

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département Sciences de la matière



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en: Chimie Organique
Domaine: Sciences et Technologie
Filière: Chimie
Spécialité: Chimie Macromoléculaire
Thème

**Contribution chimique et biologique des nanoparticules
synthétisées à partir d'une plante**

Présenté Par:

- 1) Melle. **BOUDKHIL Malak**
- 2) Melle. **BENHADDOU Asma Nour El houda**

Devant le jury composé de:

| | | | |
|---------------------|-----|--------------------------|---------------------|
| Dr. RAMDANI Nassima | MCA | UAT.B.B (Ain Témouchent) | Présidente |
| Dr. BENDIAF Houria | MCA | UAT.B.B (Ain Témouchent) | Examinatrice |
| Dr. FEKIH Nadia | MCA | UAT.B.B (Ain Témouchent) | Encadrante |

Année Universitaire 2023/2024

Remercîments
ET
Dédicaces

Remerciements

Nous commençons par remercier Dieu « **ALLAH** » de nous avoir donné la force , la Santé et la patience pour pouvoir mener ce travail. Nous remercions tout particulièrement notre promotrice, Mme **FEKIH Nadia** pour l'honneur qu'elle nous a fait en nous encadrant, de nos avoir guidé durant ces mois, et de nos avoir assuré les moyens pour effectuer ce travail dans les meilleures conditions , pour l'aide précieuse qu'elle nous a apportées, pour ses remarques et ses conseils avisés, qui nous ont permis de mener à bien ce travail, Que Dieu Tout Puissant vous bénisse Santé, prospérité et bonheur.

Nous remercions également Madame **RAMDANI**, qui nous a fait l'honneur de présider notre jury et l'examinatrice **BENDIAF** pour nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail qu'elle trouve l'expression de notre profond respect.

Nous tenons à remercier **Dr.BENOUALI Mohamed El Amine** pour nous aider dans la partie pratique de cette étude.

Nos remerciements vont aussi à tous les membres de l'équipe de laboratoire de nous avoir accueillis au sein du laboratoire.

Grand et respectueux remerciement va à tous les enseignants du département de chimie à l'université Belhadj Bouchaib d'Ain T'émouchent, pour l'aide pendant notre formation d'étude et à tous ceux qui nous ont apportées leur soutien et leurs encouragements durant la réalisation de ce travail.

Nous sommes reconnaissants envers notre famille et nos amis pour leur soutien constant, leur encouragement et leur amour inconditionnel. Leur présence a été une source de motivation et de réconfort tout au long de notre parcours académique exigeant.

Que Dieu Tout Puissant vous bénisse Santé, prospérité et bonheur.



BOUDKHIL Malak & BENHADDOU Nour El houda





Dédicaces

C'est avec l'aide et la grâce du Dieu que j'ai achevé ce modeste travail que je dédie :

A mes très chers parents que Dieu les garde, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur confiance qu'ils m'ont toujours témoigné, leur soutien et leurs prières tout au long de ma vie, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mon amour pour les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon instruction et mon bien-être.

A mes grands-parents que Dieu le tout puissant les accueille dans son vaste paradis.

A mon cher oncle le professeur BOUAFIA Hamza et sa famille.

A mes chères sœurs Imene, Israa, Ritadj et mon cher frère Ibrahim.

A tout ma famille, mes oncles et mes tantes sans oublier, mes cousins et cousines.

A mes chères cousines : Asmaa, Hadjer, Nesrine.

A mes chères amies Fatiha et Hadil et leurs familles.

A mes amis qui ont cru en moi et qui ont toujours encouragé, et avec qui j'ai Passé des années inoubliables.

A mon binôme BENCHADOU Nour El houda qui a partagé le travail avec moi.

A tous les amis qui m'ont soutenu dans mon parcours universitaires et mes collègues dans ce travail.

A tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

A toute la promotion de Chimie Macromoléculaire sans exception.

A tous ceux que j'aime et que je respecte.

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

MALAK





Dédicaces



Je dédie ce modeste travail

À Dieu

*Tout puissant, qui m'a donné la force, la santé et le courage de réaliser ce
Précieux travail.*

*À celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoirs, à ma source de force
"Ma Mère".*

*À mon support dans ma vie, qui m'a appris et m'a dirigé vers la gloire
"Mon Père".*

*Un grand merci pour tous vos sacrifices, votre amour, votre
encouragement, votre soutien et vos prières tout au long de mes études. Vous
avez su m'inculquer le sens du devoir, de la responsabilité, de la dignité, de
l'honneur et de l'humilité.*

*Je ne pourrais jamais vous rendre ce que vous avez fait pour moi, mais
j'espère seulement que vous trouverez dans ce modeste travail, un réel motif de
satisfaction.*

*À mes frères : **Samy et Yousef** ma belle-sœur : **Ritaj***

*À mon meilleur amis **Aya** et mes belles cousines : **Amel, Asma, Fatima,
Ahlem***

À toute ma famille et mes amis

*Pour leur soutien moral et leurs conseils précieux tout au long de mes
études.*

*À mon binôme **Malak** Pour leur soutien moral, sa patience, sa sympathie et
sa compréhension tout au long de ce travail, Et tous mes salutations à tous mes
collègues et mes amis de la promotion du Master 2024 Pour les sympathique
moments qu'on a passé ensemble.*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à
mes cotes.*

Houda



Liste des figures

| N° | Titre | Page |
|----|---|------|
| 1 | <i>Daucus crinitus</i> . | 5 |
| 2 | <i>Daucus crinitus</i> sèche. | 5 |
| 3 | Distribution de la plante <i>Daucus crinitus</i> à travers le monde (Registry Migration.Gbif.Org, 2023). | 5 |
| 4 | <i>Daucus crinitus</i> (Castroviejo, 1986). | 6 |
| 5 | Classification de la plante <i>Daucus crinitus</i> Desf, 2024). | 6 |
| 6 | Tige de la plante <i>Daucus crinitus</i> (David Santos, 2021). | 7 |
| 7 | La tige de la plante <i>Daucus crinitus</i> (Castillo, J.L, 2024). | 7 |
| 8 | Les fleurs de la plante (Castillo, J.L, 2024). | 7 |
| 9 | Les fleurs de la plante (David Santos, 2021). | 7 |
| 10 | le fruit de la plante (Castillo, J.L, 2024). | 8 |
| 11 | Le fruit de la plante (David Santos, 2021). | 8 |
| 12 | Gamme de tailles des NPs. | 9 |
| 13 | Type des nanoparticules. | 13 |
| 14 | Différentes structures de nanoparticules de ZnO: a cubique rocksalt, b cubique zincblende, c Hexagonal-Wurtzite. | 20 |
| 15 | Carte géographique de la wilaya de Tlemcen. | 23 |
| 16 | Préparation de l'extrait de la plante. | 24 |
| 17 | presseuse de centrifugation. | 26 |
| 18 | Nanoparticule de ZnO. | 26 |
| 19 | les nanoparticules après calcination. | 27 |
| 20 | Protocole d'évaluation du Test de piégeage du radical libre DPPH. | 31 |
| 21 | Piégeage des radicaux libre de DPPH. | 31 |
| 22 | Protocole d'évaluation du Test de la réduction du fer FRAP. | 32 |
| 23 | Test de FRAP. | 33 |
| 24 | Différents mécanismes responsables de l'activité antibactérienne des NPs de ZnO. | 34 |
| 25 | Activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO (méthode des puits). | 35 |
| 26 | Schéma représentatif du Principe de la photocatalyse avec le semi-conducteur ZnO (Tran et al, 2023). | 37 |
| 27 | Influence de la différente masse de catalyseur ZnO dans la dégradation photoquatalitique. | 38 |
| 28 | Influence de la différente concentration du bleu de méthylène dans la dégradation photocatalitique. | 39 |
| 29 | nanoparticules d'oxyde de Zinc. | 40 |
| 30 | Variation de l'inhibition du DPPH en fonction de la concentration de l'acide ascorbique et les nanoparticules de ZnO. | 43 |
| 31 | Histogramme 01 des valeurs des IC50 de l'acide ascorbique et les nanoparticules de ZnO. | 44 |
| 32 | Absorbance en fonction des Concentrations d'acide ascorbique et les nanoparticules de ZnO. | 45 |
| 33 | zones d'inhibition. | 46 |
| 34 | L'histogramme 02 des zones d'inhibitions des nanoparticules de ZnO. | 47 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 35 | Le pourcentage de dégradation pour différentes masses de ZnO. | 49 |
| 38 | Le taux de dégradation photocatalytique de bleu de méthylène. | 50 |

Listes des tableaux

| N° | Titre | page |
|-----------|---|-------------|
| 1 | Classification des ZnO NPs. | 17 |
| 2 | Domaines d'applications de NP de ZnO. | 21 |
| 3 | Quelques caractéristiques du bleu de méthylène (Boumchita et al, 2016). | 36 |
| 4 | Résultat des spectres infrarouge des nanoparticules d'oxyde de zinc. | 42 |
| 5 | Résultat de la dégradation photo catalytique de bleu du méthylène. | 49 |
| 6 | Résultat de la dégradation photo catalytique de bleu du méthylène. | 51 |

Listes des abréviations

D : *Daucus*.
Zn : Zinc.
ZnO : Oxyde de zinc.
NPs : Nanoparticules.
ZnO NPs : Nanoparticules d'oxyde de zinc.
DPPH : 2,2-Diphényl-1-picrylhydrazyle.
FRAP: Test de la réduction du fer.
% : Pourcentage.
µl: Microlitre.
DMSO : Diméthyle sulfoxyde.
IC50 : Concentration d'inhibition de 50% des radicaux libres.
µg : Microgramme.
FeCl₃ : Ferrique chloride.
K₃Fe (CN)₆ : Potassium ferricyanide.
ADN : Acide désoxyribonucléique.
H₂O₂ : Le peroxyde d'hydrogène.
Sm : Solution mère.
°C : Degré Celsius.
ADN : Acide désoxyribonucléique.
eV: Electron volt.
Fe: Fer.
KBr : Potassium bromide.
mg : Milligramme.
MH : Mueller Hinton.
Min : minute.
ml : Millilitre.
G: Grams.
L: Litre.
O₂• : Dxygène.
OH• : Radical hydroxyle.
ROS : Espèce réactif oxygène.
UV : Ultra-violet.
Vis : visible.
UV-Vis : Ultraviolet visible spectromètre.
DRX : Diffraction des rayons X.
PH : Potentiel d'Hydrogène.
E. coli : *Escherichia coli*.
P. aeruginosa : *Pseudomonas aeruginosa*.
S. aureus : *Staphylococcus aureus*.
BM : bleu de méthylène
NaOH : hydroxyde de sodium
H₂O : oxyde dihydrogènes
CO₂ : dioxyde de carbone
nm : nanomètre.
ZnC₄H₆O₄ : Acetate de zinc.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Dédicaces | |
| Liste des figures | |
| Listes des tableaux | |
| Listes des abréviations | |
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
| CHAPITRE I : ETUDE BOTANIQUE..... | 4 |
| I.1.Généralités sur les Apiacées..... | 4 |
| I.2. Le genre Daucus..... | 4 |
| I.3. Présentation de la plante Daucus crinitus..... | 4 |
| I.3.1. Définition | 4 |
| I.3.2.Distribution de la plante à travers le monde..... | 5 |
| I.3.3.Etude botanique de la plante | 5 |
| I.3.4.Substances bioactives..... | 8 |
| I.3.5.Composition phytochimique | 8 |
| I.3.6.Usage traditionnels..... | 8 |
| CHAPITRE II : LES NANOPARTICULES D'OXYDE DE ZINC..... | 9 |
| II.1.Propriétés des nanoparticules..... | 9 |
| II.1.1.Propriété physique | 9 |
| II.1.2.Les propriétés mécaniques..... | 9 |
| II.1.3.Les propriétés thermiques..... | 10 |
| II.1.4.Propriétés chimiques..... | 10 |
| II.1.5.Propriétés biologiques..... | 10 |
| II.2.Source des nanoparticules..... | 10 |
| II.2.1.Les nanoparticules naturelles..... | 10 |
| II.2.2.Les nanoparticules anthropiques..... | 10 |
| II.2.3.Les nanoparticules artificielles | 11 |
| II.3.Les méthodes de synthèse des nanoparticules | 11 |
| II.3.1.Méthode physique..... | 11 |
| II.3.2.Méthode chimique | 11 |
| II.3.3.Synthèse verte | 11 |
| II.4.Les types des nanoparticules..... | 12 |
| II.4.1.Nanoparticules organiques..... | 12 |
| II.4.2.Nanoparticules inorganiques..... | 12 |
| II.4.3.Nanoparticules de céramique..... | 13 |

| | |
|---|----|
| II.4.4.Nanoparticules biologiques ou bio-nanoparticules..... | 13 |
| II.5.Caractéristique des nanoparticules..... | 13 |
| II.5.1.Taille | 13 |
| II.5.2.Surface | 14 |
| II.5.3.Composition..... | 14 |
| II.5.4.Morphologie de surface des nanoparticules..... | 14 |
| II.5.5.Concentration des nanoparticules | 14 |
| II.6.Domaine d’application des nanoparticules | 14 |
| II.6.1.Genierie tissulaire | 15 |
| II.6.2.Cosmétique | 15 |
| II.6.3.Dans l'automobile | 15 |
| II.6.4.Dans l'électronique..... | 15 |
| II.6.5.Alimentation | 15 |
| II.6.6.Les peintures et revêtements | 15 |
| II.6.7.Dans la sante | 16 |
| II.6.8.Antimicrobiens..... | 16 |
| II.6.9.Pesticides et herbicides | 16 |
| II.7.Effet toxique des nanoparticules | 16 |
| II.7.1.Pour l’organisme humain..... | 16 |
| II.8.Les nanoparticules d'oxyde de zinc..... | 17 |
| II.8.1.Définition | 17 |
| II.8.2.Morphologie..... | 17 |
| II.8.3.Classification des ZnO NPs | 17 |
| II.8.4.Synthèse des NPs de ZnO | 18 |
| II.8.5.Structure des nanoparticules de zinc..... | 19 |
| II.8.6. Propriétés des nanoparticules de ZnO..... | 20 |
| II.8.7.Applications | 21 |
| CHAPITRE III: MATERIELS ET METHODES | 23 |
| Introduction | 23 |
| III.1.Matériel végétal | 23 |
| III.1.1.Récolte du matériel végétal | 23 |
| III.1.2.Préparation de la plante | 24 |
| III.2.Préparation des nanoparticules de ZnO | 24 |
| III.2.1.Méthode de biosynthèse des nanoparticules de ZnO..... | 24 |
| III.2.2.Calcul de rendement | 27 |
| III.3.Techniques d’analyse et de caractérisation | 27 |
| III.3.1.La spectroscopie infrarouge (IR)..... | 28 |

| | |
|--|----|
| III.3.2. Diffraction des rayons-X sur poudre (DRX) | 28 |
| III.4. Evaluation de l'activité antioxydant | 29 |
| III.4.1. Test de piégeage du radical libre DPPH | 30 |
| III.4.2. Test de la réduction du fer FRAP | 32 |
| III.4.2.1. Définition | 32 |
| III.4.2.2. Principe | 32 |
| III.4.2.3. Mode opératoire | 32 |
| III.5. L'activités antibactérienne | 33 |
| III.5.1. Généralité sur les bactéries | 33 |
| III.5.2. Principe | 33 |
| III.5.3. Mode opératoire | 34 |
| III.6. Evaluation de la dégradation photo-catalytique de bleu de méthylène a base des nanoparticules | 35 |
| III.6.1. Le bleu de méthylène | 36 |
| III.6.2. Principe | 36 |
| III.6.3. Effet de masse de catalyseur | 37 |
| III.6.4. Effet de concentration de polluant | 38 |
| CHAPITRE IV : RESULTAT ET DISCUSSION | 40 |
| Introduction | 40 |
| IV.1. Le rendement d'extrait | 40 |
| IV.2. Techniques d'analyse et de caractérisation | 40 |
| IV.2.1. Analyse des spectres d'IR | 41 |
| VI.2.2. Résultats de la diffraction des rayons X | 41 |
| IV.3. Evaluation de l'activité antioxydant | 42 |
| IV.3.1. Test de piégeage du radical libre DPPH | 42 |
| IV.3.2. Test de la réduction du fer FRAP | 44 |
| IV.4. Evaluation de l'activité antibactérienne des nanoparticules synthétisées | 45 |
| IV.5. Résultat de la dégradation photo catalytique de bleu du méthylène | 47 |
| IV.5.1. Effet de différente masse de photo catalyseur ZnO | 47 |
| IV.5.2. effet de différente concentration de colorant (BM) | 48 |
| Conclusion Générale | 51 |
| Références bibliographiques | 53 |

الملخص

Résumer

Abstract

***INTRODUCTION
GENERALE***

INTRODUCTION GENERALE

La nanotechnologie est une branche de la science qui se concentre sur la synthèse

de matériaux et la manipulation à petite échelle (1-100 nm) de matériaux d'origine végétale, chimique et microbienne et de divers matériaux (**Puja et al, 2023**). Les nanomatériaux sont des matériaux microscopiques de dimensions nanométriques utilisés dans différents domaines, ils possèdent des propriétés distinctes, telles qu'une grande surface et des effets de taille quantique, et sont considérés comme un état significatif de la matière (**Murali et al, 2021**).

Les nanoparticules métalliques (nanoparticules de métal ou d'oxyde métallique) ont acquis une popularité remarquable en raison de leurs intéressantes propriétés biologiques, physiques, chimiques, magnétiques et optiques (**Bukhari et al, 2021**), elles ont de nombreuses applications prometteuses dans les domaines de l'agriculture, des catalyseurs, de l'électronique, des fibres optiques, des capteurs, de l'industrie alimentaire, des cosmétiques, de l'étiquetage biologique et de la biomédecine (**Murali et al, 2021**).

Les nanoparticules d'oxyde de zinc ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leur rapport surface-volume élevé, de leur nature optique, morphologique et chimique unique, et de leurs applications diverses et de pointe (**Jadoun et al, 2024**), elles sont apparus comme un excellent candidat dans les domaines de l'optique, de l'électricité, de l'emballage alimentaire et, en particulier, de la recherche biomédicale (**Singh et al, 2020**).

Plusieurs études ont montré que les nanoparticules de ZnO possèdent une activité antibactérienne efficace contre de nombreux types de bactéries pathogènes, ce qui en fait une bonne option pour de nombreuses applications médicales. En outre, les NPs de ZnO présentent une excellente activité de photo dégradation pour différents types de colorants organiques et sont donc largement utilisées dans les applications photo catalytiques (**Xulu et al, 2022**).

