

- [72] D. Depla, S. Mahieu and J. Greene, "Sputter deposition processes," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Washington, Elsevier, 2010, pp. 253-295.
- [73] M. Waite, S. Shah and D. Glocker, "Sputtering sources," in *50 Years of Vacuum Coating Technology and the growth of the Society of Vacuum Coaters*, D. Mattox and V. Mattox, Eds., Albuquerque, Society of Vacuum Coaters, 2007, pp. 42-50.
- [74] M. Wolter, H. T. Do, H. Steffen, and R. Hippler, "Aluminium atom density and temperature in a dc magnetron discharge determined by means of blue diode laser absorption spectroscopy," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 14, 2005, pp. 2390–2395.
- [75] S. Berg and T. Nyberg, "Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes," *Thin Solid Films*, vol. 476, no. 2, 2005, pp. 215–230.
- [76] J. Plummer, M. Deal and P. Griffin, "Thin Film Deposition," in *Silicon VLSI Technology*, New Jersey, Prentice Hall, pp. 530-553, 2000.
- [77] B. Pamplin, Ed., *Molecular Beam Epitaxy*, Britain: Pergamon Press, 1980.
- [78] Ilyas, H., Qazi, I.A., Asgar, W. and Awan, M.A., Photocatalytic degradation of nitro and chlorophenols using doped and undoped titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Nanomaterials* (2011), p 21.
- [79] M. Asghar, A. Ali, F. Iqbal, J. Merket, A. Gerges, M.-A. Hasan and M. Raja, "Synthesis and Analysis of ZnO Nanorods using Molecular Beam Epitaxy," in *NSTI-Nanotech*, Saudi Arabia, 2010.
- [80] H. Wang, C. Liao, Y. Chueh, C. Lai, L. Chen and R. Tsiang, "Synthesis and characterization of Zn/ZnMgO multiple quantum wells by molecular beam epitaxy," *Optical Materials Express*, vol. 3, no. 2, pp. 237-247, 2013.
- [81] AS, D.J., SIMONSMIEIER, T., BUSCH, J., SCHÖTTKER, B., LÜBBERS, M., MINKES, J.,SCHIKORA, D., LISCHKA, K., KRIEGSEIS, W, BURKHARDT, W. AND MEYER, B.K.P an n type doping of MBE grown cubic GaN/GaAs epilayers *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 1999, Vol. 4S1 article G3.24, 6 p
- [82] SIMON, J. "Etude des propriétés optiques de nanostructures quantiques à base de nitrures d'éléments III". Rapport de thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble-I, 2001, p 199.
- [83] BODIN-DESHAYES, C. "Epitaxie par jets moléculaires d'hétérostructures CdTe-CdMnTe", Rapport de thèse, Université Joseph Fourier Grenoble-I, 1993, p 222.
- [84] EW Kreutz, G Backes, and M Mertin. "Large area pulsed laser deposition of ce-ramic films." *SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY*, 97(1-3): PP 435–441, DEC1997. 5th

International Conference on Plasma Surface Engineering, GARMISCHPARTENKI, GERMANY, SEP 09-13, 1996.

[85] L Cultrera, MI Zeifman, and A Perrone. "Investigation of liquid droplets, plume deflection, and a columnar structure in laser ablation of silicon". *PHYSICAL REVIEW B*, 73(7), FEB 2006.

[86] P. Wagener and S. Barcikowski, "Fabrication of nanoparticles and nanomaterials using laser ablation in liquids," *Photonik International*, vol. 1, no. 1, 2011, pp. 20-22.

[87] Yoshie Ishikawa. Yoshiki Shimizu. Takeshi Sasaki. Naoto Koshizaki, "Preparation of zinc oxide nanorods using pulsed laser ablation in water media at high temperature", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 300, Issue 2, 15 August 2006, PP 612-615.

[88] Y. Ishikawa, Y. Shimizu, T. Sasaki and N. Koshizaki, "Preparation of zinc oxide nanorods using pulsed laser ablation in water media at high temperature," *Journal of Colloidal and Interface Science*, vol. 300, no. 1, 2006, pp. 612-615.

[89] H. Usui, Y. Shimizu, T. Sasaki and N. Koshizaki, "Photoluminescence of ZnO nanoparticles prepared by laser ablation in different surfactant solutions," *J. Phys. Chem*, vol. 109, no. 1, 2005, pp. 120-124.

[90] S. Singh and R. Gopal, "Synthesis of colloidal zinc oxide nanoparticles by pulsed laser ablation in aqueous media," *Physica E*, vol. 40, no. 1, 2008, pp. 724-730.

[91] Yoshie Ishikawa. Yoshiki Shimizu. Takeshi Sasaki. Naoto Koshizaki, "Preparation of zinc oxide nanorods using pulsed laser ablation in water media at high temperature", *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 300, Issue 2, 15 August 2006, PP 612-615.

[92] Sylvain Tricot, "Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces", Thèse doctorat de l'université d'Orléans, 20 octobre 2008, pp 16-17.

[93] Amandine ANDRIEUX-LEDIER, "Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques", Thèse de doctorat de l'université Paris VI - Pierre et Marie Curie, 28 novembre 2012, PP 13-14.

[94] Kanninen, P., Johans, C., et al. "Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles." *Journal of Colloid and Interface Science* 318(1) (2008), PP 88-95.



- [95] 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.
- [96] 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.
- [97] C. Brinker and G. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," Academic Press, London, 1990.
- [98] 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.
- [99] 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.
- [100] 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.
- [101] 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.
- [102] 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.
- [103] M. Khan, A. Ansari, M. Hameedullah, E. Ahmas, F. Husain, Q. Zia, U. Baig, M. Zaheer, M. Alam, A. Khan, Z. AlOthman, I. Ahmad, G. Ashraf and G. Aliev, "Sol-gel synthesis of thorn-like ZnO nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: potential role as nano-antibiotics," *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, 2016, pp 1-32.
- [104] Audrey Caumont-Potdevin. "Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres", *Thèse de doctorat Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II*, 6 Jul 2012, pp 103-110.
- [105] C. Carter and M. Norton, "Sols, Gels, and Organic Chemistry," in *Ceramic Materials*, New York, Springer, 2007, pp 400-411.

- [106] H. Hayashi and Y. Hakuta, "Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water," *Materials*, vol. 3, no. 1, 2010, pp. 3794-3817.
- [107] M. Yoshimura and K. Byrappa, "Hydrothermal processing of materials: past, present and future," *Journal of Materials Science*, vol. 43, no. 1, 2008, pp. 2085-2103.
- [108] R. Sreeja, Jobina John, P. M. Aneesh, M. K. Jayaraj, "Linear and nonlinear optical properties of luminescent ZnO nanoparticles embedded in PMMA matrix", *Optics Communications* Vol 283, Issue 14, 15 July 2010, PP 2908-2913
- [109] K. M. Reddy, Kevin Feris, Jason Bell, Denise G. Wingett, Cory Hanley, " Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems", *APPLIED PHYSICS LETTERS* 90, 213902(2007).
- [110] A. Reddy, A. Mallika, K. Babu and K. Reddy, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of ZnO Nano Crystals," *International Journal of Mining, Metallurgy & Mechanical Engineering*, vol. 3, no. 2, 2015, p. 2320–4060.
- [111] K. Sun, W. Wei, Y. Ding, Y. Jing, Z. Wang and D. Wang, "Crystalline ZnO thin film by hydrothermal growth," *Chem. Comm*, vol. 47, no. 1, 2011, pp. 7776-7778.
- [112] MAHMOUDI Sana, "Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques", Thèse de doctorat en science, Université CONSTANTINE 1, 2014, pp 43-46.
- [113] Harzali, Hassen. "*Cristallisation de ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O sous ultrasons : Étude expérimentale et étude microscopique*". PhD, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011.
- [114] N. Asim, S. Ahmadi, M. Alghoul, F. Hammadi, K. Saeedfar and K. Sopian, "Research and Development Aspects on Chemical Preparation Techniques of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2014, no. 1, 2014, pp. 1-17.
- [115] A. Askarinejad, M. Alavi and A. Morsali, "Sonochemically Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles: A Novel Direct Method," *Iran. J. Chem*, vol. 30, no. 3, 2011, pp. 75-81.
- [116] R. Yadav, P. Mishra and A. Pandey, "Growth mechanism and optical property of ZnO nanoparticles synthesized by sonochemical method," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 15, no. 1, 2008, pp. 863-868.
- [117] S. Kiel, O. Grinberg, N. Perkas, J. Charmet, H. Kepner and A. Gedanken, "Forming nanoparticles of water-soluble ionic molecules and embedding them into polymer and glass substrates," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 3, no. 1, 2012, pp. 267–276.

[118] Y. Mastai and A. Gedanken, "Sonochemistry and Other Novel Methods Developed for the Synthesis of Nanoparticles," in *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Weinheim, Wiley-VCH, 2004, pp. 113-164.

[119] J. Dean and N. Saim, "Modern alternatives to supercritical fluid extraction," in *Analytical supercritical fluid extraction techniques*, Pontypridd, Springer, 1998, pp. 393.

**CHAPITRE II :**  
**GÉNÉRALITÉ SUR LES SYNTHÈSES VERTES**  
**TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION**

Ces dernières années, la synthèse verte des nanoparticules métalliques a attiré une attention considérable. D'ailleurs, ses protocoles sont peu coûteux, préservent de l'environnement que les méthodes standard de la synthèse. Un de ces protocoles est la synthèse de nanoparticules métalliques par l'organisme vivant. Parmi ces organismes, les plantes semblent être les meilleurs candidats et conviennent à la biosynthèse des nanoparticules à grande échelle.

Ce chapitre a pour but de présenter une généralité sur la chimie verte, leur mécanisme pendant la préparation de nanoparticules de l'oxyde de zinc, ainsi que les avantages et inconvénients des synthèses vertes, en suit une généralité sur les feuilles de *Phoenix Dactylifera L* et les techniques des caractérisations sont présentées, de manière à confirmer la nature des échantillons obtenus par la synthèse verte.

## **II.1 Histoire de synthèse verte**

### **II.1-1 Chimie verte**

La chimie verte est la fabrication de produits où c'est une méthode qui réduit et élimine définitive l'utilisation des substances dangereuses hors de l'environnement [1]. Adoptée en 1990 en tant que loi sur la prévention de la pollution, la chimie verte est une nouvelle approche pour lutter contre la pollution en prévenant les problèmes environnementaux avant qu'ils ne se produisent [2]. En 1998, les chimistes américains Paul Anastas et John Warner ont fondé cette initiative sur les 12 principes de la chimie verte. Ces principes (résumés au tableau II.1) sont un guide classique sur diverses façons de réduire les effets de la production chimique sur l'environnement et la santé [3, 4]. Récemment, la synthèse de nanoparticules utilisant des plantes [7-9] et des microorganismes, y compris des bactéries [8, 9], des virus [10, 11], des champignons et la levure [12, 13] sont une méthode alternative respectueuse de l'environnement pour la synthèse d'une grande variété de nanoparticules [14]. Le tableau II-2 montre quelques-uns des différents microorganismes utilisés pour synthétiser les différentes nanoparticules (les formes et des tailles différentes). Parmi ces entités biologiques, la synthèse de nanoparticules à l'aide de parties de plantes et d'extraits de plantes s'est révélée rentable et beaucoup plus simple parce qu'elle ne nécessite pas des procédures par étapes qui impliquent des techniques complexes de culture et d'isolement [5, 15, 16]. La capacité des plantes à hyperaccumuler et à réduire biologiquement les ions métalliques est connue depuis le début des années 1900 et a été utilisée pour extraire des métaux précieux de terres impossibles à exploiter [6, 17 - 19].

Toutefois, l'utilisation de plantes entières dans la synthèse de nanoparticules présente certaines limites lorsque l'hétérogénéité de la taille et de la morphologie des nanoparticules produites entrave leur utilisation. Par exemple, dans les applications cliniques où la taille et la forme jouent un paramètre critique affectant l'absorption des cellules, le taux et le site spécifique pour l'administration de médicaments à partir du système [6, 20]. À cet égard, l'utilisation d'extraits végétaux a été favorisée comme une alternative plus simple pour la synthèse des nanoparticules [21]. Extrait de plante brute contenant diverses biomolécules avec des groupes fonctionnels tels que C=C (alkényle), C=N (amide), -O-H (phénolique et alcool), N-H (amine), C-H et COO- (groupe carboxylique) sont principalement responsable de la réduction et de la stabilisation des ions métalliques en nanoparticules métalliques. [6, 22]. Des exemples de ces biomolécules capables de réduire les ions métalliques sont présentés à la figure II-1. 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. La méthode d'extraction consiste à faire bouillir la partie de l'usine. L'extrait obtenu contient les agents réducteurs et de capsulage nécessaire pour réduire les ions métalliques [7, 15, 23]. Certains extraits végétaux utilisés pour la bioréduction des nanoparticules de ZnO sont présentés au tableau II-3.

**Tableau II.1 :** Les douze principes de la chimie verte qui ont été formulés comme lignes directrices en vue de réduire et/ou d'éliminer la pollution de l'environnement [24].

<p><b>1. PRÉVENTION DES DÉCHETS</b> Prévenir les déchets dès le début plutôt que de les traiter ou de les nettoyer par la suite.</p>	<p><b>5. AUXILIAIRES PLUS SÛRS</b> Minimiser l'utilisation de solvants et d'autres substances auxiliaires et les rendre aussi inoffensifs que possible</p>	<p><b>9. CATALYSE</b> Privilégier les réactifs catalytiques, aussi sélectifs que possible, aux réactifs stoechiométriques</p>
<p><b>2. ÉCONOMIE DES ATOMES</b> Concevoir des méthodes synthétiques pour maximiser l'incorporation de matériaux intermédiaires dans le produit final.</p>	<p><b>6. EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE</b> Minimiser l'énergie utilisée dans les procédés chimiques et, si possible, l'utiliser à la température et à la pression ambiante</p>	<p><b>10. DÉGRADABILITÉ</b> Concevoir des produits chimiques en vue de leur élimination, afin qu'ils se décomposent en composés inoffensifs qui ne persistent pas dans</p>

		l'environnement
<b>3. SYNTHÈSE PLUS SÛRE</b> Concevoir des méthodes synthétiques pour minimiser l'utilisation et la production de substances toxiques	<b>7. MATIÈRES PREMIÈRES RENOUVELABLES</b> Utiliser la biomasse et d'autres matières premières renouvelables dans la mesure du possible	<b>11. ÉVÉNEMENT DE POLLUTION</b> Élaborer des méthodes de surveillance et de contrôle en temps réel des processus chimiques qui pourraient former des substances dangereuses
<b>4. PRODUITS PLUS SÛRS</b> Concevoir des produits chimiques pour remplir leur fonction tout en minimisant leur toxicité	<b>8. RÉDUCTION DES DÉRIVÉS</b> Réduire au minimum l'utilisation potentiellement coûteuse de groupes bloquants et d'autres modifications temporaires d'intermédiaires	<b>12. INDEMNISATION EN CAS D'ACCIDENT</b> Choisir des processus et des pratiques qui réduisent au minimum le risque d'accidents chimiques, y compris les rejets, les explosions et les incendies

Tableau II.2 : Sélection d'entités biologiques utilisées dans la synthèse des nanoparticules.

Entité biologique	Type de nanoparticule	Taille (nm)	Forme	Références
<b>Espèces bactérienne</b>				
<i>Aeromonas hydrophila</i>	ZnO	57.72	Sphérique, ovale	[25]
<i>Bacillus sp</i>	Ag	42 - 92	Sphérique	[26]
<i>Lactobacillus plantarum</i>	ZnO	7 - 19	Hexagonal, sphérique	[27]
<i>Rhodopseudomonas capsulata</i>	Au	10 - 20	Sphérique	[28]
<b>Champignons et levures</b>				
<i>Aspergillus terreus</i>	Ag	1 - 20	Sphérique	[29]
<i>Humicola sp</i>	Ag	5 - 25	Sphérique	[30]
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	ZnO	52.72	Polycristalline	[31]

<i>Sclerotium rolfsii</i>	Au	~25	Sphérique isotrope	[32]
<i>Trichoderma koningii</i>	Au	30 - 50	Sphères, triangles et hexagones	[33]
<b>Viral</b>				
<i>Tobacco mosaic virus</i>	Au	13 - 18	Tiges	[34]
Phage M13	Bi	~3.0	Forme de fil	[35]
	Cu <sub>2</sub> S	~6.5	Irrégulière	[36]
<b>Plante</b>				
<i>Azadirachta indica</i> <i>Agathosma betulina</i>	Ag	~34	Sphérique	[37]
<i>Agathosma betulina</i>	CdO	~8	Quasi-sphérique	[38]
<i>Callistemon viminalis</i>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~23	Quasi-sphérique	[39]
<i>Angelica archangelica</i>	Au	4 - 8	Polyédrique, sphérique	[40]
<i>Hypericum perforatum</i>				
<i>Hamamelis virginiana</i>				
<i>Hibiscus Sabdariffa</i>	CdO	23 - 35	Nanocristaux	[41]
<i>Nepenthes khasiana</i>	Au	50 - 80	Triangulaire, sphérique	[42]
<i>Psidium guajava</i>	Ag	10 - 90	Sphérique	[43]
<i>Phoenix Dactylifera L</i>	CuO et Cu <sub>2</sub> O	17 - 25	Sphérique	[44]



Tableau II.3 : Liste des différentes plantes utilisées pour la synthèse de nanoparticules de ZnO.

Nom scientifique	Nom commun	Source de l'extrait	Précurseur	Taille (nm)	Forme	Référence
<i>Abrus precatorius</i>	Rosary pea	Graines	Zn(Ac)	90-500	Irrégulier à sphérique	[45]
<i>Agathosma bétuline</i>	Buchu	Feuilles	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	~19.4	Sphérique	[46]
<i>Aloe barbadensis miller</i>	Aloe vera	Feuilles	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25-40	Sphérique	[47]
<i>Apalathus linearis</i>	Rooibos	fleur	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	~12.5	Quasi sphérique	[48]
<i>Azadirachta indica</i>	Neem	Feuilles	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	~25	Nanotubes	[49]
<i>Azadirachta indica</i>	Neem	Feuilles	Zn(Ac)	9.6-25.5	Sphérique	[50]
<i>Calotropis gigantea</i>	Couronne fleur	Feuilles	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30-35	Sphérique	[51]
<i>Calotropis procera</i>	Maddar	latex	Zn(Ac)	5-40	Sphérique et granulaire	[52]
<i>Camellia sinensis</i>	Thé vert	Feuilles	Zn(Ac)	~16	-	[53]
<i>Cassia auriculata</i>	Tanneurs cassia	Fleur	Zn(Ac)	-	Sphérique	[54]
<i>Agrumes aurantifolia</i>	Lime	fruits	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9-10	Sphérique	[55]
<i>Corymbia citriodora</i>	Lemonscented Gum	Feuilles	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	~64	Hexagonal	[56]
<i>Euphorbia Jatropa</i>	-	latex	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	~15	Hexagonal	[57]
<i>Euphorbia milli</i>	Couronne d'épines	latex	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	~50	Sphérique	[58]
<i>Ocimum tenuiflorum</i>	Basilic sacré	Feuilles	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	11-25	Hexagonal	[59]
<i>Pongamia pinnata</i>	Hêtre indien	Feuilles	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	~100	Sphérique	[60]
<i>Ruta graveolens</i>	Rue	Tige	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	~28	Hexagonal, sphérique	[61]
<i>Solanum nigrum</i>	Makoi/noir ombre nocturne	Feuilles	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	~27.79	Quasi sphérique	[62]
<i>Laurus nobilis L</i>	famille des Lauracées	Feuilles	Zn(Ac) et Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	21.49-25.26	Hexagonal	[63]

<i>Solanum torvum L</i>	Pharmacovigilance	Feuilles	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	28.24	Sphérique	[64]
<i>Phoenix Dactylifera. L</i>		Feuilles	Zn(Ac)	19.77-26.28	Hexagonal	[65]

En conséquent, les avantages de la préparation de nanoparticules métalliques par les plantes amènent les chercheurs à explorer plus avant le mécanisme de bioréduction des ions métalliques par les plantes et le mécanisme possible de leur formation. [66]

### II.1-2 Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes:

En général, le mécanisme de bioréduction du métal dans les extraits de plantes comprend trois phases principales : phase d'activation, phase de croissance et phase de terminaison.

- L'étape primaire est la phase d'activation dans laquelle les ions métalliques sont récupérés de leurs précurseurs de sel par l'action des métabolites végétaux, biomolécules ayant des capacités de réduction. De plus, les ions métalliques passent d'un état d'oxydation mono- ou divalent à un état de valence zéro et la nucléation des atomes métalliques réduits à lieu. [67]
- La phase de croissance, se référant à la coalescence spontanée des nanoparticules dans laquelle de petites nanoparticules adjacentes s'unissent spontanément en particules de plus grandes tailles, qui s'accompagne d'une augmentation de la stabilité thermodynamique des nanoparticules. [68]
- L'étape finale de la synthèse est la phase de terminaison au cours de laquelle les nanoparticules atteignent finalement leur activité maximale possible, ce processus étant fortement influencé par la capacité d'un extrait de plante à stabiliser les nanoparticules métalliques. [69]

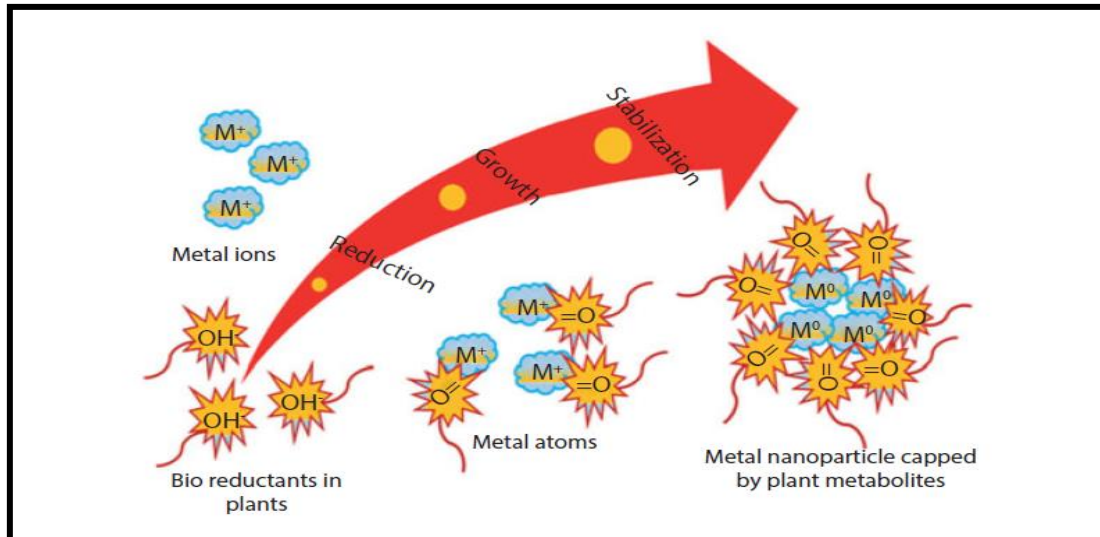


Figure II.1: Mécanisme de synthèse verte. [66]

### II.1-3 Avantages de l'utilisation de la chimie verte [4, 55, 70, 71]:

- I. Facilement mis à l'échelle pour une synthèse à grande échelle de nanoparticules.
- II. Les nanoparticules métalliques produites par les plantes sont plus stables.
- III. Le taux de synthèse est plus rapide.
- IV. 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.
- V. Rentable: élimine l'utilisation de produits chimiques coûteux.
- VI. Pas besoin d'utiliser de haute pression, énergie ou température.
- VII. Minimise les risques pour l'environnement et la santé humaine en éliminant l'utilisation de réactifs corrosifs ou toxiques lors de la synthèse.
- VIII. Produits et sous-produits biodégradables (puisqu'ils proviennent de plantes ou de microorganismes).
- IX. Biocompatibles
- X. Résultats en nanoparticules à haut rendement et plus stables.

**II.1-4 Inconvénients liés à la méthode de la chimie verte [4, 54, 71]:**

I. Lors de l'utilisation de plantes, l'extrait de plante préparé à partir d'une espèce dans différents laboratoires peut donner des résultats différents.

II. Bien que rapidement développée, la biosynthèse de nanoparticules en est encore à ses balbutiements.

**II.2 Le palmier dattier *Phoenix Dactylifera L***

Est un arbre fruitier vivace dioïque des régions arides, tropicales ou semi-tropicales dont on consomme le fruit ou datte.

Des archéologues montrent à partir de fossiles pennées que le palmier-dattier ne remonte qu'au début du tertiaire. Ce palmier est la seule plante capable de fournir une production alimentaire aussi élevée dans les régions arides.

Le palmier dattier occupe une place stratégique dans le développement oasien, grâce à sa remarquable adaptation aux conditions climatiques, la haute valeur nutritive de ses fruits, et aussi ses rôles écologiques et socio-économiques inestimables.

