

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



Projet de Fin de Cycle  
Pour l'obtention du diplôme de Master en: Chimie  
Domaine : Sciences de la Matière  
Filière : Chimie  
Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Thème

**Synthèse des nanoparticules de ZnO à partir de Silybum  
Marianum**

**Présenté Par :**

Mme AHMED BENCHAI B Rokia

Mme BELMADI Karima

Soutenu le : 23 Jun 2024  
Devant le jury

<b>Président</b>	BELDJILALI Mohammed	MCB	UAT.B.B
<b>Examineur</b>	FEKIH Nadia	MCA	UAT.B.B
<b>Encadreur</b>	RAMDANI Nassima	MCB	UAT.B.B
<b>Co-Encadreur</b>	BOUSSELEM Smain	Professeur	UAT.B.B

*Année Universitaire 2023/2024*



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## Remerciements

*Nous tenons à présenter nos remerciements au plan, à notre Dieu qui nous accompagner et nous a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.*

*Tous Nos Remerciements vont à nos encadreur, **Dr. Ramdani Nassima**, et **Pr. Smain Bousalem** pour avoir accepté de diriger et encadrer ce travail, pour son aide morale et technique, et pour ses conseils et leur patience durant la période de Notre travail.*

*Nous remercions les membres du jury **Dr. FEKIH Nadia** et **Dr. BELDJILALI Mohammed** de nous avoir honorés en acceptant de juger ce travail.*

*Nous remercions **Pr. BOURAS Ibrahim** et **Mme BOUAYED Souhila** du Laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques (LAEPO), pour avoir effectué les analyses DRX,*

*Nous remercions **Pr. GHALEM Saïd** et **Mr BEMANSOUR Boumediene** Laboratoire des Substances Naturelles et Bioactives (LASNABIO)., pour avoir effectué les analyses IR,*

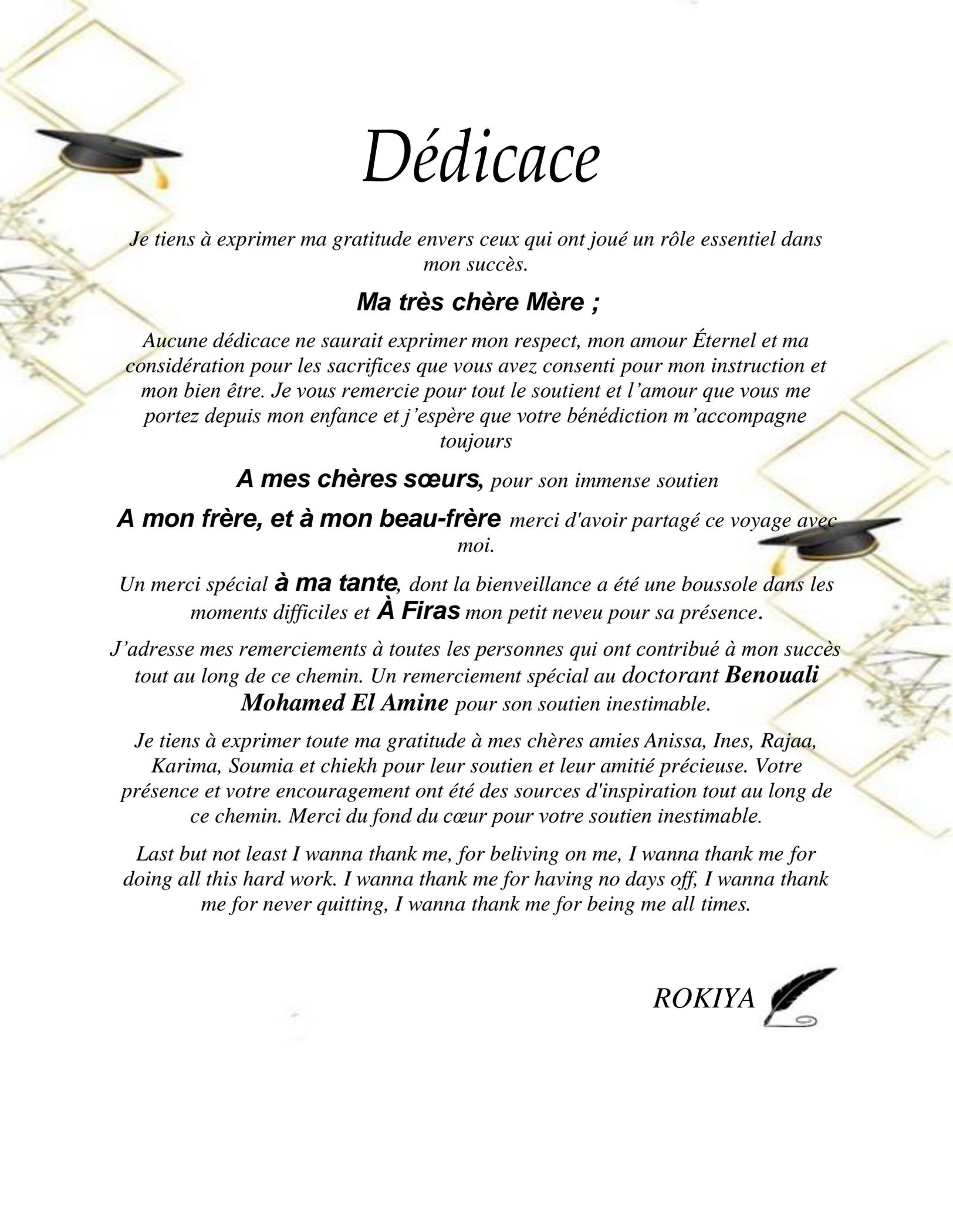
*Nous remercions **Dr BENABI Farid**, pour avoir effectué les tests d'activités anti bactériennes.*

*Nous remercions le doctorant **Mohammed El Amine BENOUALI** de l'Université Belhadj Bouchai, pour son aide et pour avoir effectué les analyse UV-visible,*

*Nous tient à remercier également les enseignants ayant contribués à notre formation durant toutes ces années.*

*Nous voudrions remercier également l'ensemble des membres du laboratoire pour leur gentillesse et leur soutien, sans oublier nos collègues de l'équipe*

*Enfin Je tiens enfin à remercier chaleureusement les membres de ma famille et mes amis pour leur soutien indéfectible tout au long de ce parcours.*



# Dédicace

*Je tiens à exprimer ma gratitude envers ceux qui ont joué un rôle essentiel dans mon succès.*

**Ma très chère Mère ;**

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour Éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours*

**A mes chères sœurs,** *pour son immense soutien*

**A mon frère, et à mon beau-frère** *merci d'avoir partagé ce voyage avec moi.*

*Un merci spécial **à ma tante,** dont la bienveillance a été une boussole dans les moments difficiles et **À Firas** mon petit neveu pour sa présence.*

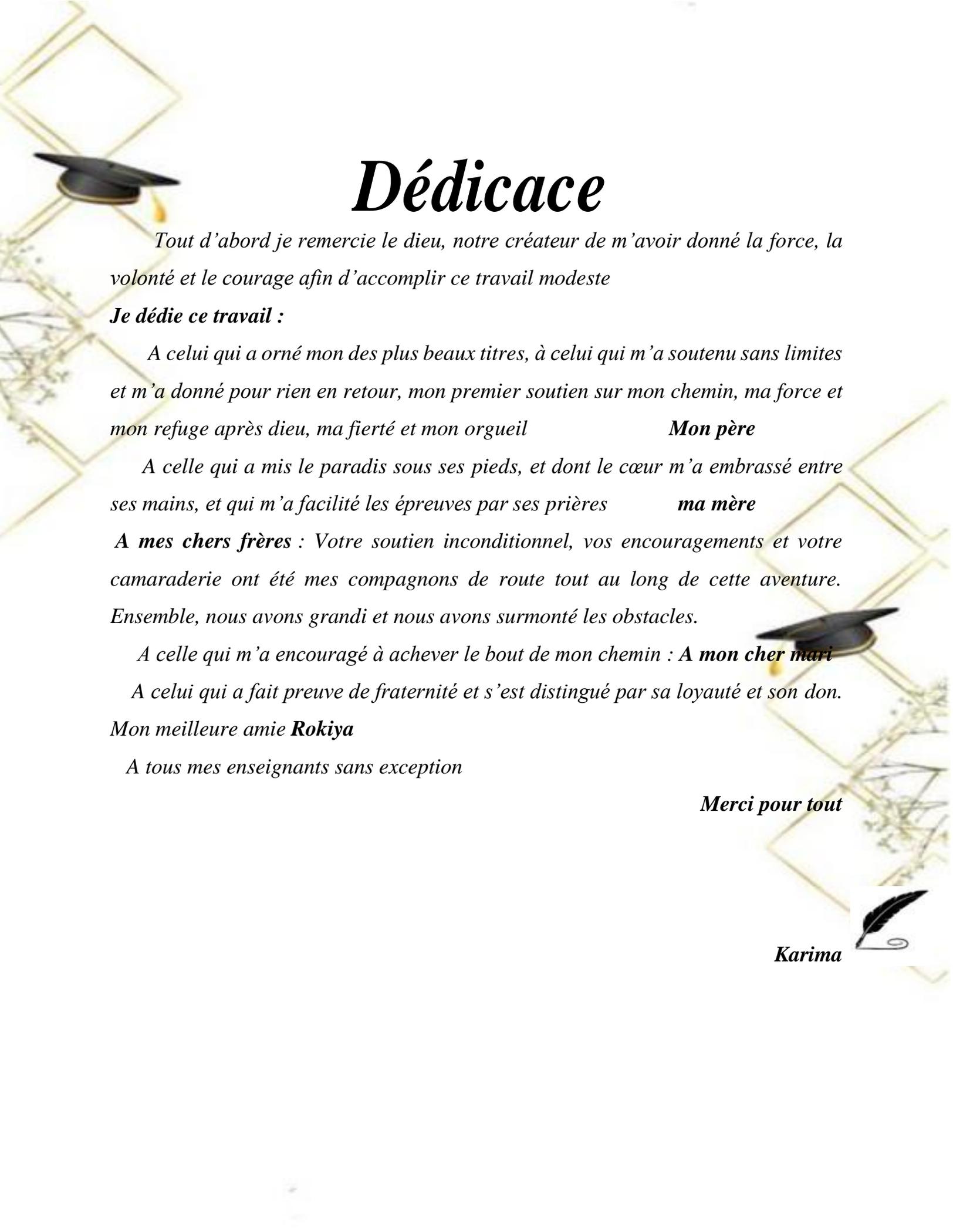
*J'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à mon succès tout au long de ce chemin. Un remerciement spécial au doctorant **Benouali Mohamed El Amine** pour son soutien inestimable.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes chères amies Anissa, Ines, Rajaa, Karima, Soumia et chiekh pour leur soutien et leur amitié précieuse. Votre présence et votre encouragement ont été des sources d'inspiration tout au long de ce chemin. Merci du fond du cœur pour votre soutien inestimable.*