Traditionnellement, les NPs de ZnO sont synthétisées à l'aide de procédés physiques et chimiques, qui offrent un taux de production plus élevé et permettent de mieux contrôler la taille des NPs. Néanmoins, ces méthodes sont considérées comme défavorables en raison des coûts d'investissement élevés, des besoins énergétiques importants et de l'utilisation de produits chimiques toxiques et dangereux. Par conséquent, ces caractéristiques entraînent une pollution secondaire de l'environnement. En outre, une étude antérieure a démontré que la synthèse

chimique des NPs est toxique et moins biocompatible. Il est donc nécessaire d'explorer et de développer des alternatives plus propres, sûres pour l'environnement, économiques et biocompatibles pour synthétiser les nanoparticules (Mohd Yusof et al, 2019).

Par conséquent, le domaine de la science des nanomatériaux a connu un regain d'intérêt pour la synthèse verte (bio) de nanoparticules qui ont été saluées comme étant biologiquement sûres et respectueuses de l'environnement. Cette approche présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes physiques/chimiques traditionnelles, comme sa simplicité, sa nature, son faible coût, son potentiel de production à grande échelle, l'absence de produits chimiques supplémentaires et la production de nanoparticules plus stables et biocompatibles (Mthana et al, 2022).

La synthèse verte à partir d'extraits de plantes est la voie verte la plus prometteuse parmi les différentes approches biosynthétiques (bactéries, champignons, enzymes, etc.). (Aldeen et al, 2022) qui implique certaines procédures rigoureuses telles que le besoin élevé de milieux de culture, qui peuvent être coûteux et prendre du temps, la pathogénicité et la non-faisabilité d'une production à grande échelle (Mthana et al, 2022).

Parmi les plantes médicinales importantes, *Daucus crinitus* est une espèce élégante du genre *Daucus*, appartenant à la famille botanique des *Apiaceae*, connue pour ses caractéristiques distinctives et ses propriétés médicinales (Nascimento, 2011). Leur activités biologique sont étroitement liée à leur richesse en substances actives, qu'elles renferment tels que les composés phénoliques.

Cependant, il n'y a pas beaucoup d'études sur celui-ci d'un point de vue phytochimique et biologique .C'est pour cela le but principal de notre travail est l'étude chimique et biologique des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées par l'extrait de la plante *Daucus Crinitus*.

Notre mémoire comporte deux parties :

- ✚ La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique elle porte deux chapitres :
 - **Le premier chapitre** présente une étude botanique de la plante sélectionnée.
 - **Le deuxième chapitre** est consacré aux généralités sur les nanoparticules et plus particulièrement les nanoparticules d'oxyde de zinc.
- ✚ La deuxième partie a été consacrée sur la démarche expérimentale, le matériel utilisé, les méthodes employées et les résultats, elle porte deux chapitres :

- Le troisième chapitre présente la biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc à base d'extrait de la plante, cette étape est suivie par l'analyse et caractérisation des nanoparticules par la spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX), ainsi que l'évaluation de l'activité antioxydant, et antibactérienne des nanoparticules vis-à-vis de quatre souches de référence, aussi dans cette partie nous avons étudié la dégradation photo-catalytique de bleu de méthylène.
- Le quatrième chapitre portera sur l'exploitation des résultats et la discussion.
- Enfin, une conclusion générale qui est résume l'ensemble des résultats obtenu et les perspectives proposées pour pouvoir compléter cette étude.

CHAPITRE I

ETUDE BOTANIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BOTANIQUE

I.1. Généralités sur les Apiacées

Les Apiacées, également connue sous le nom d'Ombellifères en raison de la structure de ses fleurs, qui sont disposées en ombelles. C'est une famille de plantes homogènes sur le plan botanique et compte près de 3000 espèces (**Durand, 2008**), se répartissant dans toutes les régions tempérées mais surtout dans l'hémisphère Nord (**Paloma, 2012**).

Les plantes de la famille des Apiacées sont essentiellement des plantes herbacées annuelles, bisannuelles ou le plus souvent vivaces (**Paloma, 2012**).

I.2. Le genre *Daucus*

Le genre *Daucus* est un membre de la famille des Apiacées et comprend environ 20 espèces reconnues qui sont répandues dans l'hémisphère nord, avec quelques espèces en Amérique du Sud et en Australie. Ce sont généralement des plantes herbacées bisannuelles, rarement annuelles, qui poussent à partir de racines pivotantes minces à très robustes.

La zone ancestrale du genre *Daucus* englobe la région méditerranéenne, particulièrement l'Afrique du Nord, où une spéciation importante s'est produite (**Nowicka et al, 2016**).

I.3. Présentation de la plante *Daucus crinitus*

I.3.1. Définition

Daucus crinitus est une espèce élégante du genre *Daucus*, appartenant à la famille botanique des Apiaceae, connue pour ses caractéristiques distinctives et ses propriétés médicinales.

Elle fleurit de mai à juillet et peut survivre dans tous les types de sol, qu'ils soient cultivés ou non, et montre une grande résistance aux périodes de sécheresse (**Nascimento, 2011**).



Figure 01: *Daucus crinitus*.



Figure 02: *Daucus crinitus* sèche.

I.3.2. Distribution de la plante à travers le monde

La plante est distribuée dans le sud de l'Espagne et du Portugal, ainsi que du nord de l'Algérie, du Maroc et de la Tunisie (Nascimento, 2011).

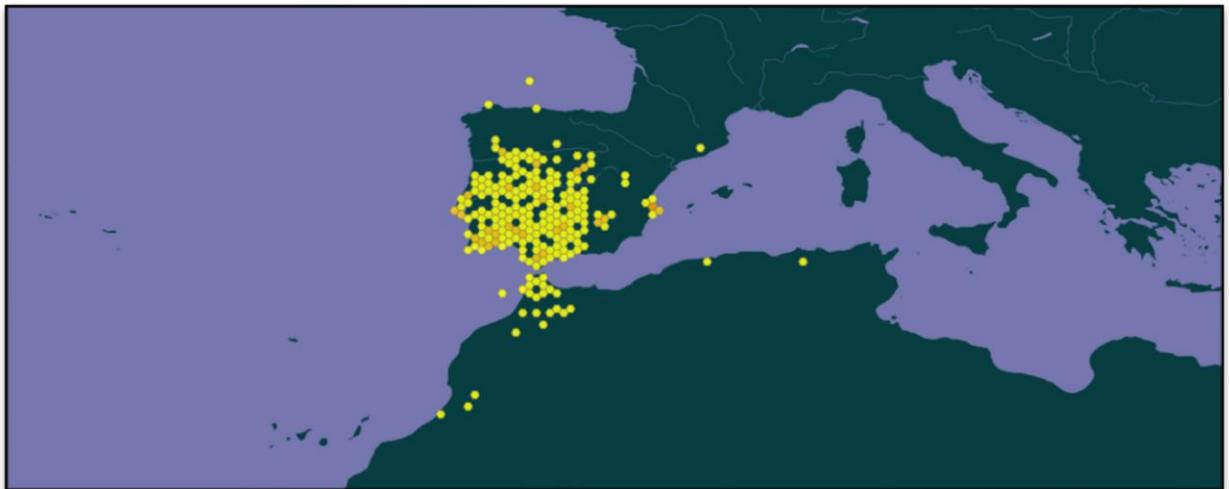


Figure 03: Distribution de la plante *Daucus crinitus* à travers le monde (Registry Migration.Gbif.Org, 2023).

I.3.3. Etude botanique de la plante

I.3.3.1. Classification

| |
|--|
| <p>Règne : Plantae.</p> <p>Embranchement: Streptophyta.</p> <p>Classe : Equisetopsida.</p> <p>Sous-classe : Magnoliidae.</p> <p>Ordre : Apiales.</p> <p>Famille : Apiaceae.</p> <p>Genre : Daucus.</p> <p>Espèce : <i>Daucus crinitus</i>.</p> |
|--|

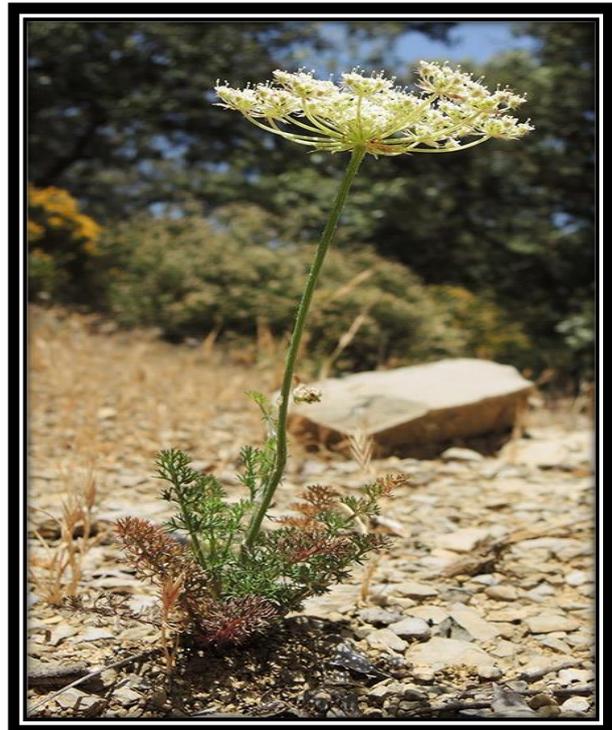


Figure 04: Classification de la plante *Daucus crinitus*.

Figure 05: *Daucus crinitus* (Castroviejo, 1986).

I.3.3.2. Morphologie

Daucus crinitus est une plante vivace, dont la hauteur varie de 15 à 80 cm, à souche épaisse fibreuse par les restes des vieilles gaines persistantes à la base.

❖ La tige est dressée, peu ramifiée, rude à scabrescente par de fines aculéoles rétroscées. Les feuilles sont 2 à 4 pennatiséquées, à 4–8 paires de segments verticillés, sessiles, courts, à lobes scabres et linéaires-lancéolés, d'une largeur de 0,5 à 0,7 mm ; feuilles caulinaires étant semblables et réduites.

❖ Les ombelles sont pédonculées, d'un diamètre de 3 à 10 cm, à (8)15-25 rayons, scabrescents, inégaux, supérieurs aux 5 à 10 bractées persistantes, entières, trifides ou pennatiséquées, à segments sétacés-scabres ; ombellules sont à rayons inférieurs ou égaux aux 5 à 10 bractéoles, sétacées, indivises ou bitrifides.

❖ Les fleurs à sépales peu marqués, ont les pétales blancs, bilobés, les externes des marginales un peu plus grands.

❖ Le fruit de 4 à 7 mm, est oblong, à stylopode annulaire, conique, inférieur aux styles. Les méricarpes à côtes primaires peu visibles à 2 rangs de poils courts ; côtes secondaires à entre 8 et 12 aiguillons fins, soyeux, peu rigides, brun-pourpre, élargis à la base, mais peu confluent, de 1,5 à 2 fois supérieurs à leur largeur (Castroviejo, 1986).

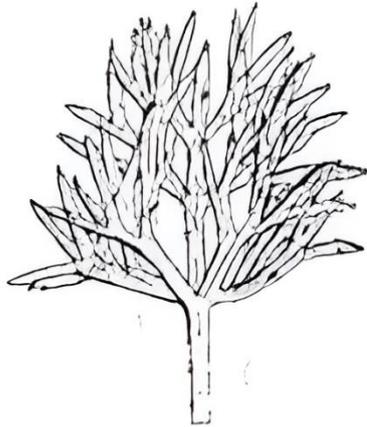


Figure 06: La tige de la plante *Daucus crinitus* (Castillo, J.L, 2024).



Figure 07: Tige de la plante *Daucus crinitus* (David Santos, 2021).

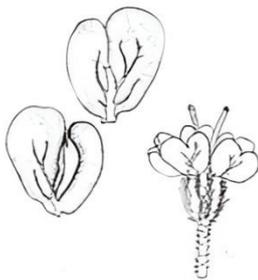


Figure 08: Les fleurs de la plante (Castillo, J.L, 2024).



Figure 09: Les fleurs de la plante (David Santos, 2021).

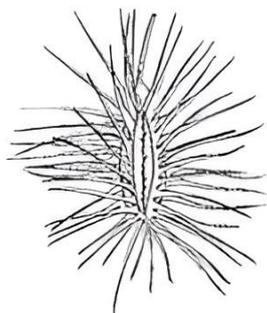


Figure 10: Le fruit de la plante (Castillo, J.L, 2024).



Figure 11: Le fruit de la plante (David Santos, 2021).

I.3.4.Substances bioactives

Toutes les parties de la plante *D. crinitus* sont riches en acides gras saturés. L'acide laurique a été identifié comme le composé principal, constituant 17,9 % dans les feuilles, 17,5% dans les tiges et 18 % dans les racines.

La fraction insaponifiable des feuilles et des tiges était caractérisée par des produits constitutifs aliphatiques et des hydrocarbures monoterpéniques. Des composés sesquiterpéniques étaient également présents, mais en faibles quantités (Dib et al, 2010).

I.3.5.Composition phytochimique

Le criblage phytochimique des extraits bruts de tiges/feuilles a révélé la présence de différents types de groupes chimiques tels que les tanins, les flavonoïdes, les acides phénoliques et les coumarines (Bendiabdellah et al, 2012).

I.3.6.Usage traditionnels

- Selon une enquête menée par les herboristes une décoction des racines de *D. crinitus* est préparée et consommée comme boisson pour expulser le placenta après l'accouchement, cette boisson est également considérée comme un tonique.
- Les racines broyées sont utilisées comme épices dans les aliments et comme colloïde avec du miel (Bendiabdellah, 2014).

CHAPITRE II

LES NANOPARTICULES D'OXYDE DE ZINC

CHAPITRE II : LES NANOPARTICULES D'OXYDE DE ZINC

Introduction

La nanotechnologie est la branche qui comprend la synthèse, l'ingénierie et l'utilisation de matériaux dont la taille varie de 1 à 100 nm, appelés nanomatériaux.

Les nanoparticules sont des particules polymères sphériques composées de polymères naturels ou artificiels. Les matériaux de cette taille confèrent souvent des propriétés physiques et chimiques uniques et nouvelles, non rencontrées avec le matériau massif. Les nanoparticules trouvent des applications dans de nombreux domaines allant du biomédical à la cosmétique en passant par la catalyse. A ter face entre le matériau et son environnement telles que la tension superficielle et l'échelle nanométrique, la proportion des atomes d'une particule qui se trouve à sa surface augmentée. Ceci engendre une modification des propriétés mettant en jeu les échanges à la réactivité chimique des particules. Les propriétés des nanoparticules d'un même matériau peuvent être différentes selon les méthodes de synthèse (Anu Mary & Saravanakumar, 2017).

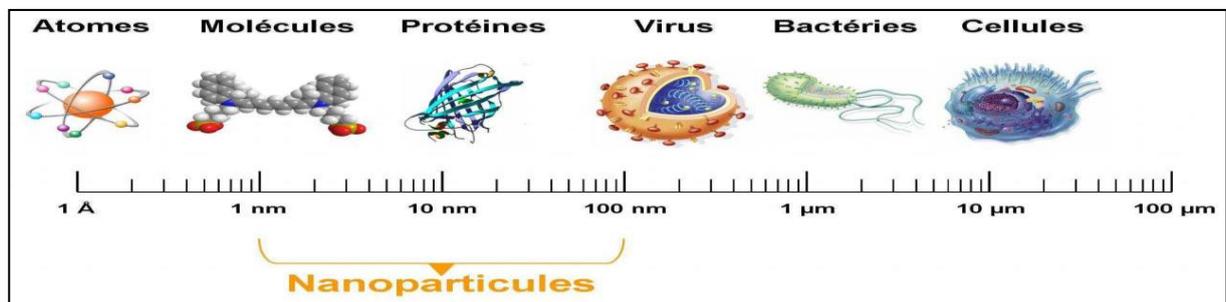


Figure 12: Gamme de tailles des NPs (Brahim, Abdelouahab & Oussama, 2023).

II.1. Propriétés des nanoparticules

II.1.1. Propriété physique

Les propriétés optiques d'une nanoparticule comprennent sa couleur, sa capacité à transmettre, et sa capacité à absorber et à réfléchir la lumière ultraviolette en solution ou après avoir été enduite sur une surface (Khan et al, 2022).

II.1.2. Les propriétés mécaniques

Les nanoparticules présentent diverses propriétés mécaniques, notamment la résistance, la fragilité, la dureté, la ténacité, la résistance à la fatigue, la plasticité, l'élasticité, la ductilité, la rigidité et la limite d'élasticité. La plupart des nanoparticules inorganiques et

non métalliques sont fragiles et n'ont pas de propriétés significatives de ténacité, de plasticité, d'élasticité. Les nanoparticules organiques, quant à eux, sont des nanoparticules flexibles et n'ont pas nécessairement des propriétés de fragilité et de rigidité (**Joudeh & linke, 2022**).

II.1.3. Les propriétés thermiques

Le transfert de chaleur dans les nanoparticules est principalement influencé par la conduction d'énergie due aux électrons et aux photons (vibration du réseau), ainsi que par les effets de diffusion qui les accompagnent. Les principales caractéristiques des propriétés thermiques d'une nanoparticule incluent la conductivité thermique, le pouvoir thermoélectrique, la Capacité thermique, et la stabilité thermique. La taille des NP affecte directement leur conductivité électrique et thermique (**Joudeh & linke, 2022**).

II.1.4. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques qui comprennent la réactivité des nanoparticules avec la cible, leur stabilité et leur sensibilité à des éléments tels que l'humidité, l'environnement, la chaleur et la lumière (**Khan et al, 2022**).

II.1.5. Propriétés biologiques

Les nanoparticules peuvent être utilisées dans des applications biologiques et environnementales en raison de leurs caractéristiques antibactériennes, antifongiques, désinfectantes et toxiques (**Khan et al, 2022**).

II.2. Source des nanoparticules

II.2.1. Les nanoparticules naturelles

Sont toutes les particules issues des activités terrigènes (érosion), des activités volcaniques, des feux de forêt, des activités marines (aérosols de sel) et des composés organiques (transformations gaz/particules), Parmi elles, on note les imogolites et allophanes, nanoparticules naturelles qui se présentent sous la forme de tubes (imogolites) ou une forme décrite comme sphérique mais dont la structure reste imprécise (allophanes) (**Lanone & Boczkowski, 2010**).