**II.2-1 Histoire et origine**

Le palmier dattier constitue une plante la plus anciennement cultivée, il était cultivé pour la première fois dans les zones arides et semi arides chaudes de l'ancien monde entre Mésopotamie et dans la vallée du Nil en Égypte vers 4500 avant Jésus Christ. [72]

*Phoenix* est le nom donné par les Grecs à cet arbre qu'ils considéraient comme l'arbre des phéniciens. Quant à *Dactylifera*, c'est un adjectif qui décrit les fruits du palmier dattier, en forme de doigts. [73]

Le palmier dattier est cité et loué dans la Bible et le Coran. L'extension récente de sa culture ainsi que le développement de la consommation de son fruit sont liés à la diffusion de l'Islam. [74]

Ce palmier est apparu au Secondaire, au Jurassique moyen, mais les *Phoenix* n'ont fait leur apparition qu'au Tertiaire, à l'Éocène [75]. Il fut introduit sur les côtes orientales de l'Afrique par les arabes ensuite au nouveau monde au début du XVI<sup>ème</sup> siècle [76]. Dès le début du XIX<sup>ème</sup> siècle, des palmiers dattier ont été plantés au Pérou, en Argentine, en Afrique du sud, au Mexique et en Australie. [77]

Aux USA, des plantations de création récente existent aussi en Californie [78], importés de l'Algérie, d'Irak et de l'Égypte, durant les années 1911, 1922. [79]

L'origine du palmier dattier reste toujours un problème. De nombreux auteurs ont signalé l'existence de dattiers spontanés, au Sinaï et en Egypte (BOISSIER), en Libye et au Fezzan (DUVEYRIER), au Soudan, mais en réalité, tous ces peuplements ne sont que d'anciens dattiers cultivés, abandonnés, ayant pris un aspect buissonnant, ou des dattiers issus de semis involontaires de noyaux. [75]

Selon August CIEVALIER, le dattier aurait été une des premières plantes cultivées par l'homme. Les formes primitives du dattier durent en effet fournir des produits de cueillette aux premières populations de la plate-forme africaine et de son prolongement en Asie, c'est-à-dire dans une zone s'étendant de l'Atlantique à l'Ouest-Indien ; or, celle-ci englobe toute l'aire actuelle du palmier-dattier dans l'ancien continent. [80]

Elle servit de refuge pour une grande partie de l'humanité à l'époque glaciaire, refuge où se sont développées les premières civilisations, où ont pris naissance la plupart des pratiques culturelles. C'est dans cette zone que se situe également l'origine d'une grande partie des plantes cultivées. [81]

## **II.2-2 Description botanique**

### **II.2-2.1 Taxonomie:**

Le palmier dattier a été dénommé *Phoenix Dactylifera* par Linné en 1734.

Le terme *Phoenix* dérivé de *Phoinix*, nom du dattier chez les Grecs de l'Antiquité qui le considéraient comme l'arbre des Phéniciens [72] ; *Dactylifera* vient du latin *dactylis*, dérivant du grec *dactylus*, signifiant doigt (en raison de la forme du fruit), associé au mot latin *ferro*, porté, en référence aux fruits. [82]

De point de vue botanique, le palmier dattier est une angiosperme, monocotylédone arborescente dioïque de la famille des *Arecaceae* [83]. Cette famille est représentée par 200 genres et 2700 espèces réparties en six familles [84]. La sous-famille des Coryphoidées est elle-même subdivisée en trois tribus. [85]

### II.2-2.2 Systématique :

D'après DJERBI [86], la classification du palmier dattier dans le règne végétal est présentée ci-dessous :

- **Groupe** : Spadiciflores
- **Ordre** : Arecales
- **Famille** : Arecaceae
- **Sous Famille** : Coryphoidées
- **Tribu** : Phoenicées
- **Genre** : Phoenix
- **Espèce** : Phoenix dactylifera L.



Figure II.2: Photo de Phoenix Dactylifera L.

#### Noms vernaculaires :

Nakhla (Arabe) , Palmier dattier (Français), Phoenix (Grecque), Date (Anglais), Datter (Italien), Khajur et Pinda (Hinde ). [82]

### II.3.Répartition géographique du palmier dattier

#### I.3.1.Dans le monde:

En Afrique les principales régions productrices se situent au nord du Maroc, de l'Algérie, de la Tunisie, de la Libye, de l'Égypte, au nord et au centre de la Mauritanie et au Nord-Ouest du Rio Oro [72]. Le palmier dattier est aussi cultivé dans d'autres régions désertiques de l'Afrique notamment au Mali, au Cameroun, au Niger, au Tchad, au Soudan, en Somalie, en Éthiopie, à Djibouti, ainsi en Tanzanie, à Madagascar et au Sénégal. [87]

En Europe, le dattier est cultivé dans les rivages européens de la Méditerranée et ceux du secteur méridional de la Péninsule ibérique [87]. L'Espagne est l'unique pays producteur de dattes principalement dans la célèbre palmeraie d'Elche. [88]

En Asie, les plus importants peuplements de dattier se rencontrent en Irak, en Iran, en Arabie Saoudite, au Yémen et aux émirats Arabes Unis. [87]

Le palmier dattier est également cultivé à plus faible échelle au Mexique, en Argentine et en Australie. [89, 90]

### II.3.2. En Algérie :

La culture du palmier dattier occupe toutes les régions situées sous l'Atlas saharien depuis la frontière Marocaine à l'Ouest jusqu'à la frontière Est Tuniso-Libyenne. Du Nord au Sud du pays, elle s'étend depuis la limite Sud de l'Atlas saharien jusqu'à Reggane à l'Ouest, Tamanrasset au centre et Djanet à l'Est. [91]

Les principales régions phoénicoles sont:

- **Dans le Nord du Sahara** qui se situe entre les deux latitudes  $30,5^\circ$  et  $35,5^\circ$  qu'elle est présentée par : Ziban (Biskra, Tolga), Oued Souf, Oued Righ (Touggourt), Ouargla, Metlili, Ghardaïa, Béchar au Sud-est et Berreane.
- **Dans le Sahara central** qui se situe entre les deux latitudes  $26$  et  $30,5$  et qu'elle est présentée par El Goléa, Touat, Adrar, Timimoune, Gourara, Tidikelt, La Saoura, Béni Abbes au Sud-est.
- **Dans l'Est du Sahara** qui se situe entre les deux latitudes  $22^\circ$  et  $26^\circ$  et qu'elle est présentée par Ajjer (Tamanrasset), Djanet.

### II.4. Morphologie du palmier dattier

Le palmier dattier est une espèce pérenne à très longue durée de vie (de l'ordre de 100 ans) dont la phase juvénile est d'environ 8 ans [92]. C'est un grand palmier de 20 à 30 m de haut, elle est composée d'un système racinaire de type fasciculé, du stipe, des palmes et des organes floraux qui naissent du développement des bourgeons axillaires situés à l'aisselle des palmes dans la région coronaire du tronc (Figure II.3). [72]

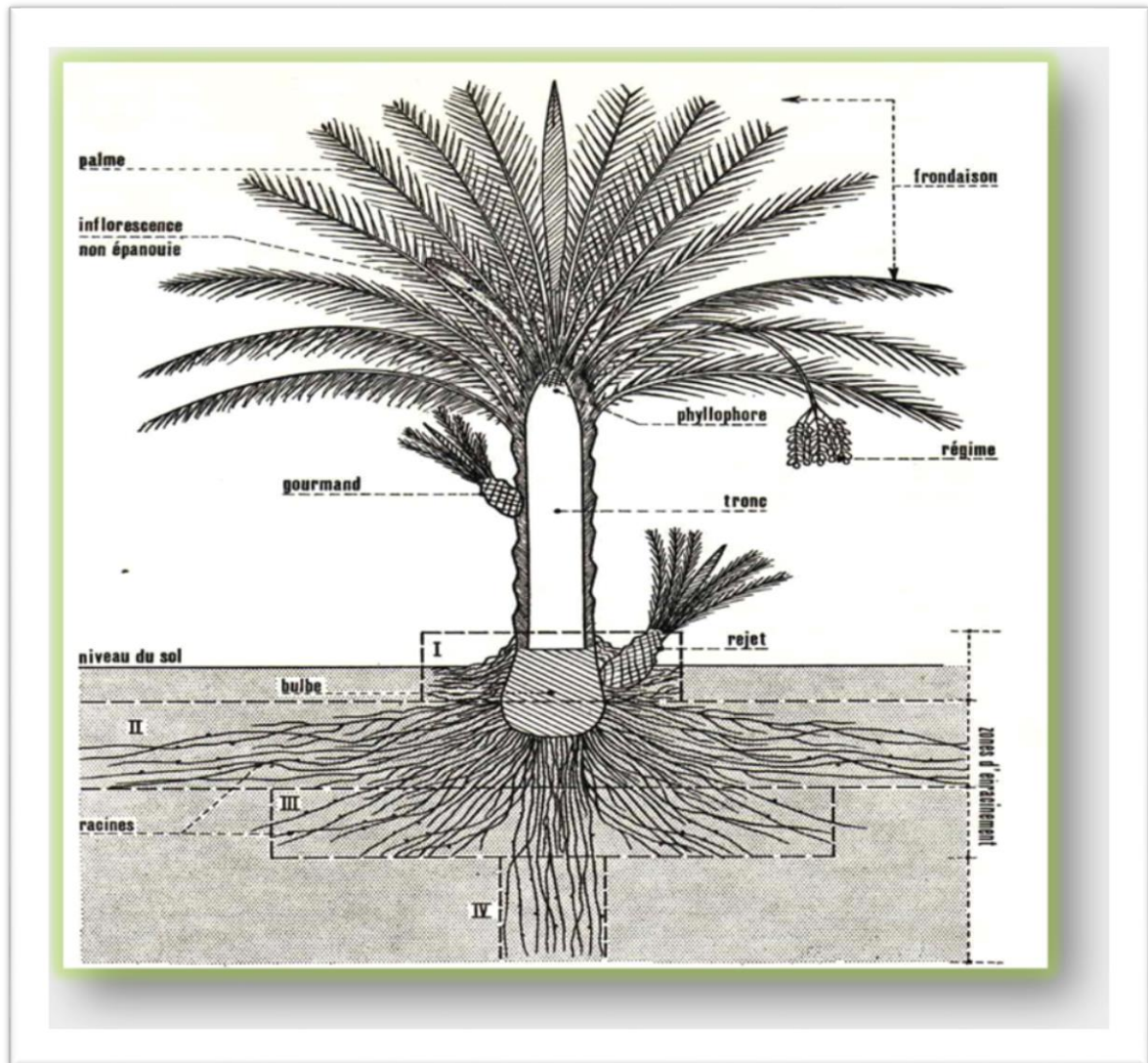


Figure II.3: Morphologie du palmier dattier. [72]

#### II.4.1. Le système racinaire:

Le système racinaire du palmier est dense de type fasciculé, formé de plusieurs types de racines dont le diamètre ne dépasse pas 1,5 cm et qui émergent partiellement au dessus du niveau du sol à une hauteur allant jusqu'à 50 cm de la base du tronc. [72]

Il est divisé en 04 zones de racines. L'extension de ces quatre zones d'enracinement est fonction de la nature du sol, du mode de culture, de la profondeur de la nappe phréatique, de la variété cultivée et de l'origine de la plante.

➤ **Zone 1 (Racines respiratoires)** : localisée au pied du dattier, comporte de nombreuses racines adventives aériennes qui peuvent se développer à partir de la région basale du tronc. Ces racines jouent un rôle respiratoire grâce à la présence dans leur partie corticale de nombreux néants aérifères ou lenticelles qui permettent des échanges gazeux avec l'air de



l'atmosphère du sol [73]. Elles sont localisées dans la couche superficielle du sol entre 20 cm et 25 cm de profondeur.

➔ **Zone 2 (Racines de nutrition):** C'est très étendue, avec la plus forte proportion de racines du système. Celles-ci sont pourvues de nombreuses radicelles. Ces racines se développent entre 20 cm jusqu'à 1 m de profondeur.

➔ **Zone 3 (Racines d'absorption):** est plus ou moins importante selon le mode de culture et la profondeur du niveau phréatique. Elles se développent entre 1 à 2 m de profondeur.

➔ **Zone 4 (Racines de profondeur) :** L'importance de cette zone dépend de la profondeur de la nappe phréatique. Si celle-ci est peu profonde, cette zone se confond avec la précédente. Par contre, si la nappe phréatique est profonde, les racines de cette zone peuvent atteindre 3 à 6 m de profondeur.

#### II.4.2. L'appareil végétatif:

L'appareil végétatif est composé des parties décrites ci-dessous :

##### II.4.2.1. Le tronc :

Les termes "stipe" ou de "tronc" désigne l'axe principal qui soutient un arbre. Le stipe est généralement cylindrique, non ramifié, lignifié et de Couleur marron brun.

Le diamètre peut atteindre 100 cm et la hauteur 35 m, un dattier adulte moyen à un tronc de 60 cm de diamètre et de 8 m de hauteur [93]. Ces variations du diamètre sont des témoins de la vie biologique du palmier. [73]

##### II.4.2.2. Les bourgeons:

A l'aisselle de chaque palme, se trouve un bourgeon axillaire qui peut se développer pour donner naissance à un rejet, à la base du stipe ou aérien attaché au tronc, dénommé vulgairement "rkeb" dans la partie basale de l'arbre ou une inflorescence dans la partie supérieure. La plupart des bourgeons axillaires végétatifs finissent par avorter durant la phase juvénile du palmier. Le bourgeon apical ou terminal est responsable de la croissance en hauteur du palmier et du développement des feuilles et de bourgeons axillaires. [94]

##### II.4.2.3. Les Palmes:

Les palme ou Djérid sont des feuilles composées, pennées, elles sont issues de bourgeon terminal, chaque année il en apparait 10 à 20, jusqu'à 30 [72]. Elles peuvent atteindre 2 à 6 m de longueur et ont une durée de vie entre 3 à 7 ans. On en compte 50 à 200 palmes par arbre adulte environ.

On distingue quatre parties dans une palme adulte (Figure II.4) :

- **La partie pétiole** : très large, terminée par une gaine qui ceinture le tronc.
- **Le rachis** : le long duquel se positionnent les folioles ou pennes et les épines.
- **La partie épineuse** : qui occupe la base de la palme. Les épines rigides et effilées sont isolées ou groupées par deux ou trois.
- **La partie pennée** : composant la majeure partie de folioles disposées régulièrement en position oblique le long du rachis.

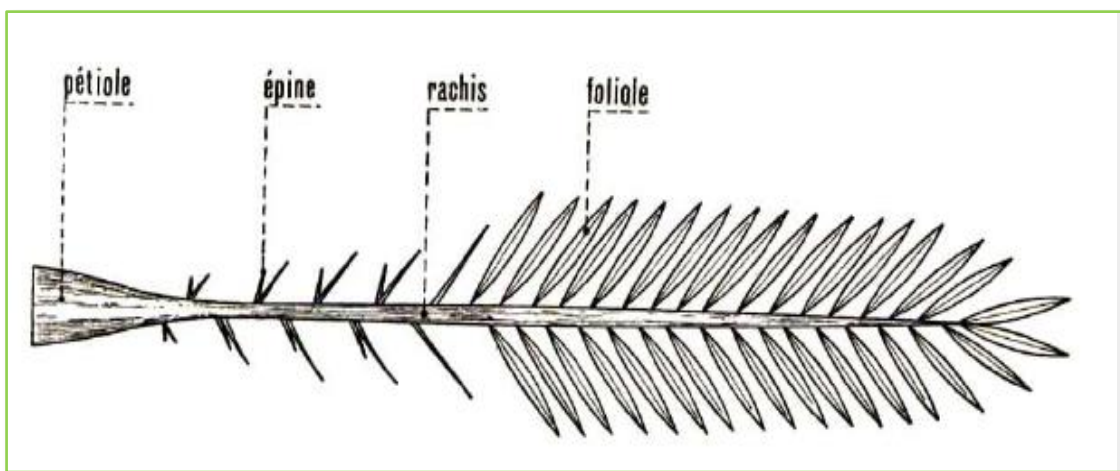


Figure I.4: Schéma d'une palme adulte. [72]

### II.4.3. L'Appareil de reproduction:

#### II.4.3.1. Les fleurs:

Les fleurs du palmier sont groupées en inflorescence. Elles sont unisexuées à pédoncule très court, de couleur ivoire, jaune-verdâtre selon le sexe et le cultivar ou la variété. [95] Les fleurs femelles ; sont globulaire, d'un diamètre de 3 à 4 mm ; constituée d'un calice court, de trois sépales soudés et d'une corolle, formée de trois pétales ovales et de six étamines avortées ou staminodes. [96]

La fleur mâle est d'une forme légèrement allongée, elle est constituée d'un calice formé de trois sépales soudés, d'une corolle formée de trois pétales légèrement allongés et se terminant en pointe, de six étamines et elle a une odeur caractéristique. [72]

### **I.4.3.2. Le fruit :**

Le fruit du Palmier dattier, la datte est une baie contenant une seule graine vulgairement appelée noyau. Après fécondation, l'ovule évolue pour donner un fruit de couleur verte (taille d'un pois puis d'un fruit de raisin jusqu'à la taille normale de la datte). [95]

La datte est constituée d'un mésocarpe charnu, protégé par un fin péricarpe ; le noyau est entouré d'un endocarpe par chemine. Cette dernière est de forme allongée, plus ou moins volumineux avec un sillon ventral, l'embryon est dorsal sa consistance est dure et Corée.

## **II.5.Cycle de développement**

Le palmier dattier en Algérie comporte généralement quatre phases:

- ❖ **Phase 1 (Phase jeune) :** Croissance et de développement, cette phase dure entre 5 à 7 années de la plantation jusqu'aux premières productions.
- ❖ **Phase 2 (Phase juvénile) :** Période d'entrée en production, l'âge du dattier est situé autour de 30 ans.
- ❖ **Phase 3 (Phase adulte) :** Début de décroissance de production, autour de 60 ans d'âge.
- ❖ **Phase 4 (Phase de sénescence) :** Chut de la production, à partir de 80 ans et plus.

## **II.6. Exigences écologiques du palmier dattier**

### **II.6.1.Les exigences climatiques :**

Le palmier dattier nécessite un environnement particulier pour se développer et surtout pour mûrir ses fruits. Grâce à sa grande variabilité, cet arbre offre de larges possibilités d'adaptation.

Différents facteurs climatiques (température, humidité, lumière, pluies et vent..) sont très importants pour pouvoir déterminer la convenance d'un emplacement spécifique pour la culture d'un palmier dattier. Ces exigences expliquent la répartition géographique de cette espèce fruitière. [77, 97]

#### ❖ **La température:**

Le dattier est une espèce thermophile son activité végétative se manifeste à partir d'une température de +7°C à +10°C, selon les individus, les cultivars et les conditions climatiques [98]. Elle atteint son maximum de développement vers 32°C, elle se stabilise

ensuite pour décroître vers 38 à 40°C. La floraison se produit après une période fraîche ou froide. [86]

Le froid au moment de la fécondation provoque des accidents divers tels que la mort des organes floraux, la maturation insuffisante des pollens, l'avortement des fleurs. [99]

❖ **La lumière :**

Le dattier est une espèce héliophile, car il a besoin d'une forte luminosité. Celle-ci active aussi bien la photosynthèse que la maturation des dattes. [99]

La faible luminosité favorise le développement des organes végétatifs au dépend de la production de dattes, ainsi les fortes densités de plantation sont à déconseiller. [86]

❖ **L'humidité de l'air :**

Les faibles humidités de l'air stoppent l'opération de fécondation et provoque le dessèchement des dattes au stade de maturité, au contraire les fortes humidités provoquent des pourritures des inflorescences et des dattes, respectivement au printemps et à l'automne. Donc le dattier est sensible à l'humidité de l'air [72]. Les meilleures dattes sont récoltées dans les régions où l'humidité de l'air est moyennement faible (40%). [91]

❖ **Le vent :**

Les vents ont une influence néfaste sur la végétation. Ils provoquent un dessèchement et une évaporation interne, occasionnent des pertes d'eau abondantes, brûlent les feuilles surtout des jeunes palmiers et provoquent des tâches et brûlures sur les jeunes fruits. [77] Pendant la pollinisation, le vent violent entraîne le pollen, mais le vent léger est favorable puisqu'il brasse le pollen autour des régimes femelles [73]. Dans certaines régions, les vents provoquent des accumulations de sables qui envahissent peu à peu les palmeraies. [100]

**II.6.2.Exigences hydriques :**

Le palmier dattier, comme tous les phœnix, est originaire de régions tropicales chaudes et humides, mais qui, en raison de son adaptabilité, peut végéter en atmosphère sèche, pourvu qu'il puisse satisfaire ses besoins en eau au niveau de ses racines. Les services agricoles et de l'hydraulique du sud algérien avaient estimé les besoins en eau d'irrigation à 0,33 l/minute par palmier ou 40 l/minute par hectare. [72]

**II.6.3.Exigences édaphiques :**

Le palmier dattier peut se développer dans des terrains assez divers, mais il affectionne particulièrement les sols neutres, profonds, assez légers et normalement humides ; il peut s'accommoder des terres d'alluvions assez chargées en argiles lorsqu'elles sont meubles et

aérées. Il supporte les sols salés quand ils reçoivent de fortes irrigations et que le drainage est efficace. [99]

## **II.7.Intérêt et importance des palmiers dattiers**

Le palmier dattier dans les régions arides du monde est la plante la plus importante tant sur le plan économique et social

### **II.7.1.Importance économique :**

Les palmiers sont des plantes parmi les plus utiles dans l'économie agricole des pays des zones tropicales où ils ne sont dépassés en importance que par les graminées. Toutes les parties de la plante sont employées de manière très variée.

- Les dattes peuvent être utilisées pour l'élaboration de nombreux produits alimentaires parmi lesquels la pâte de dattes, la confiture, le sirop, le sucre, le miel, l'alcool, le vinaigre, la farine (produits diététiques, aliments du bétail). [101]
- Le noyau de datte qui contient 23,2 % de matières grasses et 5,8 % de protéines, est concassé pour être donné aux animaux. [99]
- Le tronc fournit le bois de chauffage et du matériel pour la construction. La sève qui s'écoule du stipe incisé est utilisée pour la préparation de boisson appelée le vin de palme ou Lagmi qui peut être bu frais ou fermenté. [102]
- palmes sèches, utilisées comme clôtures, brises vent, dans la confection de couffins, de chapeau, etc., ils peuvent même servir en industrie de papier. [103]

La production mondiale de dattes est d'environ 7 millions de tonnes par année. Cela place la datte au quatrième rang des productions fruitières tropicales et subtropicales, après les agrumes, les bananes et l'ananas.

Le nombre de palmiers dattiers dans le monde est estimé à plus de 130 millions d'arbres répartis essentiellement au proche Orient et en Afrique du Nord. [77]

Les principaux pays producteurs de dattes les plus importants sont : l'Égypte, l'Iran, l'Arabie Saoudite, les Emirats arabes, l'Irak, le Pakistan et l'Algérie et le Soudan.

L'Algérie est l'un des plus importants pays producteurs de dattes et classée au sixième rang mondial avec une production annuelle entre 6302810 et 710000 tonnes dont plus de 48 % sont représentés par la variété *Déglelet Nour*. [104]

La Deglet-Nour est une Variété commercial de bonne qualité est souvent exportée, alors que Les variétés communes sont de moindre importance économique et dont les plus répandues sont : Ghars, Degla-Beïda et Mech-Degla.

En Algérie, la superficie occupée par la culture du palmier dattier couvre 160 000 ha qui représentent actuellement plus de 18 millions de palmier.

Les régions phoenicicoles se situent généralement au sud de l’atlas saharien. La wilaya de Biskra est la première région phoenicicole et est suivie par la wilaya d’El Oued avec respectivement 27,4 % et 25% de la superficie totale. [105]

**Tableau II.4:** Evolution de production de dattes (%) en Algérie de 2001 à 2010 (FAO.2012).

27%	Biskra
23%	El-Oued
19%	Adrar
15%	Ouargla
16%	Autres

### II.7.2. Thérapeutiques :

Outre sa production de dattes pour l’alimentation humaine, le palmier dattier, offre une large gamme de traitements exploités par la population saharienne, à savoir :

- Riches en fibres, les dattes facilitent le transit intestinal et exercent un rôle préventif des cancers colorectaux, des appendicites, de la diverticulose, des varices et des hémorroïdes. [101]
- De haute valeur énergétique, le fruit permet de lutter contre l’anémie et les déminéralisations.
- Le pollen est utilisé pour le traitement des problèmes de stérilité chez l’homme et la femme.
- le sirop (robb) est utilisé pour les maladies nerveuses et dans les affections broncho-pulmonaires. [101]

## II.8. Les méthodes de caractérisation des nanoparticules de ZnO vertement préparées

### II.8.1 Matériel de caractérisation

Les propriétés physiques des poudres de ZnO obtenues ont été étudiées à l’aide des différentes techniques de caractérisation résumées dans le tableau II.5. Pour la détermination de la taille, la structure et la morphologie, ont utilisé un microscope électronique à balayage à

émission de champ (FESEM) (JSM-6360LA), fonctionnant à une énergie de faisceau de 20 keV. La structure cristalline et l'identifier les phases des nanoparticules a été étudiée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX, diffractomètre de table PROTO AXRD) avec un rayonnement de cuivre  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) dans la gamme de 20 à 80°, tandis que le rayonnement X était de 30 kilovolts et 20 mA.

Un spectrophotomètre FTIR (IVILBER) a été utilisé pour évaluer la composition et la qualité structurale des nanoparticules de ZnO. L'échantillon a été analysé pour la détection de l'absorption UV-visible et l'énergie de gap optique (exemple) en utilisant un spectromètre UV-Vis (SP-UV 500DB).

