République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique

Université Dr Yahia Farés de Médéa



Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés et de l'environnement

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Mémoire de fin d'étude de Master

Thème

Synthèse verte, caractérisations et applications des micros et nanoparticules métalliques

---

Proposé et dirigé par : Dr. LETTREUCH Hichem

Présenté par :

- AMRANI Ilhem
- SAHARI Fatiha

Promotion 2023/2024

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

Remerciements

En premier lieu, nous remercions «ALLAH» le tout puissant de nous avoir accordé le courage et la force de mener à bien ce travail. Tout le mérite revient à Dieu avant tout, Qui nous a aidés.

Nous tenons à remercier monsieur pour ses conseils et ses encouragements envers nous **Dr LETTREUCH Hichem**.

Nous tenons également à remercier les membres de jury, les enseignants **Dr. BELAISSA Yahia, Dr. FERGANI Zineb.**

Un grand merci à l'ingénieur de laboratoire Monsieur **CHERRATI Zouhir** pour son soutien et son assistance en toutes circonstances.

On remercie aussi Madame **Youssef Toumi, S**. pour son aide et sa motivation.

Nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin, pour la réalisation de ce travail.

Nous tenons à remercier nos collègues et amis qui nous ont soutenus tout au long de ce parcours académique

Dédicace

Le voyage n'a pas été court et il ne devrait pas l'être, le rêve n'était pas proche ou la route était facile, mais je l'ai fait et je l'ai eu.

A mon ange immaculé, mon premier et éternel soutien, **Ma mère**

Au propriétaire des sacrifices pour me soutenir dans la vie, **Mon père**

Aux personnes qui tendent inlassablement la main ou qui s'ennuient, mes frères et sœurs : **ISMAIL, MOHAMED, HASSIBA, ANISSA.**

A mes petits chères : **RANIA & MARAM**

A mes chers amis pour tous les moments amusants, Merci pour les moments que nous avons vécus ensembles **FATIHA, ABDELKRIM**

.

ILHEM



Dédicace

Je dédie ce travail accompagnée d'un profond amour

A la femme qui ma arrosée de tendresse et d'espoirs, à la source d'amour, à la mère des sentiments fragiles qui m'a bénie par ces prières… **Ma Mère**

A l'homme de ma vie, mon support qui m'a appris, m'a supporté et m'a dirigé vers la gloire… **Mon cher père**

A mes chères frères : **MOHAMED**, **El-HADJE**, **OBAIDA**, **ABDELKADER**

A ma chère belle-sœur : **FERDOUS MESBAHI**

À mes petits bien-aimés : **AMINE, KHALIL, MARIA, ABDELBASSET, AHLEM**

Sans oublier mon soutien dans la vie, à mon mari : **Mohamed DAMERDJI**

A mon beau-père, **ZOUHIR** et ma belle-mère **RATIBA CHERIFI**

A mes chérés pour tous les moments amusants, Merci pour les moments que nous avons vécus ensembles, **ILHEM, IKRAM, ROUMAISSA**

Merci pour mes collègues **MANEL, AMINA, ANFEL**

FATIHA



Table des matières

Résumé
Liste d'abréviations
Liste des figures
Liste des tableaux
Liste des schémas
Introduction Générale 01

Chapitre I : Recherche Bibliographique

I. Introduction 03
II. La famille de Rutacée (Espèce *Ruta montana*) 03
II.1 Description morphologique 03
II.2. Présentation de la famille des Rutacées 04
II.3. Classification systématique 05
II.4. Répartition géographique en Algérie 05
II.5. Propriétés pharmacologiques et médicinales 05
II.5.1. Promouvoir la santé cardiaque 05
II.5.2. Propriétés antibactériennes 06
III. La famille de Punicaceae (*Punica granatum*) 06
III.1. Présentation de la famille de Punicaceae 06
III.2. Origine géographique de *Punica granatum* 06
III.3.Description botanique 07
III.4. Classification botanique 08
III.5. Composition du fruit 08
III.5.1. Les grains 08
III.5.2. Feuilles 09
III.6. L'écorce du fruit 09
III.7. Propriétés anti-oxydantes de *Punica granatum* 09
III.8. Action antimicrobienne 09
IV. La famille d'Apiaceae (*Ammodaucus leucotrichus*) 10
IV.1. Représentation de la famille d'Apiaceae 10
IV.2. Description botanique 10
IV.3. La classification systématique 11
IV.4. Répartition géographique 12

V. Composition chimique des plantes étudiées 12
V.1. Les métabolites primaires 12
V.2.Les métabolites secondaires 12
V.2.1.Les Alcaloïdes 13
V2.2. Les composés phénoliques 13
- Les phénols simples 13
- Les flavonoïdes 13
- Les tanins 14
V.2.3. Les principaux composants chimiques de chaque plante étudiés 14
VI. Les nanoparticules métalliques 17
VI.1. Définition 17
VI.2. Types de NPs 15
VI.3. Classification des nanoparticules 19
VI.3.1. Selon leurs formes d'utilisation 19
VI.3.2. Selon leurs compositions chimiques 19
VI.3.3. Selon leurs origines 20
VI.4. Propriétés des nanoparticules 20
VI.4.1. Propriétés optique 21
VI.4.2. Propriétés électriques 21
VI.4.3. Propriétés catalytiques 21
VI.4.4. Propriétés biologiques 21
VI.5. Caractéristiques physiques des nanoparticules 21
VI.5.1. La taille 22
VI.5.2. Diamètres équivalent 22
VI.5.3. Propriétés de surface 22
VII. Synthèse verte des NPs (méthode biologique) 22
VII.1. Mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques 23
VII.2. Facteurs influencent sur la formation des NPs métalliques 23
VIII. Les oxydes métalliques 23
VIII.2. Propriétés physico-chimiques des oxydes métalliques 24
VIII.3. L'oxyde de zinc 25
VIII.3.1 Propriétés des NPs de ZnO 26
VIII.4. L'oxyde de cuivre 26

VIII.4.1. Propriétés des NPs de CuO et leurs applications 27
VIII.5. Les NPs d'argent 27
VIII.6. Domaines d'application des NPs métalliques 28

Chapitre II : Partie expérimentale

I. Introduction 29
II. Matériels et méthodes 29
II.1. Matériels végétales 29
II.2. Produits chimiques utilisés 29
II.3. Les appareils 30
II.4. Etape de synthèse 30
II.5. Préparation des plantes 31
II.6. Préparation de l'extrait 32
II.7. Préparation des NPs 32
II.8. Caractéristique physico-chimique 33
II.9. Méthode de caractérisation des NPs 34
- Spectroscopie UV-visible 34
- Spectroscopie IR 34

II.10. Test photolyse 34
- Préparation de la solution aqueuse du colorant 34
- Test de solution mère 34
- Test de photo dégradation du colorant en présence de catalyseurs 34
(AgO, CuO, ZnO) 34
- Exploitation des résultats 35

II.11. Test de l'activité biologique (antibactérienne) 35

Chapitre III : Résultats et discussion

I. Introduction 38
II. Caractéristiques physico-chimiques des NPs 38
II.1. Rendement et couleur 38
II.2. Discussion de rendement 39

II.3. Spectroscopie UV-Vis 39
II.4. Les spectres IR 40
II.5. Test photo-catalyse (sous les rayons de soleil) 45
II.6. Test photo-catalyse (sous lampe UV) 47
II.7. Résultats de l'activité antibactérienne 49
Conclusion générale 52
Références bibliographiques
Annexes

Résumé

La synthèse verte des nanoparticules occupe un intérêt majeur à cause de leurs utilisations dans différents domaines.

Notre travail est basé sur la préparation des oxydes métalliques du zinc, d'argent et de cuivre à partir des mélanges des réactifs commerciaux des sels qui contient ses atomes avec des extraits de trois plantes tel que : *Ruta montana*, *Ammodaucus leucotrichus*, et *Punica granatum*, ses particules synthétiser ont été caractériser par FTIR et UV-visible, ils ont été soumis à des tests photolyse, photo-catalyse dont ils ont montré une bonne activité vis-à-vis la plante de *Punica granatum* par rapport aux autres plantes.

L'activité antibactérienne a été évalué vis-à-vis des bactéries gram(-) et ils ont montré une bonne activités avec des diamètres d'inhibition qui varie entre : 9-19 mm.

Mots clés : Nanoparticules, synthèse verte, photolyse, photo-catalyse, activité antibactérienne.

ملخص

التركيب الأخضر للجسيمات النانوية له أهمية كبيرة بسبب استخداماتها في مجالات مختلفة يعتمد عملنا علي تحضير أكسيد المعادن من الزنك، الفضة والنحاس من مزيج الكواشف التجارية للأملاح التي تحتوي على ذراتها مع مقتطفات من ثلاثة نباتات وهي كالتالي نبات السذاب الجبلي، الكمون الصوفي وقشر الرمان.

تم دراسة خصائص هذه الجسيمات النانوية بالأشعة فوق البنفسجية المرئية، الأشعة تحت الحمراء و قد خضعت أيضا لاختبارات التحليل والتحفيز الضوئي اللذان أظهرا نشاطا جيدا مع مستخلص قشر الرمان مقارنة بالنباتات الأخرى

تم تقييم النشاط المضاد للبكتيريا ضد بكتيريا جرام (-) وأظهروا أنشطة جيدة بقطر تثبيط يتراوح بين 9_19 ملم .

الكلمات المفتاحية: جسييمات نانوية، التركيب الأخضر، التحليل الضوئي، التحفيز الضوئي، النشاط المضاد للبكتيريا.

Abstract

The green synthesis of nanoparticles is of major interest because of their uses in different fields.

Our work is based on the preparation of metal oxides of zinc, silver and copper from mixtures of commercial reagents of salts that contains its atoms with extracts of three plants such as: *Ruta montana*, *Ammodaucus leucotrichus*, and *Punica granatum*, its synthesized particles have been characterized by FTIR and UV-visible, they have been subjected to photolysis tests, photocatalysis for which they showed good activity against the *Punica granatum* plant compared to other plants.

The antibacterial activity was evaluated against gram(-) bacteria and they showed good activities with inhibition diameters that vary between: 9-19 mm.

Keywords : Nanoparticles, green synthesis, photolysis, photocatalysis, antibacterial activity.

Liste d'abréviations

A : Absorption

Ag : Argent

$AgNO_3$: Nitrate d'argent

AgO : Oxyde d'argent

BM : Bleu de méthylène

C : Concentration

C_0: Concentration initiale de BM

°C : Degré Celsius

cm : Centimètre

CuO : Oxyde de cuivre

$CuSO_4$: Sulfate de cuivre

DMSO : Dimethyl sulfoxide

IR : Infra-rouge

g : Gramme

L : Litre

m : Masse

mg : Milligramme

ml : Millilitre

mm : Millimètre

nm : Nanomètre

NPs : Nanoparticules

ppm : Unité de concentration

UV : Ultra-Violet

V : Volume

$ZnCl_2$: Chlorure de zinc

ZnO : Oxyde de zinc

λ_{max} : longueur d'onde maximale

% : Pourcentage

µm : Micro mètre

Liste des figures

Figure I.1 : *Ruta montana* à feuilles
Figure I.2: Localisation de *Punica granatum* au monde
Figure I.3 : les fleurs de *Punica granatum*
Figure I.4 : les feuilles *Punica granatum*
Figure I.5 : fruit de *Punica granatum*
Figure I.6 : Les graines, les loges et les membranes de *Punica granatum*
Figure I.7: La plante d'*Ammodaucus leucotrichus*
Figure I.8 : Localisation géographique de *l'Ammodaucus leucotrichus* au monde
Figure I.9 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques
Figure I.10 : Zincite minérale
Figure I.11 : Poudre de ZnO
Figure I.12 : Oxydes de zinc observés en microscopie électronique à balayage
Figure I.13 : Nanoparticules d'oxyde de cuivre vues en microscopie électronique à balayage
Figure II.1 : Organigramme de la synthèse verte dans cette étude
Figure II.2 : Extrait d'A. Leucotrichus
Figure II.3 : Extrait de *Ruta montana L.*
Figure II.4 : Extrait de *Punica Granatum*
Figure II.5 : NPs à partir l'extrait de *Ruta montana L.*
Figure II.6 : NPs à partir l'extrait de *cumin velu*
Figure II.7 : NPs à partir l'extrait de *Punicagranatum*
Figure II.8 : Les milieux de culture dans les boites pétris.
Figure III.1: Rendement de 3 produits à partir l'extrait de *Punica granatum*
Figure III.2: Rendement de 3 produits à partir l'extrait de *Ruta montana*
Figure III.3: Rendement de 3 produits à partir l'extrait d'A leucotrichus
Figure III.4 : spectre d'absorbance de CuO**+** A. *leucotrichus*
Figure III.5: spectre d'absorbance de CuO+ *Ruta montana*
Figure III.6: spectre d'absorbance de CuO**+** *Punica granatum*
Figure III.7 : spectre d'absorbance d'AgO+ *A. leucotrichus*
Figure III.8: spectre d'absorbance d'AgO **+** *Ruta montana*
Figure III.9: spectre d'absorbance d'AgO+ *Punica Granatum*
Figure III.10 : spectre d'absorbance de ZnO**+** *A. leucotrichus*
Figure III.11: spectre d'absorbance de ZnO+ *Ruta Montana*
Figure III.12 : spectre d'absorbance de ZnO+ *Punica Granatum*
Figure III.13 : variation de C/C_0 de BM avec les NPs de CuO en fonction du temps
Figure III.14 : variation de C/C_0 de BM avec les NPs de ZnO en fonction du temps
Figure III.15 : variation de C/C_0 de BM avec les NPs d'AgO en fonction du temps
Figure III.16: variation de C/C_0 de BM avec les NPs de CuO en fonction du temps
Figure III.17 : variation de C/C_0 de BM avec les NPs de ZnO en fonction du temps
Figure III.18 : variation de C/C_0 de BM avec les NPs d'AgO en fonction du temps

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification systématique de *Ruta Montana*

Tableau I.2: Classification botanique *D'A. leucotrichus* dans la systématique

Tableau I.3 : Classification des nanoparticules selon leurs formes d'utilisation

Tableau I.4 : Domaines d'application des nanoparticules métalliques.

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés (structure chimique, pureté, et la firme)

Tableau II.2 : Les appareils et la marque de chaque dispositif

Tableau II.3 : Les différentes plantes utilisées avant et après le broyage

Tableau III.1 : Le rendement de chaque produit et sa couleur

Tableau III. 2 : Spectres UV-Vis de ZnO

Tableau III.3 : Spectres UV-Vis d'AgO

Tableau III.4 : Spectres UV-Vis de CuO

Tableau III.5 : Résultats de l'activité antibactérienne de Gramme négative de *Punica granatum* (diamètre en mm)

Tableau III.6 : Résultats de l'activité antibactérienne de Gramme négative avec *l'Ammodaucus leucotrichus*

Liste des schémas

Schéma I.1 : Structure chimique de phénol simple (C_6H_6O)

Schéma I.2 : Représentation de la structure chimique de furocoumarine ($C_{11}H_6O_3$)

Schéma I.3 : Structure chimique d'acide éllagique

Schéma I.4 : Structure chimique d'acide gallique

Schéma I.5: structure chimique de l'acide cinnamique

Schéma I.6 : structure chimique de l'acide férulique.

Introduction Générale

Ces dernières années, de nombreuses études se sont penchées sur les nanomatériaux. Les nanoparticules, qui font partie de cette catégorie, sont de très petites particules de l'ordre du nanomètre. Leur taille réduite leur confère des propriétés spécifiques.

En effet, du fait de leur échelle nanométrique, les nanoparticules ne sont pas soumises aux mêmes lois physiques que les particules plus volumineuses. Leur comportement et leurs effets potentiels peuvent donc être différents lors de leur utilisation. [1]

La synthèse des nanoparticules à l'aide de micro-organismes et des plantes par la technologie de synthèse verte est biologiquement sûre, rentable et respectueuse à l'environnement. Les plantes et les micro-organismes ont établi le pouvoir de dévorer et d'accumuler les ions métalliques inorganiques de leur niche voisine. Les entitésbiologiques sont connues pour synthétiser des nanoparticules à la fois extra et intracellulaire. La capacité d'un système vivant à utiliser ses processus intrinsèques de chimie organique pour transformer les ions métalliques inorganiques en nanoparticules a ouvert un domaine d'analyse biochimique encore inconnu. [2]

Ainsi, des entités biologiques ou leurs extraits sont utilisés pour la synthèse verte de nanoparticules métalliques par bio-réduction de particules métalliques conduisant à la synthèse de nanoparticules.

L'objectif de cet étude :

- Synthèse des nanoparticules des oxydes métalliques de Zinc, cuivre et d'argent à partir des mélanges des extraits aqueux des plantes *Ruta Montana* L , *Ammodaucus leucotrichus* , *Punica granatum*, $ZnCl_2$, $CuSO_4$ et $AgNO_3$ respectivement.
- Etude de l'activité photolyse et photo-catalyse des oxydes synthétisés.
- Etude de l'activité antibactérienne des oxydes préparés.

Ce manuscrit est répartit en trois chapitre essentiels : après une introduction générale,

- Le premier chapitre : contient une étude bibliographique sur les différentes plantes utilisées, des nanoparticules métalliques (préparation et application).
- Le deuxième chapitre : contient des différents travaux réalisés au laboratoire : modes opératoires et caractéristiques physico-chimiques.
- Le troisième chapitre : contient les résultats obtenus et leurs discussions.

A la fin une conclusion générale.

Chapitre I :

Recherche bibliographique

I. Introduction

Les produits végétaux trouvent une utilisation impérative dans la synthèse des nanoparticules métalliques sans l'utilisation de produits chimiques toxiques et dangereux.

C'est pourquoi les chercheurs ont eu recours à des extraits de plantes ou de fruits et à des organismes vivants. Ceci conduit généralement à la formation des nanoparticules avec des tailles comprises entre 1 et 100 nm.

Après avoir examiné plusieurs études antérieures sur les plantes, nous avons choisi les plantes suivantes : *Ruta montana L, Ammodaucusleucotrichus, Punicagranatum*. Car elles contiennent de nombreux composés chimiques importants.