II.2.2. Les nanoparticules anthropiques

Sont produites par les activités industrielles humaines, notamment dans les secteurs de l'automobile, de l'agriculture et de l'industrie, principalement à travers les processus de combustion et la production d'aérosols (**Saeed & Khalid, 2019**).

II.2.3. Les nanoparticules artificielles

Les nanotubes de carbone et les nanoparticules semi-conductrices comme les points quantiques (QD) sont des exemples de nanomatériaux artificiels fabriqués consciemment à l'aide de procédures mécaniques et de fabrication précises.

Les nanoparticules artificielles sont fabriquées soit par fractionnement d'un matériau massif (approche descendante), soit par agglomération d'atomes (approche ascendante). Elles se présentent sous la forme de poudres, de gel ou de solutions. Leur intérêt réside dans leur taille qui leur confère des propriétés physico-chimiques inédites. Une même molécule peut d'ailleurs être inactive à l'échelle microscopique (10⁻⁶ m), et devenir très efficace à l'échelle nanoscopique (Mekuye & Abera, 2023).

II.3. Les méthodes de synthèse des nanoparticules**II.3.1. Méthode physique**

Avec les méthodes physiques, les particules sont créées en réduisant la taille du matériau source, approche dite descendante de la micro fabrication et de la nano fabrication. Les méthodes physiques incluent le broyage, la condensation de gaz, l'électro pulvérisation, la lithographie et la décomposition thermique (Selmani et al, 2022).

II.3.2. Méthode chimique

Les méthodes chimiques de fabrication de particules impliquent la nucléation et la croissance à partir de précurseurs atomiques ou moléculaires, généralement dans une phase liquide ou gazeuse. Cette approche ascendante comprend des techniques telles que la microémulsion, l'hydrothermie, la micro fluidique, la vaporisation chimique, la pyrolyse et le procédé sol-gel. La synthèse chimique des nanoparticules offre des avantages tels qu'une structure plus uniforme, des compositions chimiques complexes et une facilité d'échelle de production pour une fabrication rapide et économique (Selmani et al, 2022).

II.3.3. Synthèse verte

La synthèse verte des nanoparticules est une approche ascendante où la réduction/oxydation est la réaction principale. Les photochimiques végétaux ou les enzymes microbiennes agissent généralement pour réduire les composés métalliques en nanoparticules. Les composés phénoliques sont des agents actifs importants dans certaines de ces synthèses. De nos jours, on s'intéresse de plus en plus à l'utilisation de précurseurs non toxiques et respectueux de l'environnement, l'abaissement de la température de réaction,

l'absence de rejets de sous-produits non désirés et la pollution sont les principaux problèmes qui méritent une attention particulière dans une stratégie de synthèse verte.

Surface, ce qui les rend utiles dans des applications telles que les revêtements, les capteurs et l'électronique flexible (Shiraz et al, 2024).

II.4. Les types des nanoparticules

Les nanoparticules sont classées en différents types, l'organique, inorganique et à base de carbone.

II.4.1. Nanoparticules organiques

Les nanoparticules organiques comprennent la ferritine, les micelles, les dendrimères et les liposomes. Les nanoparticules organiques ne sont pas toxiques, biodégradables et certaines nanoparticules organiques ont une sphère creuse, comme les micelles et les liposomes. Elles sont également connues sous le nom de nanocapsules qui sont sensibles à la chaleur et à la lumière. Les nanoparticules organiques sont également connues sous le nom de nanoparticules polymériques. La forme la plus connue des nanoparticules organiques ou polymères est la nanosphère ou la nanocapsule (Ijaz et al, 2020).

II.4.2. Nanoparticules inorganiques

- Les nanoparticules inorganiques sont des NP qui ne possèdent pas d'atomes de carbone, elles ont les propriétés suivantes.
- Le carbone n'est pas présent dans les nanoparticules inorganiques.
- Les nanoparticules inorganiques ne sont pas toxiques.
- Les nanoparticules inorganiques sont biocomposables et hydrophiles.
- Les nanoparticules inorganiques sont plus stables que les organiques. Les nanoparticules inorganiques sont classées en nanoparticules métalliques et en nanoparticules d'oxyde métallique (Ijaz et al, 2020).

II.4.2.1 Nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques possèdent des propriétés optoélectriques uniques dues aux caractéristiques de résonance du plasma. La synthèse des nanoparticules métalliques est contrôlée par la forme, la facette et la taille (Ijaz et al, 2020).

II.4.2.2 Nanoparticules d'oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont généralement des semi-conducteurs, ce sont des composés chimiques acides, résultant de l'association d'atomes métalliques avec des atomes d'oxygène.

Le but de la synthèse des nanoparticules d'oxyde métallique est de modifier les propriétés de leurs nanoparticules métalliques respectives, comme les nanoparticules de fer qui sont oxydées en nanoparticules d'oxyde de fer.

La réactivité des nanoparticules d'oxyde de fer est accrue par rapport aux nanoparticules de fer.

Les exemples de nanoparticules d'oxyde métallique sont l'oxyde de zinc, le dioxyde de Silicium, l'oxyde de fer, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de cérium, l'oxyde de titane et la Magnétite (Ijaz et al, 2020).

II.4.3. Nanoparticules de céramique

Les nanoparticules de céramique sont également connues sous le nom de solides non métalliques. Les nanoparticules de céramique sont synthétisées par chauffage ou refroidissement successif. Les nanoparticules de céramique peuvent être polycristallines, amorphes ou poreuses (Ijaz et al, 2020).

II.4.4. Nanoparticules biologiques ou bio-nanoparticules

Les nanoparticules biologiques ou bio-nanoparticules sont des assemblages d'atomes ou de molécules préparés dans le système biologique et présentant au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm. Toutes les bio-nanoparticules sont des nanoparticules naturelles. Ces nanoparticules se divisent en deux catégories : les structures intracellulaires et les structures extracellulaires (Ijaz et al, 2020).

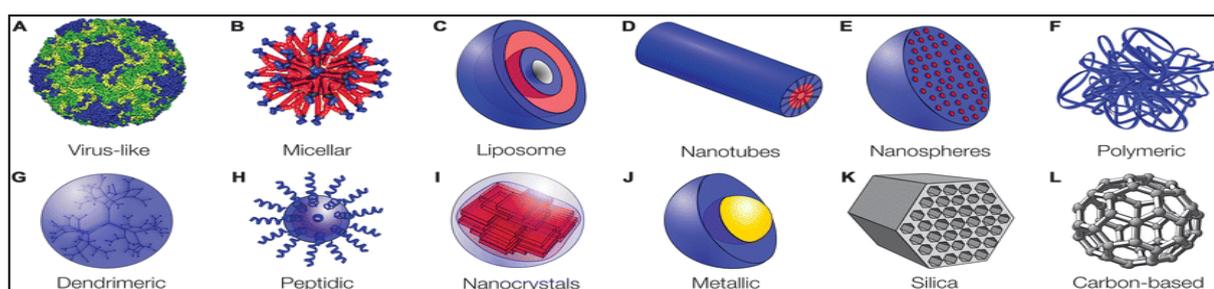


Figure 13: Types des nanoparticules (Nadaroglu, Alayli & Ince, 2017).

II.5. Caractéristique des nanoparticules

Le potentiel et l'utilisation des nanoparticules sont tous deux déterminés par les caractéristiques qui les distinguent :

II.5.1. Taille

La taille joue un rôle très important dans la réactivité des particules, grâce à la petite taille. Ce facteur détermine la taille de la particule, la façon dont elle est distribuée, et si la

particule est à l'échelle micro ou nanométrique. La microscopie électronique est une technique utilisée la plupart du temps pour mesurer la taille et la distribution des particules (**Cho et al, 2013**).

II.5.2.Surface

Les nanoparticules possèdent une propriété de réactivité avec le milieu ou elles se présentent à cause de ce que la plupart de ces atomes se trouvent sur la surface. Grâce à cette caractéristique, plus la surface spécifique augmente, plus la taille des particules diminue, donc, plus leur réactivité chimique et biologique augmente (**Cho et al, 2013**).

II.5.3.Composition

La pureté et les performances des nanoparticules sont directement liées à la composition chimique ou élémentaire des particules. Il est possible que la présence d'un plus grand nombre d'éléments secondaires ou indésirables dans la nanoparticule entraîne une diminution de l'efficacité de la nanoparticule, ainsi que des réactions secondaires et une contamination au cours du processus (**Khan et al, 2022**).

II.5.4.Morphologie de surface des nanoparticules

Les nanoparticules peuvent prendre une grande variété de formes et leurs surfaces peuvent être modélées de différentes manières, deux éléments importants pour l'utilisation de leurs propriétés. Il existe de nombreuses formes différentes, dont certaines sont sphériques, plates, cylindriques, tubulaires et coniques. Les surfaces de ces formes peuvent être cristallines ou amorphes, et elles peuvent être uniformes ou présenter des irrégularités (**Khan et al, 2022**).

II.5.5.Concentration des nanoparticules

Il est nécessaire de quantifier le nombre de nanoparticules dispersées dans la phase gazeuse afin de calculer la concentration d'air ou de gaz nécessaire à l'opération. La performance peut être mesurée en termes d'efficacité en considérant des facteurs tels que la concentration, la taille et la distribution des nanoparticules dans un volume d'air ou de gaz donné (**Khan et al, 2022**).

II.6.Domaine d'application des nanoparticules

Les nanoparticules sont exploitables dans toutes sortes de domaines :

II.6.1. Génierie tissulaire

Les nanoparticules (NPs) peuvent contribuer à stimuler la croissance et la réparation des tissus et des organes. Par exemple, les nanoparticules de dioxyde de titane (NPs TiO₂) ont été explorées pour l'ingénierie tissulaire en raison de leur capacité à stimuler la croissance des cellules osseuses (**Altammar & Khadijah, 2023**).

II.6.2. Cosmétique

Des crèmes solaires aux nanoparticules de dioxyde de titane ou d'oxyde de zinc présentent l'intérêt de ne plus laisser de traces blanches sur la peau. Des fonds de teint contiennent des combinaisons de nanoparticules de dioxyde de silicium et de dioxyde de zinc pour retenir les enzymes à l'origine de la sécheresse et de la rugosité de la peau (**Altammar & Khadijah, 2023**).

II.6.3. Dans l'automobile

Les nanomatériaux permettent de réduire le poids des véhicules de 20% à 50% et, ainsi, de diminuer la consommation de carburant. Mais aussi de mieux protéger la carrosserie, grâce aux nanopeintures qui résistent aux rayures (**Khan et al, 2019**).

II.6.4. Dans l'électronique

Les nanomatériaux rendent toujours plus légers les ordinateurs et les téléphones, tout en augmentant leurs capacités de stockage (**Khan et al, 2019**).

II.6.5. Alimentation

Les nanoparticules sont bien intégrées dans notre alimentation. Elles sont utilisées pour modifier la couleur, l'odeur, le goût, la fluidité, la texture ou la conservation des aliments. Elles peuvent également être incorporées aux emballages pour agir sur leur conservation, leur traçabilité et leur recyclage. Les nanoparticules peuvent détecter et éliminer les agents pathogènes dans les produits alimentaires (**Altammar & Khadijah, 2023**).

II.6.6. Les peintures et revêtements

Les nanoparticules constituent un outil de plus pour les producteurs de peintures et de revêtements. Intégrées comme additifs, elles augmentent la résistance à l'abrasion, aux rayures ou à la corrosion, protègent des UV et améliorent leur durabilité (**Altammar & Khadijah, 2023**).

II.6.7. Dans la sante

Les nanoparticules sont déjà utilisées dans l'imagerie médicale - agent de contraste pour la RMN, imagerie optique. Les nanoparticules peuvent être utilisées dans des applications biomédicales telles que le traitement du cancer, l'imagerie biologique, la détection chimique et la délivrance de médicaments (**Altammar & Khadijah, 2023**).

II.6.8. Antimicrobiens

Certaines NP, telles que les nanoparticules d'argent (AgNP) et les nanoparticules de cuivre (CuNP), ont de fortes propriétés antimicrobiennes et sont étudiées pour être utilisées dans une variété de produits médicaux, tels que les pansements et les appareils médicaux (**Altammar & Khadijah, 2023**).

II.6.9. Pesticides et herbicides

Les nanoparticules (NPs) peuvent être utilisées pour délivrer des pesticides et des herbicides de manière ciblée, en réduisant le nombre de produits chimiques nécessaires et en minimisant le potentiel de contamination de l'environnement. Les AgNPs et les CuNPs ont des propriétés antimicrobiennes, ce qui les rend potentiellement utiles pour lutter contre les parasites et les maladies dans les cultures (**Altammar & Khadijah, 2023**).

II.7. Effet toxique des nanoparticules**II.7.1. Pour l'organisme humain**

- ❖ Les nanoparticules peuvent représenter un risque pour la santé à cause de leur petite taille.
- ❖ Elles peuvent être dangereuses pour l'organisme, car elles sont plus petites que nos cellules et traverser sans difficulté la barrière encéphalique chez les humains.
- ❖ Certaines nanoparticules insolubles peuvent franchir les différentes barrières de protection, se distribuer dans l'organisme et s'accumuler dans certains organes et à l'intérieur des cellules comme : poumons, cerveau, du foie, de la rate et des os.
- ❖ Les nanoparticules toxiques peuvent être absorbées par l'ingestion, l'inhalation ou le passage transcutané lorsqu'elles sont mises au contact de la peau.
- ❖ Elles sont susceptibles de générer des asthmes et de gagner les alvéoles pulmonaires (**Khan et al, 2019**).

Les utilisations de NPs d'Ag dans de nombreux produits de consommation les conduisent à se déverser dans l'environnement aquatique et à devenir une source d'Ag dissous et donc à

exercer des effets toxiques sur les organismes aquatiques dont les bactéries, les algues, les poissons et les daphnies (Khan et al, 2019).

II.8. Les nanoparticules d'oxyde de zinc

II.8.1. Définition

Les nanoparticules d'oxyde de zinc sont des oxydes métalliques significatifs dans le domaine de la science des matériaux, grâce à leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques uniques. Leur biocompatibilité, respect de l'environnement, faible coût et caractère non toxique en font des composés très prisés (Shaba et al, 2021).

II.8.2. Morphologie

La morphologie du ZnO est influencée par les conditions de synthèse, et les structures souhaitées des nanoparticules de ZnO (ZnO-NP) peuvent être obtenues en contrôlant des paramètres tels que les solvants, les types de précurseurs et les paramètres physicochimiques tels que la température et le pH, ainsi que les agents de mise en forme. En outre, la morphologie de la surface dans des conditions de croissance contrôlées est déterminée par l'activité de la surface (Sirelkhatim et al, 2015).

II.8.3. Classification des ZnO NPs

La classification des nanoparticules de ZnO est basée sur le nombre de dimensions, qui ne se limitent pas à l'échelle nanométrique (< 100 nm). Les principaux types basés sur les dimensions et les structures sont : les nanomatériaux à zéro dimension (0D), unidimensionnels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D) (Shaba et al, 2021).

Tableau 01 : Classification des ZnO NPs.

| Dimensionnel | Description |
|----------------------|--|
| Zéro dimension (0D) | Les nanostructures 0D sont les blocs de construction les plus simples qui peuvent être utilisés pour concevoir et créer des nanostructures 1D, 2D et 3D complexes. |
| Unidimensionnel (1D) | Deux dimensions se situent à l'échelle nanométrique (1-100 nm) et l'autre à l'échelle macroscopique. |
| Deux dimensions (2D) | Dans un nanomatériau bidimensionnel (2D), les deux dimensions sont en dehors de l'échelle nanométrique. |

Trois dimensions (3D)

Les trois dimensions ne sont pas à l'échelle nanométrique et toutes les dimensions sont à l'échelle macroscopique.

II.8.4.Synthèse des NPs de ZnO

II.8.4.1.Méthodes physiques

❖ Le plasma d'arc : qui est basé sur la synthèse par décharge d'arc électrique, est l'une des méthodes physiques les plus couramment utilisées pour convertir des matériaux en vrac en nanomatériaux par condensation et évaporation (**Jin.S & Jin.H, 2019**).

❖ Synthèse du transport de vapeur : L'approche par transport de vapeur est la méthode la plus répandue. Les nanostructures de ZnO se forment lorsque le Zn et l'oxygène réagissent. La vapeur de ZnO peut être produite par diverses méthodes. Une autre méthode directe consiste à chauffer de la poudre de zinc en présence d'oxygène, bien que la température de croissance soit relativement modérée. Le rapport entre la pression de la vapeur de Zn et la pression de l'oxygène doit être soigneusement géré pour obtenir des nanoparticules de ZnO appropriées (**Al Jabri et al, 2022**).

II.8.4.2.Méthodes chimiques

❖ La mécano-chimie : comprend la composition de l'incidence mécanique et chimique à l'échelle de la molécule et implique la rupture mécanique et la manifestation chimique de l'entraînement de la mécanique dans les solides. La préparation mécano-chimique est différente du broyage à billes. Une procédure classique de broyage à billes sous atmosphère inerte permet d'obtenir une diminution raisonnable de la taille des particules et, en fin de compte, la création de grains de taille nanométrique dans des particules de taille micrométrique. Le traitement mécano-chimique comprend le début d'une réaction de déplacement à l'état solide tout au long de la procédure de broyage à billes, au cours de laquelle les particules de taille nanométrique tombent à une taille proche de 5 nm, fixée par la phase de production de grosses particules (**Azeez et al, 2020**).

❖ Méthode sol-gel : La synthèse de nanoparticules de ZnO par la méthode sol-gel s'est récemment généralisée. Sa facilité, son absence d'effort, sa solidité, sa reproductibilité et ses conditions relativement douces ont conduit à son utilisation étendue pour la génération de nanoparticules d'oxyde métallique. Cette méthode facilite la modification de la surface de l'oxyde de zinc avec des substances organiques sélectionnées, modifiant ainsi ses

caractéristiques et attributs et élargissant son champ d'applications (**Ahmaruzzaman & Raha, 2022**).

II.8.4.3.Méthodes biologique

Méthodes vertes pour la synthèse de nanoparticules de ZnO : Ce principe met l'accent sur le choix de réactifs respectueux de l'environnement. Ainsi, des produits chimiques respectueux de l'environnement et des solvants sûrs tels que l'eau sont utilisés avec des extraits naturels doux dans ces procédures. . Les procédures de génération de nanoparticules bio-inspirées ont récemment été observées pour utiliser des systèmes comprenant des bactéries, des levures et d'autres types de champignons (**Ahmaruzzaman & Raha, 2022**).