*Tableau II.5: Aperçu des techniques expérimentales nécessaires à l'étude de la morphologie, de la structure et des propriétés des nanoparticules de ZnO. [106, 107]*

Technique	Les informations recueillies
Microscopie électronique à balayage (MEB)	Morphologie de surface
Diffraction des rayons X (XRD)	Degré de cristallinité, Orientation, Cristal détermination de la structure, identification de la phase.
Transformée de Fourier Infrarouge (FTIR)	La qualité de la composition, l'analyse structurale
Spectroscopie UV-visible	l'absorption, Transmission, énergie de gap

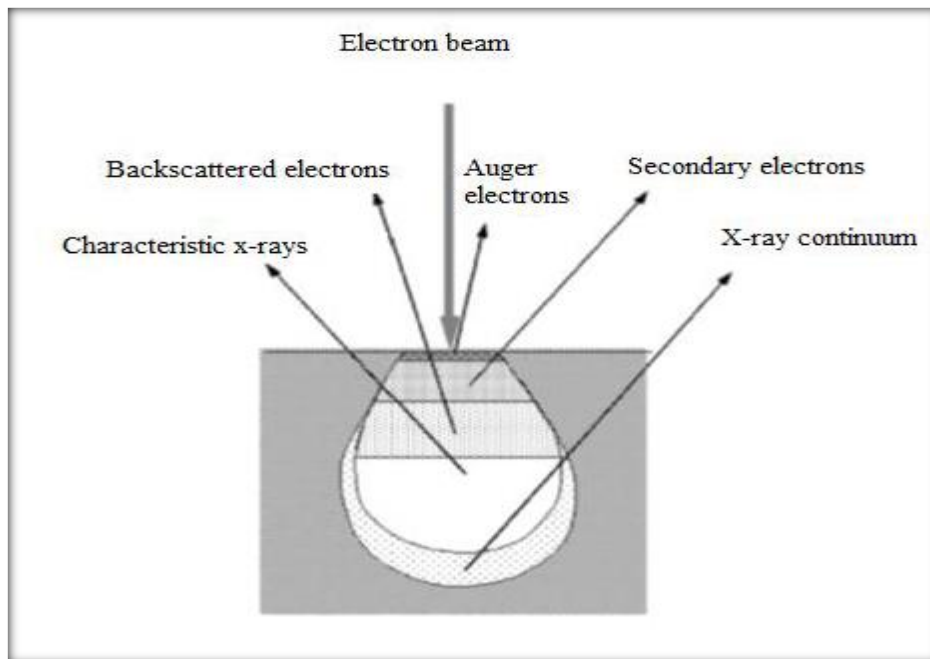
## II.8.2 Propriétés structurales et morphologiques:

### II.8.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique largement utilisée dans un certain nombre d'industries et de laboratoires pour étudier la morphologie de la microstructure et la composition chimique des échantillons à l'échelle nanométrique. SEM utilise un faisceau d'électrons de haute énergie focalisée pour générer une variété de signaux à la surface des échantillons solides. Ses différents signaux issus des interactions électron-échantillon contiennent des informations sur l'échantillon, notamment la morphologie externe, la composition chimique, structure cristalline et orientation des matériaux constitutifs de l'échantillon [108, 109].

#### - Théorie

Lorsque l'électron incident frappe la surface de l'échantillon, au lieu d'être immédiatement renvoyé, les électrons énergétiques pénètrent dans l'échantillon sur une certaine distance avant de se rencontrer et d'entrer en collision avec un atome de l'échantillon. Ainsi, nous produisons ce que l'on appelle la région d'excitation primaire où divers signaux sont produits. Cette région dépend de l'énergie du faisceau, du numéro atomique et de la densité de l'échantillon. La figure II.5 illustre les régions dans lesquelles les différents signaux peuvent être détectés. Le signal le plus largement utilisé, les électrons secondaires, donne des informations topographiques de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont particulièrement utiles pour illustrer les contrastes de composition dans les échantillons multiphases. Les signaux des rayons X caractéristiques et des électrons Auger fournissent des informations chimiques sur l'échantillon. L'analyse SEM est considérée comme "non destructive", c'est-à-dire que les rayons X générés par des interactions électroniques n'entraînent pas de perte de volume de l'échantillon, il est donc possible d'analyser les mêmes matériaux à plusieurs reprises [109, 110].



*Figure II.5: Illustration des différents signaux produits lors de l'interaction faisceau électronique-échantillon dans le microscope SEM et les régions à partir desquelles les signaux peuvent être détectés [109].*

➤ **Principe:**



L'interaction entre le faisceau d'électrons d'énergie  $E_0$  (les électrons primaires) et l'échantillon génère des électrons de basse énergie appelés « les électrons secondaire ». Ces derniers sont alors accélérés vers un détecteur qui a pour rôle d'amplifier le signal électrique reçu (à chaque point, l'intensité est convertit en un signal électrique). Les différentes particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface. [111]

### **II.8.2.2 Diffraction des rayons X (DRX):**

Les rayons X sont les rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 0.01 et 10 °Å. Cette technique non destructive est les plus utiles et les plus répandues pour l'identification de la nature et la structure des produits cristallisés. De plus, la diffraction par des rayons X permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

#### ➤ *Principe :*

Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des rayonnements monochromatique de courte longueur d'onde.

Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, dans ce cas les faisceaux des rayons X sont réfléchis partiellement par le premier plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchis. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires).

Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg. [112]

#### ➤ *Loi de Bragg:*

Lorsqu'on irradie une espèce cristalline par un rayonnement X de longueur d'onde  $\lambda$  sous une incidence  $\theta$  le rayonnement est diffracté si la loi de Bragg est vérifiée.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{II.1})$$

Avec :  $n$  est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.

$d$  est la distance interréticulaire.

$\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X

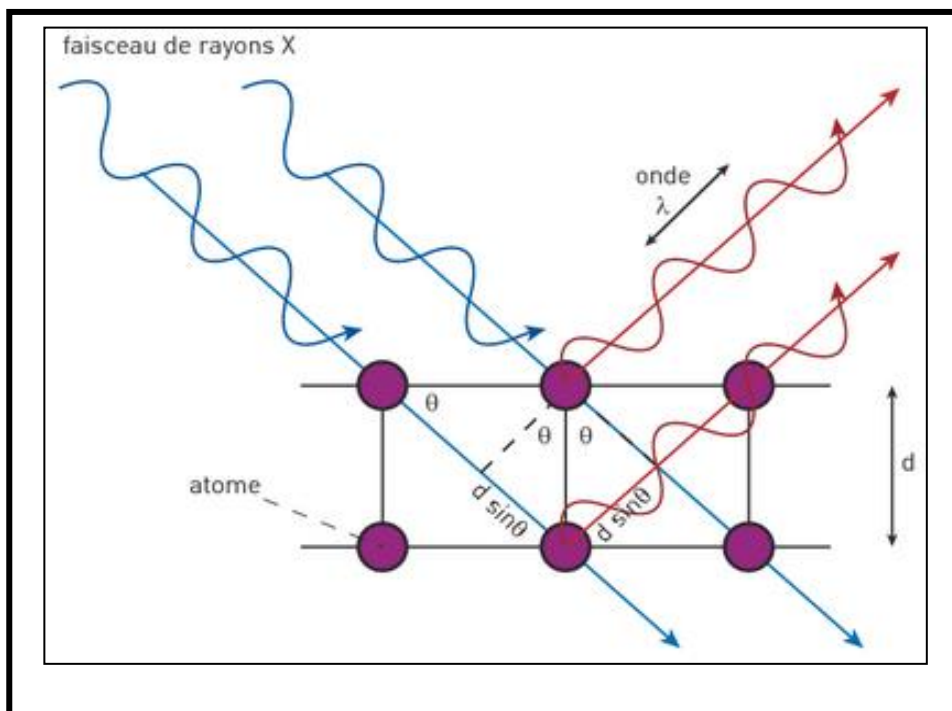


Figure II.6: Schéma illustrant la loi de Bragg. [113]

En général, l'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations tell que l'orientation d'un monocristal, les propriétés structurales et taille et forme des échantillons.

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

Bien que de nombreuses approches aient été décrites pour la détermination de la taille à l'aide du XRD, l'équation de Debye-Scherrer est la plus couramment utilisée pour déterminer la taille. [114]

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II.2})$$

Où :  $D$  est la taille des grains en nm.

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

$\theta$  est l'angle de diffraction.

$\beta$  est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

### II.8.3 Propriétés optiques:

#### II.8.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

La spectroscopie FT-IR est une technique qui permet d'obtenir des informations sur les différents groupes fonctionnels à partir des positions de pic dans le spectre. Des informations sur l'identification et la stabilisation des nanoparticules peuvent également être déduites de cette analyse.

##### ➤ *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.

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 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. [115]

#### II.8.3.2 Spectromètre d'absorption UV-visible:

La spectroscopie d'absorption UV-visible joue un rôle très important dans l'étude des propriétés optiques des nanoparticules. Elle est basée sur l'étude de l'interaction des ondes électromagnétiques et de la matière.

##### ➤ *Principe:*

La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV-visible.

Lorsque les électrons rencontrent une onde lumineuse d'une fréquence correspondant à leurs fréquences vibratoires, ces derniers absorbent l'énergie de l'onde lumineuse et acquièrent un mouvement vibratoire. L'électron vibrant interagit avec les électrons voisins et convertit la vibration en énergie thermique. La spectroscopie d'absorption fait donc référence à la mesure de l'absorption de la lumière par un matériau en fonction de la longueur d'onde.

Plus le nombre de molécules qui absorbent la lumière d'une longueur d'onde donnée est élevé, plus l'absorption de lumière est importante et plus l'intensité maximale du spectre d'absorption est élevée. [116]

Ce spectrophotomètre fonctionne selon le principe de la Beer-Lambert qui indique que la fraction de rayonnement incident absorbée est proportionnelle au nombre de molécules absorbantes sur son trajet.

Mathématiquement, cette loi peut être expliquée comme :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cl \quad (\text{II.3})$$

Où  $I_0$ : Intensité de la lumière incidente.

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

$c$  : concentration d'échantillon.

$l$ : longueur du trajet de l'échantillon.

$\epsilon$ : coefficient d'absorption molaire.

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

Par conséquent

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

Ou  $A = \epsilon cl$

Donc  $A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{II.4})$

## II.9 Références bibliographique

[1]: Eric Firtion, La chimie verte et la chimie du végétal Christophe Rupp-Dahlem Dans Annales des Mines - Réalités industrielles 2015/2 (Mai 2015), pp 38- 41

[2]: Mike Lancaster, " Green Chemistry: An introductory," Royal society of chemistry, 3<sup>rd</sup> Edition, 2016, pp. 3-18.

[3]: J. Linthorst, "An overview: origins and development of green chemistry," Foundations of Chemistry, vol. 12, n°. 1, 2010, pp. 55-68.

[4]: 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.

[5]: S. Iravani, "Green synthesis of metal nanoparticles using plants," Green Chemistry, vol. 13, n°. 1, 2011, pp. 2638-2650.

[6]: V. Makarov, A. Love, O. Sinitsyna, S. Makarova, I. Yaminsky, M. Taliany and N. Kalinina, "Green Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants," Acta Naturae, vol. 6, n°. 1, 2014, pp. 35-44.

[7]: M. Rai and A. Yadav, "Plants as potential synthesiser of precious metal nanoparticles: progress and prospects," IET Nanobiotechnology, vol. 7, n°. 3, 2013, pp. 117-124.

[8]: I. Siavash, "Bacteria in Nanoparticle Synthesis: Current Status and Future Prospects," Hindawi Publishing Corporation, vol. 2014, n°. 1, 2014, pp. 1-18.

[9]: A. Chokriwal, M. Mohan Sharma and A. Singh, "Biological Synthesis of Nanoparticles Using Bacteria and Their Applications," American Journal of Pharmatech Research, vol. 4, n°. 6, 2014, pp. 38-61.

[10]: K. Flint, "Viral Nanoparticles: A cure for cancer?", Darmouth Undergraduate Journal of Science, vol. 9, n°. 1, 2011, pp. 6-7.

[11]: N. Steinmetz, "Viral Nanoparticles in Drug Delivery and Imaging," ACS Publications, vol. 10, n°. 1, 2013, pp. 1-2.

- [12]: B. Moghaddam, F. Namvar, M. Moniri, P. Tahir and S. Azizi, "Nanoparticles Biosynthesized by Fungi and Yeast: A Review of Their Preparation, Properties, and Medical Applications," *Molecules*, vol. 20, n° 1, 2015, pp. 16540-16565.
- [13]: K. Siddiqi and A. Husen, "Fabrication of Metal Nanoparticles from Fungi and Metal Salts: Scope and Application," *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, n° 1, 2016, pp. 1-15.
- [14]: M. Shah, D. Fawcett, S. Sharma, S. Tripathy and G. Poinern, "Green Synthesis of Metallic Nanoparticles via Biological Entities," *Materials*, vol. 8, n° 1, 2015, pp. 7278-7308.
- [15]: A. Mittal, Y. Chisti and U. Banerjee, "Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts," *Biotechnology Advances*, vol. 31, n° 2, 2013, pp. 346-356.
- [16]: 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, n° 3, 2013, pp. 1049-1054.
- [17]: R. Haverkamp and A. Marshall, "The mechanism of metal nanoparticle formation in plants: limits on accumulation," *J Nanopart Res*, vol. 11, n° 1, 2009, pp. 1453-1463.
- [18]: Christophe Schwartz, "Phytoextraction of soil metals by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*", Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997, pp. 34-49
- [19]: Debjani Nath, Pratyusha Banerjee" Nanotechnologie verte - Un nouvel espoir pour la biologie médicale" *Environmental Toxicology and Pharmacology* Volume 36, Issue 3, Novembre 2013 , Pages 997-1014
- [20]: B. Ankamwar, "Size and Shape Effect on Biomedical Applications of Nanomaterials," in *Biomedical Engineering-Technical Applications in Medicine*, Croatia, Intech, 2012, pp. 93-114.
- [21]: P. Malik, R. Shankar, V. Malik, N. Sharma and T. Mukherjee, "Green Chemistry Based Benign Routes for Nanoparticle Synthesis," *Journal of Nanoparticles*, vol. 2014, no. 1, 2014, pp. 1-14.
- [22]: P. Kuppusamy, M. Yusoff, G. Maniam and N. Govindan, "Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications - An updated report," *Saudi Pharmaceutical Journal*, vol. 24, no. 1, 2016, pp. 473- 484.

- [23]: M. Noruzi, "Biosynthesis of gold nanoparticles using plant extracts," *Bioprocess Biosyst Eng*, vol. 38, no. 1, 2015, pp. 1-14.
- [24]: Anastas et Warner, 1998, repris par Maxim et Rico-Lattes, 2013, pp. 646-647.
- [25]: C. Jayaseelan, A. Abdul Rahuman, A. Vishnu Kirthi, S. Marimuthu, T. Santhoshkumar, A. Bagavan, K. Gaurav, L. Karthik and K. Bhaskara Rao, "Novel microbial route to synthesize ZnO nanoparticles using *Aeromonas hydrophila* and their activity against pathogenic bacteria and fungi," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 90, n° 1, 2012, pp. 78-84.
- [26]: N. Pugazhenthiran, S. Anandan, G. Kathiravan, N. Kannaian, U. Prakash, S. Crawford and M. Ashokkumar, "Microbial synthesis of silver nanoparticles by *Bacillus* sp.," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, n° 1, 2009, pp. 1811-1815.
- [27]: E. Selvarajan and V. Mohanasrinivasan, "Biosynthesis and characterization of ZnO nanoparticles using *Lactobacillus plantarum* VITES07," *Materials Letters*, vol. 112, n° 1, 2013, pp. 180-182.
- [28]: S. He, Z. Guo, Y. Zhang, S. Zhang, J. Wang and N. Gu, " Biosynthesis of gold nanoparticles using the bacteria *Rhodospseudomonas capsulata*," *Materials Letters*, vol. 61, n° 18, 2007, pp. 3984–3987.
- [29]: G. Li, D. He, Y. Qian, B. Guan, S. Gao, Y. Cui, K. Yokoyama and L. Wang, "Fungus-Mediated Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Aspergillus terreus*," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 13, no. 1, 2012, pp. 466-476.
- [30]: A. Syed, S. Saraswati, A. Ahmad and G. Kundu, "Biological synthesis of silver nanoparticles using the fungus *Humicola* sp. and evaluation of their cytotoxicity using normal and cancer cell lines," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 114, no. 1, 2013, pp. 144-174.
- [31]: T. Pavani, K. Rao, C. Chakra and Y. Prabhu, " Microbial Synthesis of ZnO nanoparticles by Yeast: *Sacchomyces cerevisiae*," *Journal of Nanoscience, Nanoengineering and Applications*, vol. 5, no. 2, 2015, pp. 1-5.

- [32]: K. Narayanan and S. N., "Facile green synthesis of gold nanostructures by NADPH dependent enzyme from the extract of *Sclerotium rolfsii*," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 380, no. 1, 2011, p. 156–161.
- [33]: I. Maliszewska, Ł. Aniszkiewicz and Z. Sadowski, "Biological Synthesis of Gold Nanostructures Using the Extract of *Trichoderma koningii*," *ACTA PHYSICA POLONICA A*, vol. 116, no. 1, 2009, pp. 163-165.
- [34]: A. Love, V. Makarov, O. Sinitsyna, J. Shaw, I. Yaminsky, N. Kalinina and M. Taliansky, "A Genetically Modified Tobacco Mosaic Virus that can Produce Gold Nanoparticles from a Metal Salt Precursor," *Frontiers in Plant Science*, vol. 6, no. 1, 2015, pp. 1-10.
- [35]: L. Vera-Robles, L. Escobar-Alarcon, M. Picquart, J. Hernandez-Pozos and E. Haro-Poniatowski, "A Biological Approach for the Synthesis of Bismuth Nanoparticles: Using Thiolated M13 Phage as Scaffold," *Langmuir*, vol. 32, no. 1, 2016, pp. 3199–3206.
- [36]: M. Zaman and E. Haberer, "M13 Bacteriophage-Assisted Biomineralization of Copper Sulfide," *Materials Research Society*, vol. 1445, no. 1, 2012, pp. 1-3.
- [37]: S. Ahmed, Saifullah, M. Ahmad, B. Swami and S. Ikram, "Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* aqueous leaf extract," *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, vol. 9, no. 1, 2016, pp. 1-7.
- [38]: F. Thema, P. Beukes, A. Gurib-Fakim and M. Maaza, "Green synthesis of Montepionite CdO nanoparticles by *Agathosma betulina* natural extract," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 646, no. 1, 2015, pp. 1043-1048.
- [39]: B. Sone, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim and M. Maaza, "Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles green synthesis via *Callistemon viminalis*' extract," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 650, no. 1, 2015, pp. 357-362.
- [40]: R. Pasca, A. Mocanu, S. Cobzac, I. Petean, O. Horovitz and M. Tomoaia-Cotisel, "Biogenic Syntheses of Gold Nanoparticles Using Plant Extracts," *Particulate Science and Technology*, vol. 32, no. 2, 2014, pp. 131-137.



- [41]: N. Thovhogi, E. Park, E. Manikandan, M. Maaza and A. Gurib-Fakim, "Physical properties of CdO nanoparticles synthesized by green chemistry via Hibiscus Sabdariffa flower extract," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 655, no. 1, 2015, pp. 314-320.
- [42]: B. Bhau, S. Ghosh, S. Puri, B. Borah, D. Sarmah and R. Khan, "Green synthesis of gold nanoparticles from the leaf extract of *Nepenthes khasiana* and antimicrobial assay," *Advanced Materials Letters*, vol. 6, no. 1, 2015, pp. 55-58.
- [43]: D. Bose and S. Chatterjee, "Biogenic synthesis of silver nanoparticles using guava (*Psidium guajava*) leaf extract and its antibacterial activity against *Pseudomonas aeruginosa*," *Applied Nanoscience*, vol. 6, no. 6, 2015, pp. 895–901.
- [44]: D. Berra, S.E. Laouini, B. Benhaoua, M. R. Ouahrani, D. Berrani, A. Rahal, "Green synthesis of copper oxide nanoparticles by *Phoenix Dactylifera L* leaves extract", *Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol.13, no.4, october-december 2018, pp. 1231-1238.
- [45]: K. Vishwakarma, "Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Abrus precatorius* seeds extract and their characterization," National Institute of Technology, Rourkela, 2013.
- [46]: F. Thema, E. Manikandan, M. Dhlamini and M. Maaza, "Green synthesis of ZnO nanoparticles via *Agathosma betulina* natural extract," *Materials Letters*, vol. 161, no. 1, 2015, pp. 124-127.
- [47]: G. Sangeetha, S. Rajeshwari and R. Venckatesh, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by *aloe barbadensis miller* leaf extract: Structure and optical properties," *Materials Research Bulletin*, vol. 46, no. 1, 2011, pp. 2560-2566.
- [48]: A. Diallo, B. Ngom, E. Park and M. Maaza, "Green synthesis of ZnO nanoparticles by *Aspalathus Linearis*: Structural and optical properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 646, no. 1, 2015, pp. 425-430.
- [49]: A. Oudhia, P. Kulkarni and S. Sharma, "Green synthesis of ZnO nanotubes for bioapplications," *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*, vol. 6, no. 2, 2015, pp. 280-281.
- [50]: T. Bhuyan, K. Mishra, M. Khanuja, R. Prasad and A. Varma, "Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from *Azadirachta indica* for antibacterial and photocatalytic applications," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 32, no. 1, 2015, pp. 55-61.

[51]: C. Vidya, S. Hiremath, M. Chandrababha, M. Antonyraj, I. Gopal, A. Jain and K. Bansal, "Green synthesis of ZnO nanoparticles by *Calotropis Gigantea*," in International Journal of Current Engineering and Technology, Dharwad, 2013, pp.118-120.

[52]: R. Singh, R. Yadav, P. Sharma, P. Singh, A. Pandey and V. Shukla, "Biological approach of zinc oxide nanoparticles formation and its characterization," Advanced Materials Letters, vol. 2, no. 4, 2011, pp. 313-317.

[53]: S. Senthilkumar and T. Sivakumar, "Green tea (*Camellia sinensis*) mediated synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles and studies on their antimicrobial activities," International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, vol. 6, no. 6, 2014, pp. 461-465.

[54]: 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, n<sup>o</sup>. 1, 2014, pp. 41-45.

[55]: 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, n<sup>o</sup>. 1, 2014, pp. 189-195.

[56]: Y. Zheng, L. Fu, F. Han, A. Wang, W. Cai, J. Yu, J. Yang and F. Peng, "Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using *Corymbia citriodora* leaf extract and their photocatalytic activity," Green Chemistry Letters and Reviews, vol. 8, n<sup>o</sup>. 2, 2015, pp. 59-63.

[57]: M. Geetha, H. Nagabhushana and H. Shivananjaiah, "Green mediated synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using *Euphorbia Jatropa latex* as reducing agent," Journal of Science: Advanced Materials and Devices, vol. 1, n<sup>o</sup>. 3, 2016, pp. 301-310.

[58]: M. Geetha, H. Nagabhushana and H. Shivananjaiah, "Green Mediated Synthesis and Characterization of ZnO Using *Euphorbia Milli Latex* as Fuel," *International Journal of Science and Research*, vol. 5, n<sup>o</sup>. 4, 2016, pp. 158-163.

[59]: S. Raut, P. Thorat and R. Thakre, "Green Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Using *Ocimum Tenuiflorum Leaves*," International Journal of Science and Research (IJSR), vol. 4, n<sup>o</sup>. 5, 2013, pp. 1224-1228.

- [60]: S. Ambika and M. Sundrarajan, "Plant-extract mediated synthesis of ZnO nanoparticles using *Pongamia pinnata* and their activity against pathogenic bacteria," *Advanced Powder Technology*, vol. 26, n° 5, 2015, pp. 1-6.
- [61]: K. Lingaraju, H. Naika, K. Manjunath, R. Basavaraj, H. Nagabhushana, G. Nagaraju and D. Suresh, "Biogenic synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Ruta graveolens* (L.) and their antibacterial and antioxidant activities," *Applied Nanoscience*, vol. 6, n° 1, 2016, pp. 703- 710.
- [62]: M. Ramesh, M. Anbuvaran and G. Viruthagiri, "Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Solanum nigrum* leaf extract and their antibacterial activity," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Niomolecular Spectroscopy*, vol. 136, n° 1, 2014, pp. 864-870.
- [63]: N. Paul, E. Khole, S. Jagtap, H. Tribhuvan, G. Kakde and P. Kuwar, "Green Synthesis of Zinc Nanowires using *Spinlanthes acmella* Leaf Extract," *UK Journal of Pharmaceutical and Biosciences*, vol. 4, no. 3, 2016, pp. 45-47.
- [64]: D. Barani, B. Benhaoua, S. E. Laouini, H. Bentemam, N. Allag, D. Berra, A. Guerram, "Green synthesis of zno nanoparticles using *phoenix dactylifera*. 1 leaf extract: effect of zinc acetate concentration on the type of product," *A. Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures* , Vol. 14, N° 3, July - September 2019, pp.581-591.
- [65]: C. Ravindran, M. Manokari and M. Shekhawat, "Biogenic production of zinc oxide nanoparticles from aqueous extracts of *Duranta erecta* L.," *World Scientific News*, vol. 28, n° 1, 2016, pp. 30-40.
- [66]: Rajasekhar.C, Gan.G.R, " Green Synthesis of Metal Nanoparticles and its Reaction Mechanisms », *Scrivener Publishing LLC*, 2018, p 114.
- [67]: Song.J.Y, Kim. B.S, " Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts ", *Bioprocess Biosyst. Eng.* 2009, pp. 32-79.
- [68]: Keat.C.L, Aziz.A, M .Eid. A, Elmarzugi. N, "Biosynthesis of nanoparticles and silver Nanoparticles", *Bioresour Bioproce*, 2015, pp. 2-47.
- [69]: Makarov.V.V, Love.A.J, Sinitsyna.O.V, Makarova.S.S, Yaminsky.I.V, Taliansky. M.E, Kalinina.N.O, "Green Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants", *Acta Naturae vol. 6 № 1*, 2014, p 20.