II. La famille de Rutacée (Espèce Ruta montana)

La plante *Rutamontana,L* connu sous le nom vernaculaire « Fidjel » appartient à la classe des Magnoliopsida, plantes dicotylédones. L'espèce *Ruta montana* appartient au genre Ruta de la famille des Rutacées (sous-famille des Rutoidees) originaires de la région méditerranéenne. [3]

II.1 Description morphologique

Les Rutacées sont souvent des plantes ligneuses possédant des poches sécrétrices d'un type qui n'est rencontré dans aucune autre famille dites poches schizolysigènes. Ruta montana communément appelée « Rue des montagnes » est un arbrisseau du genre Ruta.

C'est une plante méditerranéenne semi-arbustive, de 40cm à un 1m de hauteur environ, très ramifiée et ligneuse à la base. [4]

- **La partie aérienne**

  - **Tiges**: Droites, cylindriques, très rameuses, glabres et glauque de 2 à 5 pieds de hauteurs.

  - **Feuilles**: Pétiolées, alternes, éparses, composées, d'un vert glauque, à folioles ovales obtuses, épaisses, légèrement dentées sur les bords ou entières

- **Fleurs**: Jaunes, à cinq pétales concaves qui renferment dix étamines bien plus longues que les pétales et terminées par des anthères presque ronds, pédonculées en corymbe terminal.
- **Fruits**: Des capsules globuleuses a lobes arrondies et pédoncule court (4 mm) et se terminent par 4 ou 5 lobes arrondis, apparents; libérant à maturité de petites graines noirâtres.
- **Semences**: Réniformes, a embryon renferme dans un albumen charnu.
- **Odeur**: nauséabonde et saveur chaude et amère.

➢ **La partie souterraine**:

- **Racines**: Blanches, fibreuses et a nombreuses radicules.



Figure I.1 : Ruta montana à feuilles

II.2. Présentation de la famille des Rutacées

Le genre Ruta appartient à la sous famille des Rutoidees. Ruta vient du grec «Rhyte»qui signifie : sauver, prévenir **.**En Algérie, il existe 04 espèces:

- Ruta montana
- Rutachalepensis
- Rutatuberculata
- Rutalatifolia

Les espèces diffèrent entre elles par l'allure des feuilles, de la grappe fructifère, des bractées et des sépales. La famille des Rutacéescomprend environ 900 espèces regroupées dans 150 genres reparties dans la zone tropicale et dans les régions tempérées de l'hémisphère Sud. La plupart des Rutacées produisent des huiles essentielles.[5]

II.3. Classification systématique

Tableau I.1 : Classification systématique de *Ruta Montana* [6]

Règne	**Sous Règne**	**Classe**	**Sous classe**	**Ordre**	**Famille**
Plantae	Tracheobionta	Magnoliopsida	Rosidées	Sapindales	Rutaceae

II.4 . Répartition géographique en Algérie

Ruta M,pousse spontanément dans les rochers, les lieux arides, vieux murs, collines sèches et elle est abondante dans les terrains calcaires des régions méditerranéennes.

Ruta montana est une espèce présente du Maghreb. En Algérie elle est souvent dénommée «Fidjela», elle est connue dans les montagnes de l'intérieur du pays jusqu'à l'Atlas saharien. Elle s'est rencontrée dans le Sud d'Europe. Ouest de l'Asie et l'Afrique du Nord ainsi que le Nord. [7]

II.5.Propriétés pharmacologiques et médicinales

Chaque plante possède des caractéristiques qui la distinguent et la rendent unique, la plante Ruta montana présente également de nombreuses caractéristiques qui ont conduit à son utilisation dans de nombreux domaines différents .Les plus importantes de ces caractéristiques sont :

II.5.1. Promouvoir la santé cardiaque

L'herbe de Ruta montana contient des propriétés de blocage des canaux potassiques, qui peuvent aider à améliorer et à stimuler la fonction du muscle cardiaque, la circulation sanguine et les troubles du rythme cardiaque.

L'herbe peut également aider à réduire le niveau de cholestérol nocif dans le sang, En retour à augmenter le niveau de cholestérol bénéfique, prévenant ainsi l'athérosclérose et les caillots. [8]

II.5.2. Propriétés antibactériennes

L'herbe contient une variété de substances actives qui peuvent avoir un effet positif dans le traitement des maladies bactériennes et fongiques. L'acridone est l'une des substances les plus puissantes qui peuvent aider à éliminer les infections bactériennes, telles que :

- Bactérie Staphylococcus aureus.
- Infections streptococciques.
- Bactérie Listeria.
- Bactérie Bacillus subtilis. [8]

III. La famille de Punicaceae(*Punicagranatum)*

III.1. Présentation de la famille de Punicaceae

La famille des Punicaceae était une famille à part entière avant que la classification phylogénétique ne la classe dans la famille des Lythracées. Toutefois les caractéristiques différentes de l'ovaire des lythracées mettent en doute cette classification.

Le genre Punica n'est composé que de deux espèces :

- Protopunica, le grenadier de Socotra aux fleurs roses et aux petits fruits âpres.
- Granatum, le grenadier commun aux fleurs rouge-orangé et aux gros fruits. [9]

III.2. Origine géographique de *Punicagranatum*

La grenade, en latins pomus et granatus, ce qui signifie une tête de série ou de pomme granulaire, originaire de l'Iran à l'Himalaya dans le nord de l'Inde, où elle a été cultivée depuis des milliers d'années. Il y a plus de 1000 cultivars de Grenade, qui sont passés de l'Iran, à l'est en Chine et en Inde et à l'ouest par la région Méditerranéenne. [10]



Figure I.2: Localisation de *Punica granatum* au monde

III.3.Description botanique

Punica granatum est le fruit du grenadier qui est un petit arbre ou un grand arbuste (2 à 7 m de hauteur). Le tronc est recouvert d'une mince écorce grise, se ramifie irrégulièrement en branche plus ou moins épineuses et hérissées, portant des feuilles caduques et lancéolées en spires. [11]

Ses feuilles sont simples, lancéolées et peuvent mesurer de 3 à 8 cm de long. Ses fleurs de couleur rouge orangées sont très ornementales. Son fruit, la grenade, est une baie qui possède une peau lisse dont la couleur varie du jaune doré au rouge. La taille de la grenade estcomparable à celle d'une pomme



Figure I.3 : les fleurs de*Punica granatum*



Figure I.4 : les feuilles*Punica granatum*



Figure I.5 : fruit de *Punica granatum*

Cette baie renferme de nombreuses petites graines rouges contenues dans des loges, séparées par des membranes au goût amer. Toutes ces graines possèdent un mésocarpe charnu et gélatineux, acidulé et sucré, représentant la partie comestible du fruit. [12]



Figure I.6 : Les graines, les loges et les membranes de *Punica granatum*

III.4. Classification botanique [13]

Règne : Plantae

Classe : Magnoliopsida

Ordre : Myrtales

Famille : Punicaceae

Genre : Punica

III.5.Composition du fruit

III.5.1. Les grains

Le jus de grenade a un pouvoir antioxydant trois fois supérieur au thé vert et vin rouge.Il est riche en vitamine: vitamine C, vitamine E et β-carotène, et en polyphénols:

catéchine, acide éllagique, acide gallique et éllagitannins.

C'est une source importante en anthocyanines : 3-glucoside et 3,5-diglucoside de delphinidine, cyanidine, et pelargonidine, antioxydants flavonoïdiques puissants, qui lui cohérent sa couleur éclatante, qui augmente en intensité au cours de la maturation.

Ainsi que de l'acide citrique et malique et l'acide ascorbique. Le jus contient des minéraux tels que Fe qui est relativement fréquent, Ca, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Na, Rb, Se, Sn, Sr, et Zn. [14]

III.5.2. Feuilles

Les feuilles contiennent les mêmes polyphénols que l'écorce. Elles contiennent aussi des glycosides de l'apigénine, une flavone avec des propriétés progestinique et anxiolytique

III.6. L'écorce du fruit

L'écorce du fruit est très riche en flavonoïdes et en tanins. Il contient environ 25% d'ellagitanins et des flavonoïdes tels que: lutéoline, quercétine et punicalin, sont des ellagitanins spécifiques à la grenade. L'écorce contient aussi des polysaccharides complexes partiellement caractérisés. [15]

III.7. Propriétés anti-oxydantes de *Punica granatum*

Les effets bénéfiques sur la santé qui sont attribués à la consommation de fruits et de légumes sont, au moins en partie, liés à leurs activités anti-oxydantes. En effet, chez les végétaux comestibles, nous comptons plusieurs centaines de molécules anti-oxydantes.

Parmi les plus connus de ces antioxydants naturels, nous trouvons la vitamine C, la vitamine E, les caroténoïdes et les polyphénols, (tanins, flavonoïdes, anthocyanes). Les grenades sont parmi les fruits les plus riches en vitamine C et en composés phénoliques et surtout en anthocyanines et acides phénoliques. La composition des différentes parties du grenadier a montré l'existence de plusieurs types de polyphénols ayant des propriétés anti-oxydantes très importantes à savoir les tanins que l'on trouve en concentration très élevée dans les tiges et l'écorce du grenadier. [16]

III.8. Action antimicrobienne

Punica granatum renferment des quantités substantielles de polyphénols tels que les

tanins, l'acide éllagique et l'acide gallique. Ces composés phyto-chimiques possèdent plus d'une bio-activité et plus d'une propriété antimicrobienne. Plusieurs expériences ont mis en évidence leurs activités antibactériennes contre les bactéries pathogènes et multi résistantes.[17]

IV. La famille d'Apiaceae *(Ammodaucus leucotrichus)*

IV.1. Représentation de la famille d'Apiaceae

La famille d'Apiaceae est l'une des plus importantes familles de plantes à fleurs.Elle est composée de 300-455 genres et de 3000-3750 espèces.

Les Apiacées se distinguent par plusieurs caractéristiques principales. Tout d'abord, ce sont des plantes herbacées aromatiques. Leurs feuilles sont dépourvues de stipules et sont arrangées de manière alternative le long de tiges creuses. Les fleurs sont généralement petites et se regroupent en inflorescences en forme d'ombelle, simples ou composées.

Enfin, les fruits ou les graines des Apiacées sont riches en huiles et ne s'ouvrent pas spontanément, étant indéhiscents. [18]

Cette famille riche en métabolites secondaires est utilisée tant sur le plan alimentaire que médicinal et présente des intérêts économiques, Elle comporte :

- Des coumarines.
- Des flavonoïdes, des composés acétyléniques.
- Des lactones sesquiterpéniques.
- Une grande richesse en huile essentielle. [19]

IV.2. Description botanique

Ammodaucus leucotrichus est une petite plante médicinale et aromatique, de la famille des Apiaceae, et il est nommé aussi cumin velu et c'est une plante à très forte odeur d'anis. Elle est utilisée dans la pharmacopée traditionnelle. [20]

Il s'agit d'une plante glabre (sans poils), annuelle, avec des tiges dressées et rameuses, finement striées. Ses feuilles sont très divisées, avec des lanières étroites et un peu charnu. Les ombelles de cette plante comportent 2 à 4 rayons. L'involucre (ensemble des bractées à la base de l'ombelle) est très velu, avec de longs poils crépus, jaunâtres à la base puis

blancs, mesurant 8 à 10 mm de long. La caractéristique la plus notable de cette plante est sa très forte odeur d'anis. [21]



Figure I.7: La plante d*'Ammodaucusleucotrichus*

IV.3. La classification systématique

Tableau I.2: Classification botanique D'A. leucotrichus dans la systématique [22]

Classifications	A. leucotrichus
Sousrgène	Angiosperme
Division	Eudicots
Classe	Asterids
Sous classe	Asterales
Ordre	Apiales
Famille	Apiaceae
Genre	Ammodaucus coss. & dur
Espèce	Ammodaucus leucotrichus coss. & dur.

Noms de la plante *A. leucotrichus*est connue sous le nom de «Kûmun-Sûfi ou akâman» dans la plupart des pays arabo-africains, alors qu'en Algérie, elle est généralement appelée« Moudrayga » et en français elle est appelée «Cumin chevelu». Son nom en anglais est «Hairy Cumin».[23]

IV.4. Répartition géographique

Cette plante comprend deux sous espèces : *A. leucotrichus Cosson &Durieu* pousse en Afrique du Nord principalement au Sahara Algérienne, Niger, Mauritanie, Libye et s'étend jusqu'à l'Afrique tropicale et l'Egypt. [24]

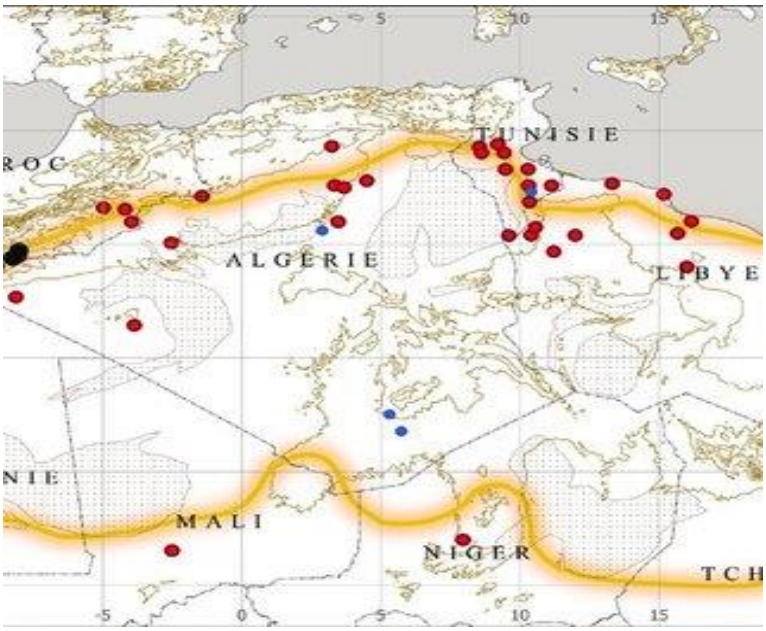


Figure I.8 : Localisation géographique de l'Ammodaucus leucotrichus au monde

V. Composition chimique des plantes étudiées

V.1. Les métabolites primaires

Sont des molécules organiques qui se trouvent dans toutes les cellules de l'organisme d'une plante pour y assurer sa survie. Ils sont classés en quatre grandes catégories : les glucides, les lipides, les acides aminés et les acides nucléiques. [25]

V.2.Les métabolites secondaires

Les métabolites secondaires sont des composés chimiques produits par les organismes vivants, tels que les plantes, les animaux et les micro-organismes. Ces composés jouent souvent un rôle dans la défense contre les prédateurs, la compétition avec d'autres organismes ou l'interaction avec l'environnement. [26]

V.2.1.Les Alcaloïdes

Ils sont des substances organiques, les plus souvent d'origine végétale, azotées, basiques, on les rencontres chez des nombreux végétaux, ils peuvent être présents dans tous les organes, ils existent rarement à l'état libre mais le plus souvent ils sont combinés à des acides organiques ou à des tanins. Ils ont un poids moléculaire élevé. [27]

Les alcaloïdes se présentent le plus souvent sous l'aspect de cristaux, insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques.

V2.2. Les composés phénoliques

Près de 8000 composés naturels appartiennent à cette famille, ils ont en commun un noyau benzénique portant au moins un groupement hydroxyle. Selon le nombre d'unités présents, on les classe en composés phénoliques et polyphénols par abus, on les appelle indifféremment composés phénoliques ou polyphénols et comprennent essentiellement les phénols simples, les flavonoïdes, les tanins hydrolysables et condensés, les coumarines. [28]

- **Les phénols simples**

  Le phénol est le plus simple des dérivés hydroxylés d'un noyau benzénoïde, et le nom générique de phénols désigne l'ensemble des composés portant un hydroxyle sur un tel noyau. [29]

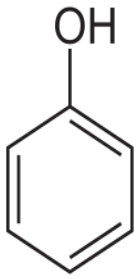


Schéma I.1 : Structure chimique de phénol simple (C_6H_6O)

- **Les flavonoïdes**

  Ils sont des pigments désignant un vaste groupe de substances naturelles poly-phénoliques (plus de 3000), généralement colorées en jaune, présentes de façon quasi

universelle dans les organes végétaux (feuilles, tiges, fleurs, fruits) contribuant à leur coloration.

En phyto-chimie, on classe les flavonoïdes selon la nature de la structure de base.

→ **Phénylchromones** subdivisés en flavones, flavonols et leurs dimères, flavanones.

→ **3-phénylchromones** dont les isoflavones.

→ **2-phénylchromanes** : flavanes incolores et leurs dérivés phénoliques

Divers autres types structurels (chalcones et benzalcoumaranones). Parfois rattachés au noyau benzylpyrrylium, les anthocyanes peuvent être également classés dans le cadre général des flavonoïdes.[30]

- **Les tanins**

Les tanins sont des substances poly-phénoliques naturels de structures variées, ayant en commun la propriété de tanner la peau, c'est-à-dire de la rendre imputrescible ces substances ont en effet la propriété de ce combiner aux protéines, ce qui explique leur pouvoir tannant. Ils sont localisés dans les vacuoles quelquefois combinés aux protéines et aux alcaloïdes. [27]

V.2.3. Les principaux composants chimiques de chaque plante étudiés

- ***Ruta Montana L.***

Les Rutacées élaborent les furocoumarines ce sont des molécules issues du métabolisme secondaire des plantes appartenant à la famille des phénylpronaoïdes.

Ces molécules résultent de la condensation de deux hétérocycles : coumarines et furanes. Cette structure tricyclique est caractérisée par la position du cycle furane qui permet de distinguer deux types de furocoumarines : les furocoumarines linéaires ou angulaires. [31]

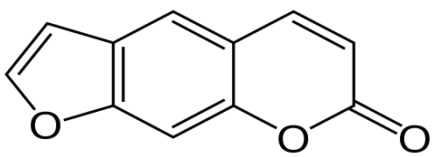


Schéma I.2 : Représentation de la structure chimique de furocoumarine ($C_{11}H_6O_3$)

- **L'écorce de *Punica granatum***

L'écorce du fruit du*Punicagranatum*est également appelée « malicorium », il s'agit de la partie dure de fruit. Elle représente environ 50% du poids total de la grenade.