II.8.4.4.Méthodes basées sur des réacteurs microfluidiques nanoparticules ZnO

Les microréacteurs pour la synthèse de matériaux ZnO peuvent être divisés en deux catégories :

❖ Micro-réacteurs à flux laminaire continu : Ce type de dispositif microfluidique a une structure plus simple et est plus facile à utiliser, permettant un contrôle précis de la pression et de la température de réaction, des débits, de la durée de séjour et de la concentration des réactifs. En raison de l'écoulement laminaire, la forme du canal régit les échelles de longueur de la diffusion, ce qui permet de mieux contrôler les conditions de mélange des réactifs.

❖ Synthèse de l'écoulement segmenté discret : L'objectif principal de cette recherche sur les microréacteurs est l'écoulement segmenté entre deux liquides qui forme des gouttelettes d'émulsion eau dans l'huile.

De nombreuses caractéristiques, telles que le débit, la viscosité de la solution et la géométrie du microcanal, peuvent influencer la production de gouttelettes, qui à leur tour ont un impact sur la taille et la forme des particules de ZnO (**Popa et al, 2023**).

II.8.5.Structure des nanoparticules de zinc

Le ZnO existe à l'état naturel sous forme de zincite, la plupart des oxydes de zinc sont produits chimiquement en laboratoire dans des conditions différentes. Les nanoparticules d'oxyde de zinc peuvent se présenter sous trois formes: hexagonale-wurtzite, cubique zincblende et cubique rocksalt). Les sphères noires et grises ombrées représentent les atomes d'oxygène et de zinc La structure wurtz-ite est la plus courante et la plus stable dans les conditions ambiantes en raison de son ionicité qui réside exactement à la frontière entre les

matériaux covalents et ioniques (Shaba et al, 2021).

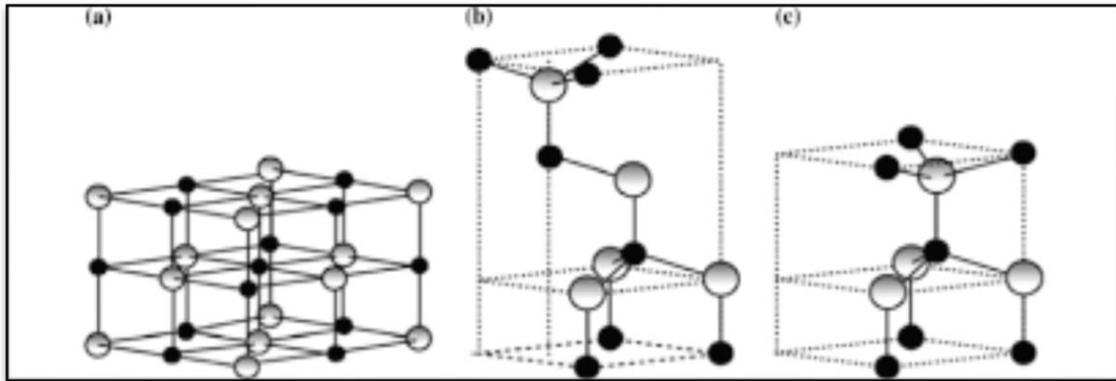


Figure 14: Différentes structures de nanoparticules de ZnO: a cubique rocksalt, b cubique zincblende, c Hexagonal-Wurtzite (Shaba et al, 2021).

II.8.6. Propriétés des nanoparticules de ZnO

II.8.6.1. Propriété physico-chimique des nanoparticules de ZnO

Une poudre poussiéreuse blanchâtre ou des cristaux incolores de forme hexagonale sont formés à partir d'oxyde de zinc (ZnO). Si on le chauffe, une couleur jaune citron apparaît, qui redevient blanche lorsqu'elle refroidit. 5,61 g/cm³ est la densité de l'oxyde de zinc.

A 1 300°C et plus, l'évaporation se produit, puis la sublimation se produit lorsqu'une température de 1 800 °C est atteinte. Par conséquent, il ne fond pas car il n'y a pas d'état liquide ; il passe directement de l'état solide à l'état gazeux, à température ambiante.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite avec un écart énergétique de 3,37eV (sharma et al, 2022).

II.8.6.2. Propriété photoluminescence des nanoparticules du ZnO

Le ZnO présente une émission de photoluminescence dans l'UV et le visible en fonction des voies de synthèse, de la taille, de la forme, du niveau de profondeur et des défauts de surface. Lorsque les nanoparticules de ZnO sont regroupées parmi les nanomatériaux de carbone, elles se transforment en défauts de surface. Alors que le ZnO permet de réguler ces propriétés de photoluminescence pour produire, par exemple, de la lumière blanche (parihar et al, 2018).

II.8.6.3. Propriétés antimicrobiennes des NPs de ZnO

La bio activité accrue de ces particules plus petites est attribuée au rapport surface/volume plus élevé. Les nanoparticules de ZnO constituent un agent antimicrobien efficace contre les micro-organismes pathogènes. En fait, les espèces d'oxygène actif

détectées et générées par ces particules d'oxyde métallique pourraient être le principal mécanisme de leur activité antibactérienne.

Le mécanisme antibactérien des nanoparticules de ZnO implique l'interaction directe entre les nanoparticules de ZnO et les surfaces cellulaires affectant la perméabilité de la membrane cellulaire ; ensuite, ces nanoparticules pénètrent et induisent un stress oxydatif dans les cellules bactériennes, ce qui entraîne l'inhibition de la croissance cellulaire et finalement la mort de la cellule (Sabir et al, 2014).

II.8.7.Applications

Le Tableau 02 résume les applications des nanoparticules de ZnO

Tableau 02 : Domaines d'applications de NPs de ZnO.

| Domaines | Applications |
|--|--|
| Dentisterie | <ul style="list-style-type: none"> • Dentisterie restauratrice. • Endodontie. • Implantologie orale. • Parodontologie. • Prothèse dentaire. • Orthodontie. |
| Alimentation | <ul style="list-style-type: none"> • Transformation des aliments. • Stockage des aliments. • Emballage alimentaire. • Arôme alimentaire. |
| Biomédical | <ul style="list-style-type: none"> • Agent antimicrobien et antiviral. • Biocapteurs et bio-imagerie. • Anti-inflammatoire et antioxydant. • Anticancer et cicatrisation. • Agriculture, purification de l'eau et dégradation des colorants. • Système d'administration ciblée de médicaments. |
| Industrie du caoutchouc | <ul style="list-style-type: none"> • activateur de composés de caoutchouc. |
| L'électronique et l'électrotechnologie | <ul style="list-style-type: none"> • Photoélectronique. |

| | |
|---------------|---|
| | <ul style="list-style-type: none">• Émetteurs de champ.• Capteurs.• Lasers UV.• Cellules solaires. |
| Cosmétiques | <ul style="list-style-type: none">• Crèmes.• Poudre.• Lotions solaires.• Pommades pour brûlures. |
| Environnement | <ul style="list-style-type: none">• Décontamination des polluants.• Traitement de l'eau.• Lutte contre les parasites.• Traitement des eaux usées. |
| Divers | <ul style="list-style-type: none">• Production de silicates de zinc.• Encres typographiques et offset.• Additif dans une pléthore de matériaux et de produits, notamment la céramique, le verre, le ciment, les lubrifiants, les peintures, les adhésifs, les plastiques, les produits d'étanchéité, les pigments, les batteries, les ferrites et les retardateurs de flamme. |

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE III: MATERIELS ET METHODES**Introduction**

L'oxyde de zinc est connu par sa large utilisation dans plusieurs domaines. Le but de notre travail est la biosynthèse des nanoparticules de zinc. Pour ce faire, nous avons suivi les démarches suivantes :

- ✓ La Synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de zinc.
- ✓ Caractérisation des nanoparticules de zinc par différentes techniques, à savoir : IR, DRX.
- ✓ Evaluation de l'activité antioxydante par deux méthodes : (FRAPP & DPPH) des nanoparticules de zinc.
- ✓ Etude de l'effet antibactérien des nanoparticules de zinc.
- ✓ Evaluation de la dégradation photo-catalytique des nanoparticules de zinc par le bleu de méthylène

Les matériels et les méthodes utilisés seront présentés ci-dessous.

III.1. Matériel végétal**III.1.1. Récolte du matériel végétal**

Les différentes parties de la plante ont été récoltées au cours du mois de janvier 2024, à partir de la wilaya de Tlemcen à l'ouest de l'Algérie. L'identification de la plante a été faite par le Professeur Noury BENABADJI du laboratoire d'écologie et gestion des écosystèmes naturels de l'université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen.

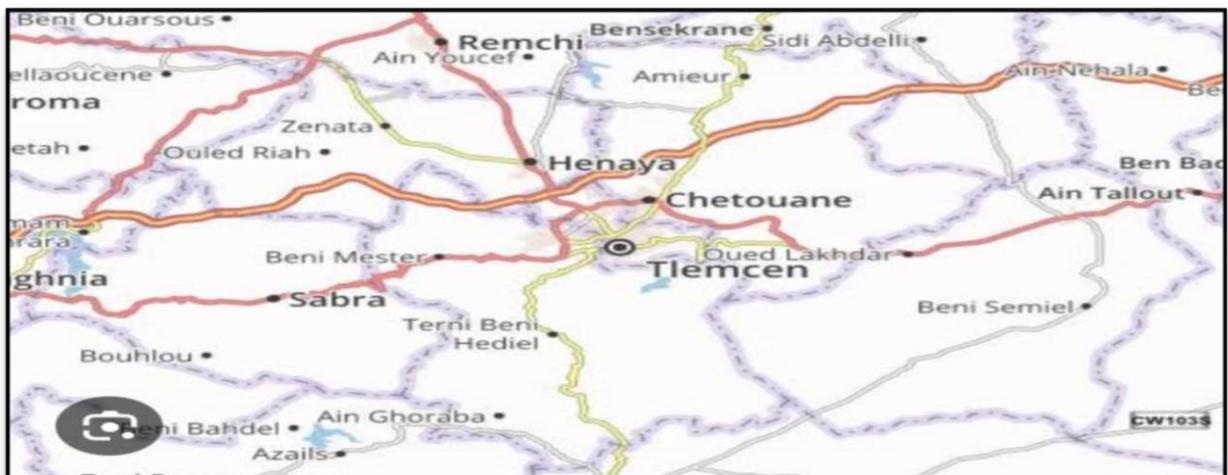


Figure 15: Carte géographique de la wilaya de Tlemcen.

III.1.2. Préparation de la plante

1) Séchage : La plante a été récoltée au cours du mois de janvier 2024, puis elle est séchée à l'abri de la lumière et à température ambiante pendant une période de 15 jours. Ce processus de séchage vise à réduire leur teneur en humidité et les impuretés.

2) Préparation de l'extrait aqueux : Une fois la plante séchée, l'extrait aqueux a été préparé en mélangeant 10 g de la plante avec 100 ml d'eau distillée et nous portons à l'ébullition.

- Le mélange a subi un chauffage (60°C) et une agitation (500 rpm) à l'aide d'une plaque chauffante agitatrice pendant 20 min. L'extrait est ensuite filtré en utilisant du papier filtre et conservé jusqu'à l'utilisation.



Figure 16: Préparation de l'extrait de la plante.

III.2. Préparation des nanoparticules de ZnO

III.2.1. Méthode de biosynthèse des nanoparticules de ZnO

Les méthodes conventionnelles de la synthèse des nanoparticules, sont coûteuses, toxiques et non respectueuses envers l'environnement. Pour surmonter à ces problèmes, les chercheurs sont orientés vers les voies vertes en utilisant de produits très abondants, Biodégradables, non toxiques et faciles, tels que des extraits des plantes et des microorganismes. La synthèse verte ainsi une nouvelle approche prometteuse dans la lutte contre la pollution et la préservation de l'environnement. Et pour cela nous avons choisi cette méthode biologique (synthèse verte) pour préparer les nanoparticules de zinc.

1. Solution d'acetate de zinc

Dans un erlenmeyer de 250 ml, on dissout 6 g d'acétate de zinc di-hydraté ($\text{Zn} [\text{OOCCH}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 100 ml d'eau distillée.

La solution est mise sous agitation a 60 C° pendant 20 min jusqu'à dissolution de toutes les particules.



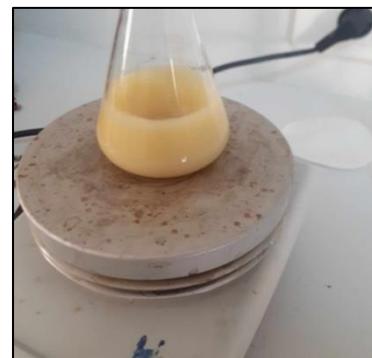
2. Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH)

Dans un autre erlen de 250 ml, nous préparons une solution de (NaOH) (4 g d'hydroxyde de sodium dans 100 ml de l'eau distillé).

3. Titrage

Etape 1

Nous mélangeons 50 ml d'extrait et la solution d'acétate de zinc avec agitation continue a 60 C° .



Etape 2

Après 10 min, nous ajoutons la solution de (NaOH, H_2O) goutte à goutte, sous agitation magnétique à 60 C° pendant 30 min, jusqu'à l'apparition d'un précipité blanc.

4. Filtration

Le produit obtenu a été recueilli par centrifugation à 4500 tr / min pendant 10 minutes et nous l'avons avec l'eau distillée 3 fois. (Calcination) à 400 C° pendant 2h.



Figure 17: presseuse de centrifugation.

5. Séchage

Après filtration, on met le précipité obtenue dans une boîte de pétrie en verre, et on passe à l'étape de séchage dans une étuve à 80°C, Jusqu'à masse constant pendant 48h. Ce processus de séchage permet d'éliminer toute humidité résiduelle dans le culot.



Figure 18: Nanoparticules de ZnO.

6. Calcination

Ensuite, nous plaçons l'échantillon dans un creuset et on la met dans un four à moufle à 400 C° pendant 2 heures.



Figure 19: les nanoparticules après calcination.

Cette étape de chauffage prolongée permet de réaliser une calcination ou une pyrolyse, où les composants organiques sont entièrement brûlés ou éliminés, laissant ainsi les composants inorganiques ou minéraux présents dans l'échantillon.

III.2.2. Calcul de rendement

La formule suivante nous a permis de calculer le rendement d'extrait :

$$\text{Rdt} = (\text{EB}/\text{MS}) \times 100$$

Avec

Rdt =Rendement

EB=Extrait brut obtenu après l'extraction

MS=Masse de matière à partir de laquelle l'extraction a été réalisée

III.3. Techniques d'analyse et de caractérisation

Les nanoparticules de ZnO biosynthétisées ont été caractérisées à l'aide de différentes techniques d'analyse:

La spectroscopie infrarouge pour détecter la présence de biomolécules potentielles et de groupes fonctionnels et la diffraction des rayons X pour vérifier la formation, le comportement cristallin et la qualité de la poudre de NPs de ZnO.

III.3.1. La spectroscopie infrarouge (IR)**III.3.1.1. Définition**

La spectroscopie infrarouge est une technique utilisée pour caractériser des matériaux inconnus en identifiant les groupes fonctionnels constitutifs des molécules grâce à l'analyse des spectres obtenus (**Jung G, 2023**).

III.3.1.2. Principe

La spectroscopie infrarouge (IR) exploite la relation entre les fréquences de vibration des liaisons chimiques dans les groupes fonctionnels des molécules qui absorbent la lumière IR et la structure d'une molécule afin de déterminer l'identité chimique d'un composé. Ces absorptions se produisent à des fréquences de résonance où la fréquence de vibration d'une liaison spécifique correspond à la fréquence du rayonnement absorbé. Un spectromètre IR est l'instrument utilisé pour réaliser ce type de données. La variation mesurée des intensités est illustrée dans un graphique de l'absorbance (ou de la transmittance : correspond à la proportion de rayonnement qui traverse cet échantillon sans être absorbé) en fonction de la fréquence (ou de la longueur d'onde: lié à la fréquence de résonance d'une liaison chimique.) pour former un spectre IR à partir duquel la présence d'un groupe fonctionnel donné dans une molécule échantillon peut être déduite en analysant ses modèles caractéristiques de pics de fréquence.

L'identification des liaisons se fait à l'aide du nombre d'onde correspondant et la détermination de groupe caractéristique par un spectre d'un composé inconnu qui sera identifié par comparaison à la bibliothèque des composés connus (**Jung G, 2023**).

III.3.1.3. Mode opératoire

L'analyse structurale par spectroscopie infra rouge a été effectuée au niveau du laboratoire de recherche des Substances Naturelles & Bioactives (LASNABIO) de L'université Abou Bekr Belkaidde, Tlemcen.

III.3.2. Diffraction des rayons-X sur poudre (DRX)**III.3.2.1. Définition**

La diffraction des rayons X ou DRX est une technique analytique basée sur la diffraction des rayons X par la matière notamment lorsque celle-ci est cristalline. Son objectif est d'étudier les différentes phases de la matière. Elle permet donc d'obtenir des informations

quantitatives et des informations qualitatives qui permettent d'identifier les différents composés cristallins d'un matériau et leurs formes cristallographiques (Sautou, 2020).

III.3.2.2.Principe

Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde (Serna et al ,2014).

Un faisceau monochromatique de rayons X est dirigé sur l'échantillon de poudre qui est composé d'un très grand nombre de petits monocristaux d'orientation aléatoire. En raison de leur grand nombre, il en existe toujours beaucoup pour lesquels une famille de plans réticulaires (HKL) respecte la relation de Bragg. L'intensité d'une raie (HKL) sera donc égale au nombre de cristaux en position de Bragg multiplié par l'intensité diffractée par un cristal élémentaire. Cette intensité est directement proportionnelle au facteur de structure F_{hkl} . Ce facteur est lié à la nature des atomes dans le plan et à leur position dans la maille cristalline. Pour plusieurs familles de plans, la diffraction permet d'obtenir un ensemble de cônes de diffraction dont le sommet est commun. L'ouverture du cône correspond à 2θ et l'axe est le faisceau incident. Il existe un cône pour chaque valeur de distance interréticulaire (d_{hkl}) et il est alors possible d'établir la liste des différents d_{hkl} présents dans l'échantillon étudié. L'indexation de ces anneaux de diffraction est effectuée par un programme informatique permettant d'analyser ce spectre rapidement (Serna, Lagneau & Carpentier, 2014).