- [70]: A. Umer, S. Naveed and N. Ramzan, "Selection of a Suitable Method for the Synthesis of Copper Nanoparticles," *World Scientific*, vol. 7, n° 1, 2012, pp. 1-18.
- [71]: S. Iravani, H. Korbekandi, S. Mirmohammadi and B. Zolfaghari, "Synthesis of Silver Nanoparticles: Chemical, Physical and Biological Methods," *Research in Pharmaceutical Sciences*, vol. 9, n° 1, 2014, pp. 385-406.
- [72]: Munier. P, " Le palmier dattier ", *Ed Maisonneuve et Larose, Paris* (1973).
- [73]: Peyron .G, " Cultiver le palmier dattier ", *Ed. C.I.R.A.D, Montpellier* (2000), p 110.
- [74]: Ferry.M, Bougudoura.N, EL-Harami.I, « patrimoine génétique et technique de propagation in vitro pour le développement de la culture du palmier » *Revue Sécheresse n° 2 , vol 9, (1998) ,pp 139-146.*
- [75]: Munier.P, " Le problème de l'origine du palmier dattier et l'Atlantide de fruit ", *Vol 29 n°3, (1974), p 235.*
- [76]: Ideer.M.A, " Aperçu biocologique sur *Parlatoria blanchardi* Targ 1905 (Homoptera-Diaspidinae) en palmier à Ouargla et utilisation de son ennemi *Pharoscymnus semiglobosus* Karsh (Coleoptera-Coccinellidae) dans le cadre d'un essai de lutte biologique", *Thèse de magister, Institut National Agronomique El-Harrach, Alger* (1992), p 102.
- [77]: Allam. A, « Etude de l'évolution des infestations du palmier dattier par *Parlatoria blanchardi* Targ dans quelques biotopes de la région de Touggourt » *Thèse de magister, Institut National Agronomique El-Harrach, Alger* (2008), p 14.
- [78]: Naushad. M, Lichtfouse. E, " Sustainable Agriculture Reviews 34", *Spriger Narure Switzeland AG* (2019).
- [79]: Sivarajasekar.N, Prakashmaran.J, Naushad.M, Bader. Z, " Recent Updates on Heavy Metal Remediation Using Date Stones (*Phoenix dactylifera* L.) - Date Fruit Processing Industry Waste ", *Springer Nature Switzerland* (2019).
- [80]: Chevalierl.Aug, " Le Sahara centre d'origine des plantes cultivées ", *Soc. Bio., vol. 6, hors serie, Paris* (1937).
- [81]: Munier. P, " Sur l'origine du palmier-dattier ", *Fruits -Vol. 8, n° 2, (1953), p 47.*
- [82]: Gurchala. F, " Caractérisation physicochimique, phytochimique et biochimique de cinq variétés de dattes d'Algérie, *Phoenix dactylifera* L(*Deglet noor, Ghars, h'mira, Tamesrit et*

*Tinissine*). Effets de leur ingestion sur certains paramètres biologiques (*Glycémie, profil lipidique, index glycémique et pression artérielle* ) ", *Thèse Doctorat en biochimie, Université Badji Mokhtar –Annaba* (2015) , p 6.

[83]: Mazoyer. M, " Larousse agricole. Le monde agricole au XXI<sup>ème</sup> siècle ", *Ed Mathilde. Majorel*, (2002).

[84]: Uhl .N.W, Dransfield .J, " Genera Palmarum: A Classification of Palms Based on the Work of Harold E ", *Moore, Jr. (Hardcover). Allen Press* (1987), p 610.

[85]: Barrow. S. C, " A monograph of *Phœnix* L (*Palmae: Coryphoideae*) ", *Kew Bull*, ( 1998) 53,533.

[86]: Djerbi.M, " Précis de phœnici-culture " *Ed FAO*, (1994), p 191.

[87]: Sane. D, " La culture du palmier dattier (*phoenix dactylifera* L) au sahel ", *Ed copyright, Allemagne*, (2013), p 17.

[88]: Toutain .G, " Rapport de synthèse de l'atelier "Techniques culturelles du palmier dattier" In: Options méditerranéennes, série, n° 28. Le palmier dattier dans l'agriculture d'oasis des pays méditerranéens " *Ed. IAM, Zaragoza, Spain* (1996), pp 201-205.

[89]: Matallah.M, " Contribution à l'étude de la conversion des dates variétés Deglet-Nour : Isotherme d'adsorption et de désorption ", *Mémoire d'Ingénieria, INA. El-Harrach. Alger* (2004), p 79.

[90]: Jahiel.M, " Phénologie d'un arbre méditerranéen acclimaté en région tropicale. Le dattier au sud du Niger et son appropriation par la société Manga ", *Thèse Doctorat, Université Montpellier II. Sc. Tech. Languedoc*, (1996), p 239.

[91]: Laouini. S, " Etude phytochimique et activité biologique d'extrait de des feuilles de *Phoenix dactylifera* L dans la région du Sud d'Algérie (la région d'Oued Souf) ", *Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra*, (2014), p 23.

[92]: Saaidi .M, Toutain .G., Bannerot. H, Louvet. J, " La sélection du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) pour la résistance au Bayoud " *Fruits, vol.36, n° 4*, 1981, p 241 - 249.

[93]: CIRAD et GRET, Ministère des affaires étrangères. Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement (CIRAD). Groupe de recherche et d'étranges technologiques (GRET).Ed. Jouve, bd de Sébastopol. France (2002), pp. 986-990.

[94]: AL-bakr. A, " The date palm, a review of its past and present status and its culture, industry and trade " *Edit. Alain Press, Iraq (en arabe)*, (1972) 1405.

[95]: Guignard. J, « Botanique systématique moléculaire» 2ème édition, (2001), *Paris*.

[96]: Absi.R, « Analyse de la diversité variété du palmier dattier (*Phoenix Dactylifera L*) :cas des Ziban (Région de Sidi Okba) » *Thèse de Magister , Université Mohamed Khider Biskra*, (2013).

[97]: Ghomari. F.N, " Moyens de Luttés Chimique et Biologique Contre le *Fusarium oxysporum f.sp. albedinis* Agent Causal du Bayoud Chez le Palmier Dattier *Phoenix dactylifera L*", *Thèse de Magister, Université d'Oran Es-Senia*, (2009), p 131.

[98]: Guettouchi .A, " Caractérisation Botanique et moléculaire du palmier dattier (*Phoenix dactylifera L*) de la région de Bou-Sâada ", *Thèse de Doctorat en Sciences, Université Frères Mentouri Constantine*, (2017), p 14.

[99]: Toutain. G, " Le palmier dattier. Culture et production", *Al - Awamia*, 25, (1967), pp. 83- 151.

[100]: Girard, " Note sur le palmier dattier ", *C.F.P.A de Touggourt*, (1962), p 133.

[101]: Ben Abbes .F, " Etude de quelques propriétés chimiques et biologiques d'extraits de dattes -*Phoenix dactylifera L*-", *Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif*, (2011), pp. 15-16.

[102]: Bengag, A, " Caractérisation phytochimique et activité antioxydante de quelques cultivars de *Phoenix dactylifera L*", *Thèse de Magister, Université d'Oran Es-Sénia* (2009), p 7.

[103]: Chehma. A, Longo. HF, " Valorisation des Sous-Produits du Palmier Dattier en Vue de leur Utilisation en Alimentation du Bétail", *Rev. Energ. Ren. : Production et Valorisation – Biomasse*, (2001), pp. 59-64.

[104]: Daas A. S, " Etude quantitative des composés phenoliques des extraits de trois variétés de dattes (*Phoenix dactylifera L*.) et évaluation in vitro de leur activité biologique", *Thèse de Magister, Université El-Hadj Lakhdar – Batna* (2009).

- [105]: Bensaada. K, "Etude du développement et architecture racinaire de plantules de palmier dattier sous stress salin ", *Thèse de Magister, Université d'Oran Ahmed Ben Bella* (2015).
- [106]: F. Cummings, "Hot-wire Chemical Vapour Deposition of Carbon Nanotubes," University of the Western Cape, Bellville, 2006.
- [107]: A. Mboniyirivuze, "Indigenous Natural Dyes for Gratzel Solar Cells: Sepia Melanin," University of South Africa, Pretoria, 2014.
- [108]: Kalsoom Akhtar, Shahid Ali Khan, Sher Bahadar Khan, Abdullah M. Asiri, "Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization", [Handbook of Materials Characterization](#), September 2018, pp. 113-145.
- [109]: W. Zhou and Z. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, New York: Springer, 2006.
- [110]: Shyam Sundar Pareek, Kapil Pareek, "An Empirical Study on Structural, Optical and Electronic Properties of ZnO Nanoparticles", *IOSR Journal of Applied Physics*, Volume 3, Issue 2 (Mar. - Apr. 2013), PP. 16-24.
- [111]: Paqueton.H, Ruste. J, " Microscopie électronique a balayage : Principe et équipement", *Techniques de l'Ingenieur v2*, (2006), p 865.
- [112]: Serna. F, Lagneau. J, Carpentier. J. M, "La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques", *Chimie Nouvelle N° 116*, 2014, p 2.
- [113]: AyachiA. A, " Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires : cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha", *Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri, Constantine* (2015), p 40.
- [114]: Alaa Y. Ghidana, Tawfiq M. A, Awwad M, " Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Punica granatumpeels extract: Effect on green peach Aphid", *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 6, 2016, pp. 95–98.
- [115]: 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.

[116]: Singh. Ashok K, " Engineered Nanoparticles : structure, properties and mechanisms of toxicity", *Elsevier Inc* (2016), p 138.



**CHAPITRE III :**  
**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION**

L'étude de l'oxyde de zinc (ZnO) à l'échelle nanométrique nécessite des techniques précises et bien comprises. Dans ce chapitre nous allons entamer à donner une description détaillée de la synthèse des nanoparticules de l'oxyde de zinc ainsi qu'une brève des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude ainsi que de leurs préparations d'échantillons respectifs.

### III.1. Matériels et méthodes :

Notre travail a été réalisé au niveau du laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (VTRS) d'université Echahide Hamma Lakhdar d'El Oued. Ce travail comprend l'étude de synthèse verte et caractérisation de nanoparticules d'oxyde de zinc par l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera L* et leur activité biologique.

#### III.1.1. Matériels végétaux:

Dans le cadre de la chimie verte pour la synthèse des nanoparticules de Zinc, nous avons sélectionné les feuilles de *Phoenix Dactylifera L* comme agent réducteur. Ce choix est basé sur les études menées sur cette plante au sein du laboratoire VTRS. Elles ont confirmé la présence de plusieurs compositions phyto-chimiques, notamment: les alcaloïdes, les polyphénols (flavonoïdes, tanins) et les saponines.

#### III.1.2. Méthodologie:

##### III.1.2.1. Préparation des échantillons:

Les feuilles de *Phoenix Dactylifera L* de la variété de Ghars ont été récoltées pendant le mois d'Avril 2017 dans la zone Nord-est de la wilaya d'El oued. Les échantillons sont nettoyés puis séchés à la température ambiante et à l'abri de la lumière solaire, afin de préserver au maximum l'intégrité de sa composition chimique.

##### ➤ Extraction des composés phénoliques:

Pour la séparation des matières naturelles de la matière première avec l'utilisation des solvants, si la matière qui on veut la séparer est solide dans ce cas on applique l'extraction solide-liquide. Le principe de cette méthode consiste en ce que le solvant doit traverser la barrière d'interface solide-liquide, dissoudre le composant actif à l'intérieur du solide et l'entraîner à l'extérieur. [1]

Dans notre étude, pour l'extraction des composés phénoliques en utilisant la technique de l'extraction par macération.

➤ **Mode opératoire:**

100 g de la poudre des feuilles ont été ajoutées à 1000 ml d'eau. Cette préparation a été mise sous agitation pendant 24 heures à la température ambiante, le mélange a été filtré à travers du papier-filtre (Whatman n° 41). Les extraits ont été filtrés et stockés à 4 °C.

**III.1.2.2 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de Zinc:**

Les nanoparticules d'oxyde de Zinc ont été synthétisées par une réduction des ions de Zinc par les composés phénoliques de l'extrait des feuilles.

Une quantité d'acétate de Zinc  $Zn[OOCCH_3]_2$  (0,2 g, 0,4 g, 0,6 g, 0,8 g et 1,0 g) a été mise à réagir avec 100 ml de l'extrait aqueux préparé. La réaction a été procédée en utilisant montage au reflux sous agitation continue pendant 1 heure à 75°C (figure III-1).

Le produit obtenu a été recueilli par centrifugation à 4000 tr / min pendant 5 minutes; le produit recueilli a été lavé avec de l'eau distillée puis séché à 100°C pendant une nuit. Des NPs de ZnO pur ont été obtenus après traitement thermique (calcination) à 500 °C pendant 3 h.

➤ **Conditions de synthèse:**

La taille et la morphologie des nanoparticules dépendent généralement de plusieurs facteurs tels que l'espèce végétale, la quantité d'extrait ajoutée, la concentration de métal, la température de traitement thermique et le temps de réaction.

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'effet des concentrations massiques d'acétate de Zinc ( $Zn [OOCCH_3]_2$ ) (0,2 g, 0,4 g, 0,6 g, 0,8 g et 1,0 g) dans 100 ml de l'extrait.

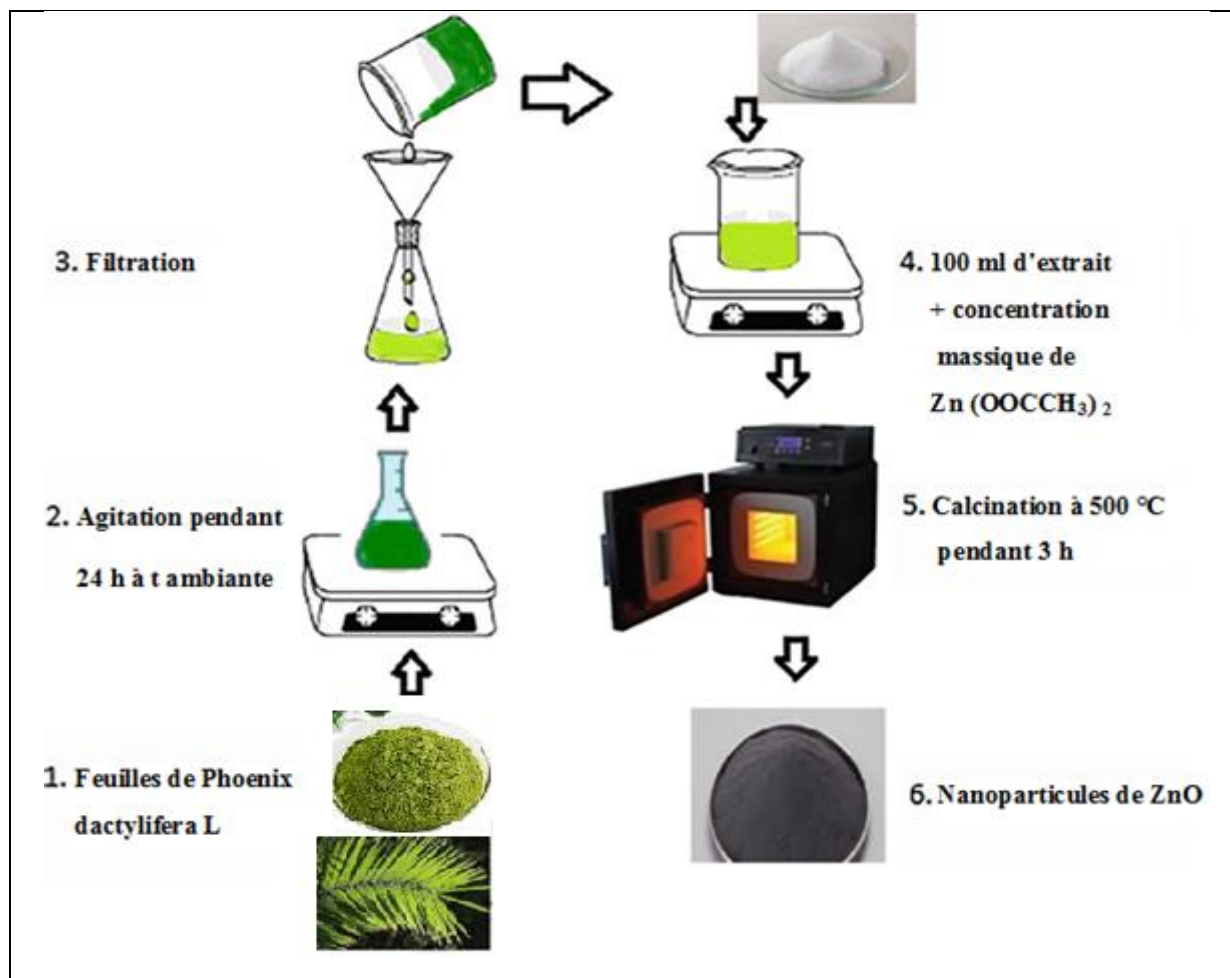


Figure III-1: Les étapes de préparation de nanoparticules de ZnO.

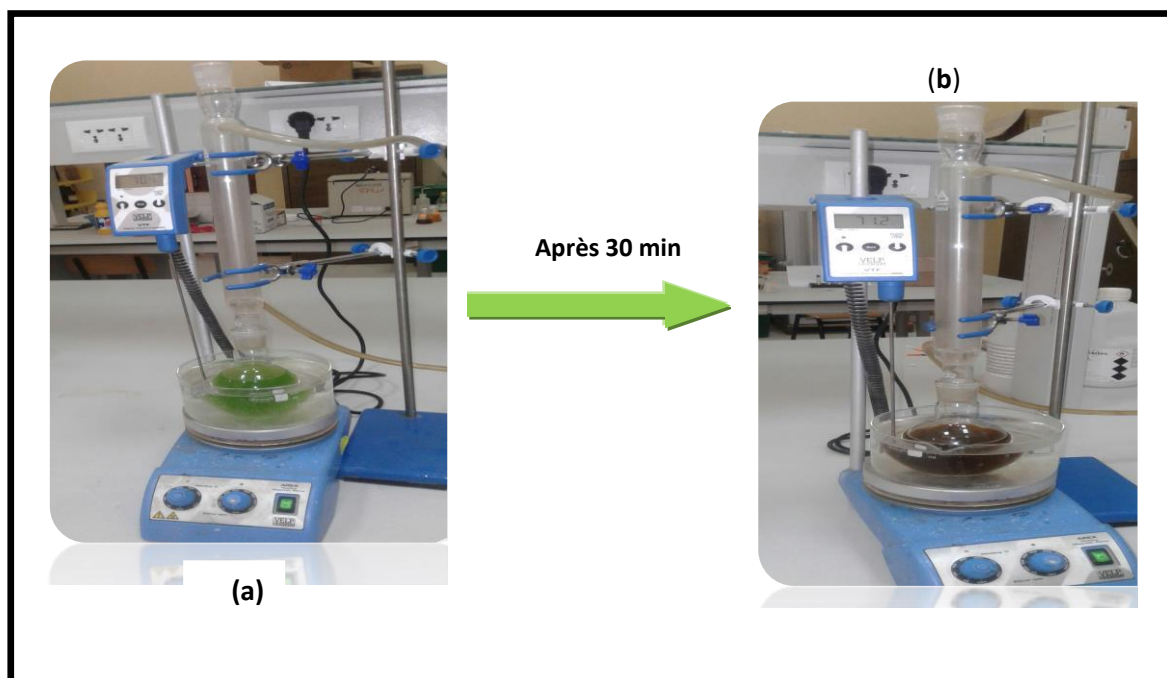
## III.2. Résultats et discussion

### III.2.1. Phytoréduction des ions de Zinc et mécanisme impliqué :

Une étude sur la phytosynthèse des nanoparticules de ZnO par l'extrait de feuilles de *Phoenix Dactylifera L* a été réalisée dans ce travail.

Au cours de l'observation visuelle, l'acétate de zinc ajouté à l'extrait de feuille a montré un changement de couleur du vert au marron en 30 min (figure III-2).

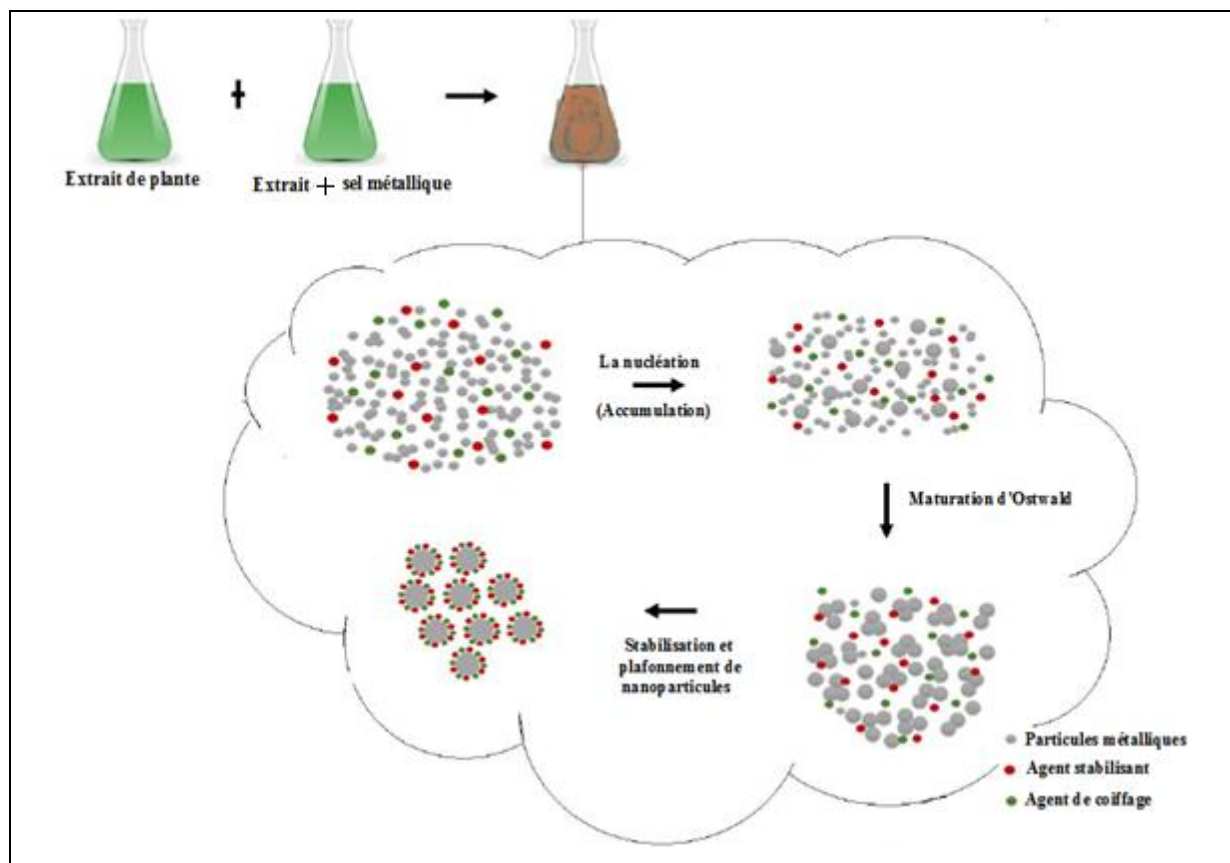
L'apparition d'une couleur marron dans la solution est une indication claire du début de la formation nanoparticules d'oxyde de Zinc. [1]



**Figure III-2:** Le colorant (a) extrait des feuilles de *Phoenix Dactrylifera. L.*, (b) un mélange de feuilles de *Phoenix Dactrylifera. L.* et l'acétate de zinc.

### ➤ Mécanisme de la synthèse

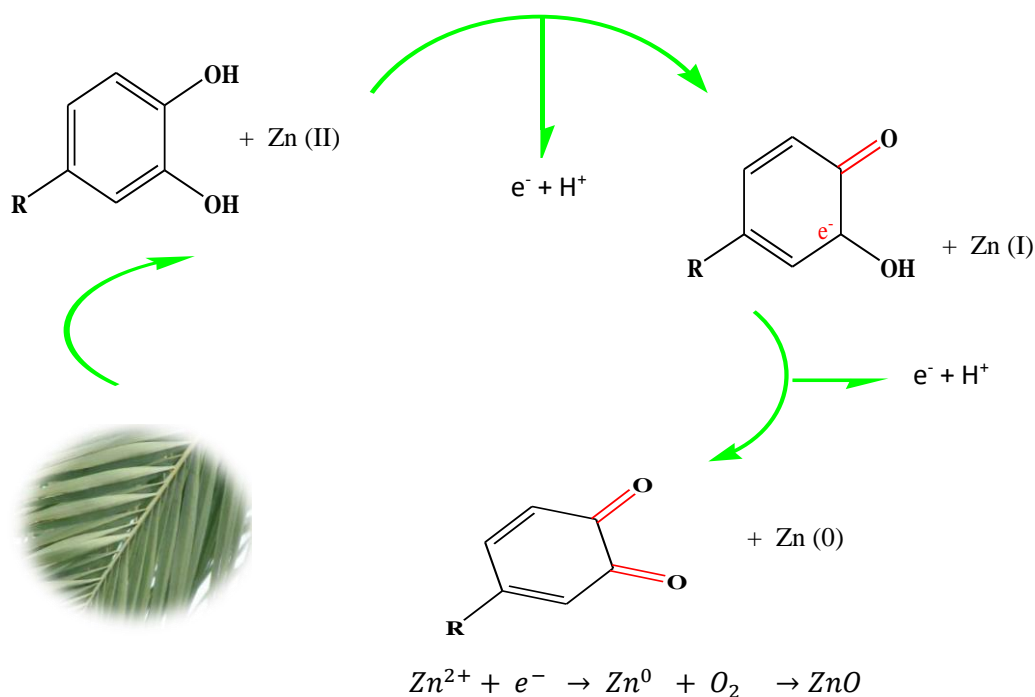
Le mécanisme global de la formation de nanoparticules implique une phase d'activation initiale. C'est là que les ions métalliques sont réduits de leur état d'oxydation mono ou divalente à des états zérovalents et que se produit une nucléation hétérogène des atomes métalliques réduits. Elle est suivie par une phase de croissance appelée mûrissement d'Ostwald, la dissolution et la redéfinition de petites particules contiguës sur les surfaces de particules plus grosses [2]. La phase de terminaison est l'étape finale où la plante extrait la capacité de stabiliser la nanoparticule métallique acquiert la conformation la plus favorable (plus stable) sur le plan énergétique [3, 4]. La figure III-3 montre le mécanisme schématique détaillé de la formation de nanoparticules.



**Figure III-3:** Mécanisme de formation de nanoparticules utilisant les extraits de plantes [4].

Bien que le mécanisme exact de synthèse des nanoparticules à l'aide d'extraits de plantes ne soit pas été conçu, il a été suggéré que les différents composants sont responsables de la synthèse des nanoparticules [5].