D'une part, l'écorce de grenade est une source très importante de composés bioactifs tels que les polyphénols, les flavonoïdes, les ellagitanins (28% de l'épiderme du fruit), les proantocynidines et les minéraux, essentiellement du potassium, de l'azote, du calcium, du phosphore, du magnésium et du sodium.

D'autre part, l'écorce du fruit contient également deux importants acides hydroxy-benzoïques, l'acide gallique et l'acide éllagique, elle renferme aussi des molécules sa coloration jaunes et anthocyanidine, responsables de la couleur rouge des grenades.Cette composition lui a conféré plusieurs propriétés aussi bien dans le domaine médical que le domaine agroalimentaire. [32]

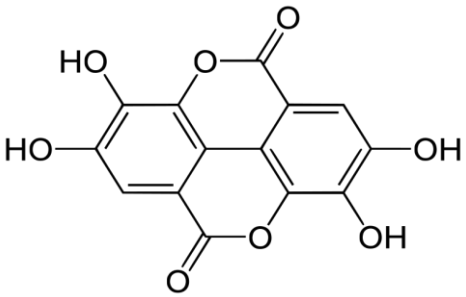


Schéma I.3 : Structure chimique d'acideéllagique

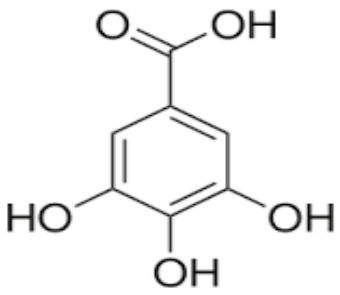


Schéma I.4 : Structure chimique d'acide gallique

- ***Ammodaucus leucotrichus***

Les acides phénoliques désignent les dérivés de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique. On peut citer comme exemple l'acide salicylique à partir duquel l'aspirine a pu être produite. *Ammodaucus leucotrichus* contient deux acides phénoliques : l'acide cinnamique et de l'acide férulique. [33]

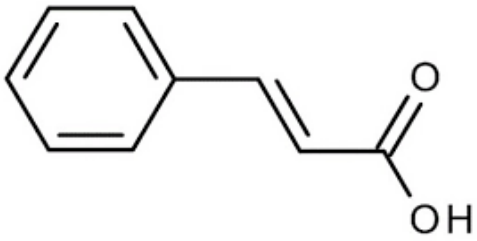


Schéma I.5: structure chimique de l'acide cinnamique

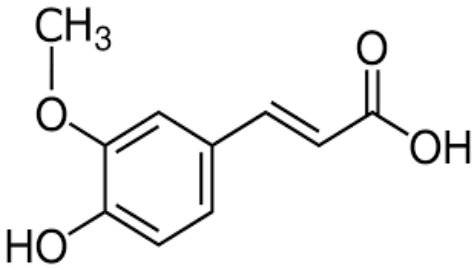


Schéma I.6 : structure chimique de l'acide férulique.

VI. Les nanoparticules métalliques

Les nanosciences et les nanotechnologies peuvent être définies comme étant les sciences et les technologies des systèmes nanoscopiques. Le préfixe « nano » se réfère au nanomètre (1 nm = 10^{-9} m). Les systèmes considérés ont une ou plusieurs de leurs dimensions comprises entre 1 et quelques centaines de nanomètres. Pour mémoire, le rayon typique des atomes est de l'ordre de 0,1 nm. Lorsque les particules ont des dimensions de l'ordre du nanomètre ou au-dessus, on les appelle nanoparticules. Les nanosciences et les nanotechnologies étudient, manipulent et exploitent les propriétés de systèmes de dimensions de l'ordre de quelques atomes, comme les nanoparticules. [34]

VI.1. Définition

Les nanoparticules, également appelées NPs, sont des amas de minuscules molécules dont les dimensions varient de 1 à 100 nm. Ces amas sont constitués de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. La petite taille de ces particules augmente la surface de contact entre les matériaux, ce qui entraîne une réactivité accrue.

Les nanoparticules, comme les protéines et les virus, sont constituées d'innombrables atomes qui se rassemblent pour créer une molécule dont la taille varie de 5 à 200 nm, soit généralement moins de 1 μm. [35]

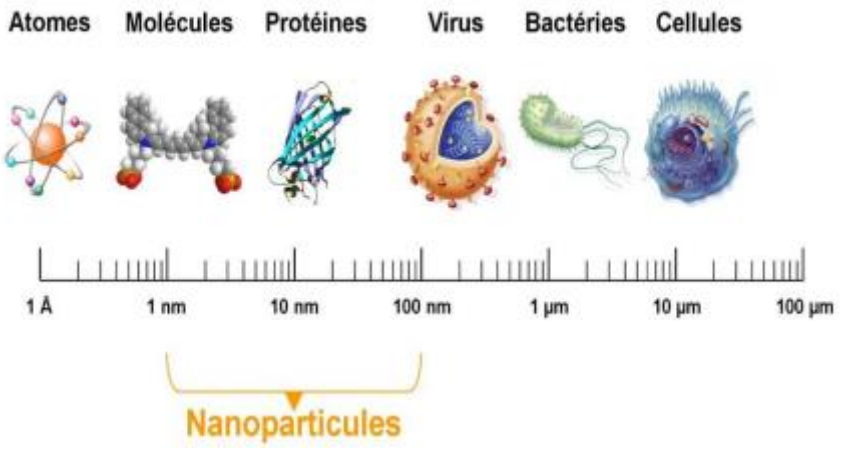


Figure I.9 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [36]

VI.2. Types de NPs

La composition du cœur des nanoparticules est très variée : il peut s'agir d'assemblages organiques ou inorganiques.

- **Liposomes**

Les liposomes sont des vésicules constituées d'une ou plusieurs doubles couches concentriques de phospholipides et de molécules de cholestérol encapsulant un réservoir aqueux. La taille des liposomes varie entre 30 nm et plusieurs micromètres. [37]

- **Agrégats**

Un agrégat est un objet résultant de la réunion d'un ensemble d'éléments distincts de même nature. Les agrégats constituent un état intermédiaire entre l`atome isolé et le cristal pour lequel toutes les propriétés de la matière changent. [37]

- **Micelles**

Une micelle est un agrégat de molécules d'agent tensioactif dispersées dans un colloïde liquide. La forme des micelles est généralement sphérique, et peut être ellipsoïdale ou cylindrique. [38]

- **NPs polymériques**

Différents polymères ont ensuite été utilisés avec succès pour former des nanoparticules. Les plus couramment utilisés actuellement étant le poly (acide lactique), le poly (acide glycolique).

- **NPs lipidique**

Ces NPs sont constituées d'un cœur lipidique, généralement à base de triglycérides biodégradables, elles sont constituées d'une matrice lipidique qui est solide à température ambiante, Cette matrice lipidique est plus ou moins cristallisée et est stabilisée par une couche de surfactant.

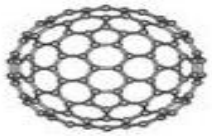
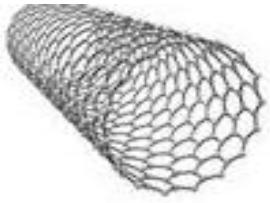
- **NPs inorganiques**

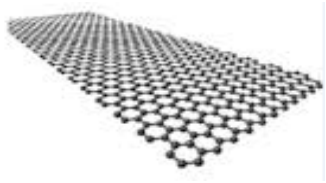
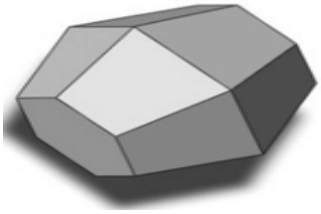
Des NPs inorganiques ont également été développées. Les plus courantes sont les nanoparticules métalliques d'or ou d'argent, les nanoparticules magnétiques, les nanoparticules en silice et les nano cristaux semi-conducteurs (ZnO, CuO).

VI.3. Classification des nanoparticules

VI.3.1. Selon leurs formes d'utilisation

Tableau I.3 : classification des nanoparticules selon leurs formes d'utilisation [38]

Types de dimension	Définition	Exemple
Matériaux de dimension 0	Divers matériaux peuvent exister sous des formes dispersées, aléatoires ou organisées, comme les cristaux colloïdaux utilisés en optique ou les fluides magnétiques.	
Matériaux de dimension 1	Matériaux se présentant sous la forme de nano-fils ou de nanotubes.	

Matériaux de dimension 2	Matériaux déposés en couche mince, tels que des amas ou des revêtements épais obtenus par pulvérisation plasma ou par méthode électrochimique.	
Matériaux de dimension 3	Matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures	

VI.3.2. Selon leurs compositions chimiques

- **Matériaux à base de carbone**

Les nanomatériaux à base de carbone comprennent les fullerènes, les nanotubes de

Carbone, le graphène et ses dérivés, l'oxyde de graphène, les nano-diamants et les points quantiques à base de carbone.

- **Matériaux à base de métaux**

Matériaux ayant un élément chimique métallique comme le dioxyde de titane TiO_2.

- **Matériaux composites**

Matériaux résultant d'une combinaison entre des nanoparticules et un autre matériau à la nano-échelle. [39]

VI.3.3.Selon leurs origines

- **NPsnaturelles**

Les NPs naturelles sont généralement mono-dispersées en raison de la sélection naturelle de la taille, de la diminution de la toxicité, de la richesse en eau et en groupes hydroxyle en raison de l'abondance de l'environnement hydraté.

Il existe aussi des nanoparticules biologiques naturelles comprennent : les bactéries, les champignons, les virus (de tailles diverses mais nano-particulaires), les protéines, et d'autres biomolécules inorganique. [40]

- **NPs artificielles**

Les nanoparticules artificielles sont fabriquées soit par fractionnement d'un matériau massif (approche descendant), soit par agglomération d'atomes (approche ascendante) elle se présente sous la forme de poudres, de gel ou de solution leur intérêt réside dans leur taille qui leur confère des propriétés physiques et chimiques inédites. [41]

VI.4. Propriétés des nanoparticules

Les propriétés uniques des nanoparticules (NPs) sont déterminées par leurs caractéristiques physico-chimiques, telles que leur taille, leur forme, leur composition chimique, leur stabilité physico-chimique, leur structure cristalline, leur surface, leur énergie de surface et leur rugosité de surface. Ces caractéristiques jouent un rôle essentiel dans les propriétés et les comportements des NPs. [42]

VI.4.1. Propriétés optique

Les nanomatériaux semi-conducteurs, métalliques et les nano-composites exhibent des propriétés fascinantes telles que l'absorption linéaire, l'émission de photoluminescence et une émission optique améliorée en raison de leur petite taille. De plus, en raison de leurs compositions intrinsèques, certaines nanoparticules (NPs) sont capables d'absorber les rayons ultraviolets, comme les NPs de TiO2 présentes dans les crèmes solaires, et peuvent également présenter des propriétés fluorescentes. [43]

VI.4.2. Propriétés électriques

Lorsqu'un électron traverse (NP), celle-ci acquiert une charge électrique, ce qui lui confère un comportement similaire à celui d'un condensateur électrique. Par conséquent, la capacité électrique de la NP doit être prise en compte. De plus, l'ajout de (NPs) ou de nanotubes a un impact significatif sur la conductivité électrique des matériaux, entraînant une augmentation de cette conductivité. [44]

VI.4.3. Propriétés catalytiques

Certaines NPs de métaux de transition tardifs sont utilisées comme catalyseurs et électro-catalyseurs pour les réactions chimiques industrielles qui produisent des carburants, convertissent l'énergie chimique en électricité et nettoient la pollution associée à la production et à l'utilisation de ces carburants. [45]

VI.4.4.Propriétés biologiques

La taille des NPs leur permet de pénétrer dans les endroits les plus confinés, et particulièrement d'interagir en conséquence avec les systèmes biologiques. [46]

Les NPs peuvent être utilisées pour encapsuler divers types de médicaments, protéines, enzymes, et permettre un temps de circulation plus long en raison de leur nature hydrophile qui masque la reconnaissance par les cellules du système réticuloendothélial. [47]

VI.5. Caractéristiques physiques des nanoparticules

VI.5.1. La taille

Les particules nanostructures sont des agglomérats comportant des caractéristiques structurelles inférieures à 100 nm qui peuvent influé ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Ce sont des groupes de particules liées par des forces relativement faibles, comme les 10 forces de Van der Waals, les forces électrostatiques ou encore les forces provoquées par les tensions de surface. [38]

VI.5.2. Diamètres équivalent

Les nanoparticules sont rarement sphériques, mais plutôt de formes irrégulières. Il est donc nécessaire pour caractériser la taille de ces particules, de définir des diamètres qui seront associés à d'autres propriétés. Ces diamètres sont les suivants : diamètres équivalents en masse, en volume, optique, diamètre aérodynamique, de Stokes, thermodynamique, de mobilité électrique.

VI.5.3. Propriétés de surface

Les réactions ayant lieu entre les nanoparticules et le milieu environnant se produisent pour la majorité à la surface de ces particules. On pourra donc caractériser les nanoparticules en fonction de la surface exposée, ou tout du moins les comparer entre elles à surface exposée égale. Les nanoparticules réagissent aussi en fonction de la nature et de la composition de la surface : présence de sites actifs comme des ions métalliques ou des radicaux, caractère hydrophile/hydrophobe, charges superficielles. [48]

VII. Synthèse verte des NPs (méthode biologique)

En raison du taux élevé de produits chimiques toxiques et de l'environnement extrême utilisé dans la production physique et chimique de ces NPs, des méthodes vertes utilisant des plantes (feuilles, racines, latex, graines et tiges) et des microorganismes. [49]

Le processus de synthèse verte des NPs à l'aide d'extraits végétaux implique généralement la réaction entre l'extrait végétal et les précurseurs à base de métaux. Dans cette réaction, l'extrait végétal agit comme un agent réducteur et coiffant qui réduit le précurseur à base de métal qui agit comme un agent oxydant pour former des NPs à base de métal.

La capacité d'un extrait végétal à synthétiser les NPs réside sur la présence des composés phyto-chimiques dans la plante qui sont responsables de ses capacités de synthèse. Ces composés phyto-chimiques comprennent les flavonoïdes, les saponines, les terpénoïdes, les glucides, les protéines et les alcaloïdes.

VII.1. Mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques

En général, le mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques dans les extraits de plantes comprend trois phases principales :

- **La phase d'activation**

Pendant cette période la réduction des ions métalliques et la nucléation des atomes métalliques réduits se produisent.

- **La phase de croissance**

Pendant cette période, de petites nanoparticules adjacentes fusionnent spontanément en particules plus grosses (forment directement des nanoparticules par nucléation et croissance hétérogènes et réduction supplémentaire des ions métalliques; appelée maturation d'Ostwald), ce qui s'accompagne d'Augmenter la stabilité thermodynamique des nanoparticules.

- **La phase de terminaison**

Le processus déterminant la forme finale des nanoparticules. [50]

VII.2. Facteurs influencent sur la formation des NPs métalliques

Par conséquent, le processus de réduction des ions métalliques avec la formation de nanoparticules est affecté par un grand nombre de facteurs. En plus de la nature d'un extrait végétal contenant des biomolécules actives dans différentes combinaisons et concentrations, ceux-ci comprennent le pH du mélange réactionnel, la température d'incubation, le temps de réaction, la concentration et le potentiel électrochimique d'un ion métallique. [51]

VIII. Les oxydes métalliques

VIII.1. Définition d'un oxyde métallique

Un métal est un corps simple caractérisé par sa brillance spéciale (dite métallique), sa ductilité, sa malléabilité, et sa bonne conductibilité de la chaleur et de l'électricité.

L'oxygène réagit avec la plupart des métaux, s'oxyde et devient un oxyde métallique.

Métal + dioxyde $\longrightarrow$ oxyde métallique

Ces oxydes jouent un rôle de plus en plus important du fait de leurs propriétés intrinsèques (électroniques, magnétiques, optiques...). Ils sont caractérises en général par une grande stabilité chimique et thermique sous diverses conditions comme la pression et la température. [52]

VIII.2. Propriétés physico-chimiques des oxydes métalliques

- **Propriétés structurales**

  Les oxydes métalliques possèdent des propriétés structurales spécifiques qui découlent de l'arrangement des atomes ou ions dans leur réseau cristallin. Leur structure cristalline peut varier, adoptant différentes formes telles que cubique, hexagonale ou tétragonale. Cette structure cristalline est déterminée par la symétrie et la disposition des atomes ou ions dans le matériau. [53]

- **Propriétés chimiques**

  Les oxydes métalliques sont tous solides à la température ordinaire, ils sont ont en

général dépourvus de l'éclat métallique, et conduisent assez mal la chaleur et l'électricité. Ils sont inodores, excepté l'acide osmique. Leur densité est supérieure à celle de l'eau.

- **Action de la chaleur sur les oxydes**

Les oxydes des métaux de la sixième section subissent une réduction de leur oxygène et sont ramenés à leur état métallique sous l'effet de la chaleur.

- **Action de la pile**

À l'exception des oxydes terreux, tous les oxydes peuvent être décomposés par électrolyse. Lorsqu'un oxyde est mis en contact avec les deux pôles d'une pile puissante, on observe rapidement l'apparition du métal réduit au pôle négatif.

- **Action de l'oxygène**

En chauffant un métal en présence de l'air, il se forme généralement un oxyde qui est le plus stable parmi tous ceux qui peuvent être formés par ce métal. Il est évident que tout oxyde moins stable que celui-ci, lorsqu'il est chauffé à l'air, sera contraint d'absorber de l'oxygène pour se transformer en cet oxyde plus stable. [54]

VIII.3. L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est composé inorganique de formule ZnO. C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau. C'est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de "Zincite", mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive.

D'une part, l'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain.