*Last but not least I wanna thank me, for beliving on me, I wanna thank me for doing all this hard work. I wanna thank me for having no days off, I wanna thank me for never quitting, I wanna thank me for being me all times.*

ROKIYA





# *Dédicace*

*Tout d'abord je remercie le dieu, notre créateur de m'avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste*

***Je dédie ce travail :***

*A celui qui a orné mon des plus beaux titres, à celui qui m'a soutenu sans limites et m'a donné pour rien en retour, mon premier soutien sur mon chemin, ma force et mon refuge après dieu, ma fierté et mon orgueil*

***Mon père***

*A celle qui a mis le paradis sous ses pieds, et dont le cœur m'a embrassé entre ses mains, et qui m'a facilité les épreuves par ses prières*

***ma mère***

***A mes chers frères :*** *Votre soutien inconditionnel, vos encouragements et votre camaraderie ont été mes compagnons de route tout au long de cette aventure. Ensemble, nous avons grandi et nous avons surmonté les obstacles.*

*A celle qui m'a encouragé à achever le bout de mon chemin : **A mon cher mari***

*A celui qui a fait preuve de fraternité et s'est distingué par sa loyauté et son don.*

*Mon meilleure amie **Rokiya***

*A tous mes enseignants sans exception*

***Merci pour tout***

***Karima***



# Liste de figures

## *Chapitre I*

Figure I.1 : Le chardon marie.....	5	
Figure I.2 : les structure de quelques composés.....	8	
Figure I.3 : les parties de chardon marie	FigureI.4 : Les graines .....	9
Figure I.5 : les nanomatériaux.....	11	
Figure I.6: Classification des nanomatériaux sur la base de leur taille et de leur forme .....	12	
Figure I.7 : les exemples d'application des nanomatériaux. ....	13	
Figure I.8 : les nanoparticules .....	14	

## *Chapitre II*

Figure II.1: Mécanisme de formation du NP de ZnO par la synthèse verte [1].....	23
Figure II.2: Schéma illustrant le protocole de préparation des nanoparticules de ZnO par extrait de sylibum marianum. ....	24
Figure II.3 : Image représentatif de bleu de méthylène en solution [4] .....	25
Figure.II.4 : Spectre UV-Visible de bleu de méthylène. [5].....	27
Figure II.5: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-visible .....	28
Figure II.6: Illustration schématique d'un système FTIR .....	29
Figure II.7: schéma de principe du diffractomètre de rayons X .....	30
Figure II.8: méthode de puits de bactérie sur la boîte pétrie.....	32
Figure II.9 : Activité antibactérienne des nanoparticules (méthode des puits). [11] .....	33

## *Chapitre III*

Figure III.1 : Diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO.....	36
Figure III.2 : Spectres de transmission (IR) pour des échantillons ZnO-NPs.....	37
Figure. III.3. Photographie numérique montrant le changement de couleur du BM en fonction du temps à l'effet des NPs de ZnO.....	39
Figure III.4: Spectre UV visible de la dégradation de bleu méthylène avec les nanoparticules ZnO.....	40
Figure. III.5 : Graphiques du pourcentage de dégradation de 10-5M de bleu de méthylène (MB) en fonction du temps à charge variable du catalyseur ZnO.....	41

# *Liste des tableaux*

## *Chapitre I*

**Tableau01** : présente la systématique de silybum  
marianum.....6

## *Chapitre II*

**Tableau II.1**: Représente les propriétés du produit chimique de la synthèse.....22

**Tableau II.2** : Représente les caractéristiques de ce colorant sont données dans le  
tableau.....26

## *Chapitre III*

**Tableau III.1** : Positions des bandes de vibrations et leur attribution pour les échantillons  
ZnO-NPs.....38

**Tableau III.2**: Les diamètres des zones d'inhibition en (mm)...../.....45

# *Liste d'abréviation*

**NPs** : les nanoparticules.

**Nm** : Nanomètre (1 nm = 10<sup>-9</sup> m).

**ISO** : l'Organisation internationale de normalisation.

**UV** : Le rayonnement ultraviolet.

**Zno** : D'oxyde de zinc.

**MEB** : La microscopie électronique à balayage.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**FTIR** : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.

**IR** : Le spectromètre infrarouge.

**Zn** : Zinc.

**ZnSO<sub>4</sub>** : Sulfate de zinc.

**NaOH** : Hydroxyde de Sodium.

**BM** : Bleu de méthylène.

**ATCC** : American Type Culture Collection.

**DMSO** : Diméthyle sulfoxyde.

**MH** : Le milieu Mueller-Hinton.

**T**: Température (°C).

# ***SOMMAIRE***

---

## **Table des matières**

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

**Introduction générale**

## **Partie théorique**

***Chapitre I : Synthèse Bibliographique***

<b>I.1. Introduction:</b> .....	<b>5</b>
<b>I.2. Silybum marianum :</b> .....	<b>5</b>
<b>I.2. 1.Systématique de la plante :</b> .....	<b>6</b>
<b>I.2.2. Botanique :</b> .....	<b>6</b>
<b>I.2.3. Origine :</b> .....	<b>6</b>
<b>I.2. 4.Utilisation :</b> .....	<b>7</b>
<b>I.2. 5.Composés chimiques :</b> .....	<b>7</b>
<b>I.2.6. Pharmacologie et effets thérapeutiques :</b> .....	<b>8</b>
<b>I.2.7. Description morphologique :</b> .....	<b>8</b>
<b>I.3. Généralités sur la Nanotechnologie :</b> .....	<b>10</b>
<b>I.3.1 Nanomatériaux :</b> .....	<b>10</b>
<b>I.3.1.1 Définition :</b> .....	<b>10</b>
<b>I.3.1.2 Classification des nanomatériaux :</b> .....	<b>11</b>
<b>I.3.1.3. Applications des nanomatériaux :</b> .....	<b>12</b>
<b>I.3.2. Nanocomposites :</b> .....	<b>14</b>
<b>I.3.2.1 définition :</b> .....	<b>14</b>
<b>I.3.3. Nanoparticules :</b> .....	<b>14</b>
<b>I.3.3.1. Définition :</b> .....	<b>14</b>
<b>I.3.3.2 Classification des nanoparticules :</b> .....	<b>15</b>
<b>Nanoparticules organiques :</b> .....	<b>15</b>
<b>I.3.3.3 Propriétés des nanoparticules :</b> .....	<b>15</b>
<b>I.3.3.4. Applications des nanoparticules :</b> .....	<b>16</b>
<b>I.4. Les méthodes de Synthèse des Nanoparticules :</b> .....	<b>16</b>
<b>1- Méthodes physique :</b> .....	<b>16</b>
<b>2- Méthodes chimique :</b> .....	<b>17</b>
<b>3- Méthodes biologique (verte) :</b> .....	<b>17</b>
<b>Conclusion :</b> .....	<b>19</b>
<b>Référence :</b> .....	<b>20</b>

# Partie pratique

## *Chapitre II : Matériels et méthodes*

<b>II.1. Introduction :</b> .....	<b>22</b>
<b>II.2. Synthèse des nanoparticules de ZnO à partir de l'extrait de plante :</b> .....	<b>22</b>
<b>II.2.1. Produit chimique :</b> .....	<b>22</b>
<b>II.2.2. Préparation de l'extrait de chardon marie :</b> .....	<b>22</b>
<b>II.2.3. Synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de Zinc :</b> .....	<b>23</b>
<b>II.3. Etude de la dégradation des colorants :</b> .....	<b>25</b>
<b>a) Préparation des solutions :</b> .....	<b>25</b>
<b>b) Analyse UV-Visible :</b> .....	<b>26</b>
<b>II.4. Les techniques de caractérisations :</b> .....	<b>27</b>
<b>II.4.1. Spectroscopie UV-visible :</b> .....	<b>27</b>
❖ <b>Principe :</b> .....	<b>27</b>
<b>II.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :</b> .....	<b>28</b>
❖ <b>Principe :</b> .....	<b>28</b>
<b>II.4.3. Diffraction rayons X :</b> .....	<b>29</b>
❖ <b>Principe :</b> .....	<b>29</b>
<b>II.5. Méthodes d'analyses des nanoparticules d'oxyde de zinc :</b> .....	<b>30</b>
<b>II.5.1. Test Photo catalytique :</b> .....	<b>31</b>
<b>A. Type d'irradiation utilisé :</b> .....	<b>31</b>
<b>B. Cinétique de dégradation :</b> .....	<b>31</b>
<b>II.5.2. Test antibactériens :</b> .....	<b>32</b>
<b>A. Méthode de diffusion sur gélose (méthode de puits) :</b> .....	<b>32</b>
<b>A. Protocole expérimental :</b> .....	<b>33</b>

**Bibliography 34**

## ***Chapitre III : Résultats et Discussion***

<b>Chapitre III : Résultats et Discussion</b> .....	<b>35</b>
<b>III. Introduction</b> .....	<b>36</b>
<b>III. 2. Caractérisation des nanoparticules d'oxyde du zinc</b> .....	<b>36</b>
<b>III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :</b> .....	<b>36</b>
<b>Figure III.1 : Diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO.</b> .....	<b>36</b>
<b>III.2.2. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>37</b>
<b>Figure III.2 : Spectres de transmission (IR) pour des échantillons ZnO-NPs.</b> 37	
<b>III.3. Etude de dégradation</b> .....	<b>38</b>
□ <b>Evaluation de le test d'activité photo-catalytique des nanoparticules de ZnO.</b> 38	
<b>Figure. III.3. Photographie numérique montrant le changement de couleur du BM en fonction du temps à l'effet des NPs de ZnO.</b> .....	<b>39</b>
□ <b>Etude de dégradation</b> .....	<b>39</b>
<b>Figure III.4: Spectre UV visible de la dégradation de bleu méthylène avec les nanoparticules ZnO.</b> .....	<b>40</b>
<b>III. 4.Les effets affectant sur la dégradation de Bleu de Méthylène :</b> .....	<b>40</b>
□ <b>Effet de la masse :</b> .....	<b>40</b>
<b>Figure. III.5 : Graphiques du pourcentage de dégradation de 10<sup>-5</sup>M de bleu de méthylène (MB) en fonction du temps à charge variable du catalyseur ZnO</b> .....	<b>41</b>
□ <b>Effet de concentration :</b> .....	<b>41</b>
<b>Figure. III.6: Graphiques du pourcentage de dégradation de (10<sup>-5</sup> /8*10<sup>-5</sup> /10<sup>-5</sup> M) de bleu de Méthylène (MB) en fonction du temps à charge du catalyseur ZnO (60mg).</b> 42	
<b>III. 5.Cinétique de dégradation :</b> .....	<b>43</b>
<b>Figure. III.7 Évolution de la courbe de ln (A<sub>t</sub>/A<sub>0</sub>) en fonction du temps avec trois différentes masses</b> .....	<b>43</b>
<b>III. .6. Évaluation de l'activité antibactérienne des NPs de ZnO synthétisées.</b> 44	
<b>Figure III.8 : Images photographiques montrant les zones d'inhibitions produites par des Poudres synthétisées.</b> .....	<b>45</b>
<b>Figure. III.9: Pouvoir antibactérien</b> .....	<b>45</b>
<b>III. 7.Conclusion :</b> .....	<b>46</b>

**Conclusion general**

**Abstract**

*Introduction Générale*

## *Introduction générale*

La synthèse verte ou synthèse biologique est devenue une tendance dans le monde de la science et de la recherche scientifique en raison de ses avantages écologiques, économiques et sociaux. Elle offre des solutions innovantes pour répondre aux défis environnementaux, tels que la réduction des émissions de gaz à effet de serre et la gestion durable des ressources. De plus, en améliorant la sécurité et en réduisant les coûts énergétiques, la synthèse verte contribue à une industrie chimique plus durable et responsable. Ces avantages font de la synthèse verte une approche incontournable pour le développement futur de technologies respectueuses de l'environnement et pour la transition vers une économie plus verte.