Nous avons montré une possibilité de mécanisme pour la formation des nanoparticules de ZnO à partir des ions de Zinc (II) et l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera L.*



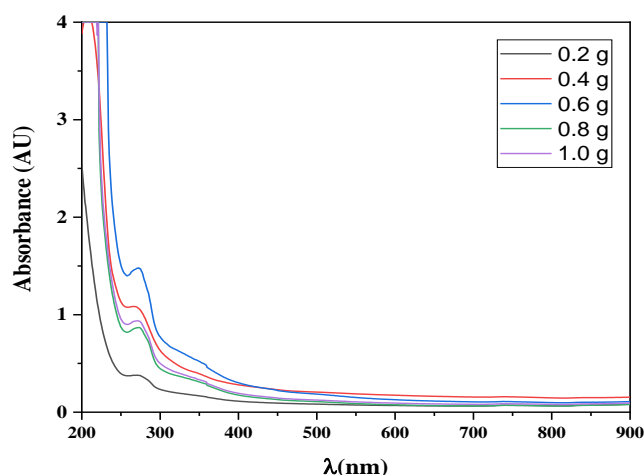
*Figure III.4: Mécanisme de synthèse des NPs d'oxyde de Zinc à partir de l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L.*

### III.3.2. Caractérisation des NPs d'oxyde de Zinc:

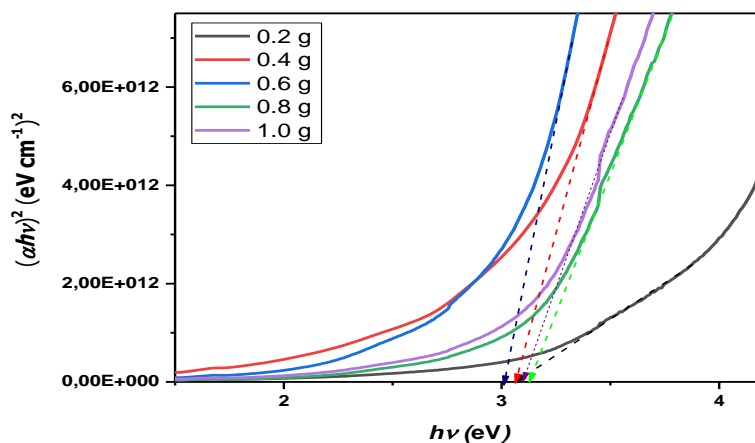
#### III.3.2.1. Caractérisations optiques:

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

Les spectres UV-vis de la solution de nanoparticules de ZnO synthétisée utilisant l'extrait de feuille de Phoenix Dactylifera L sont représentés sur les figures III-5 (a) et (b).



(a)



(b)

**Figure III.5:** Spectres d'absorbance Uv-vis des NP de ZnO synthétisés dans la solution avec une quantité massique d'acétate de zinc: a) pic maximum d'absorption de la plaque, b) Energie de gap ( $E_g$ ) des nanoparticules de l'oxyde de zinc préparées à partir de la relation de Tauc.

Comme on le voit sur la figure III.5a, le pic maximum d'absorption de la plaque est d'environ 275 nm, ce qui représente la formation de l'oxyde de zinc [6] après avoir réagi avec l'extrait. La figure III. 5b montre la bande interdite optique estimée ( $E_g$ ) des nanoparticules à l'aide de la relation de Tauc donnée par l'équation (III-1) [7]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III-1})$$

où  $h\nu$  : Est l'énergie des photons,

$E_g$  : Est la bande interdite optique du produit, une constante indépendante sur  $h\nu$ . Par exemple, les valeurs ont été déduites par l'extrapolation  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  et indiquées dans le



tableau III-1; ils se sont avérés être dans une plage de 3,01-3,10 eV et ils ont été inversés en taille cristallisée. La valeur la plus faible de  $E_g$  par rapport à celles du ZnO massif ( $E_g = 2,27\text{eV}$ ) peut être due à l'effet de confinement donc à une taille de cristallet inférieure à 16 nm.

**Tableau III-1:**  $E_g$  des nanoparticules de ZnO synthétisées en fonction de la concentration massique.

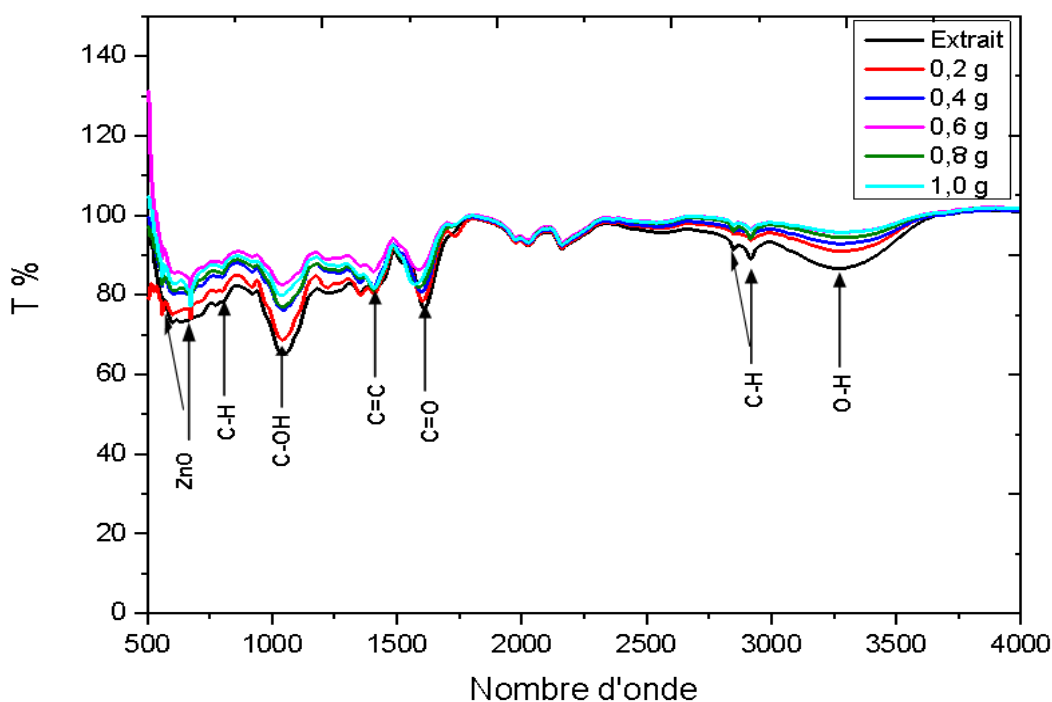
Masse d'acétate de Zinc ajoutée (g)	$E_g$ (eV)
0.2	3.09
0.4	3.06
0.6	3.01
0.8	3.10
1.0	3.08

### III.3.2.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier:

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 (Nicolet iS5, Thermo Fisher Scientific) dans la gamme de fréquence 4000- 500  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure III-6 présente les spectres FT-IR des nanoparticules de ZnO synthétisées à l'aide d'extrait de feuilles de Phoenix Dactylifera L avec différentes quantités de masse d'acétate de zinc et de feuilles sans extrait. Le spectre FT-IR de l'extrait de feuilles libre montre de forts pics, après l'utilisation de l'extrait montre une diminution remarquable de la bande à 3280  $\text{cm}^{-1}$  est due à l'étirement des vibrations des groupes O-H de l'extrait utilisé. Apparaissent à 2919 et 2848 $\text{cm}^{-1}$ , respectivement, les hydrocarbures saturés C-H ( $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ) et O-H s'étirent dans un acide carboxylique. La bande forte à 1610  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'étirement C = C dans le cycle aromatique et à l'étirement C = O dans les polyphénols L'étirement C-O-C du polysaccharide donne une bande à 1735  $\text{cm}^{-1}$  et l'étirement C-OH provoque une bande à 1039  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure III-6:** Spectre FTIR de l'extrait de *Phoenix dactylifera L* et des nanoparticules de l'oxyde de zinc préparées en fonction de la masse d'acétate de Zinc ajoutée.

En fin de compte, la bande faible de  $819\text{ cm}^{-1}$  est le produit de l'étirement de C-H. Par conséquent, l'échantillon est riche en polyphénols, polysaccharides et acide carboxylique du spectre FT-IR.

L'implication de ces biomolécules dans les actions de stabilisation et de réduction (cap) est évidente à partir du spectre FT-IR synthétisé des NP de Zinc. En plus de ces bandes d'absorption de biomolécules, il y a deux nouveaux pics à  $673$  et  $559\text{ cm}^{-1}$ .

En comparant les spectres des nanoparticules d'oxyde de Zinc et le spectre de l'extrait, nous observons une diminution significative de l'intensité de bande à  $3280\text{ cm}^{-1}$ , ce qui nous amène à souligner que les polyphénols jouent un rôle essentiel dans la réduction des ions Zn et la stabilisation des NPs de l'oxyde de Zinc.

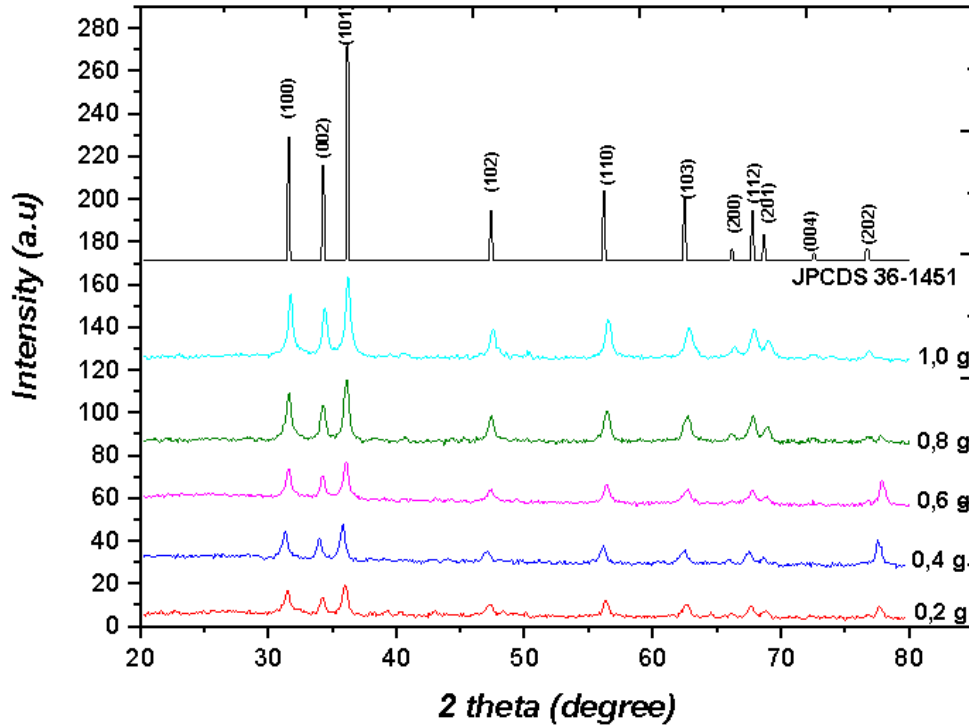
### III.3.2.2. Caractérisations structurales et morphologiques:

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

La structure et la taille des particules des oxydes de Zinc ont été étudiées par des techniques XRD à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (PROTO AXRD Benchtop) avec un Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$ ) dans the  $2\theta$  angles allant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$ .

La figure III-7 présente le diagramme XRD des nanoparticules de ZnO synthétisées à l'aide de l'extrait de feuilles de *Phoenix Dactylifera L* avec une concentration massique

différente d'acétate de Zinc. Comme on le voit, les pics de diffraction sont présentés dans l'ensemble des spectres des échantillons. Différents plans cristallins tels que (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) et (202) sont présents et bien avec la structure hexagonale wurtzite ZnO ayant la carte JCPDS N° 36-1451. De plus, aucun pic n'a été observé d'autres impuretés dans les spectres XRD.



**Figure III-7 :** Diagrammes de diffraction des rayons X des nanoparticules de l'oxyde de zinc en fonction de la concentration massique.

La taille moyenne des cristallites a été estimée selon l'équation de Scherrer [8]:

$$D_{XRD} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (III-2)$$

où  $D$  est la taille des cristallites,

$\lambda$  est une longueur d'onde d'incidence des rayons X,

$\beta$  est la demi-largeur totale (FWHM) en radians,

$K$  est un facteur de forme, ayant une valeur de 0,9 dans le cas récent,

$\theta$  est l'angle de Bragg.

Comme indiqué dans le tableau III-2, la taille moyenne des cristallites a été trouvée dans la plage de 13,58 à 16,66 nm.

**Tableau III-2:** Taille des nanoparticules de ZnO synthétisées en fonction de la concentration massique d'acétate de Zinc avec du pic XDR principal de ZnO.

Concentration massique (g)	(h,k,l)	2θ (°)	paramètres de maille a et c(Å)	d standard d (Å)	d calculé (Å)	D moyenne (nm)
0.2	100	31.44724	a Standard = 3.2490	2.81354	2.84467	13.5861
	002	34.18061	a Calculé = 3.284	2.60270	2.62319	
	101	35.94959	c Standard = 5.2054	2.47513	2.49806	
	102	47.23642	c Calculé = 5.2463	1.91058	1.92417	
0.4	100	31.26351	a Standard = 3.2490	2.81354	2.86097	13.7082
	002	33.95113	a Calculé = 3.3035	2.60270	2.64039	
	101	35.76011	c Standard = 5.2054	2.47513	2.51086	
	102	47.00885	c Calculé = 5.2807	1.91058	1.93295	
0.6	100	31.54839	a Standard = 3.2490	2.81354	2.83578	15.4938
	002	34.21340	a Calculé = 3.2744	2.60270	2.62075	
	101	36.02087	c Standard = 5.2054	2.47513	2.49329	
	102	47.31268	c Calculé = 5.2415	1.91058	1.92124	
0.8	100	31.56206	a Standard = 3.2490	2.81354	2.83459	16.2526
	002	34.23748	a Calculé = 3.2731	2.60270	2.61896	
	101	36.06166	c Standard = 5.2054	2.47513	2.49056	
	102	47.36262	c Calculé = 5.2379	1.91058	1.91933	
1.0	100	31.70056	a Standard = 3.2490	2.81354	2.82252	16.660
	002	34.38273	a Calculé = 3.2591	2.60270	2.60823	
	101	36.18617	c Standard = 5.2054	2.47513	2.48227	
	102	47.49816	c Calculé = 5.2164	1.91058	1.91417	

Les paramètres de maille (*a* et *c*), pour la structure de phase hexagonale, sont déterminées par la relation [9]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{III-3})$$

Et

$$1/d_{hkl}^2 = 4[(h^2 + k^2 + hk) / 3a^2] + l^2/c^2 \quad (\text{III-4})$$

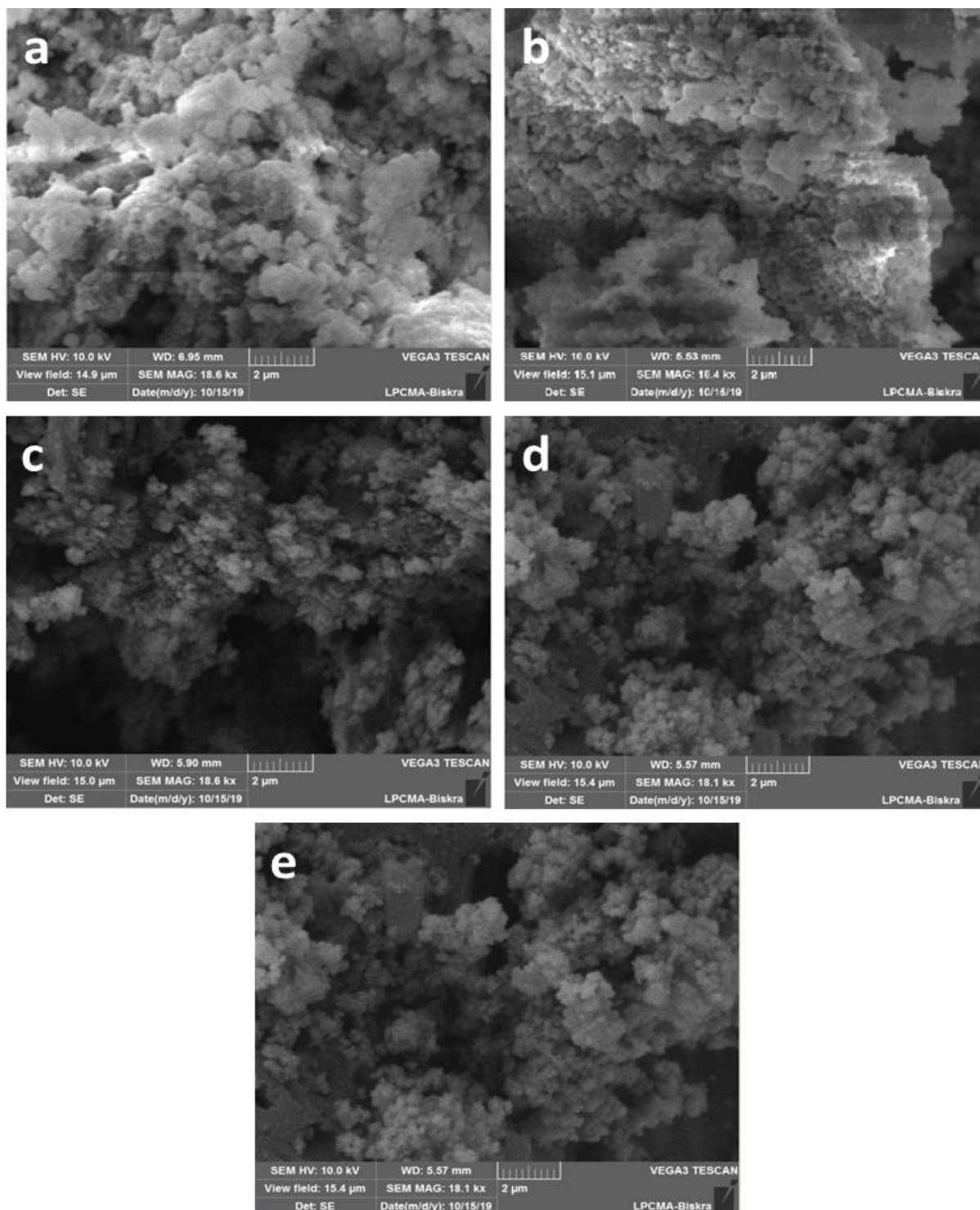
où  $d_{hkl}$  et (*hkl*) sont la distance inter-planaire et les indices de Miller, respectivement.

Les paramètres de maille *a* et *c* sont présentées dans le tableau III-2 et tracées sur la figure III-7. Les valeurs sont proches des valeurs de la carte standard de la machine JCPDS, (*a* = *b* = 3,2490 Å et *c* = 5,2054 Å) sont (*a* = *b* = 3,2591 Å, *c* = 5,2164 Å).

### III.3.2.2.2. Microscopie électronique à balayage:

L'étude de la morphologie de nos échantillons a été effectuée par un microscope électronique à balayage (SEM-TESCAN VEGA 3) équipée d'une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

À un grossissement des images SEM de 2  $\mu\text{m}$ , la figure III-8 (a-e) montre des images SEM des nanoparticules de ZnO synthétisées. Pour le premier coup d'œil, il n'y a pas de différence entre la structure des NP, voir par exemple la figure III-8 (a et b).



*Figure III-8: Images SEM de nanoparticules de ZnO synthétisées vertes: a) 0,2 g, b) 0,4 g, c) 0,6 g, d) 0,8 g et e) 1,0 g.*

Mais lors d'une observation approfondie, il a été effiloché que, en général, les nanoparticules sont plus dépendantes de la concentration massique d'acétate de zinc, dans d'autres mains pour 0,2 et 0,4 g les nanoparticules se développent sous forme du laine non tissée comme on le voit dans (Figure III-8 a-b ); cette croissance peut provenir des plus petites NP de ZnO formées comme le révèle l'étude XRD où la taille des cristallites a été trouvée de 13,58 et 13,7 nm pour 0,2 et 0,4 g / 100 ml, respectivement. Mais pour 0,6-1,0 g comme on le voit sur la figure III-8 (c-e), les images SEM révèlent que les particules se révèlent clairement sphériques et plus structurées conformément aux études XRD.

#### III.4. Conclusion

Par conséquent, les feuilles de *Phœnix Dactylifera L* sont l'une des sources végétales les plus importantes utilisées en synthèse verte. La réduction des ions de Zinc est un signe de la formation de nanoparticules d'oxyde de Zinc par le changement de la couleur du mélange réactionnel du vert au marron. En se basant sur la disparition des bandes d'absorbance de polyphénols, il nous semble que ce dernier contribue de manière significative à la réduction des ions de zinc et donc à la stabilisation des NPs d'oxyde de Zinc.

L'augmentation de la concentration massique du l'acétate de Zinc jouent un rôle important dans la détermination de la forme et de la taille des nanoparticules.

### III.5 Références bibliographique

- [1] Susan Azizi, Rosfarizan Mohamad, Azadeh Bahadoran, Saadi Bayat, Raha Abdul Rahim, Arbakariya Ariff, Wan Zuhainis Saad “ Effect of annealing temperature on antimicrobial and structural properties of Biosynthesized Zinc Oxide Nanoparticles Using Flower Extract of *Anchusa italic*”, *Journal of photochemistry and photobiology*, June 2016, pp. 1-25.
- [2] M. Manokari, C. Ravindran and M. Shekhawat, "Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles using *Melia azedarach* L. extracts and their characterization," *International Journal of Pharmaceutical Science and Research*, vol. 1, no. 1, 2016, pp. 31-36.
- [3] V. Makarov, A. Love, O. Sinitsyna, S. Makarova, I. Yaminsky, M. Taliany and N. Kalinina, "Green Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants," *Acta Naturae*, vol. 6, no. 1, 2014, pp. 35-44.
- [4] M. Shah, D. Fawcett, S. Sharma, S. Tripathy and G. Poinern, «Green Synthesis of Metallic Nanoparticles via Biological Entities», *Materials*, vol. 8, no. 1, 2015, pp. 7278-7308.
- [5] Muhammad Ovais, Ali Talha Khalil, Nazar Ul Islam, Irshad Ahmad, Muhamamd Ayaz, Muthupandian Saravanan, Zabta Khan Shinwari, Sudip Mukherjee, «Role of plant phytochemicals and microbial enzymes in biosynthesis of metallic nanoparticles», *Applied Microbiology and Biotechnology*, volume 102, 2018, pp.6799–6814.
- [6] J. Tauc, A. Menth, *Journal of non-crystalline solids* 8 (1972), pp. 569-585.
- [7] F. Urbach, *Physical Review* 92 (5) 1324(1953).
- [8] P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Springer 1912, pp. 387-409.
- [9] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernede, M. Addou, M. A. Lamrani, M. Regragui, H. Erguig, *Applied Surface Science* 253(4) (2006), p 1823.

**CHAPITRE IV :**  
**EVALUATION DE L'ACTIVITÉ ANTIOXYDANT**



La recherche, et l'étude sur la capacité antioxydant dessinent un enjeu scientifique important ; Cette idée est largement rapportée dans l'étude des propriétés biologiques de produit. Au travers de ce chapitre, nous allons présenter les molécules responsables de l'oxydation et les techniques les plus couramment utilisées pour la combattre.

La capacité d'antioxydant ne peut être mesurée indirectement que par ses effets. La majorité des méthodes de mesure de l'activité des antioxydants reposent sur l'utilisation de systèmes générant des radicaux très variés. Ce sont essentiellement des méthodes dites "d'inhibition" dans lesquelles des espèces chimiques capables de générer des radicaux libres sont utilisées avec une substance capable de détecter ces espèces [1].

Compte tenu de la complication des processus d'oxydation, il n'existe pas de méthode unique qui puisse refléter les propriétés antioxydants d'un échantillon. Pour cette raison, différents tests de mesure de pouvoir antioxydant sont effectués.

Nous avons évalué l'effet antioxydants *in vitro* de nos échantillons par deux méthodes : la capacité antioxydant totale (CAT), et le piégeage du radical libre DPPH.

### **VI.1 Définition**

Les antioxydants sont des composés chimiques experts de minimiser efficacement les rancissements, retarder la peroxydation lipidique, sans effet sur les propriétés sensorielle et nutritionnelle du produit alimentaire. Ils permettent le maintien de la qualité et d'augmenter la durée de conservation du produit .En outre, l'antioxydant alimentaire idéal, doit être soluble dans les graisses, efficace à faible dose, et non toxique, n'entraîne ni coloration, ni d'odeur, ni saveur indésirable, résistant aux processus technologiques, il est stable dans le produit fini [2].

### **VI.2 Différent types d'antioxydants**

Les antioxydants sont classés selon leur origine et selon leur mode d'action en antioxydants synthétiques ou naturels et en antioxydants primaires ou secondaires.

### **IV.3. Le stress oxydatif**

Le stress oxydatif est définie comme étant le déséquilibre entre la génération des espèces réactives de l'oxygène et la capacité du corps à neutraliser et réparer les dommages oxydatifs [3].

#### **IV.3.1. Les radicaux libres**

Un radical est une molécule ou un fragment moléculaire qui contient un électron (ou plus) non apparié [4]. En effet, ce radical libre aura toujours tendance à remplir son orbitale en captant un électron pour devenir plus stable : il va donc se réduire en oxydant un autre composé [5].

Parmi toutes les espèces radicalaires susceptibles de se former dans les cellules, il convient de distinguer un ensemble restreint de composés radicalaires qui jouent un rôle particulier en physiologie et que nous appellerons radicaux libres primaires, qui dérivent directement de l'oxygène. Les autres radicaux libres, dits radicaux secondaires (radical peroxy  $\text{ROO}^\bullet$ , radical alkoxy  $\text{RO}^\bullet$ ), se forment par réaction de ces radicaux primaires sur les composés biochimiques de la cellule [6].