En outre, L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite directe. Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge avec une énergie de liaison d'exciton de 60 meV. C'est un matériau qui attire l'attention des chercheurs en raison de ses d'excellentes propriétés. [55]



Figure I.10 : Zincite minérale



Figure I.11 : poudre de ZnO

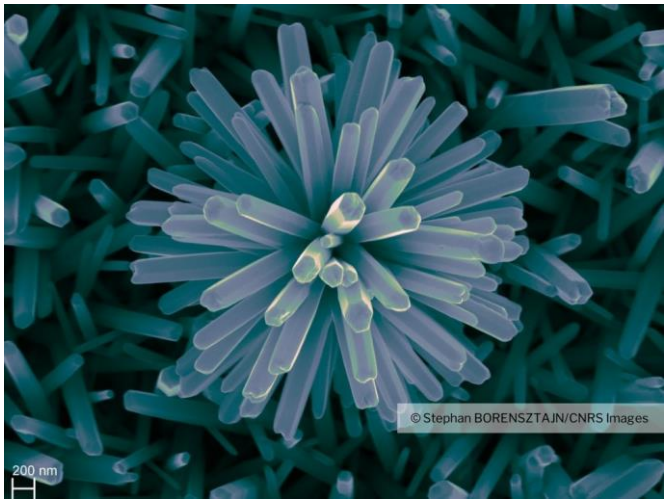


Figure I.12 : Oxyde de zinc observé en microscopie électronique à balayage

VIII.3.1 Propriétés des NPs de ZnO

- **Propriétés antibactériennes**

Les nanoparticules de ZnO peuvent être choisies comme matériau antibactérien en raison de leurs propriétés supérieures, telles qu'une surface spécifique élevée et une forte activité de blocage d'un large éventail d'agents pathogènes.

L'activité antibactérienne peut impliquer l'accumulation de NP de ZnO dans la membrane externe ou le cytoplasme des cellules bactériennes et déclencher la libération de Zn2+, ce qui entraînerait la désintégration de la membrane des cellules bactériennes, la détérioration des protéines membranaires et l'instabilité génomique, aboutissant à la mort des cellules bactériennes. [56]

- **Propriétés chimiques et catalytiques**

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de NPs de ZnO dépend de son mode de préparation.

En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. [55]

VIII.4. L'oxyde de cuivre

Le cuivre est un élément de transition de numéro atomique Z = 29, de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal caractérisé par deux degrés d'oxydation stables il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages, les cupro-alliages.[57]

L'oxyde de cuivre pur CuO est un solide noir, il est insoluble dans l'eau et non dangereux.

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre sont l'un des nanomatériaux les plus largement utilisés de nos jours. Ils ont de nombreuses applications dans les processus biologiques, la médecine, les dispositifs énergétiques, l'assainissement de l'environnement et les domaines industriels de la nanotechnologie. [58]

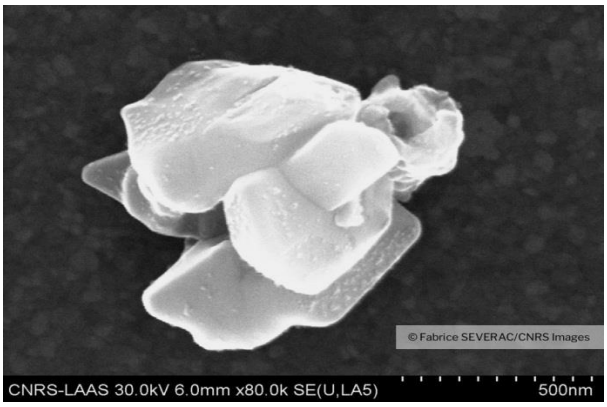


Figure I.13 : Nanoparticules d'oxyde de cuivre vues en microscopie électronique à balayage

VIII.4.1. Propriétés des NPs de CuO et leurs applications

Les NPs d'oxyde de cuivre possèdent plusieurs propriétés intéressantes qui les rendent utiles dans divers domaines d'application:

- **Propriétés catalytiques**

  Les NPs de CuO ont montré une activité catalytique significative dans diverses réactions chimiques, notamment l'oxydation et la réduction catalytiques. Elles sont utilisées dans des applications catalytiques telles que la conversion des gaz d'échappement, la production d'hydrogène et les réactions chimiques en général. [58]

- **Propriétés antibactériennes**

  Les NPs d'oxyde de cuivre ont montré une activité antimicrobienne efficace contre diverses souches bactériennes, ce qui en fait des agents antibactériens potentiels. Elles sont utilisées dans des applications de lutte contre les infections, ladésinfection de l'eau et la fabrication de revêtements antibactériens. [59]

VIII.5. Les NPs d'argent

La biosynthèse des NPs, en particulier de nanoparticules d'argent à partir d'extraits de plantes ou de sources organiques, suscite un énorme intérêt en raison de leurs capacités abondantes et de leur large gamme de métabolites réducteurs bioactifs. Les plantes sont connues comme des sources hautement préférables pour synthétiser des nanoparticules. Comparées aux bactéries et aux algues, les plantes sont plus réceptives à la toxicité des métaux, offrant ainsi une alternative verte pour la synthèse des NPs d'Ag. [60]

La formation des NPs d'argent a suscité un intérêt considérable en raison de leurs applications potentielles en catalyse, la plasmonique, optoélectronique, des capteurs biologiques.

Les NPs d'Ag ont de nombreuses applications antimicrobiennes et antifongiques. Ont été largement utilisées comme couche antibactérienne dans des applications thérapeutiques, telles que les implants cardiovasculaires, les pansements, les cathéters, les implants orthopédiques, la nano-bio détection et l'ingénierie agricole. [61]

VIII.6. Domaines d'application des NPs métalliques

Tableaux I.5 : Domaines d'application des NPs métalliques [62]

Industries	**Application**	**Propriétés/ fonctionnalités**
Construction, bâtiments et travaux publiques	Revêtement pour l'acier, le béton, la pierre, le verre, etc.	Autonettoyant, résistance aux UV et IR
Cosmétique, produit et équipement de soin et d'hygiène	Crème de soin (et autres produits de soin : démaquillant, nettoyant, exfoliant, etc.)	Antioxydant Cicatrisant, absorbeur UV
Energie et environnement	Cellule photovoltaïque	Rendement
Peinture, vernis et encre	Peinture (intérieure et extérieure)	Pigment, pouvoir couvrant
Pigment, pouvoir couvrant	Dispositifs médicaux : fil de suture, seringue, cathéter, bande de contention, etc.	Antibactérien
Plasturgie et caoutchouc	Caoutchouc : pneumatique, semelle de chaussure, câble, joint…etc.	Résistance à l'abrasion, dureté, résistance aux UV, dépolluant
Textile, habillement, papier et carton	Habillement	Résistance aux UV, autonettoyant

Chapitre II :

Partie expérimentale

I. Introduction

La voie verte des nanoparticules métalliques (NPs) a attiré une attention considérable ces dernières années car ces protocoles sont peu coûteux et plus respectueux à l'environnement que les méthodes de synthèse standard. Dans ce chapitre, nous avons synthétisé des NPs d'argents de zinc et de cuivre en utilisant une solution aqueuse d'extrait de plantes des *Ruta montana L*, d'*Ammodaucus leucotrichus* et de *Punica granatum*, en tant que bio-réducteur. Ces NPs ont été préparés et caractérisés par spectroscopie UV-visible, spectroscopie Infra Rouge et ensuite soumis à des tests d'activités photo catalytique et microbiologique.

II. Matériels et méthodes

II.1. Matériels végétales

Dans cette étude on autilisé les plantes suivantes : *Ruta Montana. L,Punica Granatum, Ammodaucus leucotrichus.*

II.2. Produits chimiques utilisés

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés (structure chimique, pureté, et la firme)

Produit	**Structure chimique**	**Pureté(%)**	**Firme**
Ethanol	C_2H_5OH	96	EDEN Lab
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	99,8	Riedel-de Haën
Sulfate de cuivre	$CuSO_4$	98	Riedel-de Haën
Chlorure de zinc	$ZnCl_2$	98	Riedel-de Haën
L'hydroxyde de sodium	NaOH	98	Chem-Lab NV
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}CIN_3S$	95	SIGMA-ALDRICH
Chlorure desodium	NaCl	99,5	Scharlau
DMSO	C_2H_6OS	99,9	SIGMA-ALDRICH

II.3. Les appareils

Tableau II.2 : Les appareils et la marque de chaque dispositif

Appareils	Marque
Broyeur	JOHN-LEWIS
Agitateur magnétique	BANTE, MS300 STIIRRER
Balance électrique	SARTORIUS
Chauffe-ballon	LAB-HEAT
Centrifugeuse	HETTICH ZENTRIFUGEN
Appareil spectroscopie UV–visible	SHIMADZU UV mini1240
Appareil spectroscopie IR	SHIMADZU FTIR-8400
Bain marie	MEMMERT
Etuve	MEMMERT

II.4. Etape de synthèse

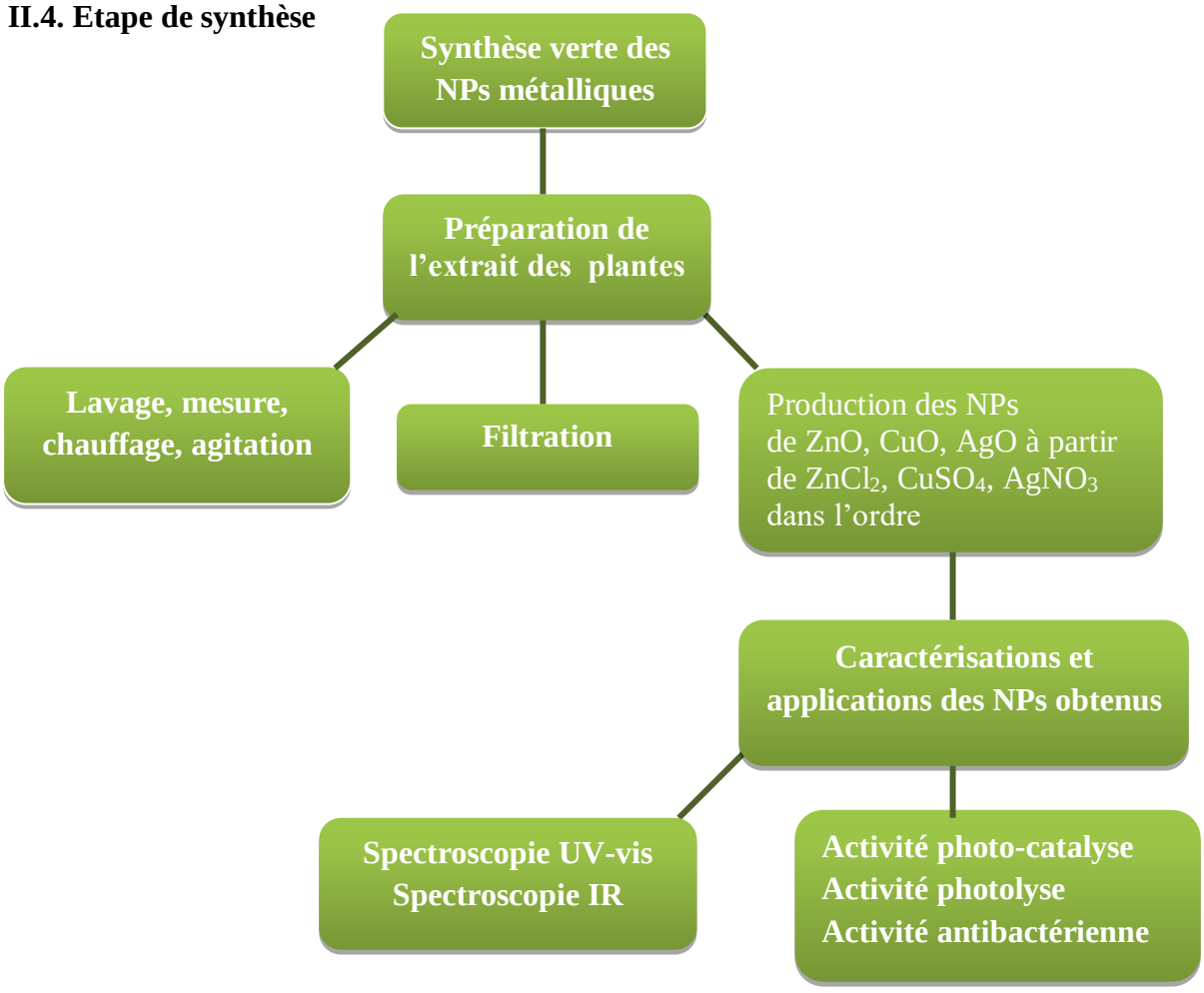


Figure II.1 : Organigramme de la synthèse verte dans cette étude

II.5. Préparation des plantes

Les plantes étudiées ont été récoltéesdans trois régions différentes dont :

- La plante *Ruta montana L*. a été récoltée de la région de Tamezguida wilaya de Médéa
- La plante *Punicagranatum* a été récoltée de la région de Kolea wilaya de Tiapza.
- La plante d'*Ammodaucus leucotrichus*a été récoltée de la wilaya de Laghouat

Ensuite les plantes ont été lavées plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer les impuretés et la poussière, ensuite séchés à température ambiante pendant 5 à 7 jours.

Après le séchage, ces plantes ont étébroyées à l'aide d'un broyeur pour les convertis en poudre.Elles sont ensuite conservées hermétiquement dans des bouteilles en verre fermées.

Tableau II.3 : Les différentes plantes utilisées avant et après le broyage

La plante	Avant le broyage	Après le broyage
Ruta montana L.		
Ammodaucus leucotrichus		
Punica granatum		

II.6.Préparation de l'extrait

L'extrait a été préparé en chauffant sous agitation un mélange de 10g de la poudre de plante préparés précédemment avec une solution qui contient l'éthanol et l'eau distillée (60 /40)%dans un erlenmeyer couvert de papier d'aluminium à une température 80°C. Après 2h, le chauffage est arrêté on laisse le mélange se décanter pendant 24 heure, puis on le filtre.

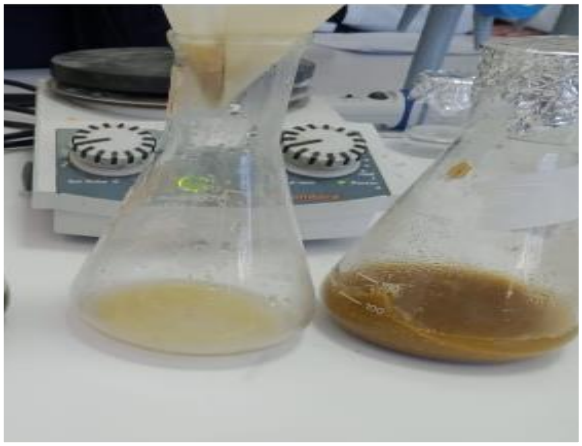


Figure II.2 : Extrait d'A. *leucotrichus*

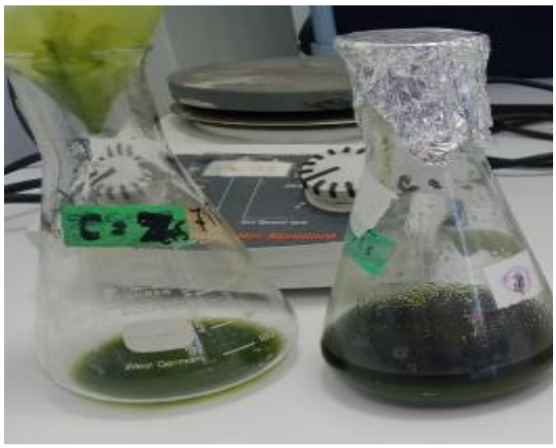


Figure II.3 : Extrait de *Rutamontana L.*



Figure II.4 : Extrait de *Punica Granatum*

II.7. Préparation des NPs :

On place une solution constitué de 1g d'$AgNO_3$ dans 12,5 ml d'eau distillé sous agitation pendant 30 minutes puis on ajoute 12 ,5 ml de l'extrait des plantes préparé précédemment pour obtenir trois solutions avec trois plantes différentes. Après l'ajout de quelques gouttes de NaOH (10%), Chaque solution a été mise sous agitation pendant 2 heures. Le mélange est laissé au repos pendant 24 heures pour décantation puis filtré à l'aide de papier filtre. A la fin, le solide obtenu est purifié par recristallisation.

La même procédure a étérépétée avec le sulfate de cuivre ($CuSO_4$) et le Chlorure du zinc ($ZnCl_2$)



Figure II.5 : NPs àpartir l'extrait de *Ruta montana L.*



Figure II.6 : NPs àpartir l'extrait de *cumin velu*

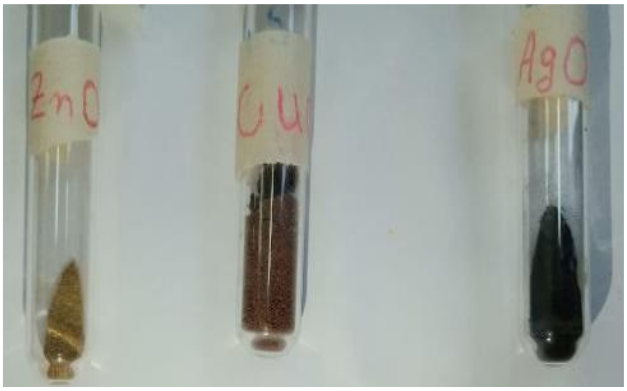


Figure II.7 : NPs àpartir l'extrait de*Punicagranatum*

II.8. Caractéristique physico-chimique

- **Le rendement**

Le rendement est le rapport entre la masse finale et initiale du produit obtenu avec :

$$R = (m_f / m_i)*100$$

II.9. Méthode de caractérisation des NPs

Compte tenu du caractère nanométrique et cristallin des matériaux synthétisés dans cette étude, l'utilisation de nombreuses méthodes expérimentales a été nécessaire. Pour connaitre les propriétés et les applications de ces nanoparticules préparées, dont les plus importantes de ces méthodes approuvées sont :Spectroscopie UV-visible, IR**.**

- **Spectroscopie UV-visible**

  Le balayage dans un spectrophotomètre UV-Visible entre 400 et 800 nm.

  On dissout la substance à analyser (NPs d'AgO, CuO, ZnO) dans un solvant (l'eau distillé) avec : m=0.01g et V=10ml, la solution obtenue est versée dans une cuve destinée à être placée dans le spectromètre pour mesurer la longueur d'onde de chaque produits.