Dans l'univers fascinant de la nanotechnologie, l'échelle nanométrique devient le théâtre d'une révolution scientifique, une exploration des infiniment petits. Le préfixe "nano", dérivé du grec, évoque une dimension imperceptible à l'œil humain, où un nanomètre, un milliardième de mètre, devient le terrain de jeu des innovations les plus prometteuses. Au cœur de cette révolution se trouvent les nanomatériaux, véritables joyaux issus des nanotechnologies, renfermant en leur sein des nanoparticules et des nano composites, tous définis par une taille inférieure à 100 nanomètres.

Cette étude a été menée pour évaluer trois activités différentes des nanoparticules d'oxyde de zinc : l'activité antibactérienne et l'analyse U-v visible du bleu de méthylène. Ces molécules sont fabriquées de manière simple à base d'extrait de *Silybum Marianum* et de sel de sulfat de zinc. Les nanoparticules d'oxyde de zinc ont amélioré l'activité antibactérienne. Pour l'extrait de *Silybum Marianum*, démontrant l'application efficace des molécules dans diverses industries telles que l'emballage alimentaire, les systèmes alimentaires et les produits pharmaceutiques.

L'objectif principal de ce travail est d'explorer la voie de synthèse verte des nanoparticules de ZnO en exploitant les propriétés extraites de la plante et de réaliser la caractérisation de ces nanoparticules à l'aide de techniques avancées telles que l'infrarouge (FTIR) et la diffraction des Rayon X (DRX) et les activités antibactériennes et photo catalytiques démontrent des inhérentes à ces nanoparticules synthétisées.

Ce manuscrit se décompose en trois chapitres distincts :

Chapitre 1 : les Nanoparticules et leurs applications. Ce premier chapitre plongera dans le monde des nanoparticules fabriquées à partir d'extraits de plantes en mettant en avant leurs propriétés, classifications et méthodes de fabrication. Nous explorerons également ses différentes applications,

Chapitre 2 : Protocoles expérimentaux et caractérisation. Le deuxième chapitre détaillera le matériel employé pour la biosynthèse des nanoparticules, ainsi que les protocoles expérimentaux spécifiques pour évaluer leur activité photocatalytique et antibactérienne. Les techniques utilisées pour caractériser ces matériaux innovants seront également scrupuleusement présentées.

Chapitre 3 : Résultats et Discussion : Le troisième chapitre constituera la synthèse des résultats obtenus au cours de cette étude, offrant une analyse critique des données et ouvrant la porte à des perspectives futures dans le domaine de la synthèse biologique des nanoparticules d'oxyde de Zinc. Le manuscrit ce termine par une conclusion général.

*Chapitre I :*  
*Synthèse Bibliographique*

## I.1. Introduction:

Dans le monde, les plantes ont toujours été utilisées comme médicaments. Les médicaments à base de plantes sont considérés comme peu toxiques et doux par rapport aux médicaments pharmaceutiques. Les industries pharmaceutiques sont de plus en plus intéressées par l'étude ethnobotanique des plantes [1]. L'humain a toujours utilisé les plantes comme rose marie et surtout les extraies du plant pour plusieurs maladie.

Zaaitra : dépurative, antigrippale. Ce Thym est aussi utilisé pour traiter les angines, le rhume, le météorisme abdominal et les maladies des glandes endocrines.

Khouzama : est utilisée contre les maux d'estomac et pectoraux. Connue aussi comme diurétique [2]. Pour cela nous avons choisir une notre plante qui existe toujours des travaux sur cette plante Silybum marianum.

## I.2. Silybum marianum :

*Silybum marianum* est une plante médicinale dont l'histoire thérapeutique remonte à 2000 ans et qui était utilisée comme médication hépatoprotectrice pour traiter la jaunisse et les affections du foie et de la rate. De nombreuses études expérimentales et cliniques ont documenté que *Silybum marianum*, avec son activité antioxydante et ses autres propriétés protectrices du foie, est un agent hépatoprotecteur unique. [3]



Figure I.1 : Le chardon marie

## I.2. 1. Systématique de la plante :

La systématique du chardon Marie selon Winston et al., (2008) est comme suit :

**Tableau I.1** : présente la systématique de silybum marianum [4]

<b>Embranchement</b>	<b>Phanérogames</b>
<b>Sous-embranchement</b>	<b>Angiospermes</b>
<b>Classe</b>	<b>Magnoliopsida</b>
<b>Ordre</b>	<b>Astrales</b>
<b>Famille</b>	<b>Asteraceae (composées)</b>
<b>Sous-famille</b>	<b>Tubulifores</b>
<b>Genre</b>	<b>Silybum</b>
<b>Espèce</b>	<b>Silybummm marianum</b>

### I.2.2. Botanique :

Silybum marianum fait partie de la famille des Asteraceae et porte différents noms, dont chardon-Marie, chardon de Marie, chardon Notre-Dame, chardon de Marie, chardon de Sainte-Marie, chardon béni, chardon-Marie méditerranéen, chardon panaché, Cardus marianus et chardon écossais.[3]

### I.2.3. Origine :

À l'origine, Silybum marianum était originaire d'Asie et du sud de l'Europe, mais maintenant on la trouve partout dans le monde [3] et elle est l'un des membres médicinaux les plus importants de la famille des Asteraceae originaire du Bassin Méditerranéen. Elle pousse dans des sols chauds et secs dans de nombreux pays européens, en Afrique du Nord, en Amérique du Sud et du Nord, en Asie centrale et occidentale et dans le sud de l'Australie. [5]

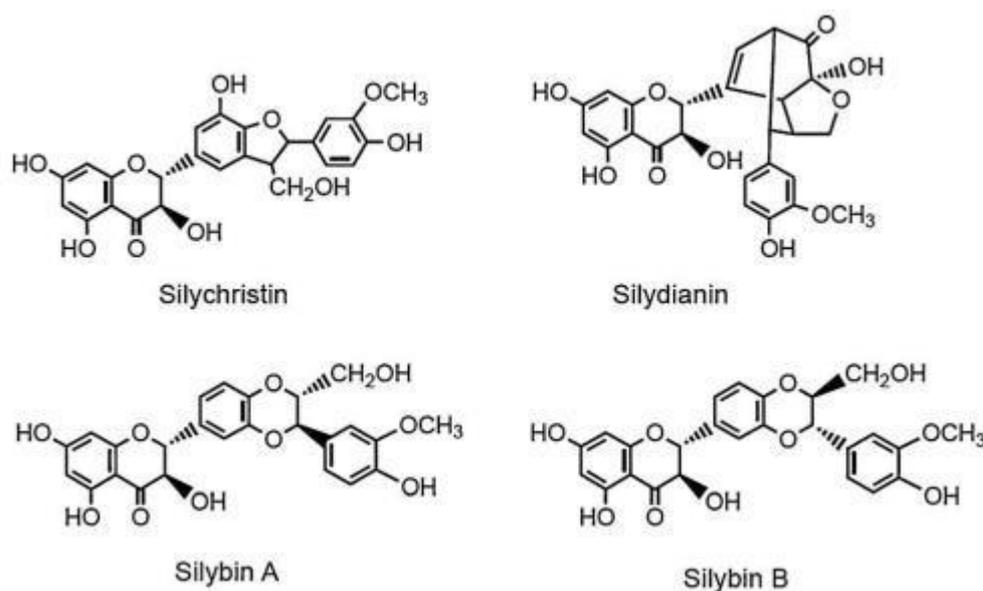
#### **I.2. 4.Utilisation :**

La plupart des données documentées sur *Silybum marianum* concernent les troubles hépatiques ; cependant, elle présente des propriétés bénéfiques sur une grande variété d'autres troubles tels que l'activité hypoglycémique et la réduction de la résistance à l'insuline chez les patients atteints de diabète de type 2 et ses complications. Silymarine est également capable de protéger les reins contre les agents néphrotoxiques. Les effets hépatoprotecteurs de *Silybum marianum* ont été largement documentés. Cependant, des recherches récentes l'ont considérée comme une clé pour toutes les maladies. Elle est également utilisée comme remède alimentaire. Cet article de revue vise à présenter différents aspects de *Silybum marianum*, en particulier les données des articles récemment publiés sur ses effets sur différentes maladies, en plus de présenter les aspects de sa fonction hépatoprotectrice.[6]

#### **I.2. 5.Composés chimiques :**

Les graines de cette plante contiennent de nombreux composés tels que la silybine, les silibinines A et B, la silicristine, la silidianine, l'apigénine, la déshydrosilybine, la déoxysilycristine, la déoxysilydianine, entre autres. L'extrait de graines séchées de cette plante contient jusqu'à 4 % de silymarine. La silymarine est une combinaison de flavonoïdes tels que la silibinine A et B, la silidianine, la silicristine et la dihydroxysilibine. D'autres flavonolignanes présentes dans l'extrait de cette plante comprennent la sylandrine, la silybinom, la silyhermine, ainsi que les acides myristique, palmitique et stéarique, qui peuvent avoir des propriétés hépatoprotectrices. De plus, les graines séchées de la plante contiennent jusqu'à 20 % d'huile sans propriétés médicinales.