Parmi les espèces radicalaires les plus actives se trouvent les espèces réactives de l'oxygène (ERO) qui sont des radicaux libres qui dérivent de la molécule d'oxygène, par addition d'un électron [7, 8].

Les radicaux libres nocifs sont produits dans l'organisme au cours du métabolisme normal. Cette production augmente en rapport avec l'élévation de la consommation d'oxygène [9]. Plusieurs mécanismes et systèmes responsables de la production de radicaux libres ont été identifiés jusqu'à présent, parmi eux nous citons :

- Des fuites des électrons au niveau de la chaîne respiratoire de la mitochondrie [10].
- Des processus inflammatoires produits par les cellules phagocytaires activées [11].

Les principales espèces réactives de l'oxygène sont :

- **Anion superoxyde :  $\text{O}_2^{\bullet -}$**

L'apparition de radicaux super-oxydes peut résulter de l'auto-oxydation (oxydation par l'oxygène) de composés tels que des neuromédiateurs (adrénaline, noradrénaline, dopamine...), des thiols (cystéine), des coenzymes réduits (FMN $\text{H}_2$ , FAD $\text{H}_2$ ), mais aussi de la détoxification des xénobiotiques (toxiques, médicaments) par le système des cytochromes P450 présents au niveau du réticulum endoplasmique [12].

- **Radical libre hydroxyle :  $(\text{OH}^\bullet)$**

C'est le radical le plus dangereux dans l'organisme, il est formé de la réaction de l'anion super-oxyde avec l'hydrogène peroxyde [13, 14], il joue un rôle dans l'auto oxydation lipidiques [15].

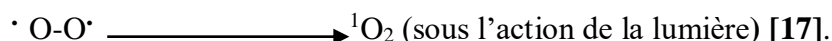
- **Peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**

Le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui n'est pas un radical libre peut-être produit par réduction bivalente de l'oxygène grâce à un grand nombre de déshydrogénases, notamment l'acétyl CoA déshydrogénase, la NADH déshydrogénase, la xanthine oxydase, l'uricase, la monoamine-oxydase [16].

- **Singulet Oxygène  $^1\text{O}_2$**

Lorsque de l'énergie est apportée à l'oxygène, celui-ci passe à l'état singulet qui représente la forme activée. C'est une forme très énergétique de grande réactivité qui peut

oxyder de nombreuses molécules. Il est formé à partir de l'ion superoxyde selon la réaction suivante :



### IV.3.2. Rôles physiologiques des radicaux libres

Les radicaux libres générés de façon permanente par le métabolisme normal de l'oxygène, ne sont pas seulement des produits agressifs mais aussi des modulateurs de voies de transduction du signal et de l'expression de gènes qui participent à l'homéostasie vasculaire. Ils jouent le rôle de messenger pour la cellule, dans l'apoptose et dans la défense contre les infections [18].

### IV.3.3. Implications pathologiques des espèces oxygénées réactives

Il est bien connu que les ERO induisent quelques dommages oxydants aux biomolécules comme des lipides, des acides nucléiques, des protéines, l'acide désoxyribonucléique et des hydrates de carbone. Ses dommages causent le vieillissement, le cancer, et d'autres maladies [19, 20], Allant de l'athérosclérose au cancer tout en passant par les maladies inflammatoires, cardiovasculaires, neurodégénératives et le diabète [21].

## IV.4. Les antioxydants et Système de défense antioxydant

Les antioxydants sont l'ensemble des molécules susceptibles d'inhiber directement la production, de limiter la propagation ou de détruire les espèces réactives de l'oxygène. Ils peuvent agir en réduisant ou en dismutant ces espèces, en les piégeant pour former un composé stable, en séquestrant le fer libre ou en générant du glutathion [22].

On distingue au niveau des cellules deux lignes de défense inégalement puissantes pour détoxifier la cellule :

### IV.4.1. Les antioxydants endogènes (enzymatiques)

L'organisme humain possède un système enzymatique, constitué principalement de trois enzymes : le superoxyde dismutase (SOD), la catalase et la glutathion peroxydase (GPX) [23].

Ces enzymes ont une action complémentaire sur la cascade radicalaire au niveau du superoxyde et du peroxyde d'hydrogène, conduisant finalement à la formation d'eau et d'oxygène moléculaire [24].

- **Le superoxyde dismutase (SOD)**

Le superoxyde dismutase est une enzyme qui élimine l'anion superoxyde par une réaction de dismutation, elle produit de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène [25].

- **La catalase (CAT)**

La catalase présente en particulier dans les hématies et les peroxysomes hépatiques, elle agit en synergie avec la SOD puisque son rôle est d'accélérer la dismutation du peroxyde d'hydrogène en eau et en oxygène moléculaire [26, 27].

- **La glutathion peroxydase**

La glutathion peroxydase est une enzyme qui constitue l'un des plus importants systèmes enzymatiques de protection car elle est capable non seulement de détoxifier le peroxyde d'hydrogène, mais aussi d'autres hydroperoxydés résultant de l'oxydation du cholestérol ou des acides gras [28].

#### **IV.4.2. Les antioxydants exogènes (non enzymatiques)**

Les composés endogènes synthétisés par les cellules, le plus important est sans doute le glutathion réduit. La bilirubine capable de piéger les radicaux peroxydes et l'oxygène singulier, protégeant ainsi l'albumine et les acides gras liés à l'albumine des attaques radicalaires [29].

D'autres substances exogènes sont apportées par l'alimentation, telles que la vitamine E (tocophérol), la vitamine C (acide ascorbique), l'ubiquinone, et les caroténoïdes. D'autres composés comme les alcaloïdes, les polyphénols et les huiles essentielles sont également considérés comme antioxydants exogènes [30].

#### **IV.5. Evaluation de l'activité antioxydant**

L'activité antioxydant d'un produit traduit leur aptitude à piéger les radicaux libres de l'organisme. Aujourd'hui, différents types de nanoparticules sont synthétisées et présentent de bonnes propriétés antioxydants. L'évaluation de l'activité antioxydant peut se réaliser selon plusieurs méthodes.

Au cours de cette étude, pour évaluer l'activité antioxydant de NPs d'oxyde de zinc, nous avons choisi les tests suivants : la capacité antioxydant totale (CAT) et le piégeage du radical libre DPPH.

##### **IV.5.1. Réactifs chimiques :**

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont les suivants:

- Acide ascorbique 99% ( $C_7H_6O_5$ ) Production par (PROLABO).
- Acide Sulfurique 98% ( $H_2SO_4$ ) Production par (BIOCHEM Chemopharma).
- Sodium phosphate monobasic dehydrate ( $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ) Production par (BIOCHEM Chemopharma).

- Ammonium molybdate tetrahydrate ( $H_{24}MO_7N_6O_{24} \cdot 4H_2O$ ) Production par (BIOCHEM Chemopharma).
- Acide acétique 99% ( $CH_3COOH$ ) Production par (BIOCHEM Chemopharma).
- Acétate de sodium ( $CH_3COONa$ ) Production par (BIOCHEM Chemopharma).
- Chlorure de fer ( $FeCl_3$ ) Production par (BIOCHEM Chemopharma)
- Sulfate de fer ( $FeSO_4$ ) Production par (BIOCHEM Chemopharma)
- TPTZ (2,4,6-tripyridyl-s-triazine) ( $C_{18}H_{12}N_6$ ) Production par (ALFA AESAR).
- Acide chlorhydrique (HCl) Production par (BIOCHEM Chemopharma)
- DPPH (diphényl-picryl-hydrazyl) 95% ( $C_{18}H_{12}N_5O_6$ ) Production par (ALFA AESAR).
- Méthanol 99% ( $CH_3-OH$ ) Production par (BIOCHEM Chemopharma).

#### IV.5.2. Préparation des suspensions de nanoparticules d'oxyde de Zinc :

Les suspensions de nanoparticules sont préparées initialement dans un l'eau ultra pur. Les nanoparticules sont dispersées par sonication, une technique utilisant les ultrasons. Ces derniers permettent de décomposer les interactions intermoléculaires et d'obtenir ainsi des nanoparticules moins agglomérées ou encore moins agrégées si la surface de la liaison entre deux particules est faible. En outre, plus le temps de sonication est long, plus les interactions intermoléculaires sont cassées et meilleure est la dispersion [31].

Pour les tests : capacité antioxydant totale (CAT), la concentration des nanoparticules préparées était de 2 mg/ml et sonique pendant une heure (2mg de chaque échantillon dispersée dans 1 ml d'eau distillé).

En ce qui concerne le test DPPH, différentes concentrations ont été préparées à partir de la concentration mère (1mg/ml), chaque concentration a été préparée à partir de la concentration précédente et traitée par sonication pendant 30 minutes.

#### IV.5.3. Activité antioxydant totale (CAT) :

##### *Principe :*

La capacité antioxydant totale (CAT) déchantions est évaluée par la méthode de phosphomolybdène. Cette technique est basée sur la réduction de molybdène Mo (VI) présent sous la forme d'ions molybdate  $MoO_4^{2-}$  à molybdène Mo(V)  $MoO_2^+$  en présence d'antioxydant pour former un complexe vert de phosphate/ Mo(V) à pH acide [32].

##### *Mode opératoire :*

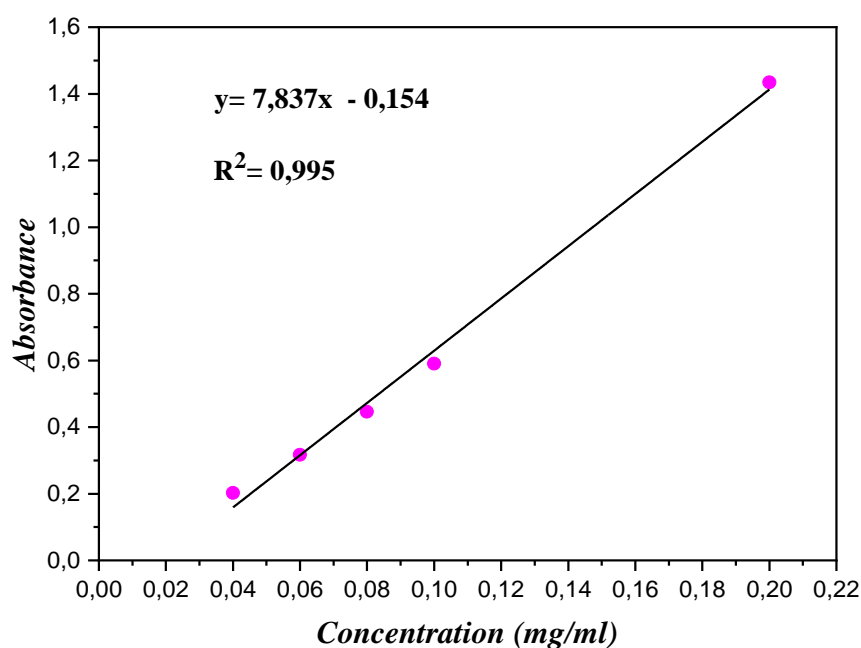
Un volume de 0.2 ml de chaque échantillon est mélangé avec 2 ml de solution du réactif (28 mM phosphate de sodium, 0.6 M acide sulfurique et 4 mM molybdate

d'ammonium). Les tubes sont vissés et incubés à 95°C pendant 90 min. Après refroidissement, l'absorbance des solutions est mesurée à 695 nm contre le blanc qui contient 2 ml de la solution du réactif et 0.2 ml de l'eau distillé et il est incubé dans les mêmes conditions que l'échantillon.

La capacité antioxydant totale est exprimée en milligramme équivalents d'acide ascorbique par gramme de l'oxyde de zinc (mg EAA/ g ZnO).

#### Droite d'étalonnage de l'acide ascorbique :

La courbe est établie en utilisant l'acide gallique comme référence et la capacité antioxydant totale est exprimée en milligramme équivalents d'acide ascorbique par gramme de l'oxyde de zinc (mg EAA/g ZnO). La courbe d'étalonnage est établie avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,995$ .



**Figure IV.1:** Courbe d'étalonnage d'acide ascorbique pour évaluation de la capacité antioxydant totale.

La capacité antioxydant totale a été mesurée par un spectrophotomètre en utilisant la méthode de phosphomolybdate. Le taux de capacité antioxydant totale des échantillons ont été obtenus à partir d'une courbe d'étalonnage d'acide ascorbique.

Tableau IV.1 : La capacité antioxydant totale des différents échantillons.

Les échantillons (g/ml)	La taille de la particule Dp (nm)	Les absorbances (nm)	La capacité antioxydant totale (mg EAA/g ZnO)
0.2	13.5861	0.68	53.205
0.4	13.7082	0.37	33.4311
0.6	15.4938	0.36	32.793
0.8	16.2526	0.74	57.037
1.0	16.660	0.602	48.105

 **Méthode de calcul :**

L'équation de la courbe  $Y = 7,837 X - 0,154$  donc  $A = 7,837 X - 0,154$

**- Pour l'échantillon 0.2 (g/ml) :**

$$X = \frac{(0.68+0.154)}{7.837} = 0.10641$$

$$\frac{X}{C(\text{ZnO})} = \frac{0.10641}{2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}}\right)} = 0.053205$$

$$0.053205 * 1000 = 53.205 \text{ (mg EAA/g ZnO)}$$

**- Pour l'échantillon 0.4 (g/ml)**

$$X = \frac{(0.37+0.154)}{7.837} = 0.06686$$

$$\frac{X}{C(\text{ZnO})} = \frac{0.06686}{2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}}\right)} = 0.0334311$$

$$0.0334311 * 1000 = 33.4311 \text{ (mg EAA/g ZnO)}$$

**- Pour l'échantillon 0.6 (g/ml)**

$$X = \frac{(0.36+0.154)}{7.837} = 0.065586$$

$$\frac{X}{C(\text{ZnO})} = \frac{0.065586}{2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}}\right)} = 0.032793$$

$$0.032793 * 1000 = 32.793 \text{ (mg EAA/g ZnO)}$$

**- Pour l'échantillon 0.8 (g/ml)**

$$X = \frac{(0.74+0.154)}{7.837} = 0.11407$$

$$\frac{X}{c(\text{ZnO})} = \frac{0.06686}{2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}}\right)} = 0.057037$$

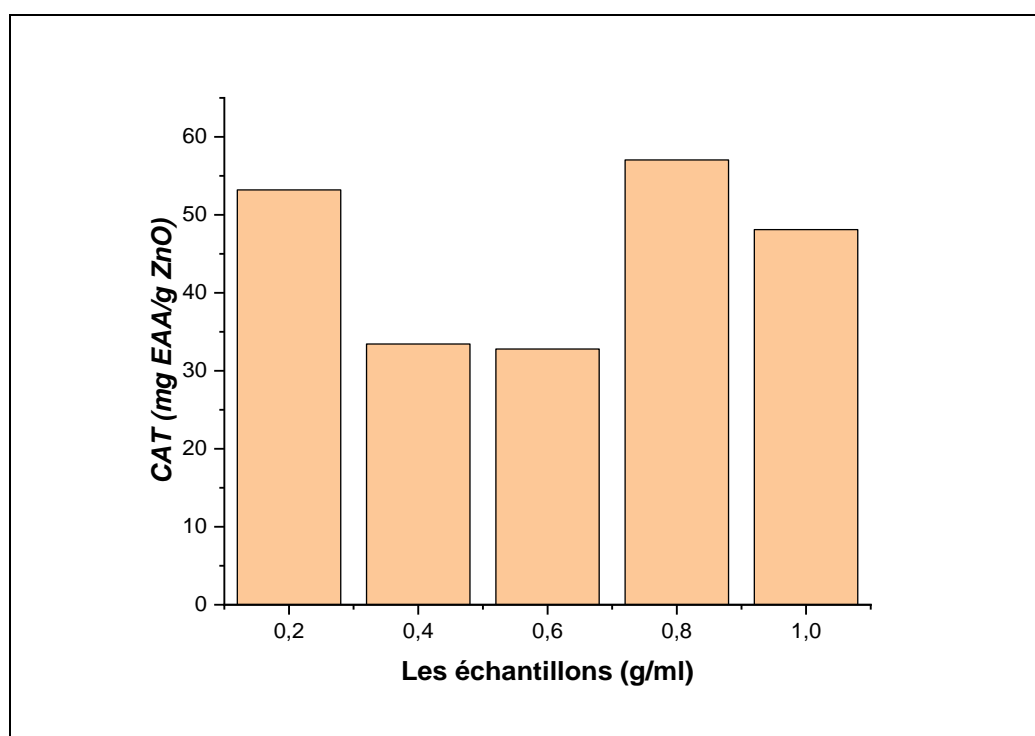
$$0.057037 * 1000 = 57.037 \text{ (mg EAA/g ZnO)}$$

**- Pour l'échantillon 1.0 (g/ml)**

$$X = \frac{(0.6+0.154)}{7.837} = 0.09621$$

$$\frac{X}{c(\text{ZnO})} = \frac{0.09621}{2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}}\right)} = 0.048105$$

$$0.048105 * 1000 = 48.105 \text{ (mg EAA/g ZnO)}$$



**Figure IV.2:** La capacité antioxydant totale des différents échantillons.

La figure IV.2 illustre les résultats de la capacité antioxydant totale des différents échantillons. Ces résultats montrent que tous les échantillons présentent une capacité antioxydant différentes.

L'échantillon 0.8 g possède la meilleure capacité antioxydant totale 57.037 (mg EAA/g ZnO), suivi par l'échantillon 0.2 g avec 53.205 (mg EAA/g ZnO) et par l'échantillon 1.0 g avec une capacité 48.105 (mg EAA/g ZnO).



Les deux échantillons 0.4 et 0.6 g révèlent une capacité critique 33.4311 (mg EAA/g ZnO) et 32.793 (mg EAA/g ZnO) respectivement.

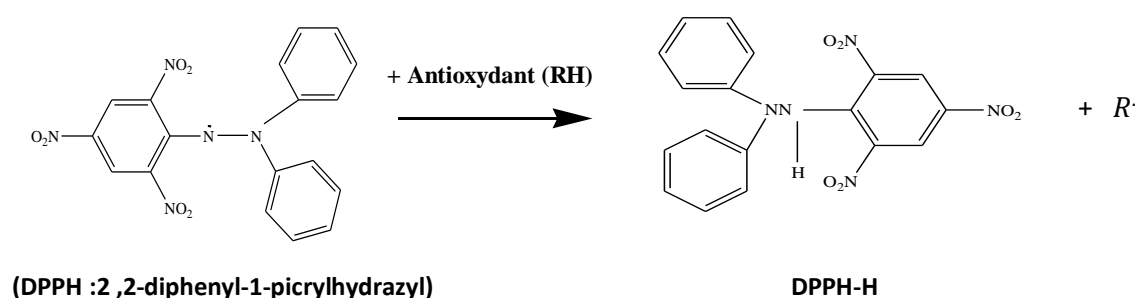
✚ **On conclure :**

Grace à ces résultats, nous concluons que l'activité antioxydant était dépendante des différentes concentrations des NPs de ZnO. L'activité antioxydant maximale est observée avec l'échantillon 0.8 g des NPs dispersés et diminué lorsque la concentration des NPs de ZnO est réduite ou augmentée.

#### IV.5.4. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl):

✚ **Principe:**

Le DPPH (1,1-Diphényl-2-picrylhydrazyl) est un radical libre stable qui présente une absorption caractéristique à 517 nm qui lui confère une coloration violette. Cette couleur passe au jaune en présence d'antioxydant lorsque le DPPH est réduit. L'intensité de cette dernière est inversement proportionnelle à la capacité des antioxydants présents dans le milieu à donner des protons [33].



*Figure IV.3: Mécanisme de capture du radical libre DPPH en molécule DPPH-H en présence d'antioxydant [34].*

✚ **Mode opératoire :**

Cette méthode est basée sur la mesure de la capacité des antioxydants à piéger le radical DPPH. L'effet des échantillons sur le DPPH est mesuré par la procédure décrite par Brand-Williams, Cuvelier et Berset [35].

2 ml d'une solution méthanoïque de DPPH (0.1mM) a été mélangé avec 1 ml avec de différentes concentrations d'échantillon. Le mélange obtenu est ensuite gardé à l'abri de la lumière à la température ambiante pendant 15 minutes. Puis l'absorbance est mesurée à 517 nm contre un témoin composé de 2 ml de la solution de DPPH et de 1 ml de méthanol.

La décroissance de l'absorbance est mesurée au spectrophotomètre et le % IC (pourcentage d'inhibition) est calculé suivant la formule ci-dessous :

$$\% \text{ Inhibition} = [(Abs_{control} - Abs_{d' \text{ échantillon}}) / Abs_{control}] \times 100 \dots \dots (IV-01)$$

Avec:

$Abs_{control}$ : absorbance du témoin (ne contenant aucun antioxydant) après 15 min.

$Abs_{d' \text{ échantillon}}$ : absorbance des échantillons après 15 min.

Le pourcentage d'inhibition est exprimé ensuite par la valeur de la  $IC_{50}$ , sachant que l' $IC_{50}$  est la concentration d'échantillon nécessaire pour l'obtention de 50% de la forme réduite du radical DPPH.

#### ✚ Résultats du test :

Le test DPPH est une méthode largement utilisée dans l'analyse de l'activité anti-radicalaire.

Le DPPH est généralement l'un des substrats les plus utilisés pour l'évaluation rapide et directe de l'activité antioxydant en raison de sa stabilité en forme radicale et la simplicité de l'analyse qui est une méthode fréquemment utilisée pour sa simplicité [36].

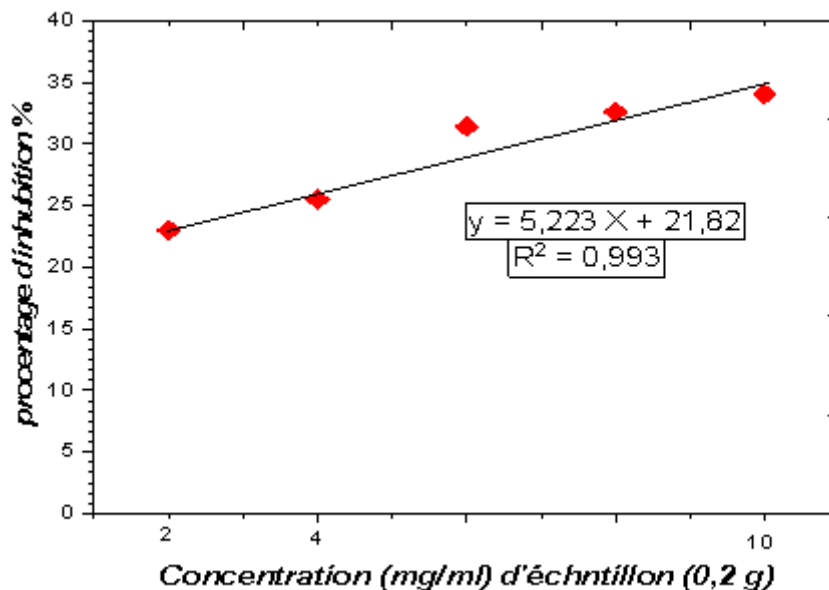


Figure VI.4 : Activité antioxydant DPPH des nanoparticules de ZnO de concentration 0,2 g.

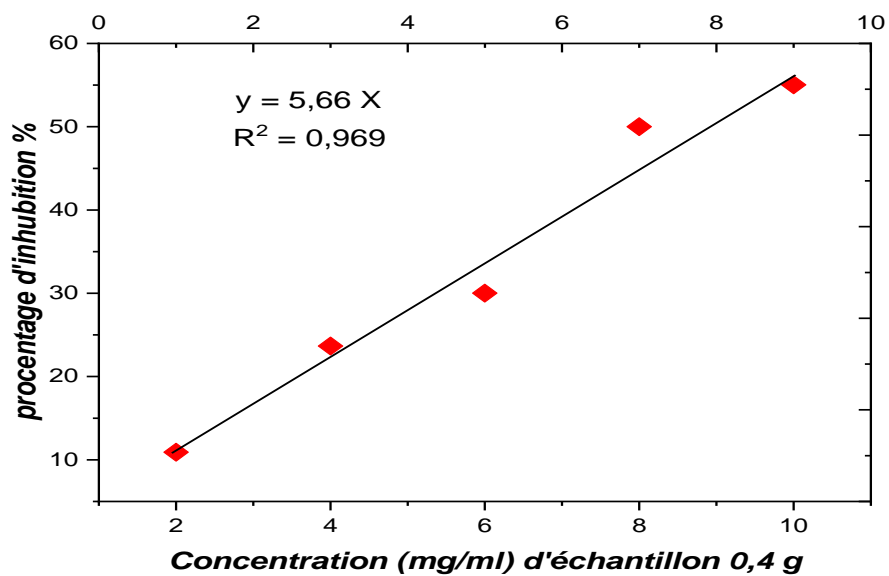


Figure VI.5 : Activité antioxydant DPPH des nanoparticules de ZnO de concentration 0,4 g.

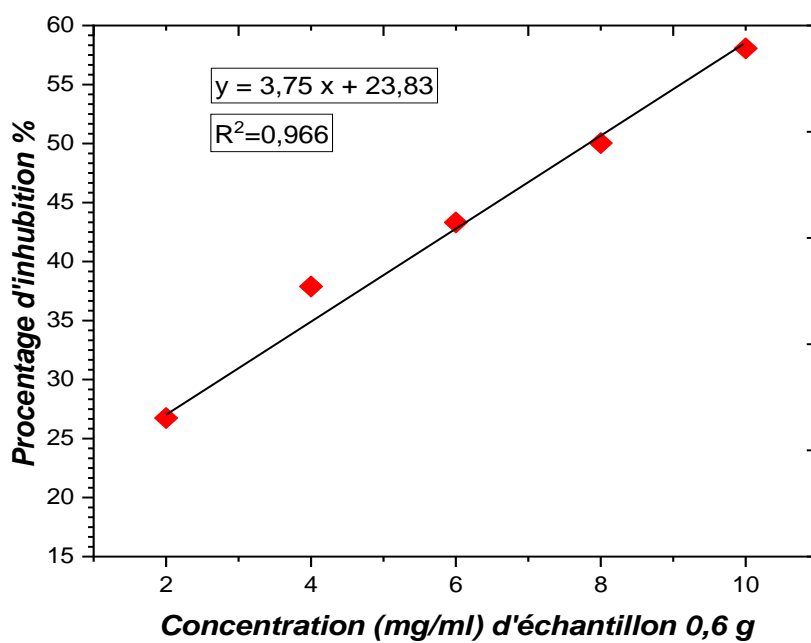


Figure VI.6 : Activité antioxydant DPPH des nanoparticules de ZnO de concentration 0,6 g.