- **Spectroscopie IR**

  Les échantillons ont été compressés sous forme de pastille (mélange KBr et produit)

II.10. Test photolyse

- **Préparation de la solution aqueuse du colorant**

  Une solution aqueuse de colorant (Bleu de Méthylène) 20 ppm est préparée en dissolvant 20 mg de colorant dans une fiole de 1L et compléter avec l'eau distillé.

- **Test de solution mère**

  Dans cette partie la solution aqueuse du colorant BM (20 mg/l) est traitée par irradiation UV-Vis en absence de photo catalyseur.

- **Test de photo dégradation du colorant en présence de catalyseurs (AgO, CuO, ZnO)**

  Dans un réacteur on introduit 20mg de NPs d'AgOdans 100 ml de BM prélevé de la solution mère de 20ppm sous agitation à l'obscurité pendant 30min (adsorption).

  Répéter l'expérience avec les NPs de CuO et ZnO.

- **Exploitation des résultats**

Un premier prélèvement est effectué à un temps t=0 min de la solution mère. Un deuxième prélèvement après adsorption, puis compléter l'expérience sous les rayons de lampe UV – Vis et (les rayons de soleil) déclenché le chronomètre

Des prélèvements sont effectués aux différents temps de réaction (15, 30, 60, 90,120min) à l'aide d'une pipette à piston, on fait des mesure d'absorbance en fonction de différents temps cité précédemment.

II.11. Test de l'activité biologique (antibactérienne)

Cette technique utilisée en bactériologie médicale, appelée antibiogramme ou encore méthode des disques, est une méthode en milieu gélosé réalisée dans des boîtes à pétri. Le contact se fait par l'intermédiaire d'un disque de papier sur lequel on dispose une quantité donnée de produit à tester.

La technique consiste à utiliser des disques de papier imprégnés des différents produitsà tester, les disques sont déposés à la surface d'une gélose uniformément ensemencée avecune suspension de la bactérie à étudier. Chaque produit à tester diffuse à partir du disqueau sein de la gélose et y détermine un gradient de concentration.

- **Préparation de l'inoculum**

Cette méthode consiste à préparer une suspension microbienne en prélevant 2 à 3 colonies bien isolées et identiques à partir d'une culture microbienne de 18-24h et les introduire dans des tubes à essais avec 9 ml d'eau physiologique stérile, puis agiter au vortex pendant quelques secondes.

- **Préparation de milieu de culture**

→ Faire fondre les milieux gélosés (Muller-Hinton) dans un bain marie réglé à 95°C.

→ Couler aseptiquement les milieux de culture dans des boites de Pétri de 90mm de diamètre à raison de 15ml par boite.

→ Laisser refroidir et solidifier sur la paillasse.

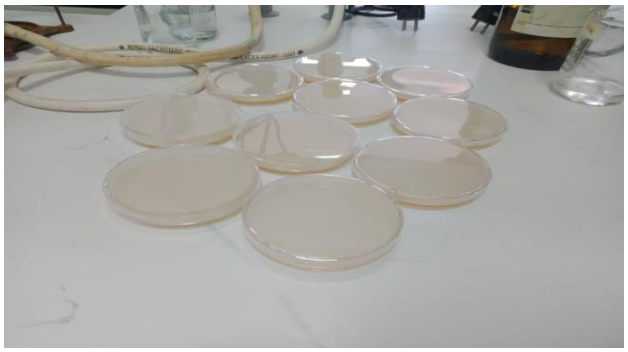


Figure II.8 : Préparation des boites a pétris.

- **Ensemencement**

→ Tremper un écouvillon stérile dans la suspension bactérienne.

→ Frotter l'écouvillon sur la totalité de la surface gélosée, sèche, de haut en bas,en stries séries.

→ Répéter l'opération trois fois, en tournant la boite de 60° à chaque fois sans oublierde faire pivoter l'écouvillon sur la périphérie de la gélose.

- **Séchage**

→ Laisser sécher les boites de Pétri pendant quelques minutes à températureambiante. Les couvercles des boites doivent être fermés.

- **Préparation de la solution à tester**

→ Faire dissoudre une quantité des nanoparticules dans le DMSO pour avoir la concentration désirée (10 mg/ml)

→ Agiter pendant quelques secondes à l'aide d'un vortex.

- **Déposition des disques**

→ Une fois les milieux sont solidifiés, prélevés aseptiquement à l'aide d'une pince un disque buvard imprégné dans la solution d'extrait, ensuite les déposer à la surface des milieux de culture préalablement coulés. Appuyer doucement sur chaque disque pour assurer un contact uniforme avec le milieu.

→ Laisser les boites pendant 30 minutes sur la palliasse à température ambiante pour permettre une bonne diffusion des produit étudiés.

- **Incubation**

→ Incuber les boites de Pétri à 37°C pendant 24h.

La sensibilité des germes au produit est déterminée après incubation, par mesure de diamètre des zones claires autour des disques (zone d'inhibition en mm) à l'aide d'une règle. Pour le témoin, nous déposons des disques imbibés du solvant (DMSO), pour confirmer que l'apparition des zones d'inhibition est due à la présence de nos échantillon.

Chapitre III :

Résultats et discussions

I. Introduction

Dans ce chapitre nous allons discuter les résultats obtenus tel que la caractérisation physico-chimiques des NPs, le rendement, spectroscopie UV-visible, spectroscopie IR, les tests de photolyse et photo-catalyse et dernièrement l'activité antibactérienne de chaque produits.

II. Caractéristiques physicochimiques des NPs

II.1. Rendement et couleur

Tableau III.1 : Rendement de chaque produit et sa couleur

La plante	L'échantillon	Couleur	Le rendement (%)
Punica granatum	AgO	Noir	46,3
	CuO	Marron foncé	96,4
	ZnO	Marron claire	85
Ruta montana L.	AgO	Noir	13,5
	CuO	Vert	62,3
	ZnO	Marron claire	30.9
Ammodaucus leucotrichus	AgO	Noir	15
	CuO	Vert	78
	ZnO	jaune	26.1

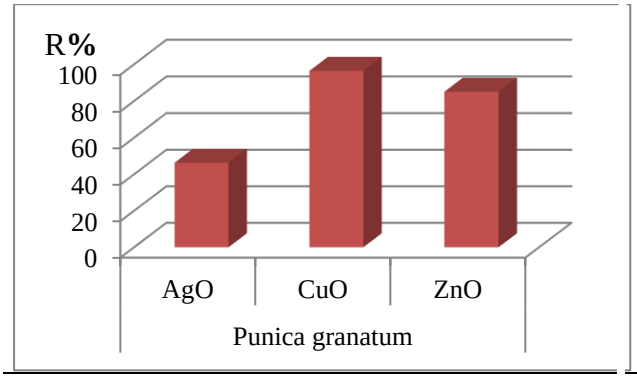


Figure III.1: Rendement de 3 produits à par ir l'extrait de *Punicagranatum*

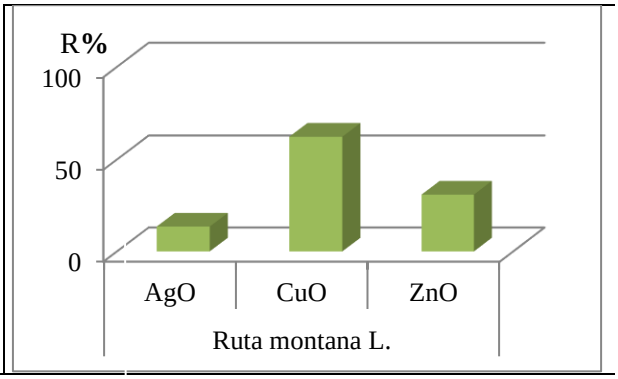


Figure III.2: Rendement de 3 produits à partir l'extrait de *Ruta montana*

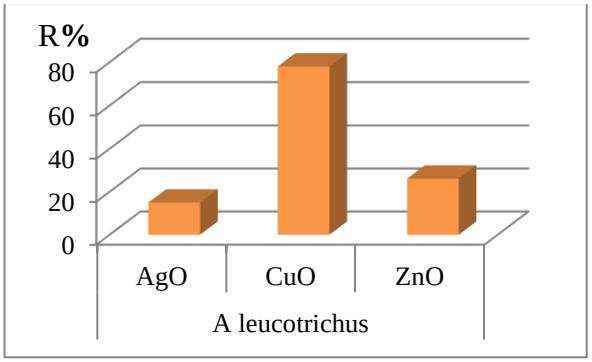


Figure III.3 : Rendement de 3 produits à partir l'extrait d'A leucotrichus

II.2. Discussion de rendement

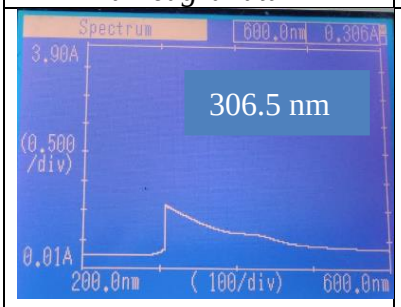
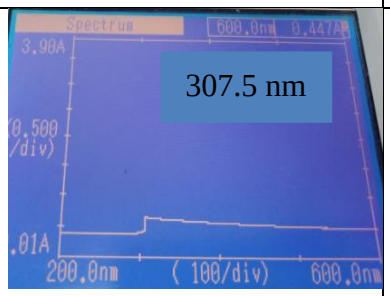
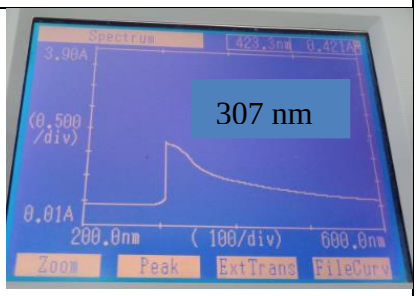
Selon ces résultats il apparait que le rendement le plus important est enregistrer pour les NPs de CuO qui est produire à partir l'extrait éthalnoique de Punica granatum avec un pourcentage de 96.5

II.3. Spectroscopie UV-Vis

- **Spectres UV-Vis des NPs de ZnO**

Les spectres UV-Visibles des NPs de ZnO synthétisé à partir des trois extraits sont caractérisés par la présence de pic à 306-307 nm comme représenté dans le tableau ci-dessus.

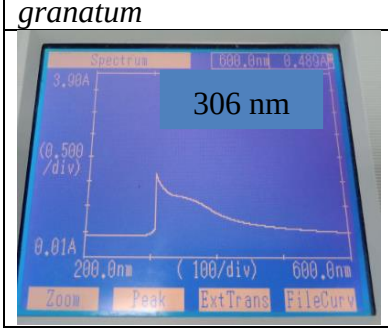
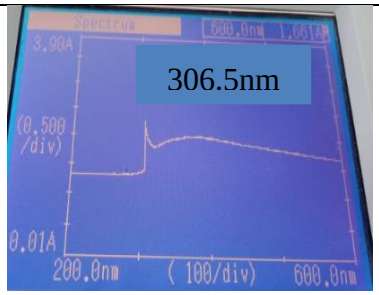
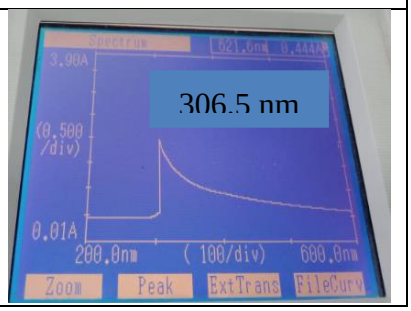
Tableau III. 2 : Spectres UV-Vis de ZnO

Spectre de ZnO avec l'extrait de *Punicagranatum*	Spectre de ZnO avec l'extrait d'A. *leucotrichus*	Spectre de ZnO avec l'extrait de *Ruta montana*
		

- **Spectres UV-Vis des NPs d'AgO**

Les spectres UV-Visibles des NPs d'AgO synthétisé à partir des trois extraits sont caractérisés par la présence de pic à 306 nm comme représenté dans le tableau ci-dessus.

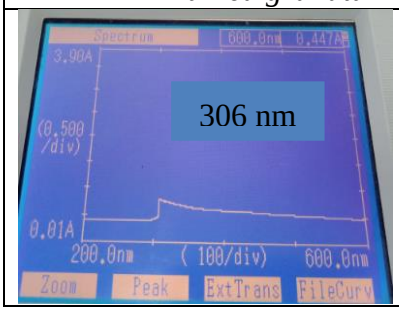
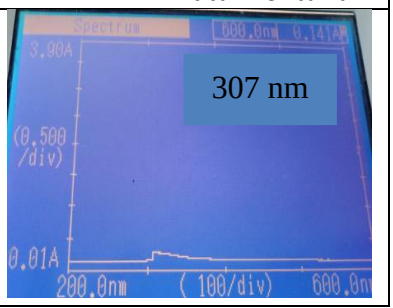
Tableau III.3 : Spectres UV-Vis d'AgO

Spectre d'AgO avec l'extrait de *Punica granatum*	Spectre d'AgO avec l'extrait d'A. *leucotrichus*	Spectre d'AgO avec l'extrait de *Ruta montana*
		

- **Spectres UV-Vis des NPs de CuO**

Les spectres UV-Visibles des NPs de CuO synthétisé à partir des trois extraits sont caractérisés par la présence de pic à 306-307 nm comme représenté dans le tableau ci-dessus.

Tableau III.4: Spectres UV-Vis de CuO

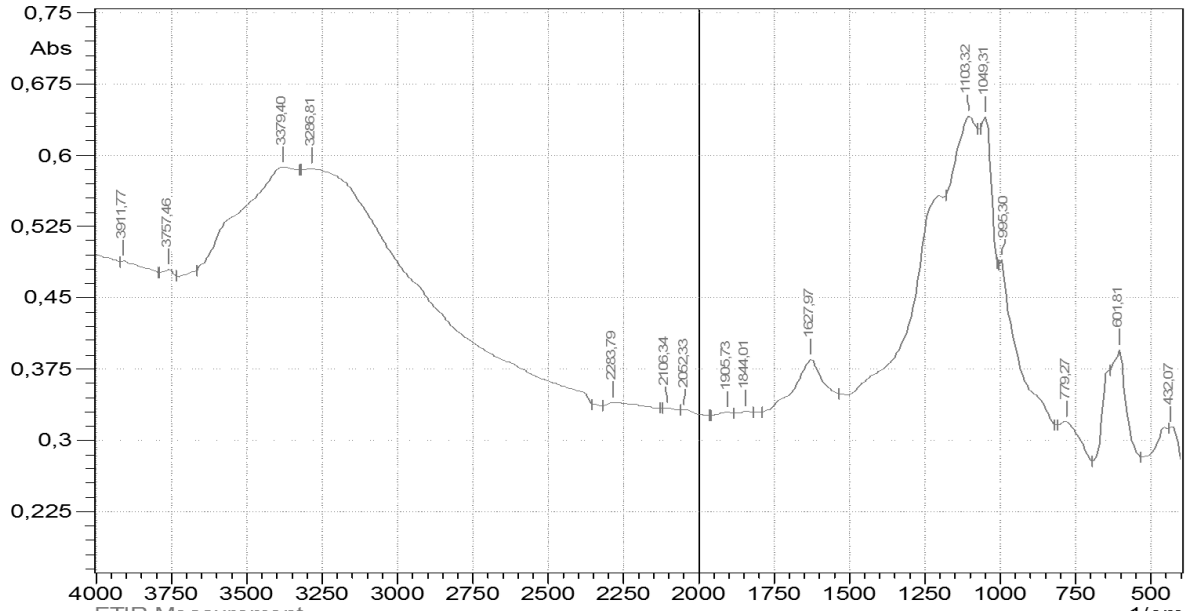
Spectre de CuO avec l'extrait de *Punica granatum*	Spectre de CuO avec l'extrait de *Ruta montana*
	

II.4. Les spectres IR

- **Analyse IR des NPs de CuO**

Les spectres IR des NPs de CuO sont caractérisés par la présence des pics caractéristique de CuO à 617 cm^{-1} dans les NPs synthétisé dans l'extrait de *Punica*

granatum, à 601 cm^{-1} dans l'extrait de *Ruta montana* et 601 cm^{-1} dans l'extrait de *cumin velu*. Il a été aussi observé la présence des pics entre 3402 et 3379 cm^{-1} relatives au pic –OH phénolique ou alcool présent dans les extraits, de plus les spectres IR ont été caractérisé par la présence des pics à 1617-1627 cm^{-1} dans les trois nanoparticules synthétisé des groupements carbonyles et à 1103 cm^{-1} .