III.3.3.3.Mode opératoire

La poudre obtenue des nanoparticules préparées à base d'extrait de plante ont été déposées sur une lame en verre puis analysées par DRX. Cette dernière a été effectuée sur un diffractomètre de type Expert Prof Panalytical, il est doté d'un tube à anode de Cu, pds passe (programme divergence slit, programme antiscatér) a générateur de voltage de 40 Kv et le tube courant est de 30 mA.

III.4.Evaluation de l'activité antioxydant

L'activité antioxydante a été évaluée en utilisant la méthode Test de piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) et par Test de la réduction du fer FRAP.

Ces deux méthodes sont standardisées par rapport à un contrôle positif réalisé avec un antioxydant standard qui est l'acide ascorbique (Vit C).

III.4.1. Test de piégeage du radical libre DPPH

III.4.1.1. Définition

Le test DPPH est l'une des méthodes les plus populaires et les plus fréquemment utilisées parmi les tests antioxydants. Cette méthode est simple, efficace, relativement peu coûteuse et rapide. Cependant, comme la plupart des tests antioxydants, elle nécessite un spectrophotomètre UV-Vis (**Akar et al, 2017**).

Le DPPH est un radical libre stable qui possède une couleur violette profonde et une forte absorption autour de 517 nm (**Akar et al, 2017**), il est soluble dans différents solvants organiques, mais pas dans l'eau. Il se dissout généralement dans le méthanol, l'éthanol ou leurs mélanges aqueux (**Munteanu & Apetrei, 2021**).

III.4.1.2. Principe

Les composés antioxydants réduisent le radical (DPPH[•]) (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) en un produit moléculaire plus stable (2,2-diphényl-1-hydrazine) (DPPH-H) en donnant un électron ou un atome d'hydrogène (**Mfotie et al, 2021**), le changement de couleur, du violet du radical (DPPH[•]) au jaune pâle de la forme réduite (DPPH-H), peut être quantifié par spectrophotométrie à 517 nm comme mesure de la capacité de la substance contenant l'antioxydant à piéger les radicaux libres DPPH (**Olugbami et al, 2014**).

L'activité antioxydante par la méthode de neutralisation du (DPPH) est souvent exprimée en IC₅₀, qui est définie comme la concentration efficace de l'antioxydant nécessaire pour réduire de 50 % la concentration initiale de DPPH (**Munteanu & Apetrei, 2021**), plus la valeur IC₅₀ est faible, plus la substance est capable de piéger le DPPH, ce qui implique une activité antioxydante élevée (**Olugbami et al, 2014**).

III.4.1.3. Mode opératoire

Le test de piégeage du radical libre DPPH a été réalisé par le protocole indiqué dans le schéma ci-dessous :

Préparation de la solution de DPPH:

- 2mg de DPPH est dissout dans un volume de 50ml d'éthanol ensuite soumis à une agitation.
- La solution de DPPH a conservée à l'abri de la lumière et à température ambiante.

Procédure de test DPPH:

- Une quantité de 50mg de nanoparticules est dissout dans 5ml d'éthanol (solution-mère).
- À partir de solution-mère ;des dilutions au 1/2 avec des concentrations de: 500/250/125/25.6/31.2/15.6/7.8/3.9/2/0.9($\mu\text{g/ml}$) sont préparés dans les tubes à essai .
- 1 ml de la solution de DPPH est ajouté dans chaque tube à essai,
- le contrôle est préparé en mélangeant 1ml d'éthanol et 1ml de solution de DPPH dans un tube à essai.
- L'ensemble est incubé pendant 30 minutes à l'abri de la lumière et à température ambiante.
- L'absorbance est lue à 517 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.

Calcul de pourcentage d'inhibition (%) et d'IC50 :

- Le pourcentage d'inhibition de l'activité anti radicalaire DPPH est calculé par l'équation suivante :

$$\text{Inhibition}(\%) = ((A_c - A_t) / A_c) * 100$$

- Où :

- **Ac** : Absorbance du contrôle .
- **At** : Absorbance du test effectué.

- Les valeurs obtenues ont permis de tracer la courbe représentant la variation du pourcentage d'inhibition en fonction des concentrations de l'échantillon .
- la ligne de régression ($y = ax + b$) en représentant les pourcentages d'inhibition (y) en fonction des concentrations de l'échantillon (x) a permis de calculer l'estimation de la CI50 par l'équation suivante :

$$\text{IC}_{50} = (50 - b) / a$$

Figure 20: Protocole d'évaluation du Test de piégeage du radical libre DPPH.

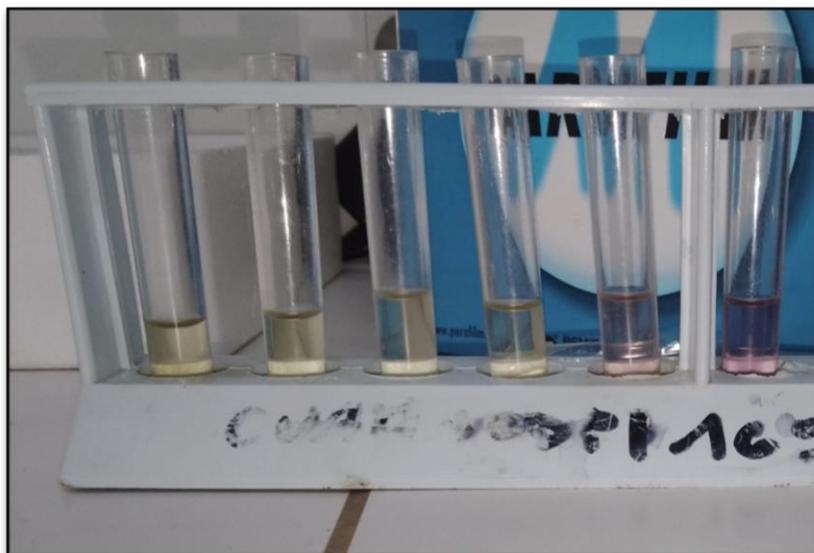


Figure 21: Piégeage des radicaux libre de DPPH.

III.4.2. Test de la réduction du fer FRAP

III.4.2.1. Définition

Le test FRAP est simple, rapide et rentable, et ne nécessite pas d'équipement spécialisé (Munteanu & Apetrei, 2021). Il est souvent utilisé comme indicateur du don d'électrons, qui est le mécanisme important pour déterminer l'activité antioxydante d'un composé phénolique (Esmailzadeh et al, 2014).

III.4.2.2. Principe

La présence de réducteurs comme les antioxydants dans l'échantillon testé réduira l'ion ferrique Fe^{3+} en ferreux (Fe^{2+}), de sorte que la capacité de réduction de l'antioxydant est un indicateur de son activité antioxydante. La couleur jaune de l'échantillon, due à la concentration de l'extrait, se transforme en différents halos verts et bleus et qui sont quantifiés par spectrophotométrie et indiquent le pouvoir réducteur des antioxydants testés (Esmailzadeh et al, 2014). L'activité antioxydante est déterminée par l'augmentation de l'absorbance à 500 nm (Munteanu & Apetrei, 2021).

III.4.2.3. Mode opératoire

b) Procédure de test FRAP

Le protocole présenté dans le schéma ci-dessous a été appliqué à tous les tubes à essai des dilutions et de contrôle (1 ml d'eau distillée).

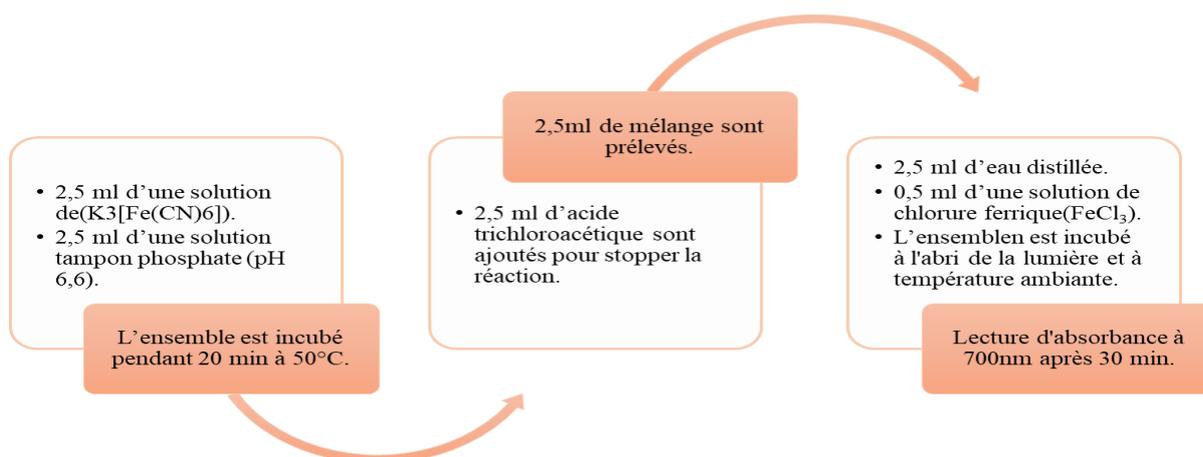


Figure 22: Protocole d'évaluation du Test de la réduction du fer FRAP.

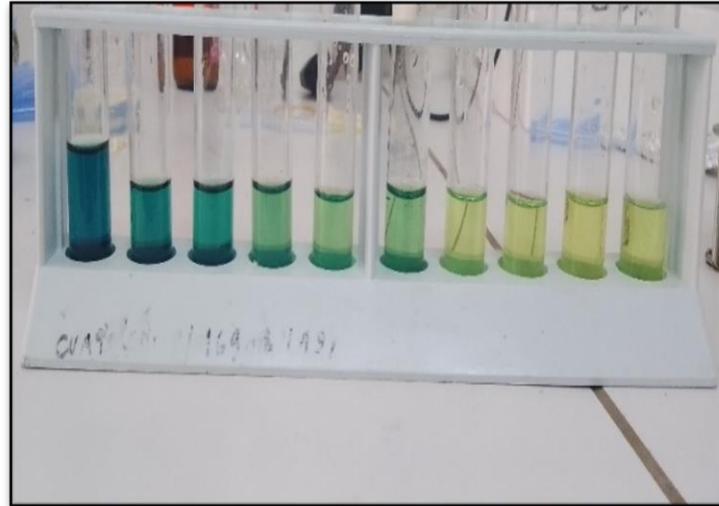


Figure 23: Test de FRAP.

III.5.L'activités antibactérienne

III.5.1.Généralité sur les bactéries

Les bactéries sont des micro-organismes procaryotes, qui ne possèdent pas d'organite ni de noyau. La cellule bactérienne est entourée par une membrane plasmique et une enveloppe rigide, la paroi, qui lui donne sa forme. On distingue les bactéries à Gram positif et à Gram négatif sur une différence de composition pariétale. La paroi des bactéries Gram positif est riche en acide teichoïque et en acide diaminopimélique qui sont absents ou moins abondants chez les Gram négatif, lesquelles ont une paroi plus riche en lipides (**Vidic, 2013**).

III.5.2.Principe

L'activité antibactérienne consiste à évaluer l'inhibition de la croissance bactérienne par la méthode de diffusion sur puits, l'agent antimicrobien se diffuse dans la gélose et inhibe la germination et la croissance du micro-organisme testé, puis les diamètres des zones d'inhibition de la croissance sont mesurés (**Balouiri, 2016**).

Mécanismes d'action des nanoparticules de ZnO contre les bactéries :

1) Les nanoparticules de ZnO libèrent des ions Zn^{2+} qui peuvent être internalisés dans la cellule bactérienne, détruisant le système de transport d'électrons et provoquant un désordre dans le métabolisme énergétique, conduisant à la dénaturation des protéines, à la perte de prolifération cellulaire et, enfin à l'endommagement de la membrane cellulaire (**Jiang, Lin & Cai, 2020**).

2) Production de ROS provoquant la destruction des composants cellulaires tels que l'ADN, les protéines et les lipides. (O_2^-) et (HO_2^-) ne pénètrent pas la membrane, mais le contact direct provoque la destruction de la membrane cellulaire (Silva et al, 2019). (H_2O_2) peut pénétrer la membrane cellulaire, l'endommager et détruire l'ADN et les protéines qui s'y trouvent (Jiang, Lin & Cai, 2020).

3) L'internalisation des nanoparticules de ZnO dans la cellule bactérienne et le contact direct inhibe ou interrompt l'échange métabolique de substances et d'énergie entre la bactérie et l'environnement, ce qui entraîne une perte d'intégrité cellulaire et la mort de la bactérie (Jiang, Lin & Cai, 2020).

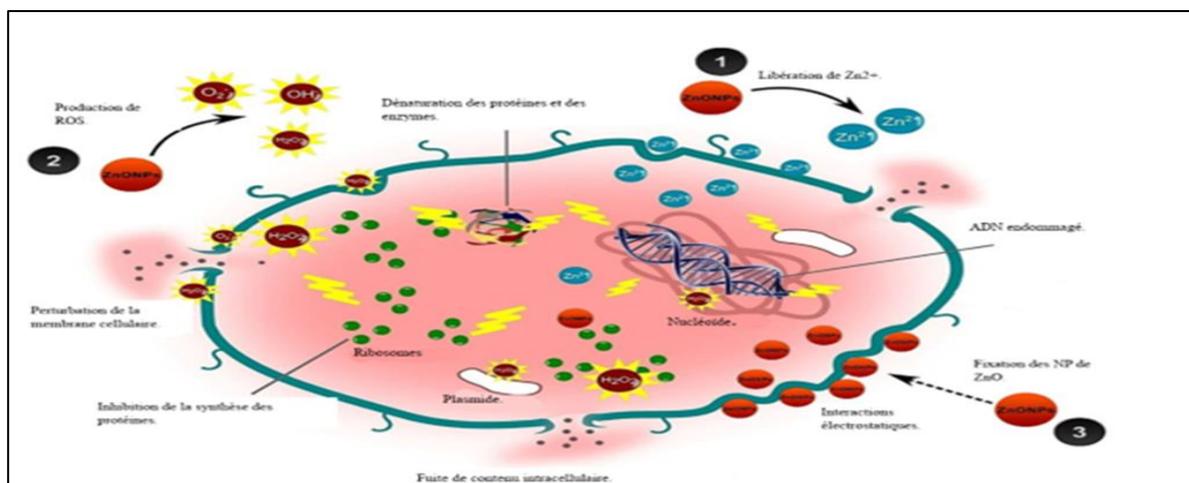


Figure 24: Différents mécanismes responsables de l'activité antibactérienne de NPs de ZnO (Mohd Yusof, Mohamad, Zaidan & Abdul Rahman, 2019).

III.5.3.Mode opératoire

Les nanoparticules de ZnO synthétisés sont testés pour leur activité antibactérienne vis-à-vis de quatre souches : *Escherichia coli* (bactérie à Gram négatif), *Pseudomonas aeruginosa* (bactérie à GRAM négatif), *Staphylococcus aureus* (bactérie à GRAM positif), *Staphylococcus aureus* résistante à la méticilline (SARM) : (bactérie à GRAM positif).

1. la poudre de NPs de ZnO est diluée dans le DMSO afin d'obtenir des concentrations de : 12.5, 25 et 50 $\mu\text{g/ml}$.

2. L'évaluation des activités antibactérienne a été réalisée par la méthode de diffusion en gélose sur puits indiquée dans le schéma ci-dessous :

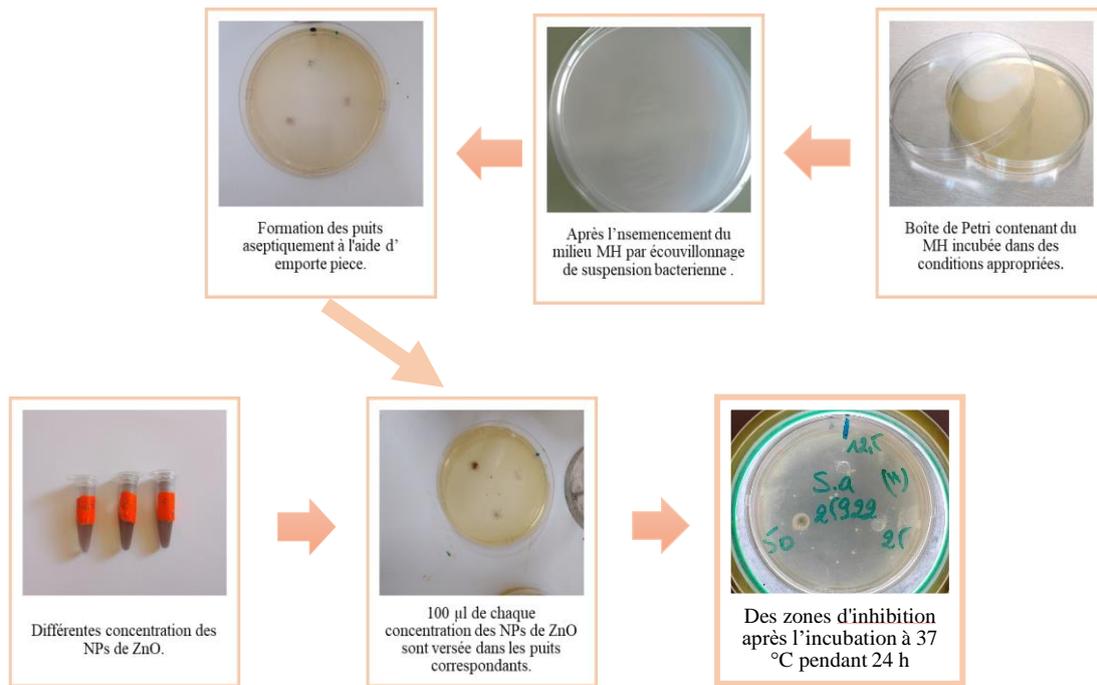


FIGURE 25: Protocole de l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO (méthode des puits).

3. Les diamètres des zones d'inhibition de la croissance sont ensuite mesurés.

III.6. Evaluation de la dégradation photo-catalytique de bleu de méthylène a base des nanoparticules

Les rejets colorés posent un problème environnement en raison de leur toxicité, de leur non-biodégradabilité et de leur résistance aux traitements physico-chimiques. Pour résoudre ce problème dans les eaux résiduaires industrielles provenant de secteurs tels que le textile, la tannerie ou l'imprimerie, la photo catalyse hétérogène émerge comme une solution prometteuse. Cette technologie permet la destruction des polluants organiques, comme les colorants, jusqu'à leur minéralisation complète. Le succès du processus dépend des propriétés photo-catalyseur (**Ben Ali et al, 2014**).