La silymarine est facilement absorbée par le tractus gastro-intestinal et atteint ensuite sa concentration sanguine maximale après 2 à 4 heures. Sa demi-vie d'excrétion est de 6 heures. Quatre-vingts pour cent de ce médicament sont excrétés par la bile. La biodisponibilité de ce médicament dépend du type de formulation. La silybine est la substance antioxydante et hépatoprotectrice la plus efficace présente dans la silymarine, et sa concentration dans la bile est 60 fois plus élevée que celle des autres composants.[3]



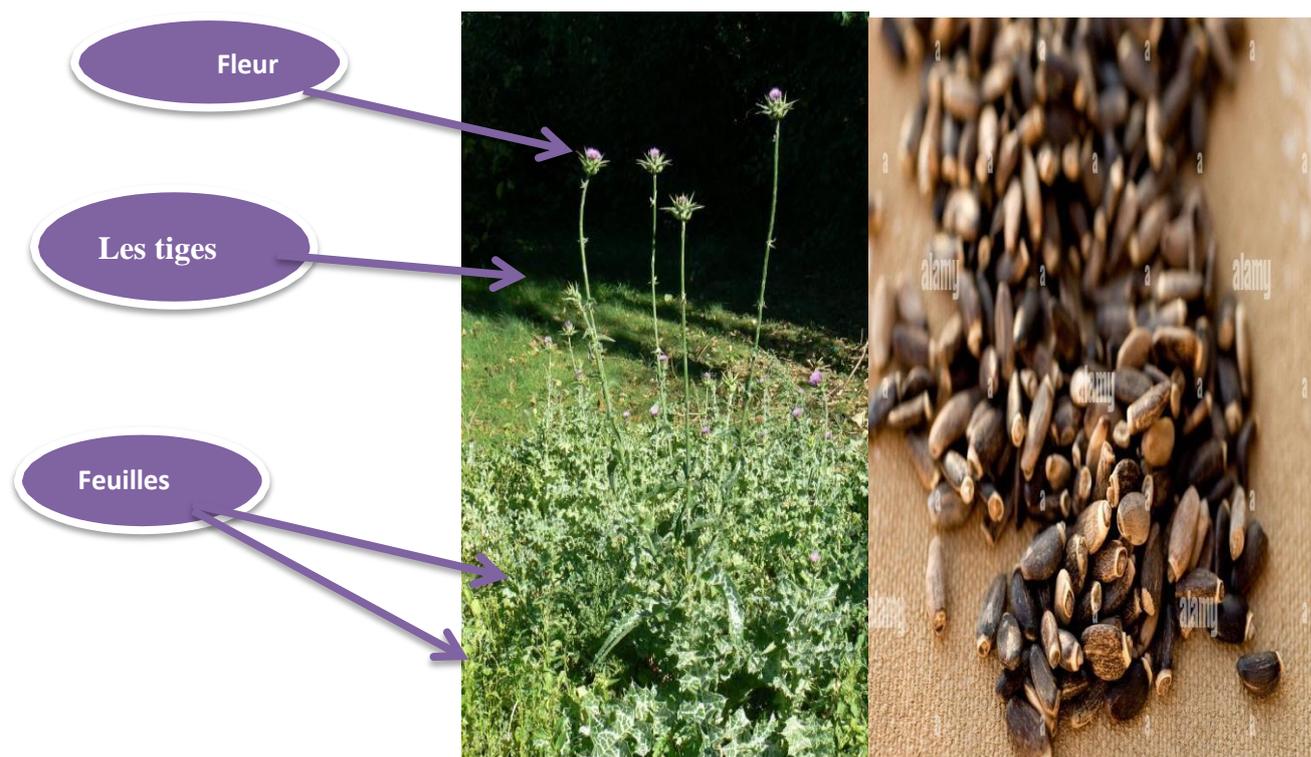
**Figure I.2 :** les structure de quelques composés.[7]

### I.2.6. Pharmacologie et effets thérapeutiques :

Divers effets bénéfiques de *Silybum marianum* ou de ses dérivés ont été rapportés, notamment la protection hépatique, la protection rénale, les activités hypolipidémiques et anti-athérosclérotiques, la protection cardiovasculaire, la prévention de la résistance à l'insuline, notamment chez les patients cirrhotiques, le cancer et la prévention de la maladie d'Alzheimer. La silymarine dans la médecine traditionnelle est consommée dans les pays européens pour traiter différents types de maladies et de troubles hépatiques.[3]

### I.2.7. Description morphologique :

Mêlés à toutes les autres plantes qui foisonnent le long des champs et des routes, dont beaucoup sont aussi imposantes qu'eux, les chardons marie se reconnaissent à leurs belles têtes violacées qu'entourent les collerettes un peu défraîchies de leurs longues bractées épineuses (Figure 3)[8][9][10]. *Silybum marianum* ne dégage pas d'odeur particulière et se distingue par une saveur d'artichaut.[11]



**Figure I.3** : les parties de chardon marie [12]

**Figure I.4** : Les graines [12]

*Silybum marianum* L., de la famille des Asteraceae, est l'une des importantes cultures hépatoprotectrices. Sa vente moyenne est d'environ 8 milliards de dollars par an et sa demande varie de 18 à 20 tonnes par an [13]. Le principe actif dans *S. marianum* est le silymarine ; qui est un mélange isomérique de silybine, de silychristine, d'isosilybine et de silydianine. La silymarine est un important piège à radicaux libres qui protège les tissus hépatiques humains contre les dommages oxydatifs [16]. Des recherches sur des modèles animaux in vitro et in vivo ont suggéré que la silymarine a la capacité de protéger les cellules hépatiques des toxines [14]. Elle a renforcé la production de l'enzyme puissante "superoxyde dismutase", un antioxydant naturel bien connu surtout dans la détoxification des radicaux libres. Il est également signalé qu'elle augmente la biosynthèse de la synthèse des protéines ribosomiques qui aide à régénérer les tissus hépatiques. [14][15]

### **I.3. Généralités sur la Nanotechnologie :**

Dans le vaste domaine de la synthèse des nanoparticules (NPs), diverses méthodes physiques et chimiques ont été exploitées. Cependant, certaines approches chimiques se révèlent coûteuses, inefficaces et génèrent des déchets potentiellement dangereux pour l'environnement. Face à cette problématique, l'urgence se fait sentir de développer des procédés respectueux de l'environnement pour la fabrication des nanoparticules.

Parmi les avancées notables, la biosynthèse des nanoparticules métalliques à partir de plantes a émergé comme une alternative prometteuse. Diverses études ont mis en lumière un mécanisme intrigant faisant intervenir un vaste éventail de biomolécules présentes dans les extraits de métabolites secondaires issus de sources biologiques. Ce processus de biosynthèse offre non seulement une voie respectueuse de l'environnement, mais il suscite également un intérêt marqué chez les chercheurs.[17]

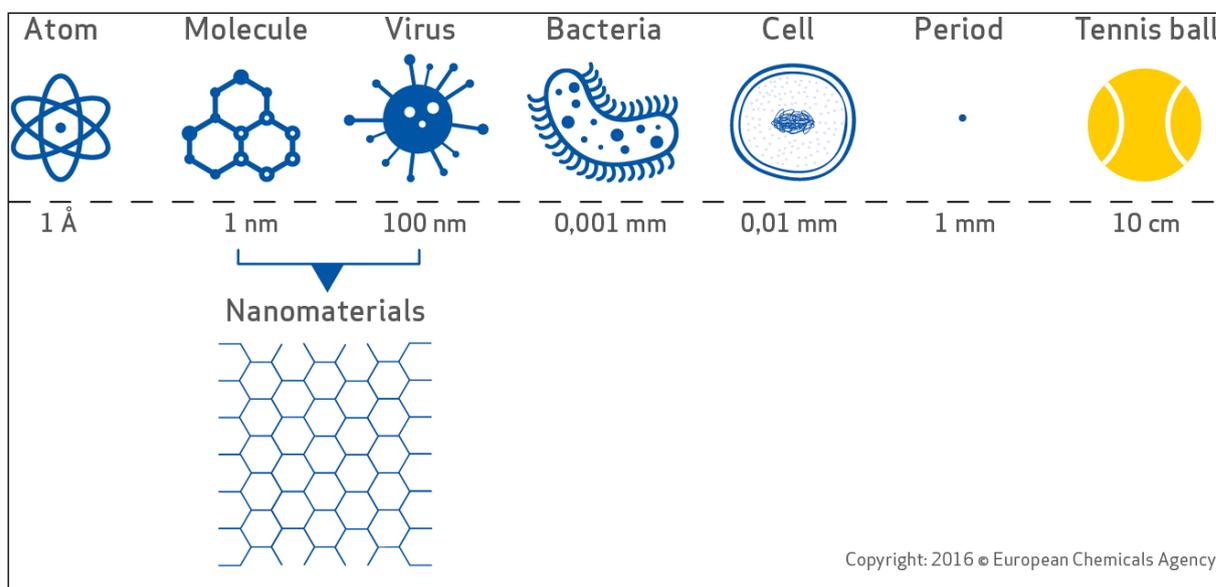
Les nanotechnologies sont un domaine de la science et de la technologie qui implique la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique. Les nanotechnologies ont des applications dans de nombreux domaines, tels que la médecine, l'électronique, l'agriculture, l'environnement et l'énergie. Les nanotechnologies comprennent la fabrication et la manipulation de matériaux, de dispositifs et de systèmes à l'échelle nanométrique, ainsi que leur intégration dans des matériaux, des systèmes et des structures à notre échelle. Les nanotechnologies sont étroitement liées aux nanosciences, qui explorent les phénomènes qui apparaissent à l'échelle nanométrique. Les nanosciences et les nanotechnologies partagent et développent des outils communs, mais ont des finalités différentes. Les nanotechnologies présentent des avantages potentiels dans de nombreux secteurs, tels que les technologies de l'information, la sécurité intérieure, la médecine, les transports, l'énergie, la sécurité alimentaire et les sciences de l'environnement. Cependant, les nanotechnologies présentent également des enjeux en termes de sécurité et de gestion des risques technologiques, ainsi que des questions éthiques et sociales.[18]

#### **I.3.1 Nanomatériaux :**

##### **I.3.1.1 Définition :**

Les nanomatériaux sont des matériaux dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire comprise entre 1 et 100 nanomètres. Ils peuvent être d'origine naturelle, formés accidentellement ou manufacturés. Ces matériaux peuvent se

présenter sous forme de particules solides, qui sont présentes soit individuellement, soit en tant que particules constitutives identifiables, Selon l'ISO, un nanomatériau peut être un nano-objet, c'est-à-dire un matériau dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique, ou un matériau qui possède une structure interne ou une surface présentant une ou plusieurs dimensions nanométriques.[19][20]



**Figure I.5 :** les nanomatériaux.

### I.3.1.2 Classification des nanomatériaux :

Les nanomatériaux pourraient être classés en fonction de leur morphologie Les nanomatériaux peuvent être classes en quatre familles selon leurs formes d'utilisation: Matériaux de dimension 0 : Les nanomatériaux de dimension zéro (0D) sont des particules sphériques qui ont trois dimensions contraintes à l'échelle nanométrique qui sont également appelées nanoparticules ou points quantiques. De nos jours, les nanomatériaux dimensionnels (0D) sont d'un grand intérêt scientifique car ils sont le pont entre les structures atomiques et moléculaires et les matériaux massifs et ont de nombreuses applications potentielles.