FigureIII.4: spectre d'absorbance de CuO+ A. *leucotrichus*

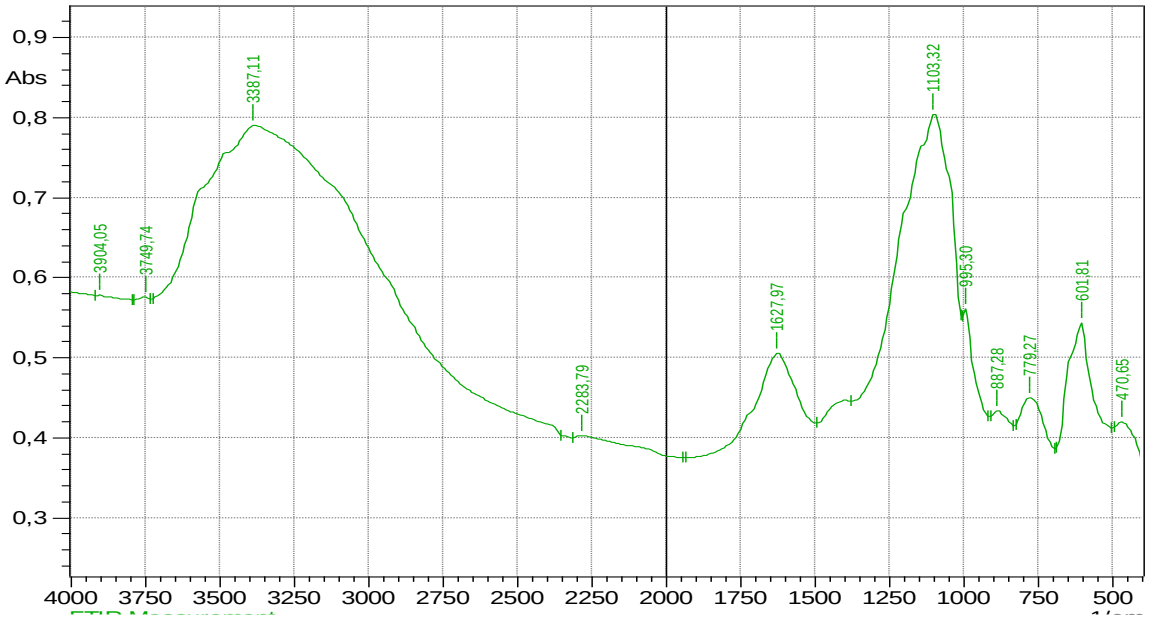


Figure III.5: spectre d'absorbance de CuO+ *Ruta montana*

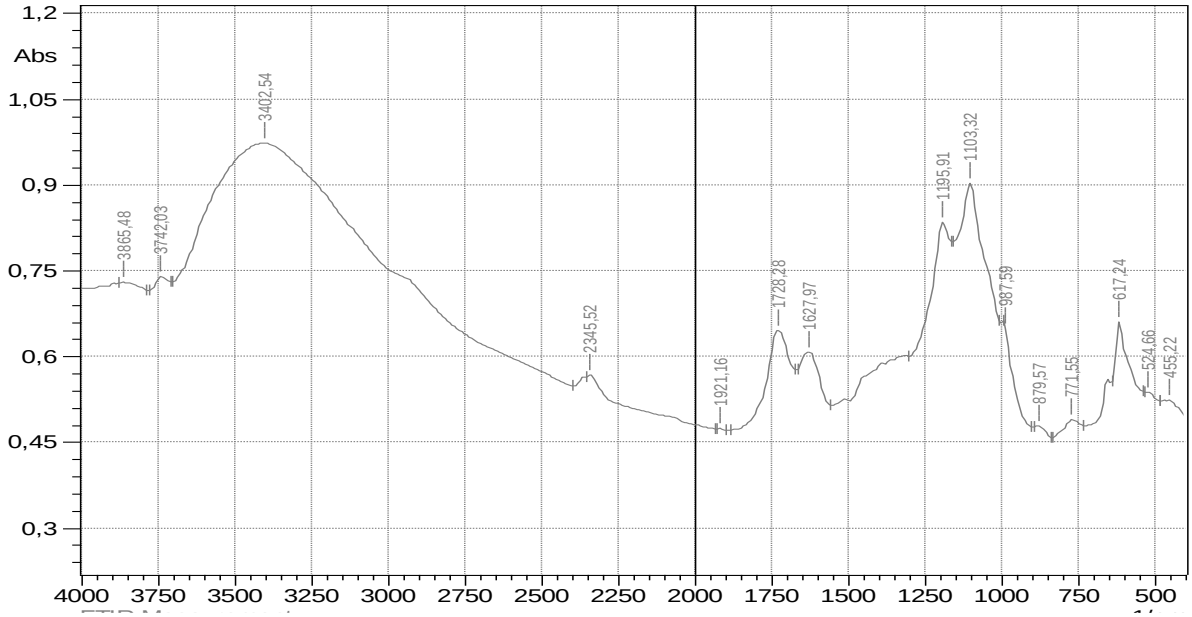


Figure III.6: spectre d'absorbance de CuO+ *Punica granatum*

- **Analyse IR des nanoparticules d'AgO**

Les spectres IR des NPs d'AgO sont caractérisés par la présence des pics caractéristique d'Ag-O à 763 cm^{-1} dans les NPs synthétisé dans l'extrait *de Punicagranatum* à 748 cm^{-1} dans l'extrait de *Ruta montana* et dans l'extrait de *cumin velu*. Il a été aussi observé la présence des pics aux 3448-3495 cm^{-1} relatives au pic – OH phénolique ou alcool présent dans les extraits, de plus les spectres IR ont été caractérisés par la présence des pics à 1705-1728 cm^{-1} dans les trois nanoparticules synthétisé relatives au groupement carbonyle C=O.

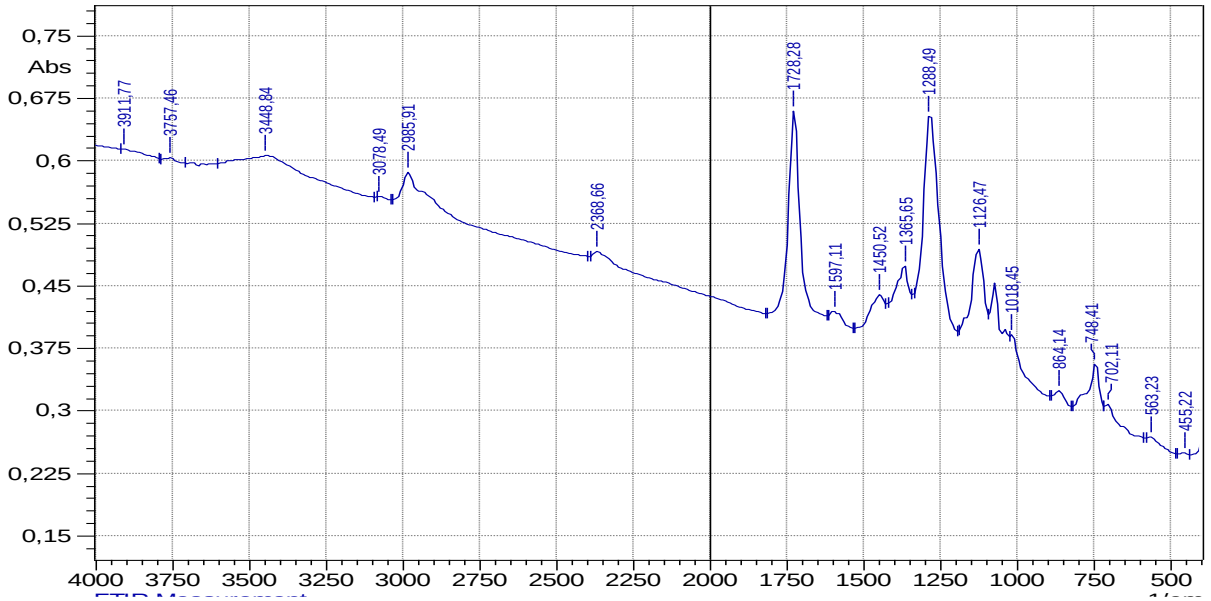


Figure III.7: spectre d'absorbance d'AgO+ *A. leucotrichus*

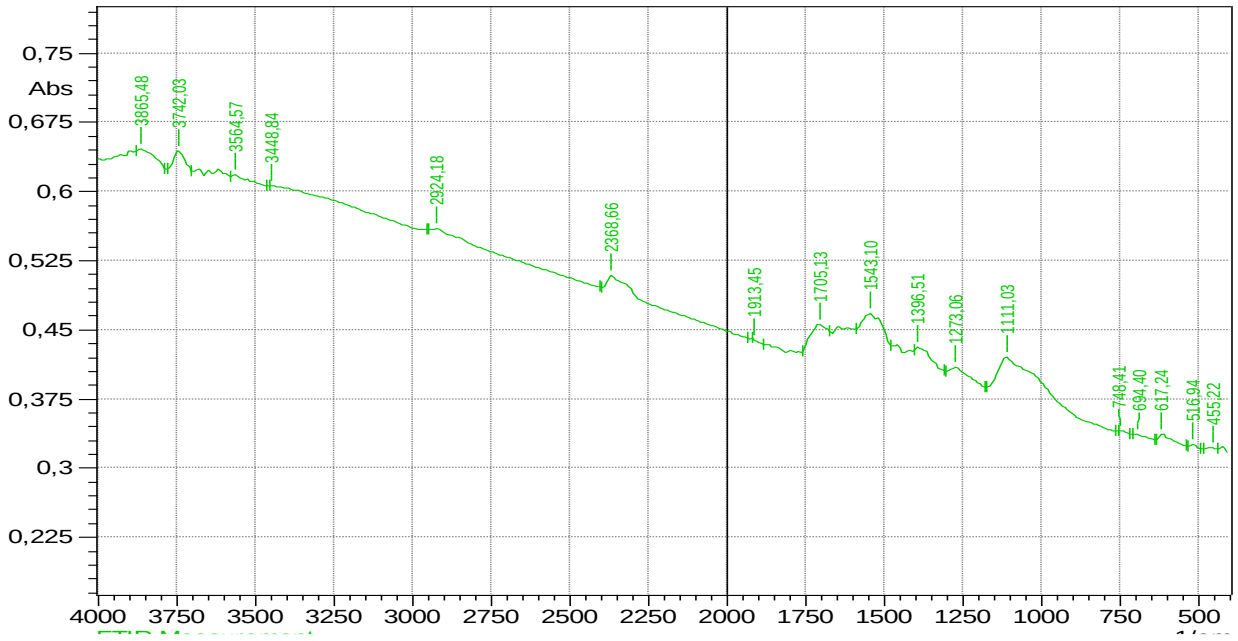


Figure III.8: spectre d'absorbance d'AgO+ *Ruta montana*

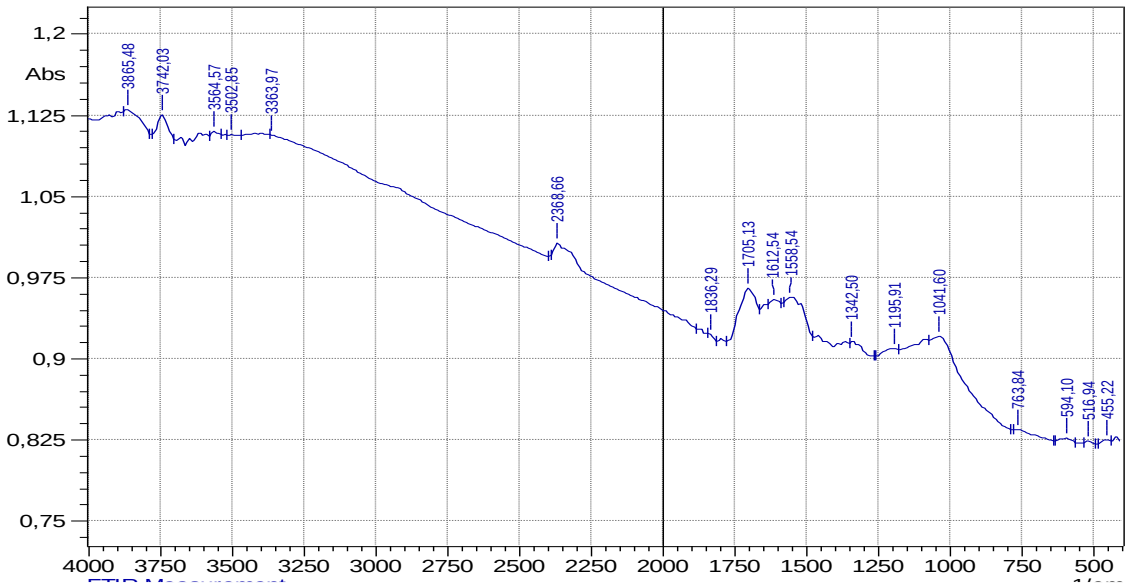


Figure III.9: spectre d'absorbance d'AgO+ *Punica Granatum*

- **Analyse IR des nanoparticules de ZnO**

Les spectres IR des NPs de ZnO sont caractérisés par la présence des pics caractéristique de Zn-O à 553 cm^{-1} dans les NPs synthétisé dans l'extrait de *Punica granatum* à 524 cm^{-1} dans l'extrait de *Ruta Montana* et 462 cm^{-1} dans l'extrait de *cumin velu*. Il a été aussi observé la présence des pics aux 3443-3495 cm^{-1} relatives au pic –OH phénolique ou alcool présent dans les extraits, de plus les spectres IR ont été caractérisé par la présence des pics à 1617-1627 cm^{-1} dans les trois nanoparticules synthétisés.

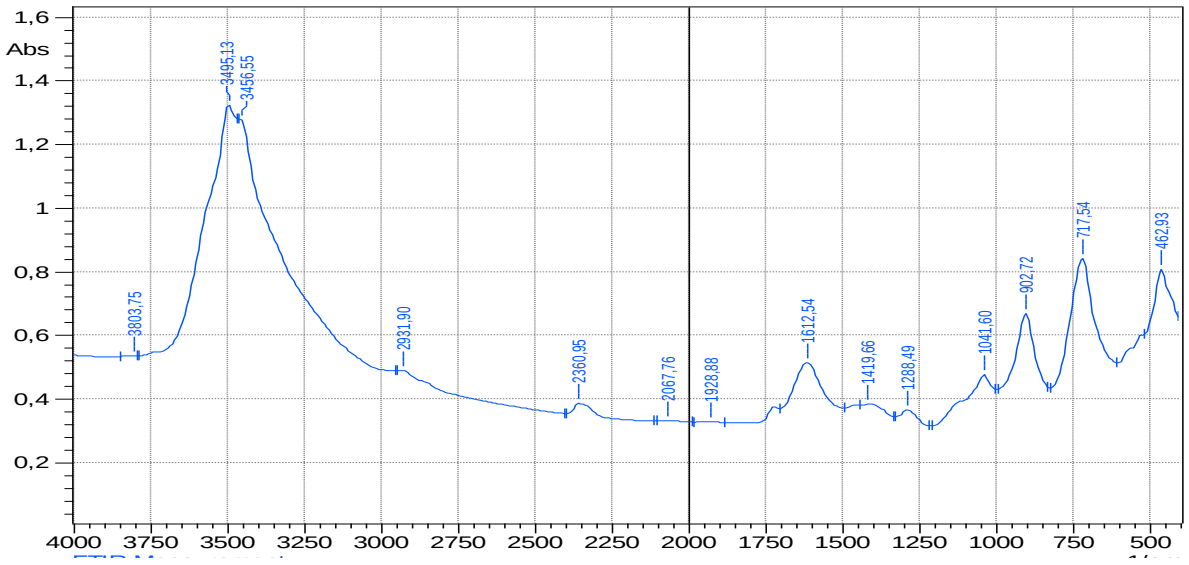


Figure III.10 : spectre d'absorbance de ZnO+ *A. leucotrichus*

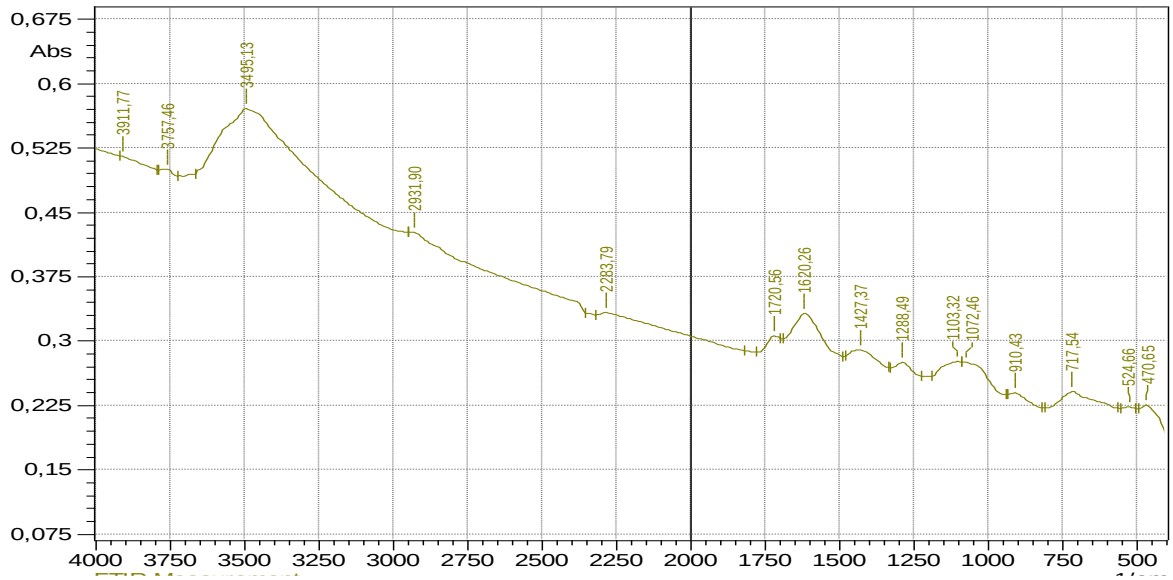


Figure III.11: spectre d'absorbance de ZnO+ *Ruta Montana*

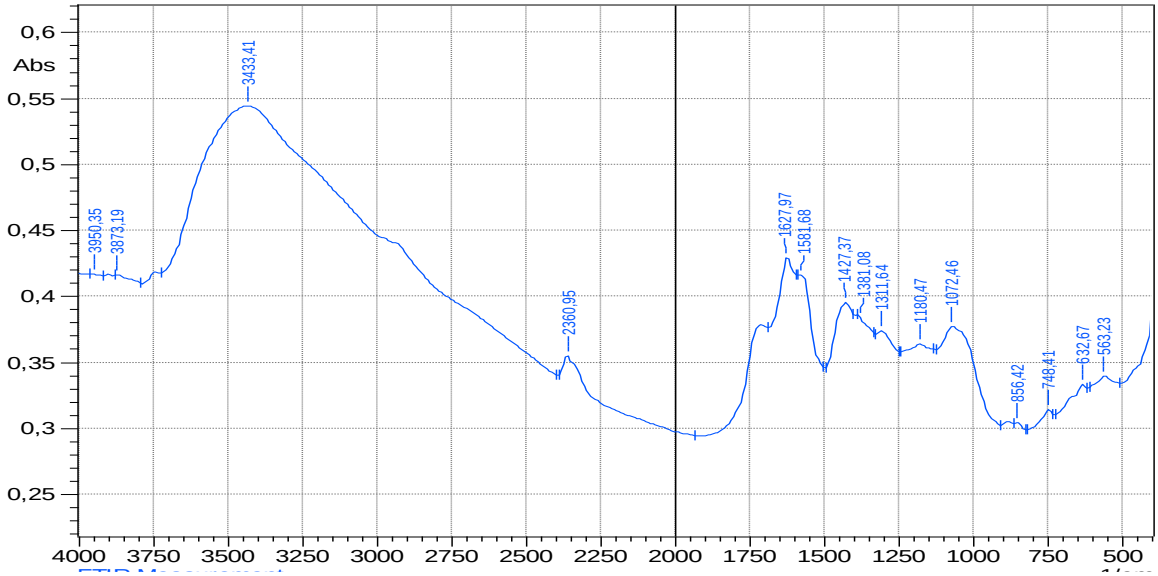


Figure III.12 : spectre d'absorbance de ZnO+*Punica Granatum*

II.5. Testphoto-catalyse (sous les rayons de soleil)

La longueur d'onde maximale de solution mère de BM λ_{max} = 659 nm avec A=2,50

Plusieurs expériences ont été fait pour investir l'activité photolyse des NPs synthétisés, les solutions aqueuses du colorant BM (20 ppm) sont traitées par les NPs sous la lumière du soleil ou à l'obscurité pour l'étape d'adsorption.