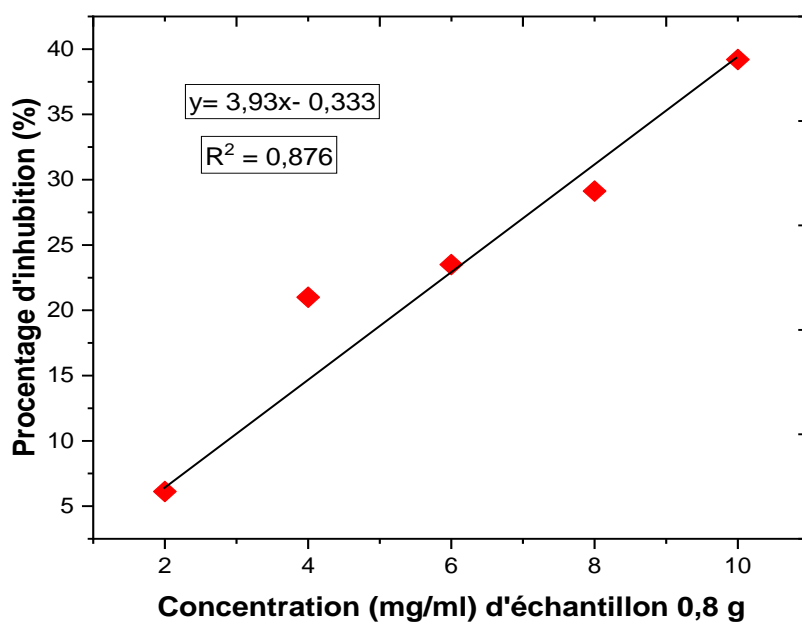


Figure VI.7 : Activité antioxydant DPPH des nanoparticules de ZnO de concentration 0,8 g.

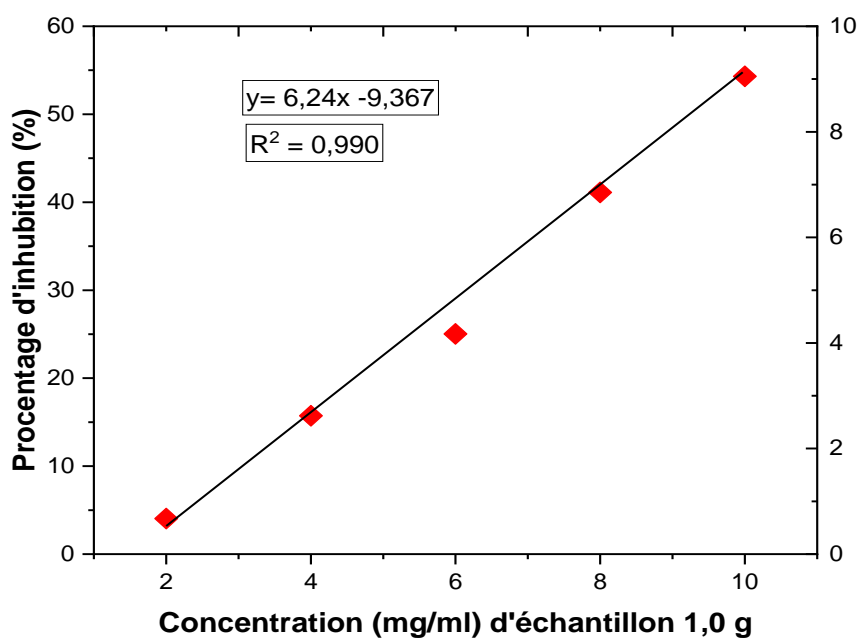


Figure VI.8 : Activité antioxydant DPPH des nanoparticules de ZnO de concentration 1,0 g.

Il est caractérisé par son adaptation à plusieurs échantillons dans une courte durée, aussi il est assez sensible pour détecter les ingrédients actifs à des basses concentrations, à cet effet, il a été employé pour le criblage des activités anti-radicalaires des matériaux synthétisés. [37]

L'activité anti-radicalaire des différents échantillons a été déterminée à partir des  $IC_{50}$ . Cette valeur représente la concentration d'inhibiteur (antioxydant) nécessaire pour diminuer 50% du taux des radicaux libres. Plus  $IC_{50}$  est petite, plus l'activité anti-radicalaire d'un échantillon testé est grande. [38]

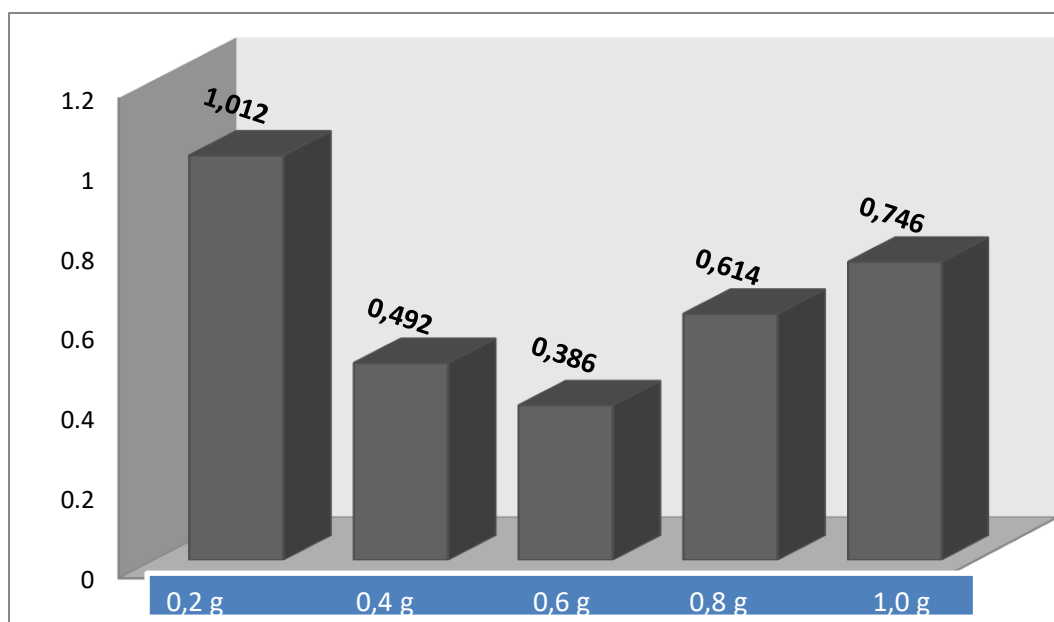
L' $IC_{50}$  est calculée graphiquement par le profil d'activité anti-radicalaire. Cette courbe est établie à partir des pourcentages d'inhibition en fonction des différentes concentrations utilisées pour chaque échantillon.

Un autre paramètre exprime la puissance anti-radicalaire a été calculée à partir du  $IC_{50}$  (  $APR = 1/IC_{50}$ ). [39]

Les résultats d' $IC_{50}$  obtenus des échantillons étudiés sont représentés dans le tableau (IV.1) et dans la figure (IV.9) sous forme des histogrammes.

**Tableau IV.2 : Valeurs des  $IC_{50}$  et ARP du DPPH pour les différentes concentrations.**

Echantillon	Valeurs des $IC_{50}$ (mg/ml)	APR
0,2 g	1,012	<b>0,98</b>
0,4 g	0,492	<b>2,03</b>
0,6 g	0,386	<b>2,60</b>
0,8g	0,614	<b>1,62</b>
1,0 g	0,746	<b>1,34</b>



**Figure IV.9:** Histogramme représente les valeurs d'IC<sub>50</sub> des échantillons à différentes concentrations.

Les résultats d'IC<sub>50</sub> pour les échantillons à différents concentrations sont mentionnés dans le tableau IV.2 et la figure IV.9. Comme il est indiqué ci-dessus, la concentration 0,6 g représente la concentration le plus actif avec une IC<sub>50</sub> de l'ordre de 0,386 mg /ml suivi par les concentrations 0,4 g, 0,8 g et 1,0 g avec une IC<sub>50</sub> de l'ordre de 0,492 mg/ml, 0,614 mg/ml et 0,746 mg/ml respectivement.

Par contre la concentration 0,2 g montre une faible activité anti-radicalaire avec 1,012 mg/ml.

#### IV.6. Conclusion

Les résultats du pouvoir antioxydant des différents testes suggèrent que les nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisés par l'extrait de *Phoenix Dactylifera L* peuvent être de puissants antioxydants naturels utiles pour la préservation de la santé contre différents stress oxydatifs associés aux maladies dégénératives.

## VI.7. Références bibliographique

- [1] Belkheiri, N., « Dérives Phénoliques a Activités Antiathérogènes » *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier* (2010), p 7.
- [2] Yanishlieva-Maslarova, N.N., Heinonen, M., « Sources of natural antioxidants». In J. Pokomy, N. Yanishlieva, & M. Gordon (Eds.), *Antioxidants in food* (2001). *PP 210-249*. Boca Raton: CRC Press.
- [3] Gill, C.I., Haldar, S., Boyd, L.A., Bennett, R., Whiteford, J., Butler, M., Pearson, J.R., Bradbury, I. & Rowland, I.R. « Watercress supplementation in diet reduces lymphocyte DNA damage and alters blood antioxidant status in healthy adults». *The American journal of clinical nutrition*, 85, 2007, *PP 504- 510*.
- [4] Bouhadjra, « Étude de l'effet des antioxydants naturels et de synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge », thèse pour l'obtention du diplôme de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou (2011).
- [5] Goudable, J. Favier, A. « Radicaux libres oxygénés et antioxydants Oxidative free radicals and antioxidants ». *Nutrition Clinique et Métabolisme*, Vol 11, Issue 2, June 1997, *PP 115-120*.
- [6] Novelli G. P, Role of free radicals in septic shock ». *J. Physiol. Pharmacol.* 1997 ; 48, *PP 517-527*.
- [7] Gutteridge J.M. « Free radicals in disease processes: a complication of cause and consequence ». *Free Radic. Res. Commun.* 19 (1993), *PP 141-158*.
- [8] Jacques B, and André R. « Biochimie métabolique Ed ellipses ». Paris (2004), *PP : 217-219-220-223-225*.
- [9] Élodie Gauche, Christophe Hausswirth. « Stress oxydant, complémentation nutritionnelle en antioxydants et exercice », *J. Science & Motricité* n° 58 2006/2. *PP 43-66*.
- [10] Arousseau, B. « Les radicaux libres dans l'organisme des animaux d'élevage : Conséquences sur la reproduction, la physiologie et la qualité de leurs produits ». *INRA Prod. Anim*, 15 (1) (2002): *PP 67-82*.
- [11] Van Antwerpen, P. « Contribution à l'étude du pouvoir antioxydant de divers agents d'intérêt thérapeutique : Ciblage du système myeloperoxydase / peroxyde d'hydrogène/chlorure ». *Thèse de doctorat en Sciences Pharmaceutiques* (2006), Académie universitaire.
- [12] Halliwell B., Gutteridge J.M.C, « *Free Radicals in Biology and Medicine* », 3rd ed., Oxford University Press (1999).

[13] Halliwell, B. Gutteridge, J.M. « Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease ». *Biochem. J.* Vol 219, (1984): *PP 1–14*.

[14] Catherine Vergely, Luc Rochette. « Les techniques permettant la mise en évidence d'un stress oxydant en pathologie cardiovasculaire », *J. Médecine thérapeutique Cardiologie*, Volume 1, n° 3, juillet-septembre 2003, *PP 140-6*.

[15] S.Azam N.Hadi, N.U.Khan and S.M Hadi. « Prooxidant property of green tea polyphenols epicatechin and epigallocatechin-3-gallate: implications for anticancer properties », *J.Toxicology in Vitro*, Vol 18, Issue 5, October 2004, *PP 555-561*.

[16] Guy Jadot, Toumi M, Penand A. « Role des radicaux libres des oxygènes dans l'asthme. Avenir thérapeutique des antioxydants, *Thérapie* 1994, *P 49*.

[17] Bouhadjra. « Etude de l'effet des antioxydants naturels et de synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge ». Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou (Algérie) 2009, *P 122*.

[18] Sohal R.S., Mockett R.J., Orr W.C., « Mechanisms of aging: an appraisal of the oxidative stress hypothesis », *Free Rad. Biol. Med.*, 2002, 33(5), *P 575*.

[19] James P. Kehrer, « Free Radicals as Mediators of Tissue Injury and Disease, *Critical Reviews in Toxicology* », Vol 23- Issue 1, 1993, *PP 21-48*.

[20] O.I.Aruoma, « Nutrition and health aspects of free radicals and antioxidants », *Food and Chemical Toxicology*. Vol 32, Issue 7, July 1994, *PP 671-683*.

[21] Cadenas, Enrique. « Basic mechanisms of antioxidant activity, *Biofactors*, vol 6, n° 4, 1997, *PP 391-397*.

[22] Alain Favier, « Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique », *l'actualité chimique* - novembre-décembre 2003, *PP 108-115*.

[31] Gun'ko. V.M , Zarko. V.I. , Leboda. R , Chibowski. E , (2001) « Aqueous suspension of fumed oxides : particle size distribution and zeta potential » *Advances in colloid and interface science*, 91, 1, 112.



- [32] Ardestani.A, Yazdanparast.R , (2007) « Inhibitory effects of ethyl acetate extract of *Teucrium polium* on in vitro protein glycoxydation » *Food and Chemical Toxicology* 45 2402–2411.
- [33] Sanchez-Moreno.C, (2002) « Method used to evaluate the free radical scavenging activity in food and biological systems » *Food Science and Technology International*, 8(3), 121– 137.
- [34] Vinay.S.P, Udayabhanu , Nagaraju .G, Chandrappa.C.P , Chandrasekhar.N , (2019) « *Rauvolfia tetraphylla* (Devil Pepper)-Mediated Green Synthesis of Ag Nanoparticles: Applications to Anticancer, Antioxidant and Antimitotic » *Journal of Cluster Science*.
- [35] Dziri.S, Hassen.A, Fatnassi.S, Mrabet.Y, Casabianca.H, Hanchi.B, Hosni.K , (2012) « Phenolic constituents, antioxidant and antimicrobial activities of rosy garlic (*Allium roseum* var. *odoratissimum*) » *Journal of Functional Food*, V(4), 2, 423-432.
- [36] Bozin .B, Mimica-Dukic. N, Samojlik. I, Goran. A et Lgic .R , (2008) « Phenolic as antioxydants in garlic (*Allium sativum* l., Alliaceae) » *Food Chemistry*, 111, P. 925-929.
- [37] Prieto .P, Pineda .M et Aguilar .M , (1999) « Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: Specific application to the determination of vitamin E » *Analytical Biochemistry*, 269 (2,1):337–341.
- [38] Mansouri .A, Embarek. G, Kokkalou .E et Kefalas. P, (2005) « Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (*Phoenix dactylifera*) » *Food Chemistry*, 89(3): 411–420.
- [39] Prakash. D, Suri. S, Upadhyay .G, Singh. BN, (2007) «Total phenol, antioxidant and free radical scavenging activities of some medicinal plants » *Int J Food Sci Nutr* ;58(1):18-28.

## Conclusion générale et perspectives

Nanosciences et nanotechnologies forment des domaines de recherche d'un très grand intérêt fondamental, susceptibles de donner lieu à de nombreuses applications. Elles représentent aussi des thèmes fédérateurs où se retrouvent et s'unissent la physique, la chimie et la biologie. Elles jettent des défis de structure, de fonction et de mise en œuvre pour lesquels la chimie est tout particulièrement sollicitée.

Les nanoparticules et la nanobiotechnologie sont de nouveaux domaines axés sur la création et l'utilisation de matériaux nanométriques. En chimie verte, les nanosciences ouvrent de nouvelles perspectives dans les transformations chimiques, physiques, biochimiques et biophysiques. Les nanoparticules métalliques sont largement utilisées dans plusieurs domaines d'application à cause de leurs propriétés exceptionnelles. Ces propriétés dépendent surtout de leur taille et de leur forme.

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, notre objectif était l'élaboration et caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc à partir de l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera* L, puis à l'évaluation de leur activité antioxydant.

Au cours de ce travail nous avons acquis une bonne expérience dans l'utilisation de la synthèse verte des nanoparticules de ZnO, utilisant une technique simple, préservant l'environnement et peu coûteuse.

Les échantillons de nanoparticules d'oxyde de zinc dans différentes concentrations massiques ont été caractérisés, par Diffractomètre à rayons X, Microscopie électronique à balayage, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et UV-visible. L'ensemble de ces techniques expérimentales nous ont permis d'analyser les propriétés structurales, optiques et électriques, ainsi que la morphologie et la qualité des nanoparticules synthétisées.

Dans la partie expérimentale, les nanoparticules de ZnO ont été préparées avec succès, à partir de l'extrait de *Phoenix Dactylifera*. L, on a étudié l'effet de la concentration massique d'acétate de zinc dans la gamme de (0,2 à 1,0 g) sur la formation de nanoparticules. DRX a montré la bonne qualité cristalline du produit ZnO, avec des pics très bien définis dans les plans (002), (100) et (101), qui présentent les plus hautes intensités de pics et indexés comme une structure hexagonale (würtzite). La taille des grains de nanoparticules de ZnO synthétisés sont comprises entre 13,58 et 16,66 nm. Le MEB a montré que les nanoparticules de synthèse verte se révèlent clairement sphériques et plus structurées conformément aux études XRD.

Les techniques de caractérisation optique UV-Vis et FTIR ont confirmé la formation des NPs d'oxyde de zinc par l'apparition des bandes d'absorption qui caractérisent ces dernières, et la disparition de bande du polyphénol. Cela a confirmé la réduction des ions de zinc.

La réaction de réduction des ions de zinc a été effectuée en raison de la présence des composés phénoliques dans l'extrait. Les techniques d'analyse utilisées ont permis de valider la formation de nanoparticules d'oxyde de zinc.

L'évaluation de l'activité antioxydant in vitro des NPs d'oxydes de zinc a été réalisée par différentes méthodes : la capacité antioxydant totale, le pouvoir réducteur des ions de fer et le piégeage du radical libre DPPH. Nous avons constaté que les différents échantillons testés possèdent des activités anti-radicalaires et antioxydants significatives, qui dépendent de la nature de phase formée et de la taille du grain.

Dans le cadre de la poursuite de cette étude, il sera nécessaire de contrôler la dispersion et la morphologie des nanoparticules d'oxyde de zinc en modifiant les conditions opératoires (le temps et la température de synthèse) pour utiliser ces dernières en tant qu'antioxydants et antimicrobiens.

**PUBLICATION**

# BIOSYNTHESIS OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES BY *PHOENIX DACTYLIFERA. L* LEAVES EXTRACT: EFFECT OF ADDED ZINC ACETATE MASS

A. Guerram<sup>a,b</sup>, B. Benhaoua<sup>c</sup>, Salah. E. Laouini<sup>a</sup>, H. Bentamam<sup>b</sup>, D. Barani<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Department of Process Engineering, Faculty of Technology, University of Echahid  
 Hamma Lakhdar, El Oued 39000, Algeria

<sup>b</sup>Faculty of Technology, Univ. Mohamed kheider, Biskra 07000, Algeria

<sup>c</sup>Unit of Renewable Energy Development in Arid Zones (UDERZA), Univ. El-Oued, El  
 Oued 39000, Algeria

## List of abbreviations:

ZnO: Zinc Oxide

NPs: Nanoparticles

## Abstract:

In this work, ZnO NPs was synthesized via use an economical, inexpensive, and effective aqueous bio-product extracts for the Phoenix dactylifera L. The effect of 0.2-1.0 g of zinc acetate (Zn [OOCCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) mass on the size of the zinc oxide NPs was studied. UV-Vis spectrophotometer, Fourier transfer infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) were used as technical characterization. Band gap energy was found to be in the average of 3.24-3.31eV. For the sample IR spectra, a feeble absorption peak at 559 and 673cm<sup>-1</sup>, which corresponds to the ZnO vibrations, was found. Hexagonal structure (wurtzite) of the ZnO nanoparticle was indicated through XRD pattern analysis at the corresponding positions of 2θ 34.41° for (200) plane. Deduced grain sizes from XRD of the synthesized ZnO nanoparticles were between 13.58 and 16.66nm.

**Keywords:** Green synthesis; ZnO NPs; Phoenix Dactylifera. L; XRD; SEM.

## 1. Introduction

Nanotechnology is a science branch that deals with materials in nano-range scales and has a great arrangement of development in numerous fields. Also, it involves the production and application of physical, chemical, and biological systems [1]; the scale is usually between 1 to 100nm [2] from which arises designation of nanoscience. The later focuses on studying the process of matter at atomic and molecular levels, relationship to produce nanoparticles (NPs) from atoms and molecules, and fictionalization of structures to have more application than those of the same material in bulk form.

NPs can be classified into several forms, according to the material, their shape, size, and properties [3]. Two principal categories distinguish between inorganic and organic nanoparticles whereas the third one is a compound of them organo-metallic nanoparticles which emerges recently. Other classification related typically to their applications or way in which they were fabricated or created by human activities in the natural world.

Various physical methods such as (elevated energy ball milling, physical vapor deposition sputter deposition, laser ablation) and chemical methods for instance (liquid phase synthesis, colloidal methods, microemulsions, sol-gel processing,

solvothermal, hydrothermal, sonochemical and pyrolysis methods) have been used to synthesize NPs metal NPs [4-6]. The physicochemical methods present some inconvenient related to their great cost equipment and high surface area for equipment set up, elevated temperature and pressure, and use of toxic chemical reagent which is harmful to the environment and living systems [7-8]. Currently, green method is environmentally adequate and lead to less pollution [9] of course with low cost-effective method for synthesizing metal nanoparticles.

In this method, natural compounds (secondary metabolite) which show an important role in the synthesis. The literature survey shows that using plants offers important advantages over other biological systems [10].

Biosynthesis of ZnO NPs involves a chemical evolution of the zinc salts in solution of plant extract. In this process, two phases are recognized: the first phase is the nucleation, where zinc atoms form small nuclei using high activation energy; the second one, called growth phase aggregation of these small nuclei which leads to the creation of nanoparticles (NPs) [11,12]. The characteristics of those obtained NPs using plant extracts are a function of the operating conditions such as the bath temperature, the amount of zinc salts such as zinc acetate, reaction time, and annealing treatment. Also, the nature of the selected extract is of a certain great importance [13, 14]. Several studies refer to phytochemical compounds from food sources such as peel, fruits, and seeds were carried out.

Based on the effect that ZnO NPs are biocompatible and non-toxic, and easy to produce, those advantages make them ideal candidates for biological applications [15].

The aim of this paper is to react different mass zinc salts ( $Zn [OOCCH_3]_2$ ), without prior dissolving [16], with leaves aqueous extract *Phoenix Dactylifera L* in order to greenly synthesis ZnO NPs. ( $Zn [OOCCH_3]_2$ ); amounts (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0g) were reacted as direct agent with 100ml of the as prepared aqueous extract *Phoenix Dactylifera L*. The structural and optical properties of synthesized ZnO NPs will be investigated via Uv-vis, FT-IR Spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Preparation of the leaf extract

Leaves were collected from the El-Oued region (South-eastern Algeria). Fresh leaves were washed several times with tap water and follow with distilled water to remove impurities and dust and were dried in the shade at room temperature for 7 days, then, the leaves were crushed to obtain a fine powder. Using 100g of *Phoenix dactylifera L* powder of sheets were mixed with one liter of distilled water. The mixture was stirred for 24 hours at room temperature. The blend was filtered through filter paper (Whatman N°: 41).

### 2.2. Biosynthesis of ZnO nanoparticles by *Phoenix Dactylifera L* extract

Zinc acetate ( $Zn [OOCCH_3]_2$ ) amount (0.2g, 0.4g, 0.6g, 0.8g and 1.0g) were reacted with 100ml of the as prepared aqueous extract for one hour with continuous stirring at 75°C. The obtained product was collected by centrifugation at 4000 rpm for 5 minutes; the collected product was washed with distilled water and then dried at 100°C during one night. Pure ZnO NPs were obtained after heat treatment at 500°C for 3 h.

### 2.3. Characterization of ZnO NPs

Uv-vis Absorbance spectra of the ZnO NPs sample was analyzed for the detection of the ZnO NPs characteristic wave length absorbance ( $\lambda$ ) in the solution. Also, the band gap of the as synthesized nonoparticules in the solution was determined via this technique with the help of Uv-vis (SP-UV 500DB) apparatus. Chemical bonds structure was examined using FT-IR spectrometer (IVILBER) equipment. Phase purity and particle size were determined by X-ray diffraction analysis (XRD) using (PROTO AXRD Benchtop) tools. Sample morphologies were characterized using a scanning electron microscope (FESEM) apparatus.