**Matériaux de dimension 1 :** Les nanomatériaux unidimensionnels (1D) matériaux sous formes des nano fils ou nanotubes En raison de ses propriétés fascinantes telles que les propriétés électriques et électroniques, piézoélectriques, magnétiques et catalytiques, des capteurs et des détecteurs provenant de leurs structures à l'échelle atomique et de leur morphologie 1D.

**Matériaux de dimension 2** : matériaux sous forme de couche mince (dépôt d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou électrochimie). Avec les caractéristiques quantiques intrinsèques des électrons confinés, les nanomatériaux 2D démontrent un vaste éventail de propriétés physico-chimiques uniques, telles que la conductivité plane, l'anisotropie magnétique, et ont de nombreuses applications.

**Matériaux de dimension 3** : (3D) sont toujours obtenus par auto assemblage de nanomatériaux de faible dimension (0D, 1D ou 2D) à des structures complexes telles que des nano fibres hiérarchiques et des nanostructures méso poreuses en forme de fleur. Matériaux sous forme compacte {céramiques, métaux}. [19]

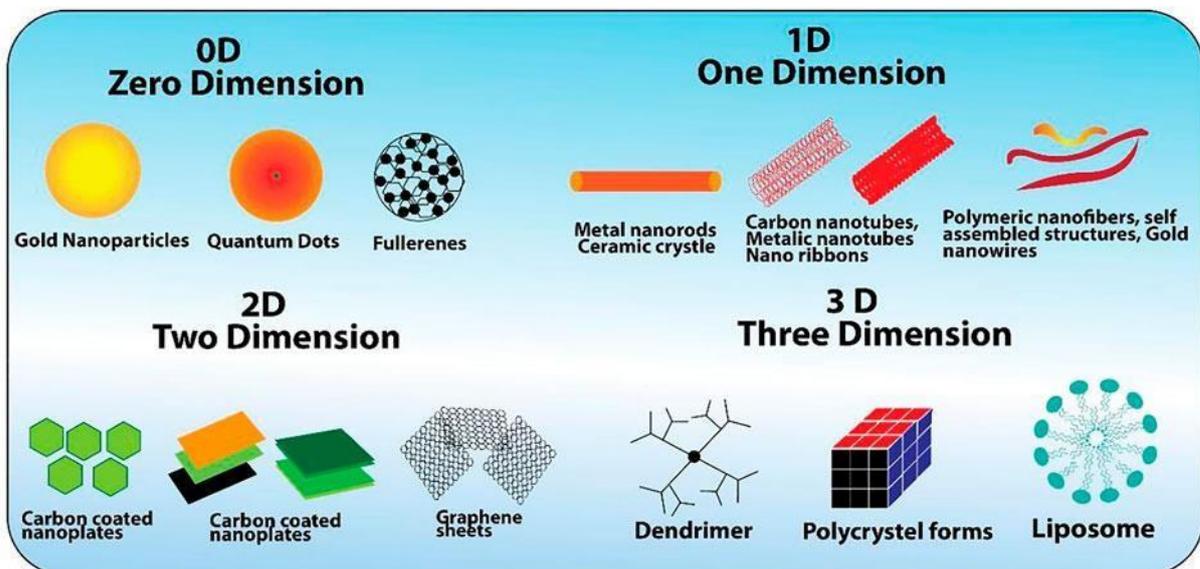


Figure I.6: Classification des nanomatériaux sur la base de leur taille et de leur forme

### I.3.1.3. Applications des nanomatériaux :

**Domaine Aéronautique** : Les nanomatériaux sont utilisés pour améliorer la résistance et la maniabilité des matériaux aériens, ce qui peut avoir un impact sur la conception et les performances des avions et autres véhicules aériens.

**Domaine Électronique** : Les nanomatériaux, tels que les nanotubes de carbone et les nano fils de carbone, sont utilisés pour fabriquer des transistors et d'autres composants. Électroniques à l'échelle nanométrique, ce qui peut améliorer la performance et la puissance des circuits électroniques

**Domaine Industrie des semi-conducteurs** : Les nanomatériaux sont utilisés pour développer des semi-conducteurs à l'échelle nanométrique, ce qui peut conduire à des améliorations significatives de la vitesse et de la puissance des circuits électroniques

**Domaine Médicale** : Les nanomatériaux sont utilisés pour fabriquer des dispositifs médicaux, tels que des senseurs de température et des dispositifs de diagnostic, ainsi que des médicaments à base de nanoparticules pour le traitement de maladies comme le cancer

**Domaine de Revêtements** : Les nanomatériaux sont utilisés pour développer des revêtements protecteurs et décoratifs, tels que les revêtements anti-usure et les revêtements à effet de glace pour les surfaces externe et interne

**Domaine des Matériaux composites** : Les nanomatériaux sont utilisés pour renforcer et améliorer les propriétés des matériaux composites, tels que la résistance à l'usure, la résistance à la traction et la résistance au feu

**Domaine d'Agriculture et alimentaire** : Les nanomatériaux sont utilisés pour développer des emballages alimentaires et des produits agricoles, tels que des films de protection pour les fruits et légumes et des engrais à base de nanoparticules pour améliorer la croissance et la résistance des plantes.[19]

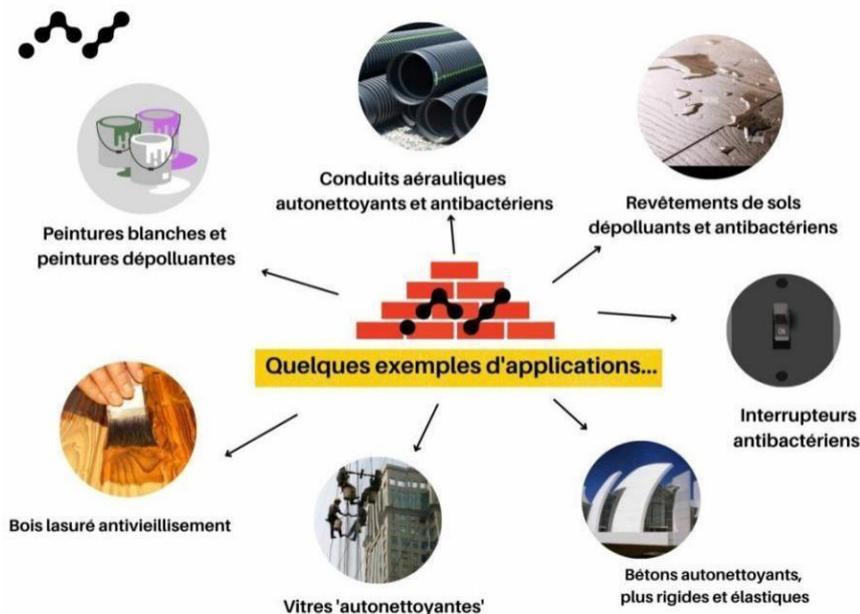


Figure I.7 : les exemples d'application des nanomatériaux.

### I.3.2. Nanocomposites :

#### I.3.2.1 définition :

Les nanocomposites sont des matériaux constitués de deux phases ou plus, dont l'une est à l'échelle nanométrique. Les nanocomposites combinent les propriétés des nanomatériaux avec celles des matériaux de base, ce qui leur confère des caractéristiques uniques, telles qu'une résistance mécanique accrue, une conductivité électrique améliorée, etc. Ils sont largement utilisés dans l'industrie automobile, l'aérospatiale, l'électronique, etc... [21]

### I.3.3. Nanoparticules :

#### I.3.3.1. Définition :

Les nanoparticules sont constituées de plusieurs atomes métalliques et généralement sont définies comme des particules discrètes entre 1 et 50 nm dans la taille. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes. Elles peuvent être dispersées dans l'eau (« hydrolats ») ou des solvants organiques (« organosols »), selon les conditions de préparation et les constituants des particules. Elles sont utilisées dans divers domaines allant du biomédicale, électronique, textile, cosmétique, revêtement, à celui des catalyseurs. [22]

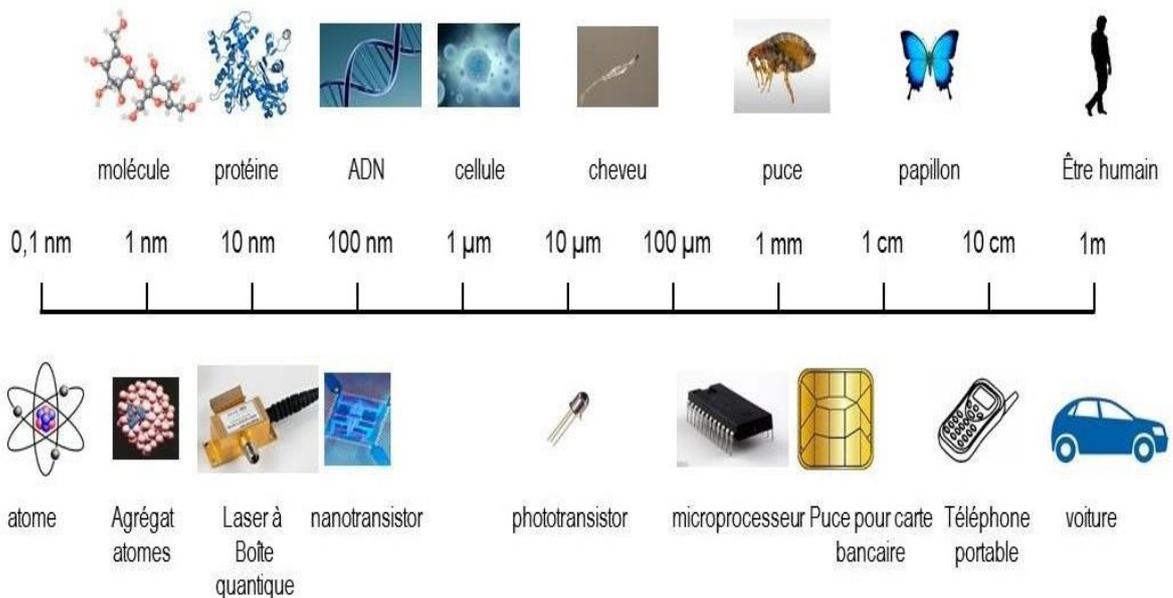


Figure I.8 : les nanoparticules

### I.3.3.2 Classification des nanoparticules :

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

#### **Nanoparticules organiques :**

Cette catégorie regroupe des nanoparticules (NPs) composées de protéines, de glucides, de lipides, de polymères ou d'autres composés organiques. Les exemples les plus marquants de cette catégorie sont les dendrimères, les liposomes, les micelles et les complexes protéiques tels que la ferritine. Ces NPs sont généralement non toxiques, biodégradables et peuvent, dans certains cas, comme pour les liposomes, avoir un noyau creux. Les NPs organiques sont sensibles aux radiations thermiques et électromagnétiques telles que la chaleur et la lumière. De plus, elles sont souvent formées par des interactions intermoléculaires non covalentes, ce qui les rend plus labiles et offre une voie d'élimination du corps. Différents paramètres déterminent le champ d'application potentiel des NPs organiques, tels que la composition, la morphologie de surface, la stabilité, la capacité de transport, etc. Aujourd'hui, les NPs organiques sont principalement utilisées dans le domaine biomédical pour la délivrance ciblée de médicaments et la thérapie du cancer.[23]