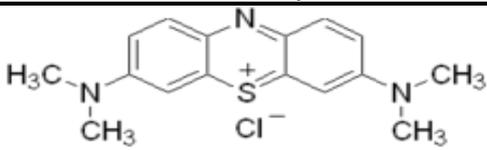
Les photo-catalyseurs les plus étudiés sont le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) (**Ben Ali et al, 2014**). dans ce travail nous avons évalué la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène à partir d'oxyde de zinc (ZnO).

III.6.1. Le bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, il existe sous forme de poudre bleu foncée. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Dans la réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène (Sbai, Oukili & Loukili, 2016).

Ont été choisi ce colorant comme polluant pour évaluer la dégradation photocatalytique à cause de sa forte utilisation dans l'industrie textile, sa grande stabilité chimique et sa toxicité.

Tableau 1: Quelques caractéristiques du bleu de méthylène (Boumchita et al, 2016).

| | |
|-----------------------------------|---|
| Colorant | bleu de méthylène |
| Structure |  |
| Formule chimique | C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S |
| Masse molaire (g/mol) | 319,85 |
| Longueur d'onde maximale max (nm) | 664 |

III.6.2. Principe

Le Principe de photocatalyse va consister à provoquer la dégradation des matières, sous l'action d'un rayonnement UV. Cette réaction chimique est créée par l'oxyde de zinc, qui va réagir comme catalyseur au contact des UV. L'opération va se produire qu'en surface, Les particules polluantes sont absorbées à la surface du catalyseur pour être oxydées. Le photocatalyseur lui-même ne sera pas dégradé mais va permettre d'augmenter considérablement la vitesse de la réaction. Vous l'aurez compris la photo catalyse va permettre de réaliser des réactions chimiques en présence de lumière (Nicolas, 2008).

Les photons qui créent des sites d'oxydation et de réduction à la surface du catalyseur. Ce processus va provoquer la cassure des liaisons chimiques des polluants biologiques, qui alors va se dégrader en H₂O et CO₂. (Nicolas, 2008).

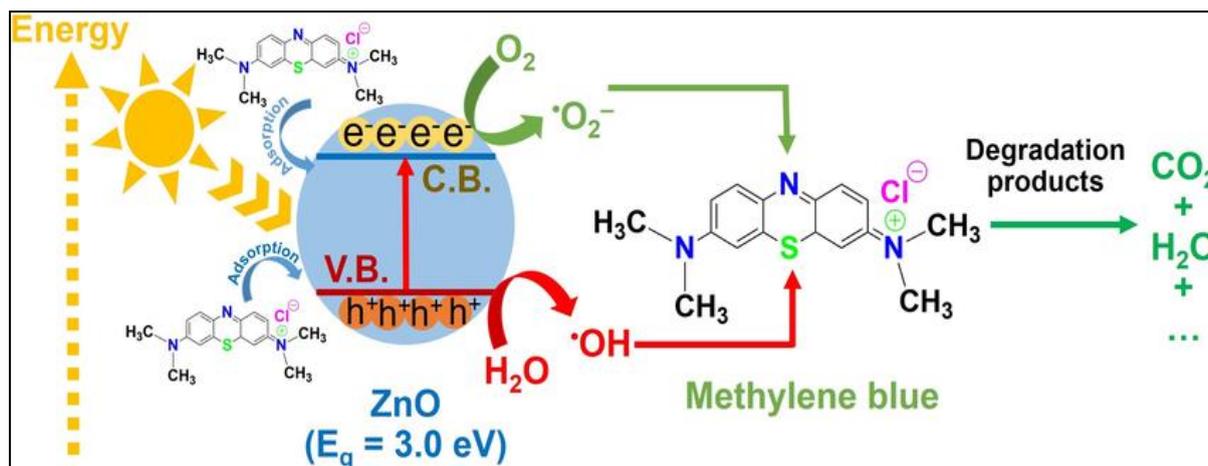


Figure 26: Schéma représentatif du Principe de la photocatalyse avec le semi-conducteur ZnO (Tran et al, 2023).

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photo catalytique des composés organiques en solution aqueuse :

- ✚ la masse de catalyseur mise en jeu.
- ✚ la longueur d'onde et rayonnement lumineux.
- ✚ l'intensité du rayonnement lumineux.
- ✚ la concentration initiale en polluant.
- ✚ la température de la solution.

En pratique, d'autres facteurs dépendant des conditions expérimentales ont aussi un effet sur les cinétiques de dégradation photo catalytique : le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices.

Dans notre étude nous nous sommes intéressés par l'effet de masse de catalyseur, et la concentration de polluant.

III.6.3. Effet de masse de catalyseur

Dans cette expérience trois masses différentes de nanoparticules préparées (NPs) 20, 40 et 60 mg ont ajouté à 20 ml de solution de bleu de méthylène à une concentration de (10^{-5} mol/L). La suspension (PBM, NPs) obtenu est bien agitée. Nous l'exposons à la lumière du soleil jusqu'à la dégradation. La durée de dégradation photocatalytique est 240 min (4H). Des échantillons de 3 ml sont prélevés tous les 30 mn. Ces prélèvements contenant de la poudre des NPs sont

centrifugés. La solution extraite est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre pour absorber le rayonnement ultraviolet dans la plage [200-800].

- ❖ il est important de noter que tous les expériences ont été réalisées à pH neutre et à température ambiante.
- ❖ Le pourcentage de dégradation du colorant a été estimé par la formule suivante:

$$\text{Décoloration\%} = 100 \times (C_0 - C) / C$$

Où C_0 est la concentration initiale de la solution de colorant et C est la concentration de la solution du colorant après dégradation photocatalytique.

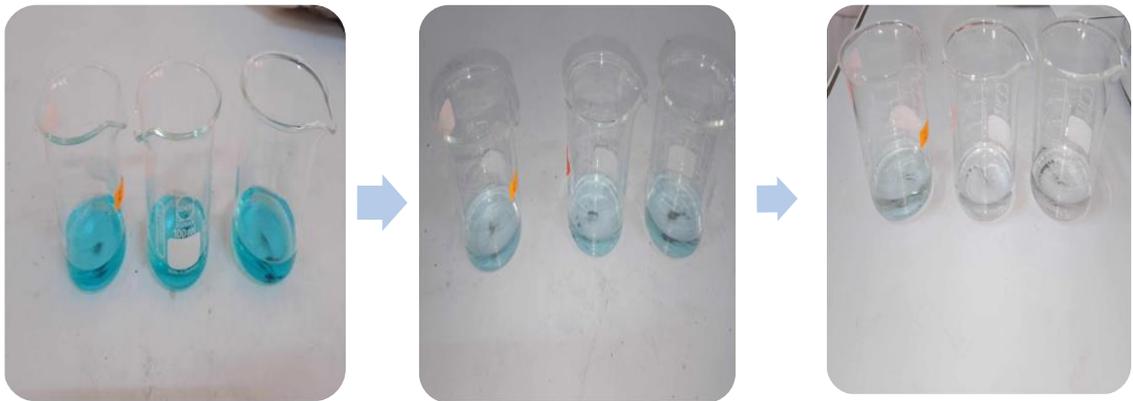


Figure 27: Influence de la différente masse de catalyseur ZnO dans la dégradation photoquatalitique.

III.6.4.Effet de concentration de polluant

Quatre concentrations ont été utilisé ($5 \cdot 10^{-5}$, $8 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} mol /L). Une masse constante de 60 mg a été ajouté à 20 ml de solution de bleu de méthylène à différents concentration. La suspension (PBM, NPs) obtenu est bien agitée. La réaction de dégradation est réalisée comme celle décrit en paragraphe précédent.



Figure 28: Influence de la différente concentration du bleu de méthylène dans la dégradation photocatalitique.

CHAPITRE IV

RESULTAT ET DISCUSSION

CHAPITRE IV : RESULTAT ET DISCUSSION

Introduction

Différentes méthodes biologiques sont de plus en plus reconnues pour la production de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) en raison de leurs multiples applications. L'utilisation des plantes dans la synthèse verte des nanoparticules apparaît comme une approche rentable et respectueuse de l'environnement. Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus pour les nano poudres d'oxyde de zinc (ZnO) élaborés par la méthode biologique (la synthèse verte) en utilisant la plante *Daucus Crinitus*.

Nous avons procédé à quelques analyses structurales de compositions et de morphologies dans le but de confirmer la synthèse de ZnO en poudres (la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR)). Cette investigation nous permettra de connaître les phases chimiques qui se forment dans le matériau, leurs états cristallographiques, ainsi que la composition chimique de chaque échantillon élaboré.

IV.1.Le rendement d'extrait

Le rendement d'extrait est défini comme étant le rapport de l'extrait brut obtenu après l'extraction sur la Masse de matière à partir de laquelle l'extraction a été réalisée, il est exprimé en pourcentage % .elle montre un rendement de 5,2%.

IV.2.Techniques d'analyse et de caractérisation

Dans la présente étude, la biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de Zinc a été réalisée avec succès en utilisant l'extrait aqueux de la partie aérienne de *Daucus Crinitus*.



Figure 29: Nanoparticules d'oxyde de Zinc.

IV.2.1. Analyse des spectres d'IR

Le spectre infrarouge (IR) représente les pics moléculaires d'absorption qui correspondent à la fréquence des vibrations entre les atomes du matériel.

Le spectre IR montre des bandes d'absorption des nanoparticules d'oxyde de zinc observée dans la gamme 450-4000 cm^{-1} .

Plusieurs bandes d'absorption ont été observées en analysant la poudre des NPs ZnO synthétisées par l'extrait de la plante *Daucus Crinitus*. Selon la littérature un pic d'épaulement à 600 cm^{-1} indique la vibration d'étirement métallique (Zn-O) qui indique la formation de liaisons métal-oxyde (Zn-O) et la conguration des nanoparticules de ZnO car la formation des ZnO apparait généralement entre 400 et 800 cm^{-1} , Le pic entre 1100 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} indique la vibration d'étirement du groupe carbonyle (C=O), la bande moyenne située entre 1500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} est une caractéristique de la liaison (C=C) groupement aromatique, la large bande entre 2000 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} est attribuée à la vibration de flexion des molécules

Figure 30: Le spectre infrarouge de nanoparticules d'oxyde de zinc préparé par la synthèse verte à partir d'extraits de la plante *Daucus Crinitus*.

 aux groupes OH des polyphénol et à l'eau adsorbée liée.

Tableau 02: Résultat des spectres infrarouge des nanoparticules d'oxyde de zinc.

| Nombre d'onde (Cm-1) | Groupements |
|----------------------|-------------|
| 600 | (Zn-O) |
| 1100-1200 | (C=O) |
| 1500-1600 | (C=C) |
| 3000-3600 | (O-H) |

VI.2.2. Résultats de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation permettant de recueillir des informations précieuses sur divers aspects de la structure cristalline sans causer de dommages. Elle fournit des données sur la configuration, les phases présentes, les orientations préférentielles des cristaux, ainsi que sur d'autres paramètres structuraux tels que la taille moyenne des grains, les défauts cristallins et l'état de contrainte des couches.

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) d'oxyde de zinc préparé par la synthèse verte à partir d'extraits de la plante *Daucus Crinitus* montre la présence de pics avec des intensités élevées tels que (100), (002), (101), ainsi que des pics d'intensité moyenne correspondant aux plans (102), (110), (103), indique que le ZnO synthétisé présente une structure cristalline hexagonale de type würozite (Baruah & Dutta, 2009) et (Katiyar, Kumar, Shukla & Srivastava, 2021) et conformément à la norme (fiche ASTM N° 36-1451).

IV.3. Evaluation de l'activité antioxydant

L'activité antioxydant des nanoparticules synthétisées a été évaluée spectrophotométriquement par deux méthodes : le test DPPH et le test FRAP.

IV.3.1. Test de piégeage du radical libre DPPH

L'évaluation de l'activité anti-radicalaire doit être interprétée avec précaution du fait que l'absorbance du DPPH entre 515 et 520 nm diminue sous l'action de la lumière, de l'oxygène, en fonction du pH et le type du solvant additionné à l'antioxydant.

Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des concentrations de l'acide ascorbique et les nanoparticules d'oxyde de zinc.

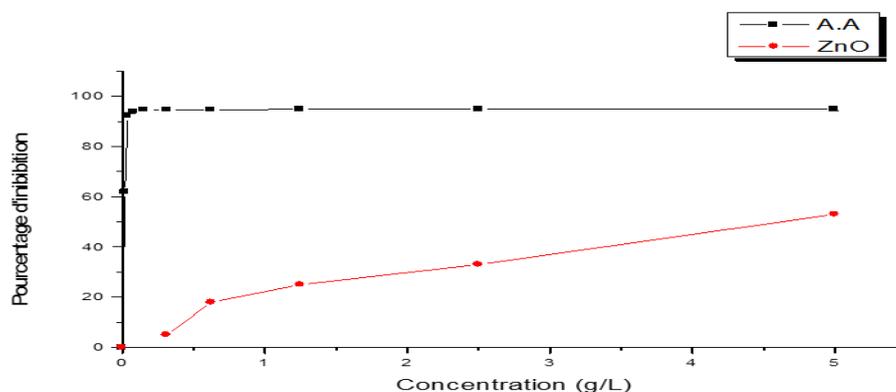


Figure 30: Variation de l'inhibition du DPPH en fonction de la concentration de l'acide ascorbique et les nanoparticules de ZnO.

La courbe ci-dessus représente les pourcentages d'inhibition obtenus en fonction des concentrations de l'acide ascorbique et les nanoparticules d'oxyde de zinc. Nous avons remarqué que les nanoparticules de ZnO ont démontré une activité antioxydante modérée en éliminant (53%) du DPPH à une concentration de 5 g/L, tandis que l'acide ascorbique a démontré une activité antioxydante plus forte en éliminant (94,83%) du DPPH à une

concentration de 0.5 g/L. Par conséquent, l'activité antioxydante de l'acide ascorbique et les nanoparticules de ZnO augmente avec une augmentation de leurs concentrations.

L'activité DPPH est généralement présentée par la valeur IC50 (Concentration de l'inhibiteur causant 50% d'inhibition), plus la IC50 est petite, plus la molécule est antioxydante (activité antioxydante plus forte). À partir de graphe représenté dans la figure nous avons déterminé les IC50 de l'acide ascorbique et les nanoparticules de ZnO, Les valeurs des IC50 sont représentées dans **l'histogramme 01**.

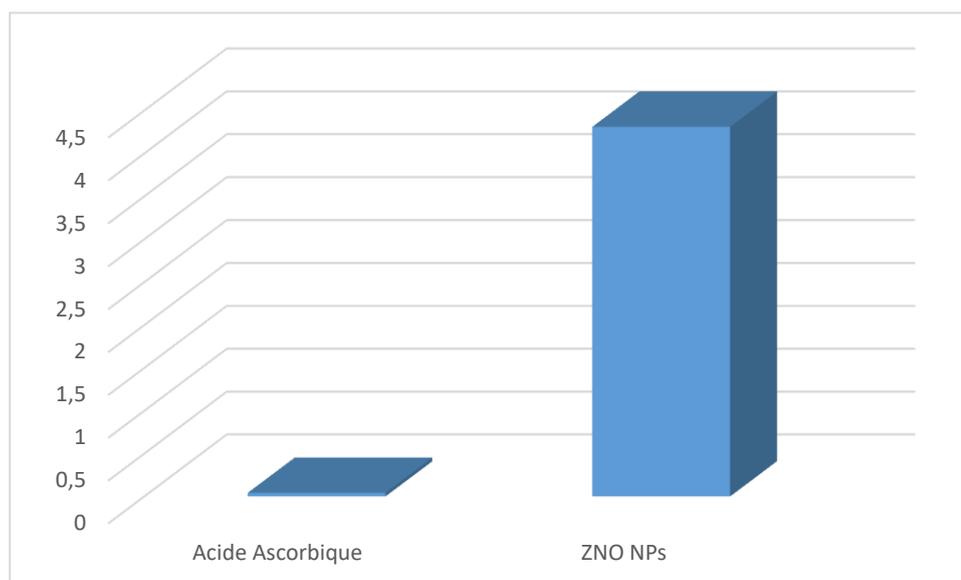


Figure 31: Histogramme 01 des valeurs des IC50 de l'acide ascorbique et les nanoparticules de ZnO.

Les résultats révèlent que les nanoparticules de ZnO ainsi que l'acide ascorbique pris comme référence, sont des antiradicalaires. Cependant l'IC50 de nanoparticules de ZnO est de (4.31 g/L), cette valeur est Supérieure à celle de l'acide ascorbique dont la valeur est de (0.041 g/L). Leurs activité antioxydante est donc plus faible que celle donnée par le standard acide ascorbique.

Les nanoparticules de ZnO se lient aux phytochimiques et leur activité antioxydante augmente de manière synergique. Elles réduisent le radical (DPPH) (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) en un produit moléculaire plus stable (2,2-diphényl-1-hydrazine) (DPPH-H) en donnant un atome d'hydrogène (MfotieNjaya, Preedy & Patel, 2021).

IV.3.2. Test de la réduction du fer FRAP

Les résultats du test de réduction du fer (FRAP) obtenus sont exprimés en absorbances en fonction des concentrations de l'acide ascorbique et les nanoparticules de ZnO dans la figure ci-dessous.

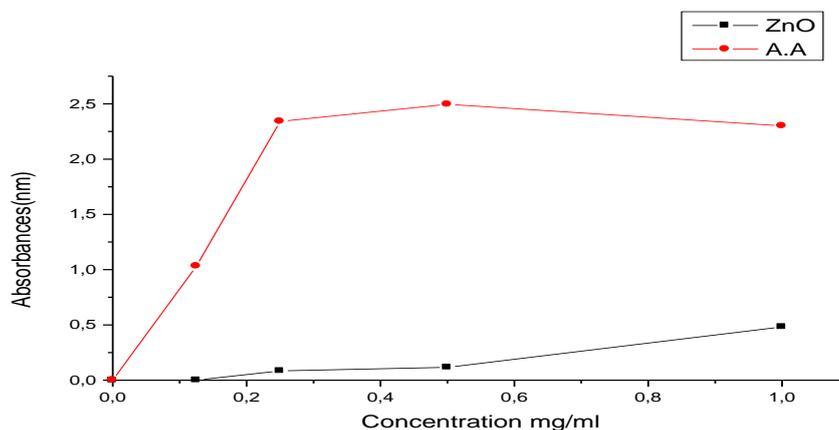


Figure 32: Absorbance en fonction des Concentrations d'acide ascorbique et les nanoparticules de ZnO.