### 3. Results and discussion

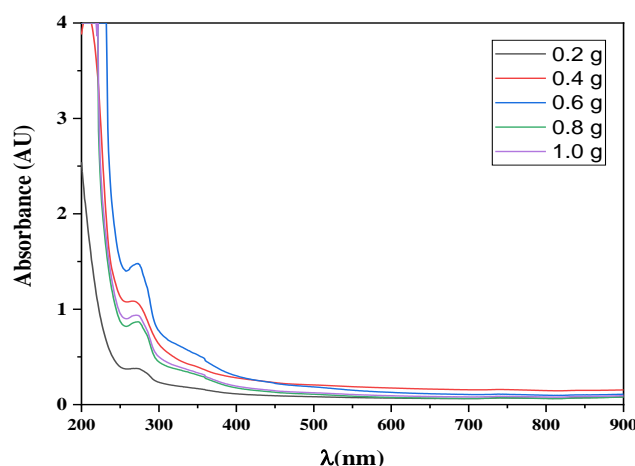
Uv-vis spectra of the as synthesized zinc oxide nanoparticles solution using Phoenix leaf extract *Dactylifera L* are represented in Fig.1a and b. As seen in the Fig.1a, the absorption maximum peak of the plate is about 275nm, which represents the formation of the zinc oxide [17] after having reacted with the extract. Fig.1b shows the estimated optical band gap ( $E_g$ ) of the nanoparticles with the help of Tauc's relation given by Eq.(1) [18]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

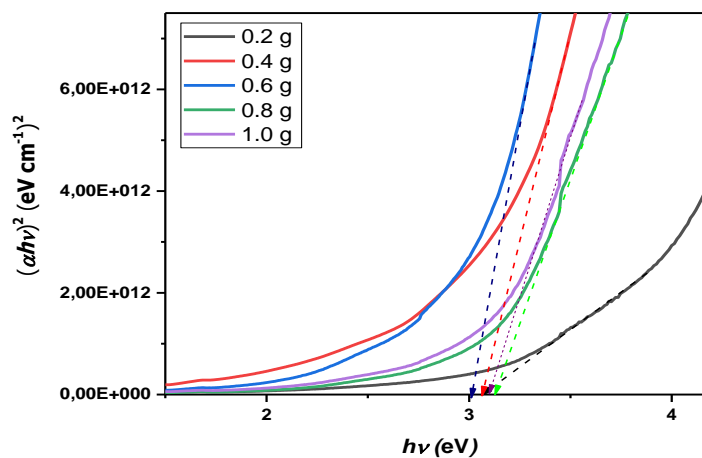
where  $h\nu$  is the photon energy,  $E_g$  is the optical band gap of the product, an independent constant on  $h\nu$ .  $E_g$  values were deduced from the extrapolating  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  and illustrated in Table 1; they were found to be ranged in 3.01-3.10 eV. and they were inverted to cristalled size. The lowest value of  $E_g$  compared to those of the bulk ZnO ( $E_g=2.27\text{eV}$ ) may be due to the confinement effect hence, cristallet size lower than 16 nm.

#### Figure 1

Uv-vis Absorbance spectra of as synthesized ZnO NPs in the solution with Zinc acetate mass amount: a) absorption maximum peak of the plate, b) Band gap ( $E_g$ ) estimation of the prepared ZnO nanoparticles from Tauc's relation.



a



b

**Table 1**

Optical band gap of ZnO nanoparticles synthesized with depending on mass concentration.

Added Zinc acetate mass (g)	Band gap Eg (eV)
0.2	3.09
0.4	3.06
0.6	3.01
0.8	3.10
1.0	3.08

Fig. 2 presents FT-IR spectra of the synthesized ZnO nanoparticles using *Phoenix Dactylifera L* leaves extract with different zinc acetate mass amount and leaves extract free. FT-IR spectrum of leaves extract free shows strong peaks, after the use of the extract shows a remarkable decrease in the band at  $3280\text{cm}^{-1}$  is due to the stretching of the vibrations of the O-H groups of the extract used. Appear at  $2919$  and  $2848\text{cm}^{-1}$ , respectively, the C-H saturated hydrocarbons ( $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ) and O-H stretch in a carboxylic acid. The strong band at  $1610\text{cm}^{-1}$  is attributed to the C=C stretch in the aromatic ring and C=O stretch in Polyphenols Polysaccharide's C-O-C stretching gives a band at  $1735\text{cm}^{-1}$  and stretching C-OH causes a band at  $1039\text{cm}^{-1}$ .

Ultimately, the weak  $819\text{cm}^{-1}$  band is the product of C-H stretching out of the aircraft. Therefore, the sample is rich in polyphenols, polysaccharides and carboxylic acid from the FT-IR spectrum. The involvement of these biomolecules in the stabilization and reduction actions (cap) is evident from the synthesized IR spectrum of Zinc NPs. In addition to these biomolecules absorption bands, there are two new peaks at  $673$  and  $559\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 2**

FTIR spectrum of Phoenix dactylifera L extract and prepared ZnO nanoparticles as a function of added zinc acetate mass.

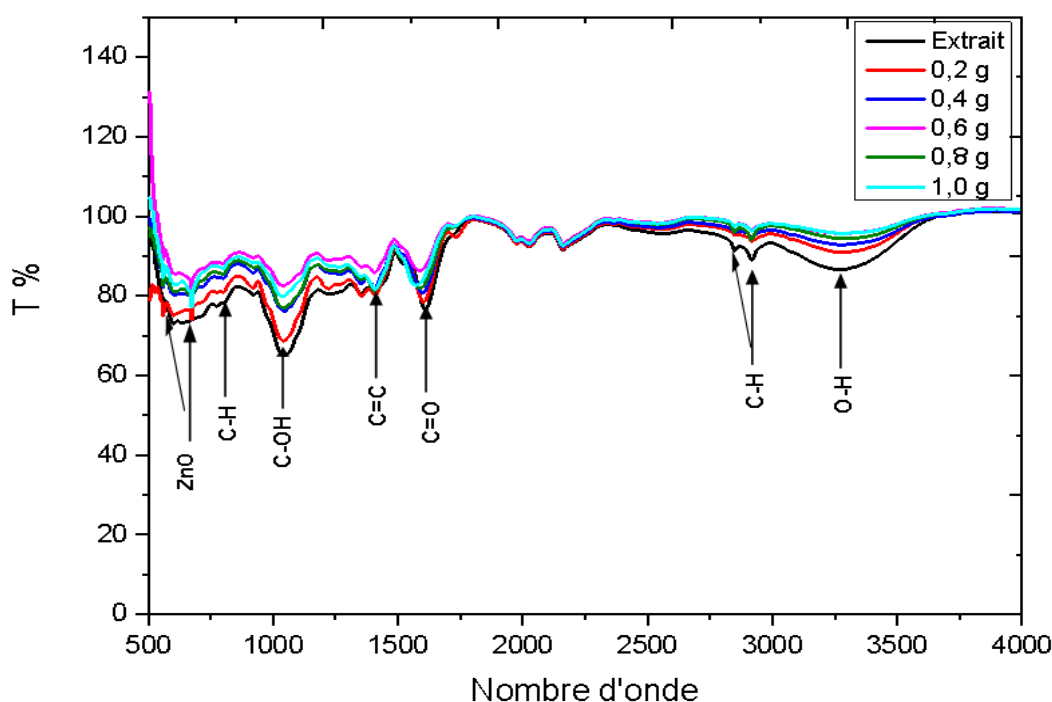
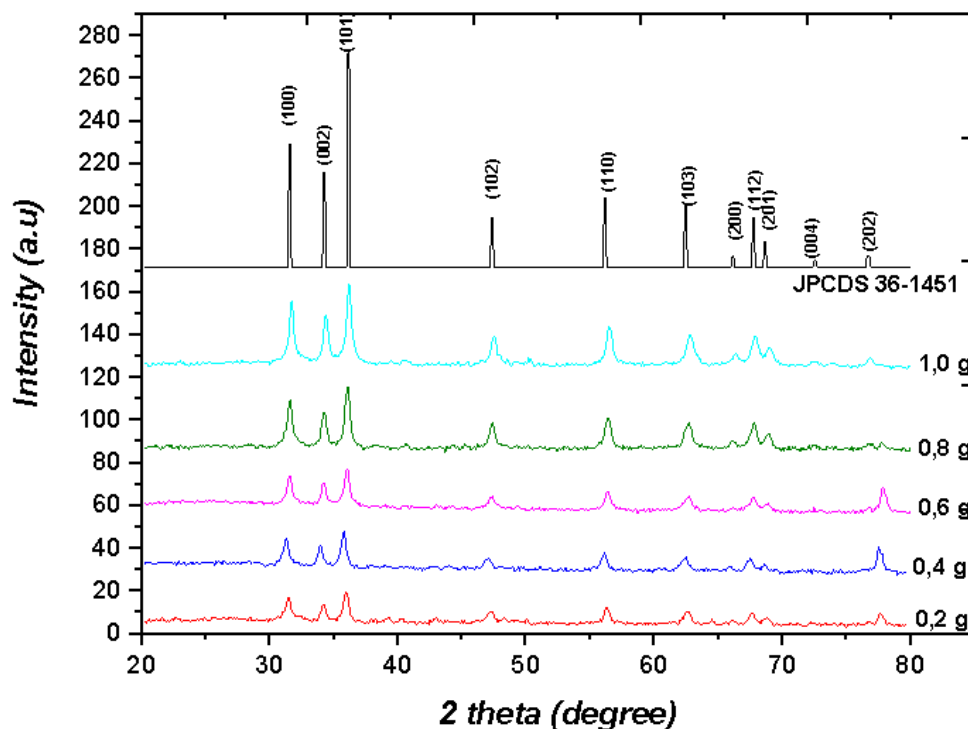


Fig.3 presents the XRD diagram of the synthesized ZnO nanoparticles using the extract of Phoenix DactyliferaL leaves with different mass of zinc acetate. As seen diffraction peaks are presented in the whole spectra of the samples. Different crystal planes such as (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) and (202) are present and much well with the wurtzite ZnO hexagonal structure having JCPDS card No. 36-1451. In addition, no peaks were observed of other impurities in XRD spectra. The average crystallite size was estimated according to the Scherrer equation Eq.(2) [19]:

$$D_{XRD} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

where,  $D$  is the size of the crystallites,  $\lambda$  is an X-ray incidence wavelength,  $\beta$  is the full half-width (FWHM) in radians,  $K$  is a form factor, having a value of 0.9 in the recent case, and  $\theta$  is the Bragg angle, as indicated in Table 2, the average size of the crystallites has been found in the range of 13.58-16.66nm.

**Figure 3**  
X-ray diffraction patterns of ZnO nanoparticles depending on mass concentration.



The lattice constants ( $a$  and  $c$ ), for the hexagonal phase structure, are determined by the relation [20]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (3)$$

and

$$1/d_{hkl}^2 = 4[(h^2 + k^2 + hk)/3a^2] + l^2/c^2 \quad (4)$$

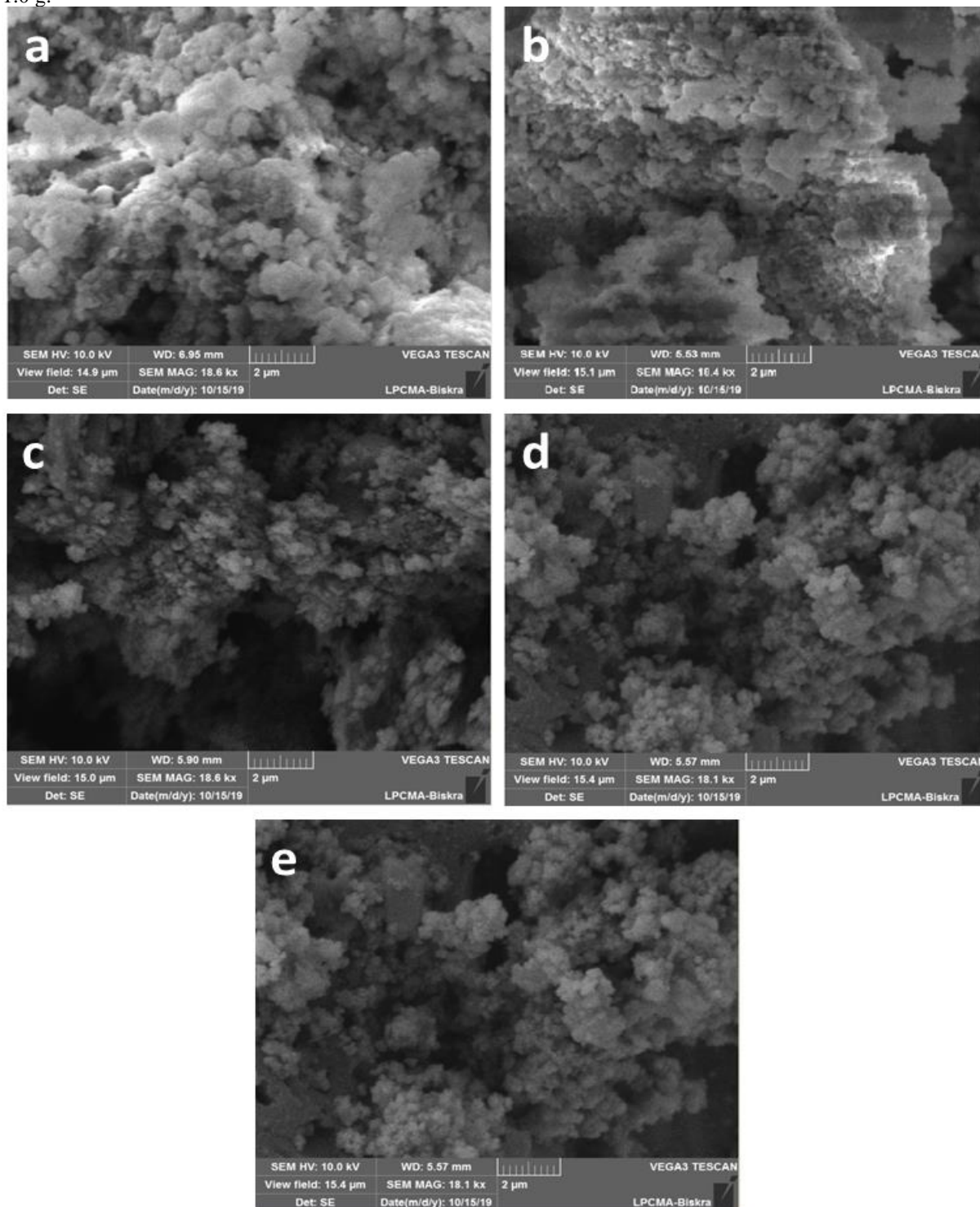
where  $d_{hkl}$  and  $(hkl)$  are the interplanar distance and the Miller indices, respectively. The lattice constants  $a$  and  $c$  are shown in Table 2 and plotted in Fig 3. The values are close to the values of the JCPDS standard machine map, ( $a = b = 3.2490 \text{ \AA}$  and  $c = 5.2054 \text{ \AA}$ ) are ( $a = b = 3.2591 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2164 \text{ \AA}$ ).

**Table 1**  
 Size of ZnO nanoparticles synthesized with depending on mass concentration From main XDR peak of bare ZnO.

mass concentration (g)	(h,k,l)	2θ (°)	Lattice Constant a and c(Å)	d standard d (Å)	calculated d (Å)	D average (nm)
<b>0.2</b>	100	31.447 24	a Standard = 3.2490	2.81354	2.84467	<b>13.5861</b>
	002	34.180 61	a Calculated = 3.284	2.60270	2.62319	
	101	35.949 59	c Standard = 5.2054	2.4751 3	2.49806	
<b>0.4</b>	102	47.236 42	c Calculated = 5.2463	1.9105 8	1.92417	<b>13.7082</b>
	100	31.263 51	a Standard = 3.2490	2.8135 4	2.86097	
	002	33.951 13	a Calculated = 3.3035	2.6027 0	2.64039	
<b>0.6</b>	101	35.760 11	c Standard = = 5.2054	2.4751 3	2.51086	<b>15.4938</b>
	102	47.008 85	c Calculated = 5.2807	1.9105 8	1.93295	
	100	31.548 39	a Standard = 3.2490	2.8135 4	2.83578	
<b>0.8</b>	002	34.213 40	a Calculated = 3.2744	2.6027 0	2.62075	<b>16.2526</b>
	101	36.020 87	c Standard = = 5.2054	2.4751 3	2.49329	
	102	47.312 68	c Calculated = 5.2415	1.9105 8	1.92124	
<b>1.0</b>	100	31.562 06	a Standard = 3.2490	2.8135 4	2.83459	<b>16.660</b>
	002	34.237 48	a Calculated = 3.2731	2.6027 0	2.61896	
	101	36.061 66	c Standard = = 5.2054	2.4751 3	2.49056	
<b>1.0</b>	102	47.362 62	c Calculated = 5.2379	1.9105 8	1.91933	<b>16.660</b>
	100	31.700 56	a Standard = 3.2490	2.8135 4	2.82252	
	002	34.382 73	a Calculated = 3.2591	2.6027 0	2.60823	
<b>1.0</b>	101	36.186 17	c Standard = = 5.2054	2.4751 3	2.48227	<b>16.660</b>
	102	47.498 16	c Calculated = 5.2164	1.9105 8	1.91417	

At 2  $\mu\text{m}$  SEM images magnification, Fig. 4(a-e) shows SEM images of the synthesized ZnO nanoparticles. For first glance, there is no difference between the NPs structure see for instance Fig.4 (a and b). But at deep observation, it was revealed that, in general, the nanoparticles are more dependent on the mass concentration of zinc acetate, in other hands for 0.2 and 0.4 g the nanoparticles grow as nonwoven wool shapes as seen in (Fig.4a-b); this growth may originate from the smallest formed ZnO NPs as revealed by XRD study where the crystallite size was found 13.58 and 13.7nm for 0.2 and 0.4 g/100 ml, respectively. But for 0.6-1.0g as seen in Fig.4 (c-e), SEM images reveal that the particles clearly turn out to be spherical and more structured in accordance with XRD studies.

**Figure 4**  
SEM images of green synthesized ZnO nanoparticles: a) 0.2 g, b) 0.4 g, c) 0.6 g, d) 0.8 g, and e) 1.0 g.



#### 4. Conclusion

In this study, ZnO nanoparticles were successfully prepared from Phoenix leaf extracts *Dactylifera. L.* The effect of the mass concentration of Zn  $[\text{OOCCH}_3]_2$  in the range of 0.2-1.0 g/ 100 ml on the formation of nanoparticles has been investigated. The synthesis of ZnO nanoparticles with a size between 13.58-16.66nm in an environmentally friendly way using the natural extract as an effective chemical oxidant/reducer agent. Thermal annealing at 500°C for 3 hours which provides the highly crystallized monophasic hexagonal. The change in the mass concentration of zinc acetate we allow strictly control the shape and size of nanoparticles of zinc oxide.

#### References

- [1] Bagherzade G, Tavakoli MM, Namaei MH. Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of saffron (*Crocus sativus L.*) wastages and its antibacterial activity against six bacteria. *Asian Pac J Trop Biomed*;7(3):227–33(2017).
- [2] Gatebe E. Nanotechnology: the magic bullet towards attainment of Kenya’s vision 2030 on industrialization. *J Agric Sci Technol*;14(2). (2012)
- [3] S. D. Jadhav, I A Shaikh: Synthesis of Nanoparticles an Overew. *International Journal of Trend in Scientific Research and Development* (3) ; 426-428(2019)
- [4] Maynard AD. Overview of methods for analysing single ultrafine particles. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*;358(1775):2593–610(2000).
- [5] Maynard AD, et al. Exposure to carbon nanotube material: aerosol release during the handling of unrefined single-walled carbon nanotube material. *J Toxicol Environ Health A*;67(1):87–107(2004).
- [6] Tsai S, et al. Characterization and evaluation of nanoparticle release during the synthesis of single-walled and multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *J Environ Sci Technol*;43(15): 6017–23(2009).
- [7] Makarov VV, et al. “Green” nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants. *Acta Nat*;6(1): 35–44(2014).
- [8] Verma A, Mehata MS. Controllable synthesis of silver nanoparticles using neem leaves and their antimicrobial activity. *J Radiat Res Appl Sci*;9(1):109–15(2016).
- [9] Poliakoff M, et al. Green chemistry: science and politics of change. *Science*;297: 807–10 (2002).
- [10] Castro L, et al. Biological synthesis of metallic nanoparticles using algae. *IET Nanobiotechnol*;7(3):109–16(2013).
- [11] C. Baker, A. Pradhan, L. Pakstis, D.J. Pochan, S.I. Shah, *Journal of nanoscience and nanotechnology* 5(2) 244-249(2005).
- [12] P. Malik, R. Shankar, V. Malik, N. Sharma, T.K. Mukherjee, *Journal of Nanoparticles* 2014 (2014).
- [13] R. Rajan, K. Chandran, S.L. Harper, S.-I. Yun, P.T. Kalaichelvan, *Industrial Crops and Products* 70 356-373(2015).
- [14] P. Jamdagni, P. Khatri, J. Rana, *Journal of King Saud University-Science* 30(2) 168-175(2018).

- [15] P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, S. Sangkanu, A. Sukhoom, J. Wudtipan, K. Srijan, S. Kaewtaro, Powder technology 212(3) 432-438(2011).
- [16] D. Barani, B. Benhaoua, S. E. Laouini, H. Bentemam, N. Allag, D. Berra, A. Guerram, A. Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures 14(3) 581-591(2019).
- [17] J. Tauc, A. Menth, Journal of non-crystalline solids 8 569-585(1972).
- [18] F. Urbach, Physical Review 92(5) 1324(1953).
- [19] P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Kolloidchemie Ein Lehrbuch, Springer1912, pp. 387-409.
- [20] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernede, M. Addou, M. A. Lamrani, M. Regragui, H. Erguig, Applied Surface Science **253**(4), 1823 (2006).

## Résumé

Les développements actuels des méthodes de synthèse, les nanomatériaux forment un champ d'investigation de plus en plus intéressant et actif. Dans cette étude, des nanoparticules de l'oxyde de zinc sous forme de poudre ont été obtenues par la synthèse verte utilisant l'extrait de feuilles de *Phoenix Dactylifera L.*

L'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera L* a été utilisé en tant que réducteur des ions de zinc pour l'élaboration des nanoparticules ZnO. En effet, pour améliorer la taille de ces NPs, nous nous sommes basés sur l'étude de un seul paramètre : la concentration massique de l'acétate de zinc dans la gamme de (0,2 à 1,0 g). Ensuite, les nanoparticules d'oxyde de zinc obtenues ont été caractérisées par les techniques suivantes : UV-Vis, FT-IR, XRD et MEB. L'analyse UV-Vis montre une absorption maximale à 275 nm liée à ZnO. Les spectres FT-IR présentent un faible pic à 673 et 559  $\text{cm}^{-1}$  attribué à la vibration du ZnO. DRX montre la bonne qualité cristalline du produit ZnO avec des pics très bien définis sur les plans (002), (100) et (101) indexés comme une structure hexagonale (würtzite). La taille des grains de nanoparticules de ZnO synthétisés sont comprises entre 13,58 et 16,66 nm. L'image MEB montre que les NPs obtenues en général, ont une forme sphérique irrégulière. Enfin l'activité antioxydante des NPs a été évaluée par les tests à savoir : CAT et DPPH.

**Mots clés :** Nanoparticules, Oxyde de zinc, Synthèse verte, *Phoenix Dactylifera L*, activité antioxydante.

## ملخص

تعتبر التطورات الحالية لطرق تركيب المواد النانوية واحدة من أكثر المجالات إثارة للاهتمام وفعالية. في هذه الدراسة، تم الحصول على مسحوق الجسيمات النانوية من أكسيد الزنك بطريقة التخليق الأخضر باستخدام مستخلص أوراق *Phoenix Dactylifera L*

تم استخدام مستخلص أوراق *Phoenix Dactylifera L* كمخفض أيونات الزنك لإنتاج الجسيمات النانوية ZnO لتحسين حجم NPs، قمنا بدراسة تركيز كتلة أسيتات الزنك في نطاق (0.2 إلى 1.0 غ). تميزت الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك التي تم الحصول عليها بالتقنيات التالية UV-Vis و FT-IR و XRD و SEM. أظهر تحليل UV-Vis أقصى امتصاص عند 275 نانومتر مرتبط بـ ZnO. أظهرت أطراف FT-IR ذروة ضعيفة عند 673 و 559  $\text{cm}^{-1}$  تعود إلى اهتزاز ZnO. كما أظهر XRD الجودة البلورية الجيدة لمنتج الجسيمات النانوية ZnO مع قمم محددة جيدًا على الطبقات (002) و (100) و (101) مفهومة على أنها بنية سداسية (würtzite)

تم العثور على حجم حبيبات ZnO النانوية المركبة بين 13.58 و 16.66 نانومتر. وأظهرت صورة SEM أن NPs التي تم الحصول عليها لها شكل كروي غير منتظم بشكل عام. وأخيرًا، تم تقييم نشاط مضادات الأكسدة لـ NPs من خلال الاختبارات التالية CAT و DPPH

**الكلمات المفتاحية:** جزيئات نانوية، أكسيد الزنك، تخليق أخضر، *Phoenix Dactylifera L*، نشاط مضاد للأكسدة.

## Abstract

The current developments of the synthetic methods, nanomaterials are considered as one of the most interesting and active fields. In this study, Zinc oxide nanoparticles powder was obtained by a green synthesis using *Phoenix Dactylifera L* Leaves extract.

*Phoenix Dactylifera L* leaves extract was used as Zinc ions reducer for ZnO nanoparticles production. To improve NPs size, we have we have studied a single parameter: the mass concentration of zinc acetate in the range of (0.2 to 1.0g). Then, the zinc oxide nanoparticles obtained were characterized by the following techniques: UV-Vis, FT-IR, XRD and SEM. UV-Vis analysis have shown a maximum absorption at 275 nm linked to ZnO. FT-IR spectra have shown a weak peak at 673 and 559  $\text{cm}^{-1}$  attributed to the vibration of ZnO. XRD have shown the good crystalline quality of the ZnO nanoparticles product with very well-defined peaks on the planes (002), (100) and (101) indexed as a hexagonal structure (würtzite). The grain size of the synthesized ZnO nanoparticles were found to be between 13.58 and 16.66 nm. The SEM image shown that the obtained NPs generally have an irregular spherical shape. Finally, the antioxidant activity of the NPs was evaluated by the tests namely: CAT and DPPH.

**Keywords:** Nanoparticles, Zinc oxide, Green synthesis, *Phoenix Dactylifera L*, antioxidant activity.