### I.3.3.3 Propriétés des nanoparticules :

Les nanoparticules présentent des propriétés uniques en raison de leur petite taille. Leurs caractéristiques physico-chimiques, telles que la taille, la forme et la surface, influencent leurs applications et comportements. Voici quelques-unes des propriétés des nanoparticules :

**Taille et forme :** Les nanoparticules ont une taille comprise entre 1 et 100 nanomètres, ce qui leur confère des propriétés différentes de celles des particules à plus grande échelle.

**Propriétés optiques :** Les nanoparticules métalliques, comme les nanoparticules d'or, présentent des propriétés optiques uniques en raison de l'excitation collective des électrons de conduction résultant de l'interaction avec le rayonnement électromagnétique.

**Réactivité chimique :** La grande surface spécifique des nanoparticules influence leur réactivité chimique, ce qui les rend utiles dans des applications telles que la catalyse.

**Biodégradabilité :** À l'échelle nanométrique, certains matériaux, comme l'or, deviennent biodégradables, ce qui ouvre la voie à des applications médicales prometteuses.

**Toxicité et écotoxicité :** En raison de leurs propriétés uniques, les nanoparticules peuvent présenter des risques pour la santé humaine et l'environnement, ce qui nécessite une évaluation approfondie de leur toxicité et de leur écotoxicité.

Ces propriétés spéciales font des nanoparticules des matériaux d'un grand intérêt pour de nombreuses applications industrielles, médicales et environnementales.[24][25]

#### **I.3.3.4. Applications des nanoparticules :**

Les nanoparticules ont des applications dans de nombreux domaines, notamment :

**Médecine :** Les nanoparticules sont utilisées en médecine pour des applications telles que la délivrance ciblée de médicaments, l'imagerie médicale et la thérapie photothermique.

**Énergie électrique :** Elles sont utilisées dans le domaine de l'énergie électrique pour améliorer les performances des dispositifs électroniques et des cellules photovoltaïques.

**Applications mécaniques :** Les nanoparticules offrent de nombreuses applications dans le domaine mécanique en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, telles que la résistance et la flexibilité.

**Environnement :** Les nanoparticules sont également utilisées dans des applications environnementales, par exemple dans le traitement de l'eau et des eaux usées.

**Cosmétiques :** Les nanoparticules sont utilisées dans les produits cosmétiques pour améliorer leur efficacité, par exemple dans les crèmes solaires pour améliorer leur protection contre les rayons UV.

**Alimentation :** Les nanoparticules sont utilisées dans l'alimentation pour améliorer la texture et la saveur des aliments, ainsi que pour prolonger leur durée de conservation.

**Automobile :** Les nanoparticules sont utilisées dans l'industrie automobile pour améliorer la résistance et la légèreté des matériaux, ce qui peut conduire à une réduction de la consommation de carburant.[24]

#### **I.4. Les méthodes de Synthèse des Nanoparticules :**

Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser des nanoparticules, notamment :

##### **1-Méthodes physique :**

Les méthodes physiques de synthèse de nanoparticules comprennent plusieurs techniques, telles que la lithographie, la pyrolyse par évaporation thermique, la pulvérisation cathodique, la gravure ionique réactive, la méthode de Turkevich, la synthèse par ablation au laser et la synthèse par ablation étincelle. Ces méthodes impliquent généralement la formation des particules à partir de précurseurs atomiques ou moléculaires, ce qui est appelé une approche

ascendante (bottom-up). Les nanoparticules ainsi produites présentent des propriétés uniques en raison de leur taille et de leur forme contrôlées. Par exemple, la méthode de Turkevich est largement utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'or sphériques en solution aqueuse, et les propriétés optiques de ces nanoparticules dépendent fortement de leur taille, de leur forme et de leur environnement local.

## **2- Méthodes chimique :**

Les méthodes chimiques sont largement utilisées pour la synthèse de nanoparticules. Ces méthodes impliquent la réduction chimique de précurseurs métalliques pour former des nanoparticules. Les méthodes courantes comprennent la réduction chimique, la coprécipitation, la microémulsion, la méthode hydrothermale et la sono electrodeposition. La synthèse chimique de nanoparticules produit des nanostructures avec moins de défauts, permet l'accès à des compositions chimiques plus complexes et homogènes, et est facilement scalable pour une fabrication rapide et peu coûteuse. Cependant, ces techniques sont souvent laborieuses et produisent des sous-produits toxiques. Des méthodes de synthèse de nanoparticules plus durables et respectueuses de l'environnement ont été développées, telles que la biosynthèse, la phytosynthèse et la synthèse microbienne, qui produisent des particules non toxiques et écologiques adaptées aux applications biomédicales et environnementales. [26]

## **3-Méthodes biologique (verte) :**

Les méthodes de synthèse verte ou biologique de nanoparticules sont des alternatives durables et respectueuses de l'environnement aux méthodes de synthèse chimique. Ces méthodes utilisent des micro-organismes, des extraits de plantes ou d'autres organismes vivants pour synthétiser des nanoparticules. Les méthodes courantes comprennent la biosynthèse, la phytosynthèse et la synthèse microbienne. Les nanoparticules ainsi produites sont non toxiques et écologiques, ce qui les rend adaptées aux applications biomédicales et environnementales. Les méthodes de synthèse verte de nanoparticules sont encore en développement, mais elles présentent un grand potentiel pour la production de nanoparticules durables et respectueuses de l'environnement. [ 26]

La synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) est une approche respectueuse de l'environnement qui utilise des extraits de plantes ou de micro-organismes pour produire ces nanoparticules. Voici quelques études bibliographiques sur ce sujet :

- Synthèse à l'aide d'extrait d'algue marine brune (*Sargassum muticum*):

Des chercheurs ont utilisé un extrait aqueux de la macro-algue marine brune *Sargassum muticum* pour synthétiser et caractériser des nanoparticules de ZnO. Les techniques de caractérisation comprenaient la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie UV-visible. Les résultats ont montré la formation réussie de nanoparticules de ZnO .[27]

- Synthèse à l'aide de la plante *Eichhornia crassipes* (jacinthe d'eau):

Une approche de chimie verte a été utilisée pour synthétiser des nanoparticules de ZnO à partir de l'extrait des feuilles de la plante *Eichhornia crassipes*. Les analyses par spectroscopie UV-visible, diffraction des rayons X (XRD) et microscopie électronique à balayage avec analyse EDX ont confirmé la formation des nanoparticules. [27]

Synthèse à l'aide de l'extrait de feuilles de palmier dattier (*Phoenix dactylifera*):

Des nanoparticules de ZnO ont été obtenues par synthèse verte en utilisant l'extrait de feuilles de palmier dattier. Les techniques de caractérisation comprenaient la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX) .[28]

**Conclusion :**

Dans ce chapitre nous concluons que les nanotechnologies sont très prometteuses. De nombreuses applications sont possibles dans différents domaines et on a cité une description sur les procédés de synthèse des nanoparticules métalliques et nous sommes particulièrement intéressés par la méthode de synthèse verte. Les NPs ont attiré une grande attention à cause de leurs propriétés extraordinaires et leurs utilisations dans diverses applications tels que l'industrie, l'alimentation, médecine, cosmétique, etc...

**Référence :**

- [1]- Didier, D. S., M. M. Emmanuel, et al. (2011). "Ethnobotanique et phytomédecine des plantes médicinales de Douala, Cameroun." *Journal of Applied Biosciences* 37(9): 2496-2507.
- [2]- Miara, M., M. A. Hammou, et al. (2013). "Phytothérapie et taxonomie des plantes médicinales spontanées dans la région de Tiaret (Algérie)." *Phytothérapie* 11(4): 206-218.
- [3]-Bahmani, M., H. Shirzad, et al. (2015). "Silybum marianum: Beyond Hepatoprotection." *Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine* 20(4): 292-301.
- [4]-Godeau, E., C. Vignes, et al. (2008). "Facteurs associés à une initiation sexuelle précoce chez les filles: données françaises de l'enquête internationale Health Behaviour in School-aged Children (HBSC)/OMS." *Gynécologie obstétrique & fertilité* 36(2): 176-182
- [5]-Marmouzi, I., A. Bouyahya, et al. (2021). "The food plant Silybum marianum (L.) Gaertn.: Phytochemistry, Ethnopharmacology and clinical evidence." *Journal of Ethnopharmacology* **265**: 113303.
- [6]-Andrzejewska, J., T. Martinelli, et al. (2015). "Silybum marianum: non medical exploitation of the species." *Annals of Applied Biology* **167**(3): 285-297.
- [7]-Valková, V., H. Ďúranová, et al. (2020). "Milk thistle (Silybum marianum): a valuable medicinal plant with several therapeutic purposes." *The Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences* **9**(4): 836.
- [8]- Beniston. NT ; Beniston.WS. (1984). *Fleures d'Algérie*, ED, Entreprise Nationale du livre Alger, N ED, 1822/84 : 274.
- [9]-Luper .S. (1998). A review of plants used in the treatment of liver disease: part 1. *Alternative Medicine Review* volume ; 3(6): 21,410.
- [10]- Pepping. J. (1999). Milk thistle: Silybum marianum. *Am. J Health-System Pharm.*; 56:1195,1197.
- [11]-Charrié. JC ; Chastel .B ; Cieur. C; Combe .P; Damak .M; Hedayat.K; Saignesoulard .C. (2017). *Plantes médicinales, Phytothérapie clinique intégrative et médecine endobiogénique*, ED, Lavoisier Tec & Doc : 256-257-260-261-262,264.
- [12]-ESCOP monographs, 2e édition, supplément 2009, Milk thistle fruit - Silybi mariani fructus, ESCOP/Thieme, Exeter/Stuttgart.
- [13]-Khan, H. A. A., S. A. Shad, et al. (2013). "Resistance to new chemical insecticides in the house fly, *Musca domestica* L., from dairies in Punjab, Pakistan." *Parasitology research* **112**: 2049-2054.