- **Activité des NPs de CuO**

L'expérience de photolyse a montré que les NPs de CuO synthétisé à partir des extraits de *Ruta montana* et de *cumin velu* ont montré une très faible dégradation du bleu de méthylène, alors que ceux synthétisé à partir de l'extrait de *Punica granatum* a dégradé presque 15% du colorant après deux heures d'exposition représenté dans la figure ci-dessus.

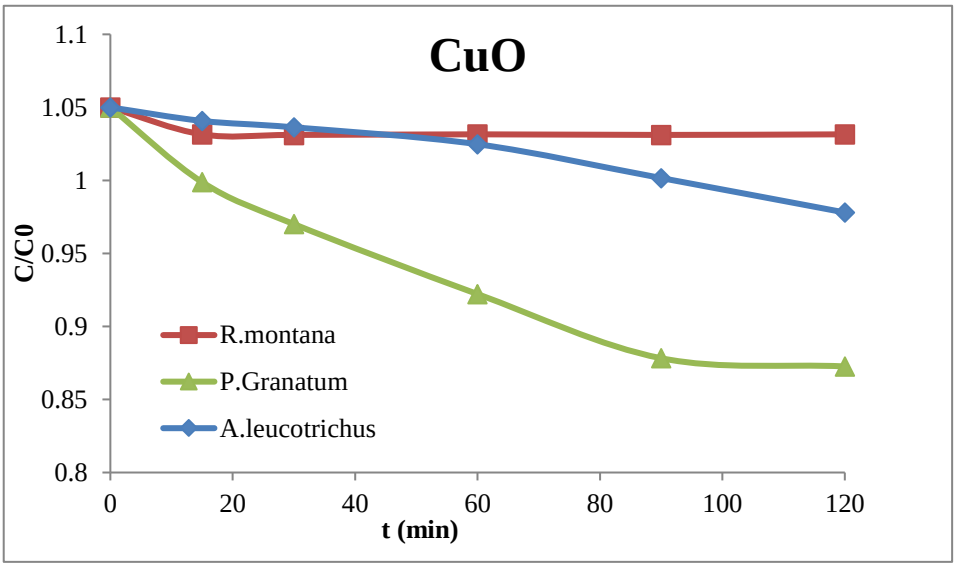


Figure III.13 : variation de C/C_0 de BM avec les NPs de CuO en fonction du temps

- **Activité des NPs de ZnO**

D'après cette figure, l'expérience de photolyse a montré que les NPs de ZnO synthétisé à partir des extraits de *Ruta montana* et de *cumin velu* n'ont pas dégradé le BM, par contre ceux synthétisé à partir de l'extrait de *Punica granatum* ou 50% du colorant a été dégradé après deux heures d'exposition.

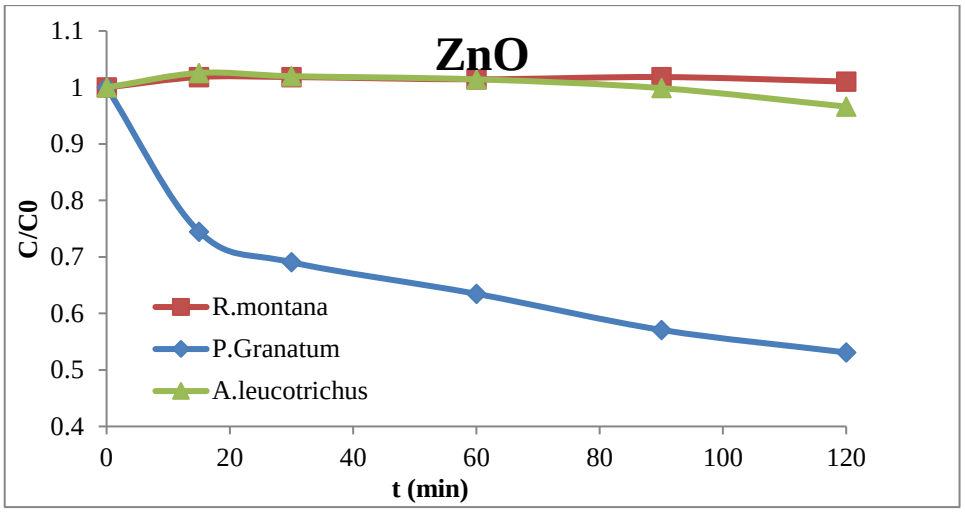


Figure III.14 : variation de C/C_0 de BM avec les NPs de ZnO en fonction du temps

- **Activité des NPs d'AgO**

D'après les résultats de la (figure III.15), l'expérience de photolyse a montré que les NPs d'AgO synthétisé à partir des extraits de la *Ruta montana* et de *cumin velu* ont montré une dégradation moyenne du bleu de méthylène 40 et 20% respectivement, alors que ceux synthétisé à partir de l'extrait de *Punica granatum* a montré une forte dégradation 70% du colorant après deux heures d'exposition.

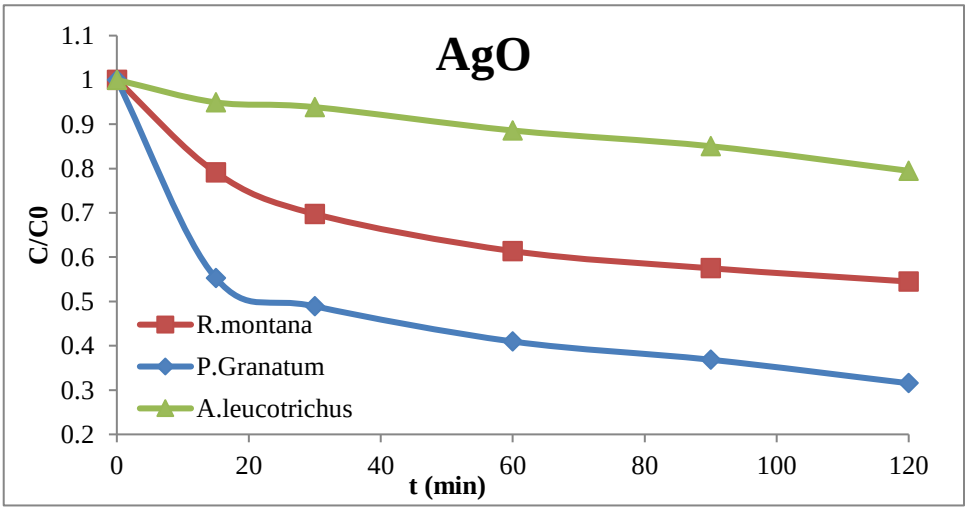


Figure III.15: variation de C/C_0 de BM avec les NPs d'AgO en fonction du temps

II.6. Test photo-catalyse (sous lampe UV)

Plusieurs expériences ont été fait pour investir l'activité photo-catalytique des NPs synthétisés, les solutions aqueuses du colorant BM (20 ppm) sont traitées par les NPs sous irradiation d'une lampe UV ouàl'obscuritépourl'étaped'adsorption.

- **Activité des NPs de CuO**

D'après cette figure, l'expérience de photolyse a montré que les NPs de CuO synthétisé à partir des extraits de *Ruta montana* et de *cumin velu* ont montré une très faible dégradation du bleu de méthylène, alors que ceux synthétisé à partir de l'extrait de *Punica granatum* ont montré une dégradation de 20% du colorant après deux heures d'irradiation.

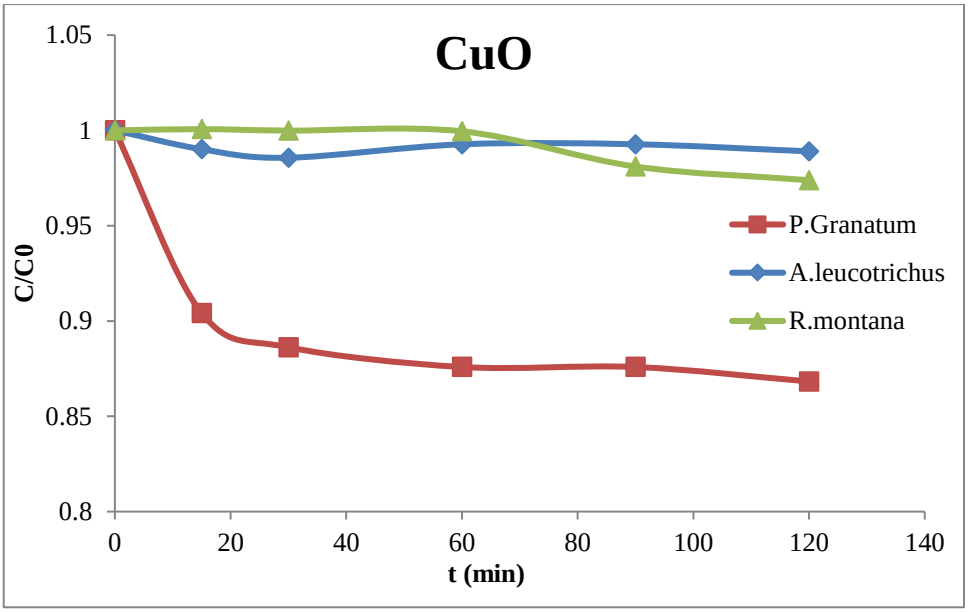


Figure III.16: variation de C/C_0 de BM avec les NPs de CuO en fonction du temps

- **Activité des NPs de ZnO**

D'après cette figure, l'expérience de photo-catalyse a montré que les NPs de ZnO synthétisé à partir des extraits de *Ruta montana* et de *cumin velu* n'ont pas dégradé le bleu de méthylène, alors que 60% du colorant a été dégradé à partir de ZnO synthétisé de l'extrait de *Punica granatum* après deux heures d'irradiation.

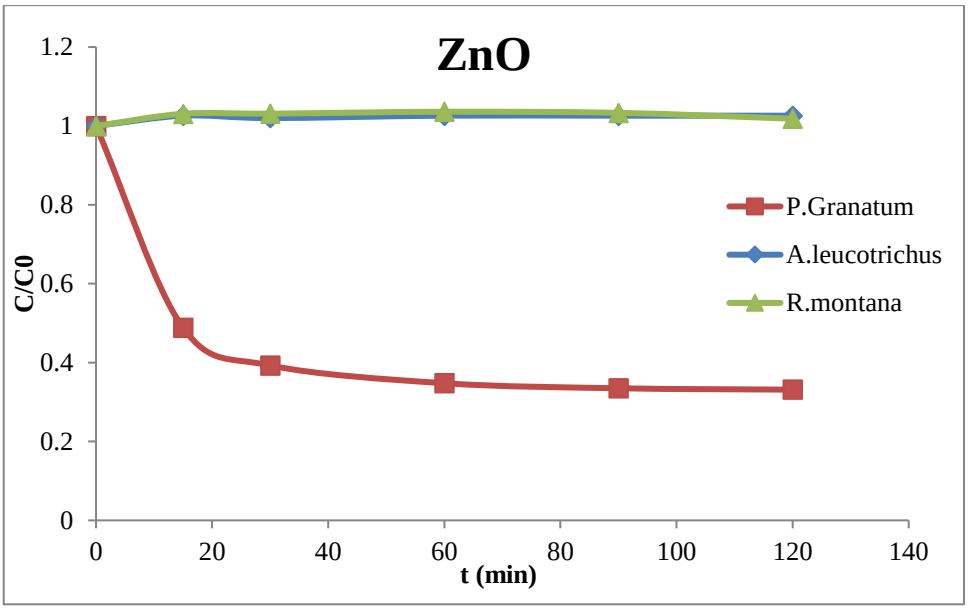


Figure III.17: variation de C/C_0 de BM avec les NPs de ZnO en fonction du temps

- **Activité des NPs d'AgO**

D'après les résultats de la figure, l'expérience de photo-catalyse a montré que les NPs de AgO synthétisé à partir des extraits de *Ruta montana* montré une dégradation de 15% du bleu de méthylène, alors que ceux synthétisé à partir de l'extrait de *cumin velu* n'a pas été dégradé ; d'une autre part les NPs d'AgO synthétisé à partir de l'extrait de *Punica granatum* a montré une forte dégradation de 80% du colorant après deux heures d'irradiation.

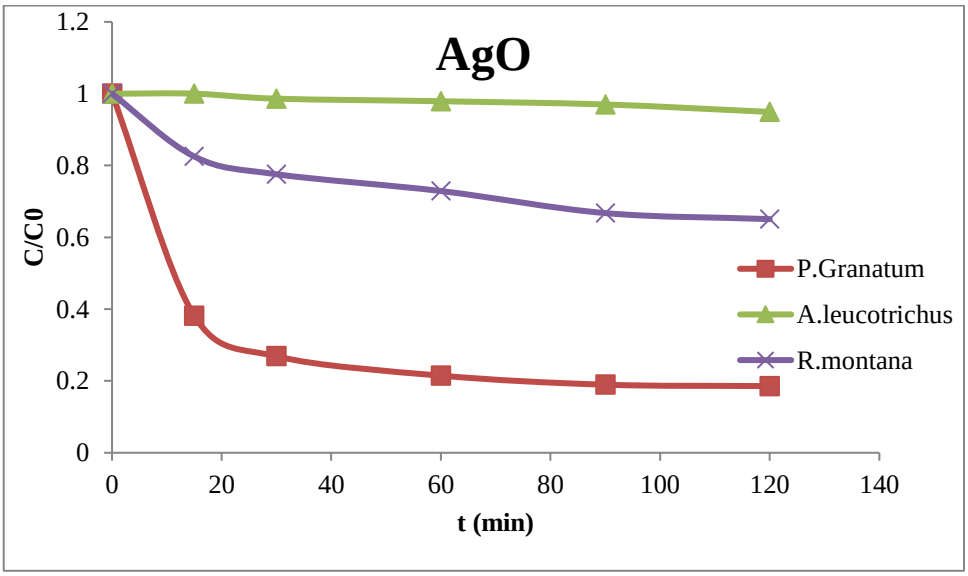


Figure III.18: variation de C/C_0 de BM avec les NPs d'AgO en fonction du temps

II.7. Résultats de l'activité antibactérienne

L'activité antibactérienne des NPs synthétisé a été évaluée contre des souches bactériennes gram négative au niveau de laboratoire Universitaire, par la méthode des disques.

D'après les résultats représentés dans les tableaux suivants, les NPs à 10 mg/ml ont montrés une bonne activité antibactérienne avec des diamètres d'inhibition allant de 9 à 13 mm, les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant les NPs de CuO de 11 à 19 mm

Tableau III.5 : Résultats de l'activité antibactérienne de gram négative de *Punica granatum*(diamètre en mm)

	Escherichia coli		**Pseudomonas aeruginosa**		**Salmonella**	
C(mg /ml)	10		10		10	
AgO	13	14	12	13	13	13
ZnO	12	12	09	09	16	11
CuO	13	14	19	16	11	12
Témoin	19	/	/	/	/	/

Tableau III.6 : Résultats de l'activité antibactérienne de Gram négative avec l*'Ammodaucus leucotrichus*

	Escherichia coli		***Pseudomonas aeruginosa***		***Salmonella***	
C(mg/ml)	10		10		10	
AgO	12	11	12	13	13	11
ZnO	12	12	11	10	14	14
CuO	09	09	10	09	11	10

Conclusion Générale

Notre travail avait comme objectif de synthétiser des nanoparticules des oxydes métalliques et de tester leurs activités photolyse, photo-catalyse et antibactérienne.

La synthèse verte de ses NPs à montrer la différence des oxydes synthétisés en rendement et activité selon la nature de plante utilisée.

Le meilleure rendement de produit a été réalisé avec les NPs de CuO à partir de l'extrait de *Punica granatum* par rapport aux plante de *Ruta montana* et *Ammodaucus leucotrichus.*

Les tests photolyse et photo-catalyse pour la dégradation de BM ont montré une bonne variation de concentration en fonction de temps a été réaliser pour la plante de Punica granatum avec les NPs de trois oxydes métalliques (Cu, Ag, Zn), cela indique une bonne dégradation du polluant.

Les résultats de l'activité antibactérienne des NPs synthétisés ont manifesté une bonne activité avec les NPs de CuO qui sont préparés à partir l'extrait de *Punica granatum,* et une bonne activitéavec les NPs de ZnO et AgO qui sont préparés à partir l'extrait d*'Ammodaucus leucotrichus.*

A la fin on peut déduire que les NPs synthétisés ont des bonne activités photolyse, photo-catalyse et antibactérienne.

Références bibliographiques

[1] SOFIANI, Z. *Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces `à base de ZnO* .THESE DE DOCTORAT Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail, 2007.

[2] Zhang, D. Yan Gu. Zhang, G. *Green Synthesis of MetallicNanoparticles and TheirPotential Applications to Treat Cancer*. Frontiers in Chemistry, vol. 8, 2020.

[3] HARCHOUCHE, I. KHEBAZA, N. *Etude in vivo de la toxicité aigüe des extraits bruts aqueux de Ruta montana chez des souris Albinos Wistar*. Mémoire de Master. Biochimie. Université les Frères Mentouri, Constantine, 2023.