L'activité antioxydante est déterminée par l'augmentation de l'absorbance à 700 nm (Une *augmentation* de l'*absorbance* correspond à une *augmentation* du pouvoir réducteur des *échantillons* testés et indique une *augmentation* de l'*activité antioxydant*) (Munteanu & Apetrei, 2021).

À travers les courbes représentées dans la figure (34), nous constatons que la capacité de la réduction du fer est proportionnelle à l'augmentation de la concentration de l'acide ascorbique et les nanoparticules de ZnO. Les résultats obtenus montrent que l'acide ascorbique présente le meilleur pouvoir réducteur dont la valeur d'*absorbance* est de (1.626) à une concentration de 0.5 g/L, alors que les nanoparticules de ZnO présentes la plus faible pouvoir réductrice dont la valeur d'*absorbance* est de (0.482) à une concentration de 10g/L.

Le pouvoir réducteur des nanoparticules de ZnO est probablement dû à la présence de groupements hydroxyles dans les composés phénoliques qui jouent le rôle de donneurs d'électrons. Elles réduiront l'ion ferrique (Fe^{3+}) en ferreux (Fe^{2+}), de sorte que la capacité de réduction de l'antioxydant est un indicateur de son activité antioxydante (Esmailzadeh, 2014).

IV.4. Evaluation de l'activité antibactérienne des nanoparticules synthétisées

Dans cette partie du travail nous avons testé l'activité antibactérienne des NPs ZnO sur quatre souches bactériennes.

IL s'agit de:

- *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa* (Bactérie à GRAM négatif).
- *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa* résistante à la méticilline (SARM) (Bactérie à GRAM positif).

Ce test a été développé pour déterminer l'activité antibactérienne d'un échantillon en mesurant une zone d'inhibition de la croissance des bactéries autour de l'échantillon. Cette zone d'inhibition met en évidence la diffusion de l'agent antibactérien. Les photographies des boîtes de Pétri sont illustrées dans la (figure 35).

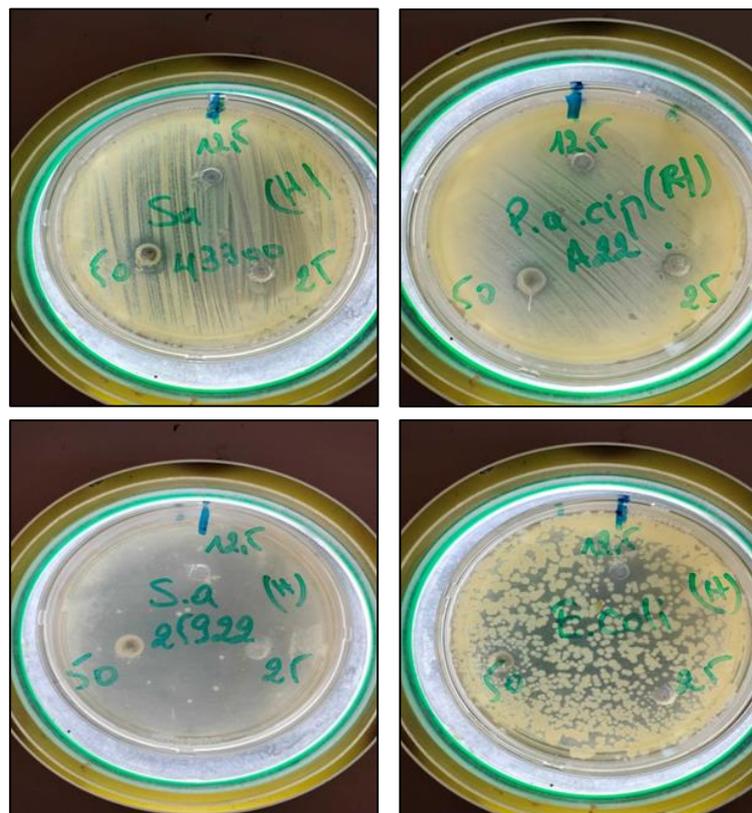


Figure 33: Les zones d'inhibition.

L'activité antibactérienne est estimée par la mesure, à l'aide d'une règle du diamètre (mm) de la zone d'inhibition induit par les différentes concentrations.

Les résultats obtenus des diamètres des zones d'inhibition sont illustrés dans l'histogramme 02.

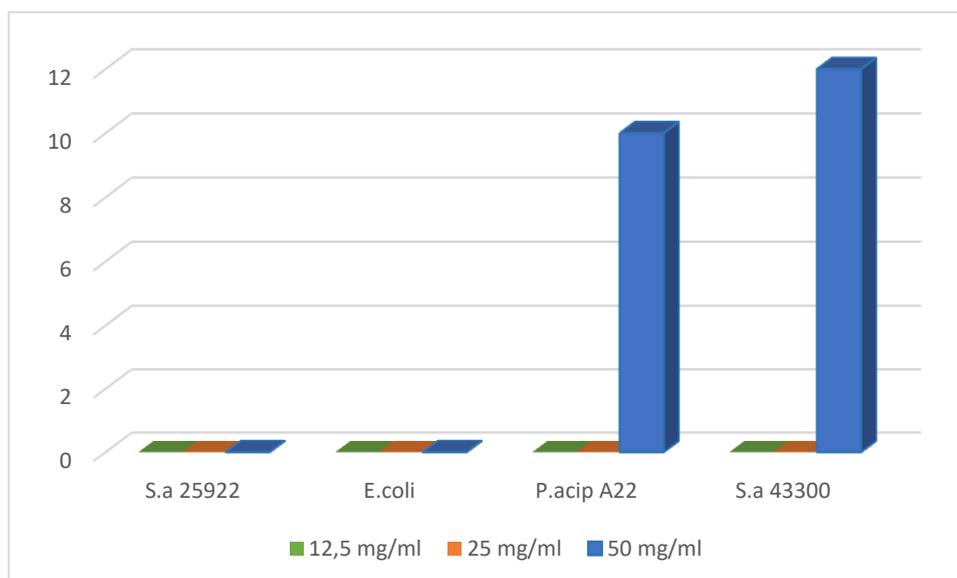


Figure 34: L'histogramme 02 représente les zones d'inhibitions des nanoparticules de ZnO.

Les résultats obtenus dans l'Histogramme ci-dessus montrent que la sensibilité microbienne des nanoparticules de ZnO varie selon leurs concentrations et les espèces microbiennes.

Les NPs de ZnO agissent différemment sur les souches testées. Leur action est variable, elle est nulle sur *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus* résistante à la méticilline pour toutes les concentrations testées. En outre, Elles ont un effet considérable contre la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* (10 mm) et la bactérie *Staphylococcus aureus* (12 mm) pour une concentration de 50 mg/ml.

Les nanoparticules d'oxyde de zinc ont un effet inhibiteur de croissance significatif contre les bactéries *Pseudomonas aeruginosa* et *Staphylococcus aureus*. Cet effet résulte de la grande surface spécifique des nanoparticules de ZnO et de leur petite taille de particules. Elles ont une activité antimicrobienne contre les bactéries gram-positives et gram-négatives. La bactérie à gram positif indique la zone d'inhibition la plus élevée et la plus efficace par rapport aux bactéries à gram négatif.

La zone d'inhibition montre clairement que les nanoparticules de ZnO bio synthétisées perturbent la membrane avec des taux élevés de génération d'espèces d'oxygène de surface et

provoquent finalement la mort d'agents pathogènes. Les nanoparticules synthétisées étant plus petites que les pores des bactéries, elles pouvaient traverser librement la membrane cellulaire et provoquer leur pénétration désintégration.

Les composants phytochimiques sont responsables de l'activité antimicrobienne des nanoparticules d'oxyde de zinc. Les structures phénoliques sont très actives contre un large spectre de micro-organismes.

IV.5. Résultat de la dégradation photo catalytique de bleu du méthylène

Les expériences ont été réalisées dans une journée ensoleillée entre 10h et 15h 30min. Le protocole expérimentale consiste à introduire un volume précis d'une solution fraîchement préparée du colorant [BM]= 10^{-5} M, avec la masse adéquate du catalyseur en poudre dans un bécher. L'ensemble est laissé à l'obscurité sous agitation magnétique jusqu'à atteindre l'équilibre 30min. La solution est ensuite exposée directement au soleil, toujours sous agitation. Après chaque laps de temps déterminé de 15min, nous prélevons un échantillon de la solution.

IV.5.1. Effet de différente masse de photo catalyseur ZnO

Dans les processus photocatalytiques, la masse du photocatalyseur utilisée est un paramètre important pouvant affecter le taux de dégradation.

Une série d'expériences ont été réalisées en faisant varier la quantité de Photocatalyseur (20 mg, 40 mg, 60 mg).

Dans la masse (60) mg, nous remarquons une décoloration complète et rapide du colorant (BM) par rapport au d'autre masse, avec un pourcentage d'adsorption 97% au cours de 120 min.

Les courbes de la figure 36 représentent le pourcentage de dégradation en fonction du temps pour différentes masse de ZnO. Ces dernières montrent que le taux de dégradation du colorant étudié (bleu de méthylène) augment avec l'augmentation de la quantité de ZnO. Cela peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la quantité de photo-catalyseur augmente le nombre des sites actifs, ce qui conduit à une production importante des radicaux hydroxyles (OH°). Par de faite les molécules du BM adsorbées augmentent.

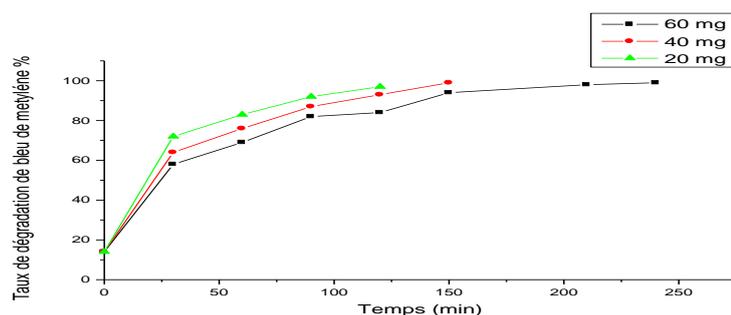


Figure 35: Le pourcentage de dégradation pour différentes masse de ZnO.

Tableau 3: Résultat de la dégradation photo catalytique de bleu du méthylène.

| La masse (mg) | 20 | 40 | 60 |
|------------------|----|----|----|
| % de dégradation | 84 | 93 | 97 |

IV.5.2. effet de différente concentration de colorant (BM)

Pour mettre en évidence l'influence de différentes concentrations sur le taux de dégradation du colorant étudié (bleu de méthylène), nous avons réalisé trois expériences avec des concentrations différentes en BM (10^{-5} , $8 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$) mg/mL. La concentration ($5 \cdot 10^{-5}$) g/L possède la meilleure activité photo-catalytique avec un pourcentage d'adsorption 94%, alors que les deux autres concentrations sont moins actifs et le taux de dégradation est lente, en raison de leur grande concentration.

Les résultats obtenus dans la figure 37 montrent que le taux de dégradation du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration. Cette évolution peut être attribuée à la formation de plusieurs couches de colorant adsorbées sur la surface du photocatalyseur rendent ainsi les sites de ZnO inaccessibles aux photons, de cette augmentation peut générer également l'absorption de la lumière par les molécules du colorant et par conséquent le nombre de photons arrivant sur la surface du ZnO diminue.

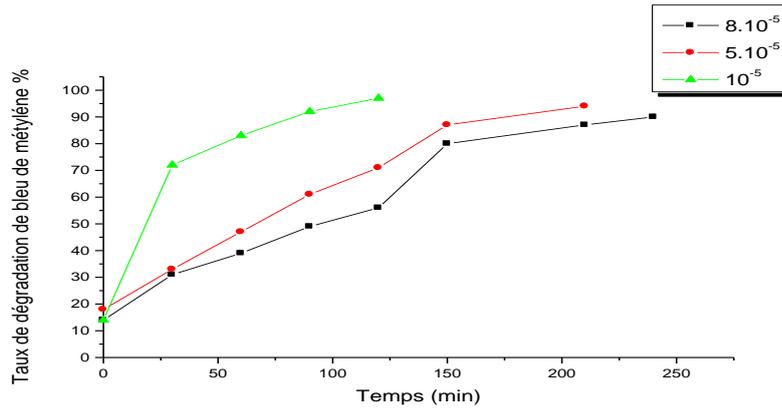


Figure 36: Le taux de dégradation photo catalytique de bleu de méthylène.

Tableau 04: Résultat de la dégradation photo catalytique de bleu du méthylène.

| Concentrations (g/l) | 10^{-5} | 8.10^{-5} | 5.10^{-5} |
|----------------------|-----------|-------------|-------------|
| % de dégradation | 97 | 87 | 94 |
| Temps (min) | 120 | 210 | 240 |

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion Générale

La synthèse verte des nanoparticules d'oxydes de zinc par l'utilisation de l'extrait aqueux des plante est une technique simple, peu coûteuse, respectueuse de l'environnement et ne causent aucun dommage à la santé des êtres humain.

Au cour de ce travail, nous avons synthétisé des nanoparticules d'oxyde de zinc par une méthode biologique « synthèse verte » dont l'objectif était l'évaluation des activités antioxydantes et antibactérienne aussi l'évaluation de la dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène.

➤ La caractérisation des nanoparticules d'oxydes de zinc poudres synthétisées de point de vue structural a été réalisée par la spectroscopie infrarouge (IR) et la diffraction des rayons X.

➤ La caractérisation structural par DRX a montré que les nanoparticules de ZnO se cristallisent dans la structure hexagonale de type wurtzite, sans aucune phase secondaire et que l'axe préférentiel de croissance cristalline est orienté suivant la direction (101).

✚ Les résultats de cette étude ont montré que les nanoparticules de ZnO ont démontré une activité antioxydante modérée en éliminant (53%) du DPPH à une concentration de 5 g/L, avec une IC (50) correspondant à 4,31 g/l

✚ Pour l'activité antibactérienne, les nanoparticules de ZnO, ont un effet inhibiteur significatif sur la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* avec une zone d'inibition (10 mm) et la bactérie *Staphylococcus aureus* avec une zone d'inibition (12 mm) En revanche, leur effet inhibiteur était nulle sur d'autres bactéries telles que *E. coli* et *Staphylococcus aureus*.

✚ La photocatalyse est l'une des techniques de traitement les plus efficaces pour éliminer les polluants organiques récalcitrants.

✚ Le procédé photo-catalytique de la nanoparticule ZnO montre une efficacité remarquable avec un pourcentage d'adsorption (99%), dans l'évaluation de différente masse du catalyseur, et 94% dans l'évaluation de différente concentration du colorant, alors que les nanoparticules de d'oxyde de zinc présenté une excellente activité photo-catalytique.

La Somme des résultats obtenus au cours de cette étude montre clairement que les NPs ZnO possèdent un potentiel important pour les activités biologiques investiguées. De ce fait, le bio-ingrédients présents dans l'extrait de plante "*DAUCUS CRINITUS*" était efficaces pour la synthèse des nanoparticules de ZnO avec une efficacité biologique qui offre la possibilité de l'incorporer dans la composition des produits médicinales, pharmaceutiques et environnementales.

Les perspectives futures de cette étude comprennent:

- La confirmation du potentiel inhibiteur des nanoparticules de ZnO en testant d'autres concentrations.
- La réalisation des tests sur des nouvelles espèces bactériennes.
- La confirmation de l'efficacité des nanoparticules de ZnO dans la dégradation photocatalytique du d'autre colorant.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- Akar, Z., Küçük, M., & Doğan, H. (2017). A new colorimetric DPPH[•] scavenging activity method with no need for a spectrophotometer applied on synthetic and natural antioxidants and medicinal herbs. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 32(1), 640–647. <https://doi.org/10.1080/14756366.2017.1284068>.
- Al Jabri, H., Saleem, M. H., Rizwan, M., Hussain, I., Usman, K., &Alsafran, M. (2022). Zinc oxide nanoparticles and their biosynthesis: Overview. *Life*, 12(4), 594. <https://doi.org/10.3390/life12040594>.
- Aldeen, T. S., Ahmed Mohamed, H. E., &Maaza, M. (2022). ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 160, 110313. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110313>.
- Altammar, K. A. (2023c). A review on nanoparticles : Characteristics, synthesis, applications, and challenges. *Frontiers in Microbiology*, 14. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1155622>.
- Anu Mary Ealia, S., & Saravanakumar, M. P. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 263(03),032019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/263/3/032019>.
- Asif, N., Amir, M., & Fatma, T. (2023). Recent advances in the synthesis, characterization and biomedical applications of zinc oxide nanoparticles. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 46(10), 1377–1398. <https://doi.org/10.1007/s00449-023-02886-1>.
- AYACHI_nee_BENDIABDELLAH, A. (2014). *Etudes chimique et biologique des extraits de trois Daucus (D. crinitus, D. muricatus et D. carotassphispanicus) de la région de Tlemcen.*[Thesis]. <http://dspace1.univ-tlemcen.dz/handle/112/5380>.
- Balouiri, M., Sadiki, M., &Ibnsouda, S. K. (2016). Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 6(2), 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2015.11.005>.
- Ben Ali, L, Dakkach,M, Khaddor,M Atlamsani,A & M. Soussi El Begrani. (2014). *Dégradation photochimique du colorant alizarine par des nanomatériaux à base de TiO2 ou ZnO tous seuls ou modifiés avec le Pr3+ préparés en milieu polyol (Photochemicaldegradation of alizarindyeusingnanomaterialsbased on TiO2 or ZnOalone or modifiedwith Pr3+ prepared by polyol method).* 5(S1), 2113–2121. <https://www.researchgate.net/publication/>.
- Bendiabdellah. (2012). Preliminary phytochemical screening andantioxidant activities of solvent extracts from *Daucus crinitus*Desf., from Algeria. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2012.2710>.