- [14]- Al-Anati, L., E. Essid, et al. (2009). "Silibinin protects OTA-mediated TNF- $\alpha$  release from perfused rat livers and isolated rat Kupffer cells." *Molecular nutrition & food research* 53(4): 460-466.
- [15]- Azañón, E., M. R. Longo, et al. (2010). "The posterior parietal cortex remaps touch into external space." *Current biology* 20(14): 1304-1309.
- [16]- Greenlee, H., K. Abascal, et al. (2007). "Clinical applications of Silybum marianum in oncology." *Integrative cancer therapies* 6(2): 158-165.
- [17]-Sayan, B., et al., Role of nanotechnology in water treatment and purification: potential applications and implications. *Int J Chem Sci Technol*, 2013. 3(3): p. 59.
- [18]-Courtois, B., D. Bémer, and S. Binet, Chapitre 1. Généralités sur les particules ultra-fines, in *Lesnanoparticules*. 2021, EDP Sciences. p. 45-104.
- [19]-Malhotra, B.D. and M.A. Ali, *Nanomaterials in biosensors: Fundamentals and applications*. *Nanomaterials for biosensors*, 2018: p. 1.
- [20]- Commission européenne, Révision de la définition du terme « nanomatériau », Dernière modification octobre 2023
- [21]-Miro, S.R., *Synthesis and Characterization of Magnetic Nanocomposites and Their Applications Study*. thèse doctorat, 2017.
- [22]-Debnath, P., et al., Cytogenetic effects of silver and gold nanoparticles on *Allium cepa* roots. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 2018. 16(2): p. 519-526.
- [23]-Joudeh, N., Linke, D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *J Nanobiotechnol* 20, 262 (2022).
- [24]-Khan, I., K. Saeed, and I. Khan, *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities*. *Arabian journal of chemistry*, 2019. 12(7): p. 908-9
- [25]-Manon Debayle, «Propriétés des nanoparticules d'or,» 14.11.22
- [26]- LEMKEDDEM, S. and S. HAOUEDMAISSA Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules hybrides à base de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO et leur application en photocatalyse (élimination de bleu de méthylène), Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [27]- B. B. F. Zohra, «Etude bibliographiques sur la synthèse verte de nanoparticules de ZnO,» 2020.
- [28]-G. Abdelmadjid, «Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera L et leur applications.,» these du diplôme de Doctorat en sciences , 2022

*Chapitre II :*

*Matériels et méthodes*

## II.1. Introduction :

Ce chapitre décrit la préparation et la caractérisation des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait végétal de *Silybum marianum*. La méthode de synthèse verte de ces nanoparticules sera détaillée. Ensuite, les protocoles expérimentaux utilisés pour réaliser des tests catalytiques de poudres composites seront présentés. Enfin, les techniques de caractérisation utilisées comprendront la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) seront également incluses dans les techniques de caractérisation.

## II.2. Synthèse des nanoparticules de ZnO à partir de l'extrait de plante :

### II.2.1. Produit chimique :

Les produits chimiques utilisés sont listés dans le tableau :

**Tableau II.1:** Représente les propriétés du produit chimique de la synthèse.

Produit	Symbole	Masse molaire	solubilité dans l'eau distiller
L'eau distillée	H <sub>2</sub> O	18g/mol	Soluble
Sulfate du zinc	ZnSO <sub>4</sub>	161,44g/mol	Soluble
Bleu de méthylène Hydrate	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S H <sub>2</sub> O	319,85 g/mol	Soluble
Hydroxyde de Sodium	NaOH	39,997 g/mol	Soluble

### II.2.2. Préparation de l'extrait de chardon marie :

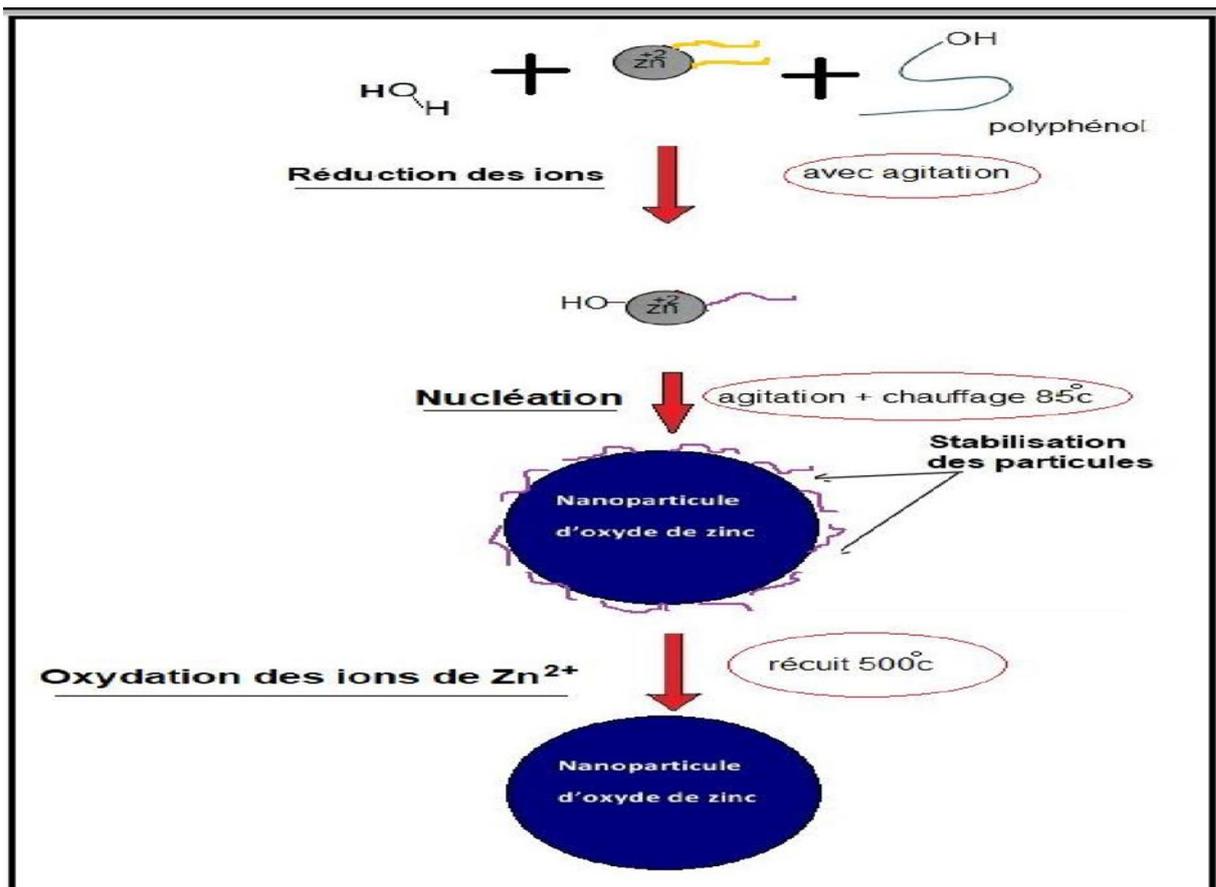
Les graines séchées de *Silybum marianum* ont été obtenues auprès d'un marché local à Aïn Témouchent. Elles ont été lavées, séchées à l'étuve, puis réduites en poudre. L'extrait a été préparé en ajoutant 10 g de poudre de *Silybum marianum* à 100 ml d'eau distillée (H<sub>2</sub>O). Ensuite, nous avons mesuré le pH, qui s'est révélé être 7. Ensuite, nous avons couvert le bécher avec du papier aluminium pour éviter l'évaporation des métabolites secondaires et l'avons laissé pendre pendant 30 minutes sous

agitation sur une plaque chauffante à 80 °C. Ensuite, l'extrait a été filtré à l'aide d'un filtre de Whitman et stocké dans un congélateur pour la future synthèse des nanoparticules de ZnO.

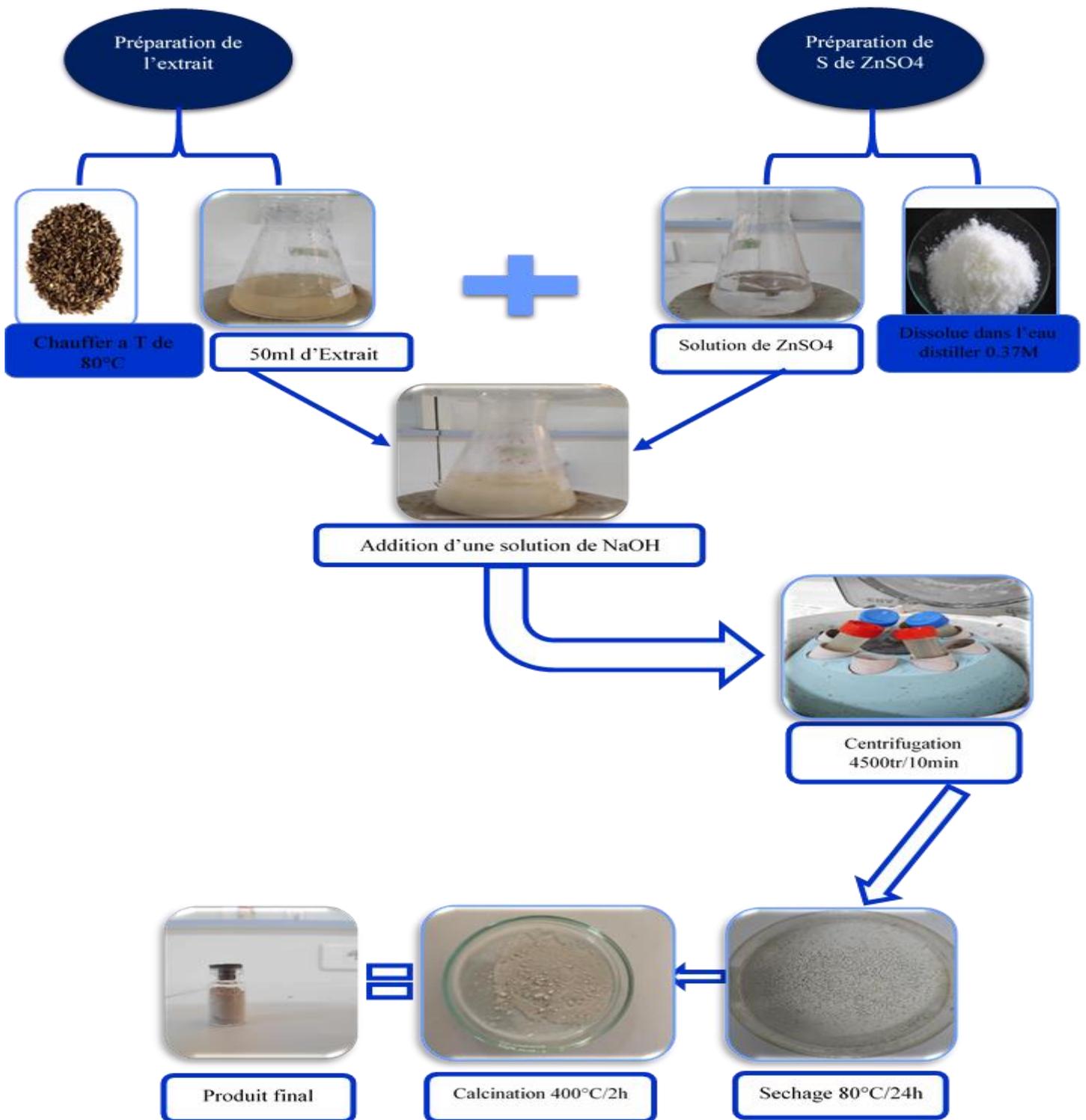
### II.2.3. Synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de Zinc :