[4] Belazizia, N. et Askri, M. *Etude des activités antioxydant et anti bactérienne de la plante Ruta Montana*. Mémoire de Master. Université El Arbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi, p17-19, 2020.

[5] Quezel, P. Santa,S. *Nouvelle Flore De l'Algérie Et Des Régions Désertiques Méridionales*, vol. 1, 2 ^{eme}Ed. CNRS, Paris, France.1963.

[6] INPN, Taxonomie de Rue des montagnes, 2003, site web : https://inpn.mnhn.fr/espece/cd_nom/119722/tab/taxo

[7] Teuscher, E.Anton, R. Lobstein, A. *Plantes aromatiques épices, aromates, condiments et huiles essentielles*. Edition TEC, LOVOISIER.p : 6- 266- 272, 2005.

[8] Ghufran Al-Jalakh. *Ruta montana : entre les avantages et les inconvénients, 2019*, site web : https://www.webteb.com/

[9] Le Peuple d'À Côté ,2008, site web : https://www.lepeupledacote.com/

[10] Lansky, E. Newman,R. *Punica granatum (pomegranate) and itspotential for prevention and treatment of inflammation and cancer*. Journal of Ethnopharmacology.109: 177–206.

[11] BAKHTAOUI, H. *Effet des extraits phénoliques des écorces de grenade (Punica granatum. L) sur l'évolution des paramètres physicochimiques et microbiologiques d'un lait fermenté de type yaourt*. Mémoire de Master. Biotechnologies alimentaires. Université Abdelhamid Ben Badis, Mostaganem. 2019.

[12] Elodie Wald. *Le grenadier (punica granatum) : Plante historique et évolutions thérapeutiques récentes.* Mémoire de Doctorat. Faculté de pharmacie. Université Henri Poincaré , Nancy 1, 2009.

[13] Spichiger, R.Vincent ,V. Savolainen, M. *Botanique systématique des plantes à fleurs : une approche phylogénétique nouvelle des angiospermes des régions tempérées et tropicales.* 2004, vol. 1, 3eme ed, Presse Polytechniques et universitaires, Lausanne.

[14] Boussalah, N. *Propriétés antioxydantes de deux variétés de grenade (Punica granatum L.) de la région de Béjaia*. Mémoire de Magister. Faculté des sciences de la nature et de la vie, Université ABDERRAHMANE MIRA, Bejaïa, 2010.

[15] Fabre, B. Ermosilla, V. *Utilisation d'un extrait de grenadier pour le maintien de la coloration capillaire*. Fascicule de brevet européen. Bulletin ,2008.

[16] Hmid, I. *Contribution à la valorisation alimentaire de la grenade (Punica granatum L.) : caractérisation physicochimique, biochimique et stabilité de leur jus frais*.Thèse de Doctorat présenté en cotutelle entre l'Université d'Angers (France) et l'Université de Béni Mellal, Maroc, 2013.

[17] DIB, N. HAROUCHE, T. LADRAA, L. *Activité antimicrobienne et propriétés biologiques du grenadier « Punica granatum L. »*. Mémoire de Master. Université les frères MENTOURI, Constantine, 2023.

[18] Canter, P. Thomas, H. Ernst, E. *Bringingmedicinal plants intocultivation: opportunities and challenges for biotechnology*. Trends Biotechnol. 2005, vol.23, p180.

[19] LANDOULSI, A. *Etude chimiotaxonomique et activité biologique des métabolites secondaires des plantes du genre Eryngium*. Thèse de doctorat. Université du Droit et de la Santé-Lille II; Université de Tunis El Manar, 2016.

[20] Velasco-Negueruela, A. Pérez-Alonso M.J. Sanz, J. *Analysis by gaschromatography–mass spectrometry of the volatiles from the fruits of Ammodaucus leucotrichus subsp. leucotrichus and subsp. nanocarpusgrown in NorthAfrica and the CanaryIslands, respectively*. Journal of Chromatography, vol. 2, p 273-275, 2006.

[21] Ozenda, P .*Flore et végétation du Sahara*. Paris: CNRS. P. 601-602.

[22] KHALDI, Achraf. *Etude des effets antifongiques et antimycotoxiques des extraits des plantes médicinales de la région de Béchar*. Mémoire de Master. Unversité de Béchar, 2017.

[23] MOUDERAS, F. LAHFA, F. MEZOUAR, D. *Valorization and identification of bioactive compounds of a spice Ammodaucus leucotrichus. Advances in Traditional Medicine,* vol. 20, p. 159-168, 2020.

[24] IDM'HAND, Elhassan. MSANDA, F. CHERIFI, K. *Medicinal uses, phytochemistry and pharmacology of Ammodaucus leucotrichus*. Clinical Phytoscience, vol. 6, no 1, p. 1-8,2020.

[25] Bensaada, H. *Etude phytochimique et biologique de l'espèce « Ruta montana L. » des deux régions (Blida et Batna). L'effet des tensioactifs anionique et non ioniques sur l'extraction des huiles essentielles*.Mémoire de Master. Université SAAD DAHLAB, Blida. 2013.

[26] Wink, M. *Modes of Action of HerbalMedicines and Plant SecondaryMetabolites.* Medicines, 251-286, 2015.

[27] Odile, C. Daniele, R. *Botanique pharmacognosie phytothérapie 3ème édition*.2007

[28] Benkiki, N. *Etude phytochimique des médicinales Algériennes : Ruta montana, Matricaria pubecens, et Hupericumperfoliatum* ,These de Doctorat, 2006.

[29] Matzger, J. *Les phénols*. Faculté des sciences, Marseille, France, 2009.

[30] Dictionnaire médical de l'Académie de Médecine, version 2024.

[31] Bourgaud, A. H. *Biosynthesis of coumarins in plants: a major pathwaystilltobeunravelled for cytochrome P450 enzymes*.

[32] Calin Sanchez, A. Carboneli B. *La grenade cultivées en Espagne Punicalogine anti-oxydante du jus de grenade et de l'extrait de grenade dans les L'aliment fonctionnel du fruit*. Livre. UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ, 2012, p70.

[33] El Gharras,H. *L'utilisation en automédication du cumin velu par les patients et médecins marocains, dans le traitement des coliques du nourrisson : étude des pratiques existantes.* Thèse pour l'obtention du grade de docteur en médecine. Universitéde CAEN-

NORMANDIE, 2019.[34] : WAUTELET, M. *Les nanoparticules inorganiques.* Technique de l'ingénieure, sciences fondamentales, 2004.

[35] CHUTO, G. Chaumet-Riffaud, P.*Médecine Nucléaire, les nanoparticules.* Vol. 34, Ed6, p 360-376, 2010

[36] OBEIZI, Z. *Évaluation microbiologique et toxicologique des nanoparticules d'oxyde de zinc élaborées par synthèse verte*. Thèse de doctorat. Université BADJI MOKHTAR – ANNAB, p 5, 2022.

[37] Niravkumar, R. Bhushan, S.*Nanopreparations to overcomemultidrugresistance in cancer.* NIH,2013

[38] :Khemissat, G. ALLOUNE ,M. *Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules à l'aide de d'extrait de menthe*. Mémoire de Master Académique. Université KasdiMerbah-OUERGULA, 2021.

[39] Jeff Morris. Jim Willis. *Nanotechnology White Paper.* United States Enviromental Protection Agency, p 120, 2007.

[40] Griffin, S. Masood, M.I. Nasim, M.J. Sarfraz, M. *Natural nanoparticles: A particular matterinspired by nature. Antioxidants*,2018.

[41] Chauvel, R. *Application des nanoparticules d'argent en thérapeutique.* Thèse de Doctorat en pharmacie. Faculté de Pharmacie Université Claud Bernard Lyon ,2018 .

[42] Gatoo, AM. Sufia, N. Arfat, Y. Dar, AM. Khusro Qasim. Swaleha, Z**.** *Propriétés physicochimiques des nanomatériaux : implication dans les manifestations toxiquesassociées.* BiomedRes International, 2014

[43] Kumbhakar, P. Suprakas, S. Andrey L. Stepanov. *Optical Properties of Nanoparticles and Nanocomposites.* Journal of Nanomaterials, 2014.

[44] Min, S. Tae, H. Sangwook, L. Song, J. *Simulation of electricalconductivity for nanoparticles and nanotubes composite sensoraccording to geometricalproperties of nanomaterials*. Composites Part B Engineering 174, 2019.

[45] Campbell, C,T. López ,N. Vajda, S. *Catalyticproperties of model supportednanoparticles*. J. Chem. Phys, 2020.

[46] Jo, D. Son, J.G. Kim ,J. Lee, G. Kim, H. *Biologicalproperties of engineerednanomaterials.* Metrology and Standardization of Nanotechnology. 2017.

[47] Prabha ,S. Arya ,G. Chandra ,R. Ahmed ,B. Nimesh,S. *Effect of size on biologicalproperties of nanoparticlesemployed in genedelivery*. Artif. CellsNanomed. Biotechnol. 2014.

[48] INRS, Santé et Sécurité au Travail, 2022, site web https://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/terminologie-definition.html

[49] BOULKOUMANE, K. MOUISSI, F. *Synthèse des nanoparticules d'argent par méthode biologique pour des applications antibactériennes et photocatalytiques.* Mémoire de master. Université KASDI MERBAH ,OUARGLA, 2020.

[50] TABAI ,W. DJOUDI, D. GOSSA, H. *Etude bibliographique sur la synthèse verte des nanoparticules métalliques.* Mémoire de Master. Université EchahidHamma Lakhdar –EL OUED,2020.

[51] R. G. Haverkamp. A. T. Marshall. *The mechanism of metalnanoparticle formation in plants: limits on accumulation.* Journal of NanoparticleResearch, vol. 11, p1453-1463, 2009.

[52] Reggab ,R. *Étude des propriétés physiques des oxydes métalliques ZnO et MgO par le calcul Ab into.* Mémoire de Master. Université Mohamed El-bachir El-Ibrahimi, Bordj Bouarreridj, 2023.

[53] Sali, S. Boumaour, M. Zair Tala , R. *Preparation and characteristic of lowresistive zinc oxidethin films usingchemical spray technique for solarcells application,* 2008.

[54] Théophile Jules Pelouze. Edmond Fremy. *Cours de chimie générale*. Livre vol 2, 2008.

[55] BENRAMACHE, S. *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium.* Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider, Biskra, 2012.

[56] M. François GAL. *Nanostructures hybrides à base de nanoparticules de platine greffées de polymère et d'enzymes : élaboration, caractérisation et comportement électrochimique.* Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2010.

[57] Cuong, H. Pansambal, S. Ghotekar, S .RajeshwariOza Nguyen. *New frontiers in the plant extractmediatedbiosynthesis of copperoxide (CuO) nanoparticles and theirpotential applications: A review.*NIH , 2022.

[58] Powar, N. Patel, V. Pagar, PK. Pandav, RS. *Cu Nanoparticle: Synthesis, Characterization and Application.* ChemicalMethodologies , vol.3, 2019.

[59] Azam, A. Arham, A. Oves, M. Khan, S. Habib, S. Memic, A. *Antimicrobialactivity of metaloxidenanoparticlesagainst Gram-positive and Gram-negativebacteria: a comparative study*. National Center for Biothecnology Information, 2012.

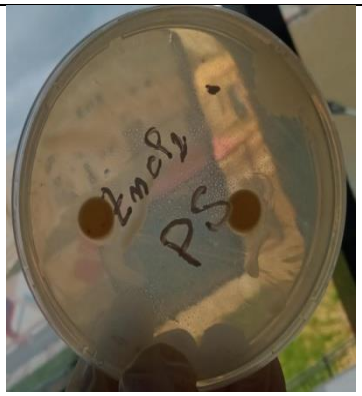
[60] Seyyed, M. Younès, G. Atapour, A. Amani, M.*Synthèse verte de nanoparticules d'argent vers des applications bio et médicales : étude de synthèse*. Une revue internationale, p 855-872, vol 46, 2018.

[61] Rafique, M. Sadaf, I. ShahidRafique, M. Tahir, M. *Une revue sur la synthèse verte des nanoparticules d'argent et leurs applications*. Une revue internationale, p 1272-1291, vol 45, 2016.

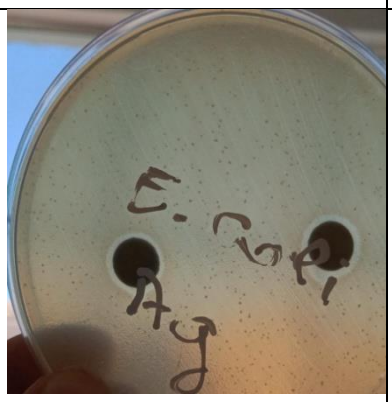
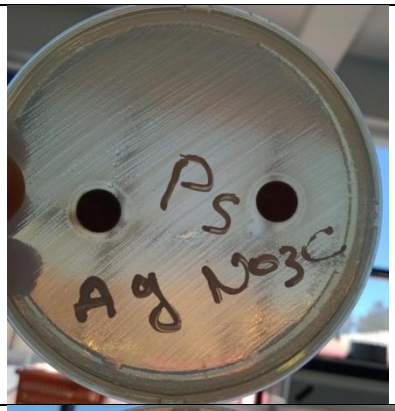
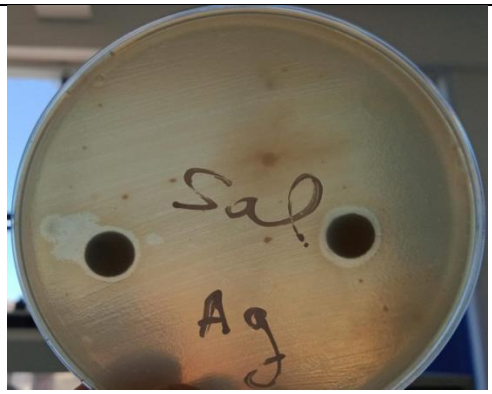
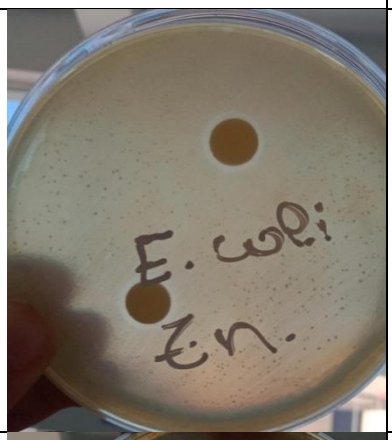
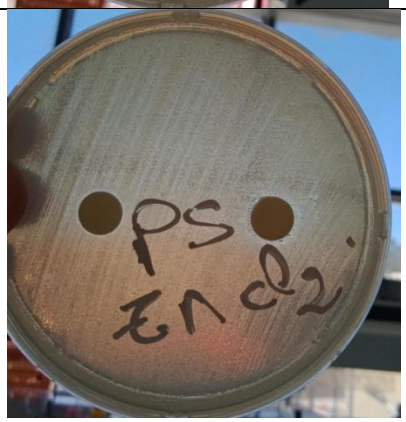
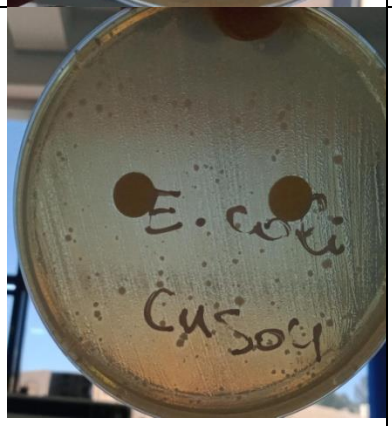
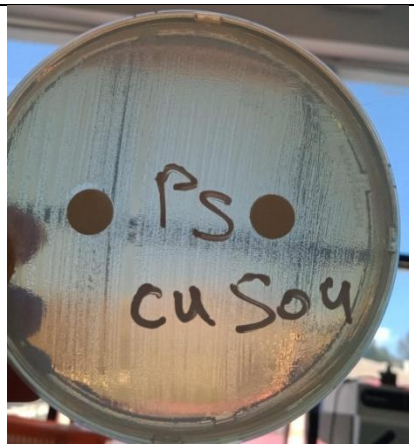
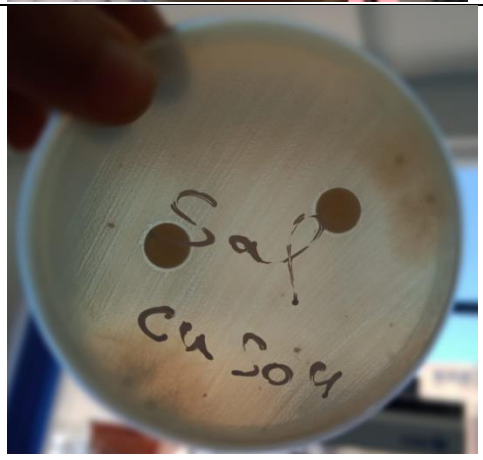
[62] TEDJANI, M.TOUATI, B. *Synthèse de nanoparticules de ZnO par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera.L*. Mémoire de master. Université EchahidHamma Lakhdar-ELOUED, 2017.

Les Annexes

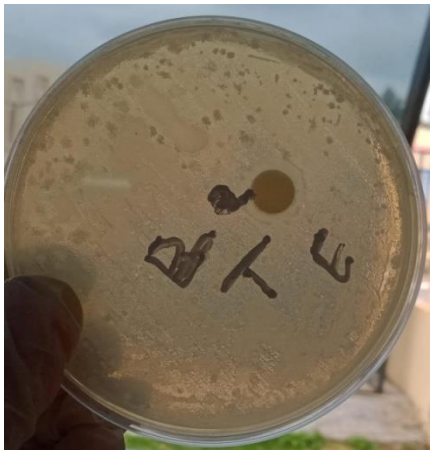
Résultat de l'évaluation de l'activité antibactérienne avec la plante de *Punicagranatum*

	Escherichia coli	***Pseudomonas aeruginosa***	***Salmonella***
AgO			
ZnO			
CuO			

Résultat de l'évaluation de l'activité antibactérienne avec la plante *Ammodaucus leucotrichus*

	Escherichia coli	*Pseudomonas aeruginosa*	*Salmonella*
AgO			
ZnO			
CuO			

/



Témoin