- Boumchita, S., Lahrichi, A., Benjelloun, Y., Lairini, S., Nenov, V., & Zerrouq, F. (2016). *Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire: Epluchure de pomme de terre [Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato peel]*. *7(1)*, 73–84. https://www.researchgate.net/publication/297047569_Removal_of_cationic_dye_from_aqueous_solution_by_a_food_waste_Potato_peel.
- BRAHIM, M., Abdelouahab, K., & Oussama, M. (2023). *Amélioration de transfert de chaleur par nanofluide sous champ magnétique*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.22226.43203>
- Bukhari, A., Ijaz, I., Gilani, E., Nazir, A., Zain, H., Saeed, R., Alarfaji, S. S., Hussain, S., Aftab, R., & Naseer, Y. (2021). Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles using different plants' parts for antimicrobial activity and anticancer activity: A review article. *Coatings, 11(11)*, 1374. <https://doi.org/10.3390/coatings11111374>.
- Castroviejo, Santiago. (1986). *Flora iberica. Vol. 1. Lycopodiaceae-papaveraceae* (Vol. 1). Madrid : Real Jardín Botánico, C.S.I.C, 1986. <https://www.wikidata.org/entity/Q51475148>
- Cho, E. J., Holback, H., Liu, K. C., Abouelmagd, S. A., Park, J., & Yeo, Y. (2013). Nanoparticle characterization: State of the art, challenges, and emerging technologies. *Molecular pharmaceutics, 10(6)*, 2093-2110. <https://doi.org/10.1021/mp300697h>.
- David Santos. (2021) « Photo 138193881, (c) David Santos, certains droits réservés (CC BY-NC), téléchargé par David Santos · iNaturalist ». <https://www.inaturalist.org/photos/138193881>;
- Dib, M. A., Bendahou, M., Bendiabdellah, A., Djabou, N., Allali, H., Tabti, B., Paolini, J., & Costa, J. (2010). Partial chemical composition and antimicrobial activity of *Daucus crinitus* Desf. Extracts. *Grasas y Aceites, 61(3)*, 271–278. <https://doi.org/10.3989/gya.122609>.
- Durand, M.-F., Pommier, P., Chazalotte, A., & De Haro, L. (2008). Intoxication par une apiacée sauvage: À propos d'une observation pédiatrique. *Archives de Pédiatrie, 15(2)*, 139–141. <https://doi.org/10.1016/j.arcped.2007.10.025>.
- Esmailzadeh Kenari, R., Mohsenzadeh, F., & Amiri, Z. R. (2014). Antioxidant activity and total phenolic compounds of Dezful sesame cake extracts obtained by classical and ultrasound-assisted extraction methods. *Food Science & Nutrition, 2(4)*, 426–435. <https://doi.org/10.1002/fsn3.118>.
- *Flora iberica. Vascular plants of the Iberian peninsula and balearic islands*. <http://www.floraiberica.es/eng/>.

- Frédéric, S, Jean, L& Jean-Marc, C. (2014, October). La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. *DiffractionDesRayonsX etCatalyse*.<http://chimienouvelle.be/CN116web/CN166%20serna.pdf/>
- Ghita SBAI, Kawtar OUKILI, & Mohammed LOUKILI. (2016). *Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène*. 16(2), 272–279. <http://www.ijias.issr-journals.org/>.
- Ihsan, M., Din, I. U., Alam, K., Munir, I., Mohamed, H. I., & Khan, F. (2023). Green fabrication, characterization of zinc oxide nanoparticles using plant extract of momordicacharantia and curcuma zedoaria and their antibacterial and antioxidant activities. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 195(6), 3546–3565. <https://doi.org/10.1007/s12010-022-04309-5>.
- Ijaz, I., Gilani, E., Nazir, A., & Bukhari, A. (2020). Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 13(3), 223-245. <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517>.
- Jadoun, S., Yáñez, J., Aepuru, R., Sathish, M., Jangid, N. K., & Chinnam, S. (2024). Recent advancements in sustainable synthesis of zinc oxide nanoparticles using various plant extracts for environmental remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(13), 19123–19147. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32357-3>.
- Jiang, S., Lin, K., & Cai, M. (2020). ZnO nanomaterials: Current advancements in antibacterial mechanisms and applications. *Frontiers in Chemistry*, 8, 580. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00580>.
- Jin, S.-E., & Jin, H.-E. (2019). Synthesis, characterization, and three-dimensional structure generation of zinc oxide-based nanomedicine for biomedical applications. *Pharmaceutics*, 11(11), 575. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11110575>.
- Joudeh, N, & Linke, D. (2022). Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: A comprehensive review for biologists. *Journal of Nanobiotechnology*, 20(1), 262. <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>.
- Jung, G., Jung, S. G., & Cole, J. M. (2023). Automatic materials characterization from infrared spectra using convolutional neural networks. *Chemical Science*, 14(13), 3600–3609. <https://doi.org/10.1039/D2SC05892H>.
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles : Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908-931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
- Khan, Y., Sadia, H., Ali Shah, S. Z., Khan, M. N., Shah, A. A., Ullah, N., Ullah, M. F., Bibi, H., Bafakeeh, O. T., Khedher, N. B., Eldin, S. M., Fadhl, B. M., & Khan, M. I. (2022).

- Classification, synthetic, and characterization approaches to nanoparticles, and their applications in various fields of nanotechnology: A review. *Catalysts*, 12(11), 1386. <https://doi.org/10.3390/catal12111386>.
- Kumar, A., P. N., Kumar, M., Jose, A., Tomer, V., Oz, E., Proestos, C., Zeng, M., Elobeid, T., K, S., & Oz, F. (2023). Major phytochemicals: Recent advances in health benefits and extraction method. *Molecules*, 28(2), 887. <https://doi.org/10.3390/molecules28020887>.
 - Lallo da Silva, B., Abuçafy, M. P., BerbelManaiia, E., Oshiro Junior, J. A., Chiari-Andréo, B. G., Pietro, R. C. R., & Chiavacci, L. A. (2019). Relationship between structure and antimicrobial activity of zinc oxide nanoparticles: An overview. *International Journal of Nanomedicine*, 14, 9395–9410. <https://doi.org/10.2147/IJN.S216204>.
 - Lanone, S., & Boczkowski, J. (2010). Les sources de nanoparticules. *Revue Française d'Allergologie*, 50(3), 211-213. <https://doi.org/10.1016/j.reval.2010.01.039>.
 - Mekuye, B., & Abera, B. (2023). Nanomaterials : An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select*, 4(8), 486-501. <https://doi.org/10.1002/nano.202300038>.
 - Mfotie Njoya, E. (2021). Medicinal plants, antioxidant potential, and cancer. In *Cancer* (pp. 349–357). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819547-5.00031-6>.
 - Mohd Yusof, H., Mohamad, R., Zaidan, U. H., & Abdul Rahman, N. A. (2019). Microbial synthesis of zinc oxide nanoparticles and their potential application as an antimicrobial agent and a feed supplement in animal industry: A review. *Journal of Animal Science and Biotechnology*, 10(1), 57. <https://doi.org/10.1186/s40104-019-0368-z>.
 - Moradpoor, H., Safaei, M., Mozaffari, H. R., Sharifi, R., Imani, M. M., Golshah, A., & Bashardoust, N. (2021). An overview of recent progress in dental applications of zinc oxide nanoparticles. *RSC Advances*, 11(34), 21189–21206. <https://doi.org/10.1039/D0RA10789A>
 - Mthana, M. S., Mthiyane, D. M. N., Onwudiwe, D. C., & Singh, M. (2022). Biosynthesis of zno nanoparticles using capsicum chinense fruit extract and their in vitro cytotoxicity and antioxidant assay. *Applied Sciences*, 12(9), 4451. <https://doi.org/10.3390/app12094451>.
 - Munteanu, I. G., & Apetrei, C. (2021). Analytical methods used in determining antioxidant activity: A review. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(7), 3380. <https://doi.org/10.3390/ijms22073380>.
 - Munteanu, I. G., & Apetrei, C. (2021). Analytical methods used in determining antioxidant activity: A review. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(7), 3380. <https://doi.org/10.3390/ijms22073380>.
 - Murali, M., Kalegowda, N., Gowtham, H. G., Ansari, M. A., Alomary, M. N., Alghamdi, S., Shilpa, N., Singh, S. B., Thriveni, M. C., Aiyaz, M., Angaswamy, N., Lakshmidevi, N., Adil, S. F., Hatshan, M. R., & Amruthesh, K. N. (2021). Plant-mediated zinc oxide nanoparticles:

- Advances in the new millennium towards understanding their therapeutic role in biomedical applications. *Pharmaceutics*, 13(10), 1662. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13101662>.
- Nascimento, F. D. do. (1970, January 1). *Daucus crinitus* Desf. <http://floresdoareal.blogspot.com/2011/06/daucus-crinitus-desf.html>.
 - Nicolas. (2008). Qu'est-ce que la photo catalyse ? *air&me - Le blog du traitement de l'air*. <https://www.airandme.fr/blog/analyse-et-purification-de-lair/comment-fonctionne-la-photo-catalyse/>.
 - Nadaroglu, H & Alayli, A & Ince, S. (2017). Synthesis of Nanoparticles by Green Synthesis Method. *International Journal of Innovative Research and Reviews*, 1(1), 6-9.
<https://www.injirr.com/article/view/4>.
 - Nowicka, A., Sliwinska, E., Grzebelus, D., Baranski, R., Simon, P. W., Nothnagel, T., & Grzebelus, E. (2016). Nuclear DNA content variation within the genus *Daucus* (Apiaceae) determined by flow cytometry. *Scientia Horticulturae*, 209, 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2016.06.023>.
 - Olugbami, J., Gbadegesin, M., & Odunola, O. (2014). In vitro evaluation of the antioxidant potential, phenolic and flavonoid contents of the stem bark ethanol extract of *Anogeissus leiocarpus*. *African Journal of Medicine and Medical Sciences*, 43(Suppl 1), 101–109. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4679201/>.
 - Paloma, Filliat. (2012). Les plantes de la famille des Apiacées dans les troubles digestifs. *Sciences pharmaceutiques*. ffdumas-00740660f.
 - Parihar, V., Raja, M., & Paulose, R. (2018). A brief review of structural, electrical and electrochemical properties of zinc oxide nanoparticles. *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE*, 53(2), 119-130. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0009>.
 - Popa, M. L., Preda, M. D., Neacșu, I. A., Grumezescu, A. M., & Ginghină, O. (2023). Traditional vs. microfluidic synthesis of zno nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(3), 1875. <https://doi.org/10.3390/ijms24031875>.
 - Puja, A. M., Rupa, E. J., Kim, Y. J., & Yang, D.-C. (2023). Medicinal plant enriched metal nanoparticles and nanoemulsion for inflammation treatment: A narrative review on current status and future perspective. *Immuno*, 3(2), 182–194. <https://doi.org/10.3390/immuno3020012>.
 - Raha, S., & Ahmaruzzaman, Md. (2022). ZnO nanostructured materials and their potential applications: Progress, challenges and perspectives. *Nanoscale Advances*, 4(8), 1868–1925. <https://doi.org/10.1039/D1NA00880C>
 - Raut, S. B., et Dr P. V. Thorat. (2015). A Review on Preparation, Characterization and Application of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles by Green Synthesis Method. *Semantic Scholar*, <https://www.semanticscholar.org/paper/A-Review-on-Preparation%2Characterization->

and-of-by-Raut-Thorat/8985c4f9d3d891082fb5667855ec17518663c436.Interactions of Zinc Oxide Nanostructures with Mammalian Cells: Cytotoxicity- Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/A-wide-variety-of-applications-of-ZnO-nanoparticles-in-biomedicine-industry-and_fig1_344007725.

- Registry-Migration.Gbif.Org. (2023). *Gbif backbone taxonomy* [dataset]. [object Object]. <https://doi.org/10.15468/39OMEL>.
- Sabir, S., Arshad, M., & Chaudhari, S. K. (2014). Zinc oxide nanoparticles for revolutionizing agriculture: Synthesis and applications. *The Scientific World Journal*, 2014, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2014/925494>.
- Saeed, Khalid. (2019). « Nanoobjets naturels, anthropiques ou produits intentionnellement- quels sont les risques ? »,66(5) ,178. <https://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/risques-nanoparticules-Frejafon.xml>.
- Saleem, S., Jameel, M. H., Rehman, A., Tahir, M. B., Irshad, M. I., Jiang, Z.-Y., Malik, R. Q., Hussain, A. A., Rehman, A. U., Jabbar, A. H., Alzahrani, A. Y., Salem, M. A., &Hessien, M. M. (2022). Evaluation of structural, morphological, optical, and electrical properties of zinc oxide semiconductor nanoparticles with microwave plasma treatment for electronic device applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 19, 2126–2134. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.190>
- Sautou Ludivine. (2020, June 22). Diffraction des Rayons X (DRX): Analyse et caractérisation des matériaux en laboratoire. *Analytice*. <https://www.analytice.com/catalogue/diffraction-des-rayons-x-drx-10793/>.
- Selmani, A., Kovačević, D., & Bohinc, K. (2022). Nanoparticles : From synthesis to applications and beyond. *Advances in Colloid and Interface Science*, 303, 102640. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102640>.
- Shaba, E. Y., Jacob, J. O., Tijani, J. O., & Suleiman, M. A. T. (2021). A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment. *Applied Water Science*, 11(2), 48. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01370-z>.
- Sharma, D. K., Shukla, S., Sharma, K. K., & Kumar, V. (2022). A review on ZnO : Fundamental properties and applications. *Materials Today: Proceedings*, 49, 3028-3035. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.238>.
- Shiraz, M., Imtiaz, H., Azam, A., & Hayat, S. (2024). Phytogetic nanoparticles : Synthesis, characterization, and their roles in physiology and biochemistry of plants. *BioMetals*, 37(1), 23 70. <https://doi.org/10.1007/s10534-023-00542-5>.

- Silhavy, T. J., Kahne, D., & Walker, S. (2010). The bacterial cell envelope. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 2(5), a000414. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a000414>
- Singh, Th. A., Das, J., & Sil, P. C. (2020). Zinc oxide nanoparticles: A comprehensive review on its synthesis, anticancer and drug delivery applications as well as health risks. *Advances in Colloid and Interface Science*, 286, 102317. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102317>.
- Sirelkhatim, Amna, Mahmud Shahrom, Seeni Azman, Kaus Noor Haida Mohamad, Ann Ling Chuo, Hasan Habsah & Mohamad Dasmawati. « Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism ». *Nano-Micro Letters*, vol. 7, no 3, 2015, p.21942. PubMed Central, <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>.
- Tran, T. V., Alsaïari, M., Harraz, F. A., Nabgan, W., Nguyen, D. T. D., & Nguyen, C. V. (2023). Taguchi 19 (34) orthogonal array design for photocatalytic degradation of methylene blue dye by green zno particles biosynthesized by chrysanthemum spp. Flower extract. *Water*, 15(12), 2186. <https://doi.org/10.3390/w15122186>.
- Vidic, J. (2013). Nanoparticules pour des applications antibactériennes, antifongiques et antivirales. *Technologies biomédicales*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-nm4060>.
- Xulu, J. H., Ndongwe, T., Ezealisiji, K. M., Tembu, V. J., Mncwangi, N. P., Witika, B. A., & Siwe-Noundou, X. (2022). The use of medicinal plant-derived metallic nanoparticles in theranostics. *Pharmaceutics*, 14(11), 2437. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14112437>.
- Zhou, X.-Q., Hayat, Z., Zhang, D.-D., Li, M.-Y., Hu, S., Wu, Q., Cao, Y.-F., & Yuan, Y. (2023). Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, modification, and applications in food and agriculture. *Processes*, 11(4), 1193. <https://doi.org/10.3390/pr11041193>.

المخلص

تم تخليق جسيمات الزنك النانوية بيولوجيًا (تخليق أخضر) باستخدام المستخلص المائي لنبات طبي. وتم توصيف خصائصها البلورية وبنيتها وتركيبها الكيميائي عن طريق التحليل الطيفي لحيود الأشعة السينية والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء. تم تقييم النشاط المضاد للأوكسدة باستخدام طريقة كسح الجذور الحرة وطريقة اختزال الحديد، والتي أظهرت قوة معتدلة مضادة للأوكسدة. دُرِس التأثير المضاد للبكتيريا لجسيمات الزنك النانوية على أربع سلالات مختلفة من أجل تقييم تآزرها، وكان لها تأثير مثبط كبير للنمو ضد بكتيريا الزائفة الزنجارية والمكورات العنقودية الذهبية. تم تقييم معدل التحلل الضوئي للميثيلين الأزرق باستخدام التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية تحت الإشعاع الشمسي بواسطة المحفز الضوئي (جسيمات الزنك النانوية). أظهرت النتائج أن المحفز الضوئي (جسيمات الزنك النانوية) يحلل الصبغة بشكل جيد.

الكلمات المفتاحية: الجسيمات النانوية، جسيمات الزنك النانوية، التخليق الأخضر، النشاط المضاد للأوكسدة، النشاط المضاد للبكتيريا، التحلل الضوئي.

Résumer

Les nanoparticules de ZnO ont été synthétisées par voie biologique (la synthèse verte) en utilisant l'extrait aqueux de la plante d'une plante médicinale. Leurs propriétés cristallographique, structurale et la composition chimique ont été caractérisés par la spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR). L'activité antioxydante a été réalisée par la méthode de piégeage du radical libre DPPH° et par la méthode de réduction du fer FRAP a présenté un pouvoir antioxydant modérée. L'étude de l'effet antibactérienne des nanoparticules de ZnO a été réalisée sur quatre souches différentes afin d'évaluer la synergie de ces derniers, elles ont un effet inhibiteur de croissance significatif contre les bactéries *Pseudomonas aeruginosa* et *Staphylococcus aureus*. L'évaluation du taux de photo-dégradation du bleu de méthylène a été suivie par la spectroscopie UV-visible sous irradiation solaire, par le photo-catalyseur (les nanoparticules de ZnO). Les résultats obtenus montrent que le photocatalyseur(ZnO) présente une bonne dégradation du colorant.

Mots clés: Nanoparticules, nanoparticules de ZnO, synthèse verte, activité antioxydante, activité antibactérienne, photo-dégradation.

Abstract

Zinc oxide nanoparticles synthesized by Green Synthesis from aqueous extract of a medicinal plant. Their crystallographic properties, structural and chemical composition were characterized by X-ray diffraction spectroscopy (XRD) and infra-red spectroscopy (IR). The antioxidant activity of the ZnO nanoparticles was determined using the DPPH° free radical scavenging method and the FRAP iron reduction method. The study of the antibacterial effect of ZnO nanoparticles was carried out on four different strains in order to assess their synergy. They had a significant growth inhibiting effect against the bacteria *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*. The rate of photo degradation of methylene blue was assessed by UV-visible spectroscopy under solar irradiation, using the photo catalyst (ZnO nanoparticles). The results obtained show that the photo catalyst (ZnO) exhibits a good degradation of the dye.

Key words: ZnO nanoparticles, green synthesis, antioxidant activity, antibacterial activity, photo-degradation.