Les nanoparticules d'oxyde de zinc ont été synthétisées par la réduction des ions de zinc par les composés phénoliques de l'extrait de chardon-Marie, en utilisant un processus d'hydrolyse et d'oxydation. Généralement, une solution de 0,37 M de  $ZnSO_4$  a été préparée en prenant 6 g de sel précurseur, le sulfate de zinc, dans un erlenmeyer en verre de 250 ml, et en ajoutant l'eau distillée. Ensuite, 50 ml d'extrait de plante de chardon-Marie ont été ajoutés goutte à goutte à la solution de  $ZnSO_4$ , en utilisant une solution de NaOH 1 M, à une température de 70 °C. Le mélange a été agité jusqu'à l'obtention de précipités blancs.

Le produit obtenu a été recueilli par centrifugation à 4500 tr/min pendant 10 minutes. Ensuite, le produit a été séché à 80°C pendant une nuit. Puis, a été calcinée à 400 °C pendant 2 heures, les nanoparticules (NPs) de ZnO pur sont obtenues, résultant en une poudre cristalline de ZnO



**Figure II.1:** Mécanisme de formation du NP de ZnO par la synthèse verte [1]



**Figure II.2:** Schéma illustrant le protocole de préparation des nanoparticules de ZnO par extrait de sylibum marianum.

### II.3. Etude de la dégradation des colorants :

#### a) Préparation des solutions :

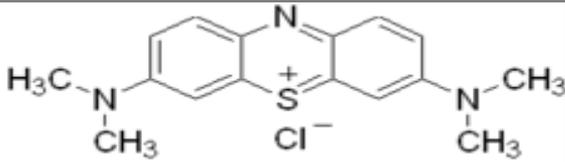
Cette étude a été évaluée par la dégradation de Bleu de méthylène ce colorant a été choisi comme un modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne en raison de sa stabilité moléculaire. [2]

**Le Bleu de méthylène** : c'est un colorant basique ou cationique, C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [3]. C'est un solide se présentant sous forme de cristaux inodores solubles dans l'eau et, bien qu'un peu moins, dans l'éthanol. A l'état pur, il est sous forme de poudre vert foncé.



**Figure II.3** : Image représentatif de bleu de méthylène en solution [4]

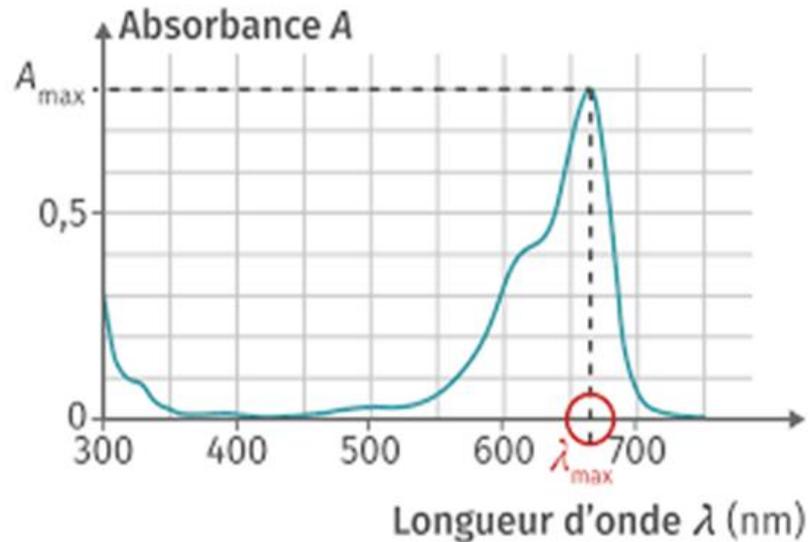
**Tableau II.2 :** Représente les caractéristiques de ce colorant sont données dans le tableau.

<b>Nom commercial</b>	Bleu de méthylène
<b>Formule chimique</b>	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
<b>Appellation chimique</b>	Chlorure de bis-(diméthylamino) -3,7 phenazathionium
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	319,852
<b>Longueur d'onde maximale <math>\lambda</math> max (nm)</b>	664
<b>Solubilité</b>	50g/l (eau à 20°C) 10g/l (éthanol à 20°C)
<b>Température de fusion</b>	Décomposition à 190°C
<b>Structure chimique</b>	

**b) Analyse UV-Visible :**

L'évolution de la concentration de bleu de méthylène est déterminée par la spectroscopie UV-Visible.

La figure II.2 représente le spectre UV-Visible de la solution de bleu de méthylène obtenu après dilution à une concentration de  $(10^{-5})$ . Donc la concentration résiduelle du colorant est déterminée grâce à Spectrophotomètre UV-Visible avec une longueur d'onde de 664 nm.



**Figure.II.4** : Spectre UV-Visible de bleu de méthylène. [5]

## II.4. Les techniques de caractérisations :

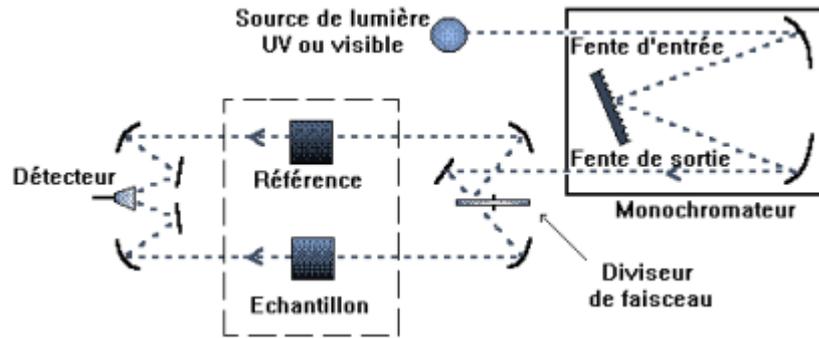
Les propriétés physiques des poudres de ZnO obtenues ont été étudiées à l'aide des différentes techniques de caractérisation.

### II.4.1. Spectroscopie UV-visible :

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

#### ❖ Principe :

Le principe consiste à exciter l'échantillon avec une source de lumière blanche et à recueillir l'intensité transmise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Les photons, dont l'énergie correspond à une transition optiquement permise par l'échantillon, sont absorbés. Cette technique se compose d'une source lumineuse (lampes) qui permet des émissions continues sur toute la gamme de longueur d'onde *d'UV - vis*, d'un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde, d'un photomètre pour séparer la lumière en deux faisceaux, d'un photodétecteur, d'un amplificateur et d'un logiciel pour le traitement de signal. Les données sont généralement tracées comme une extinction en fonction de la longueur d'onde. [6]



**Figure II.5:** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-visible

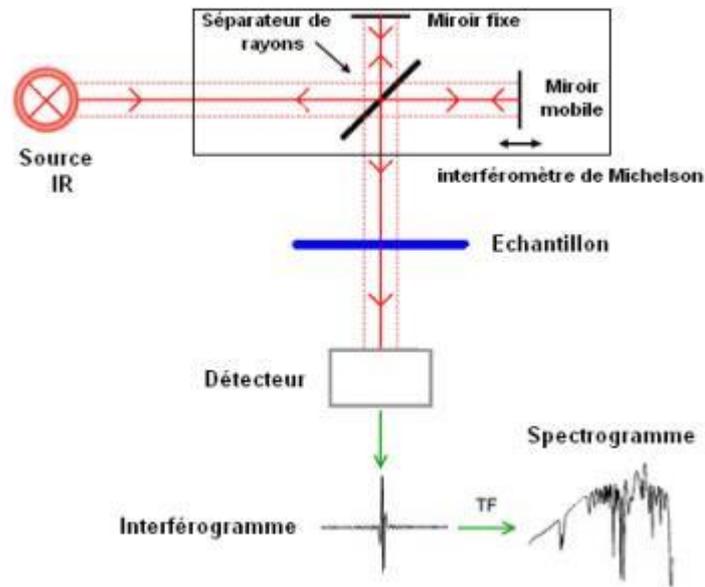
#### II.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie FT-IR est une technique qui permet d'obtenir des informations sur les différents groupes fonctionnels à partir des positions de pic dans le spectre. Des informations sur l'identification et la stabilisation des nanoparticules peuvent également être déduites de cette analyse [7].

##### ❖ Principe :

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

Le faisceau infrarouge est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans ce dernier, le faisceau lumineux incident est séparé en deux par une séparatrice. Ces deux parties vont se réfléchir sur des miroirs, dont l'un est fixe et l'autre mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. [8]



**Figure II.6:** Illustration schématique d'un système FTIR

### II.4.3. Diffraction rayons X :

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10°Å. La technique de rayons X la plus courante consiste à connaître la nature cristalline des produits, elle permet d'identifier la cristallinité des matériaux, les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide ou de petites quantités de poudre spectrale.

#### ❖ Principe :

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline, il peut y avoir un phénomène de diffraction selon la condition de Bragg. Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire,  $d_{hkl}$  est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence  $\theta$ . [9] [10]

Loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$$

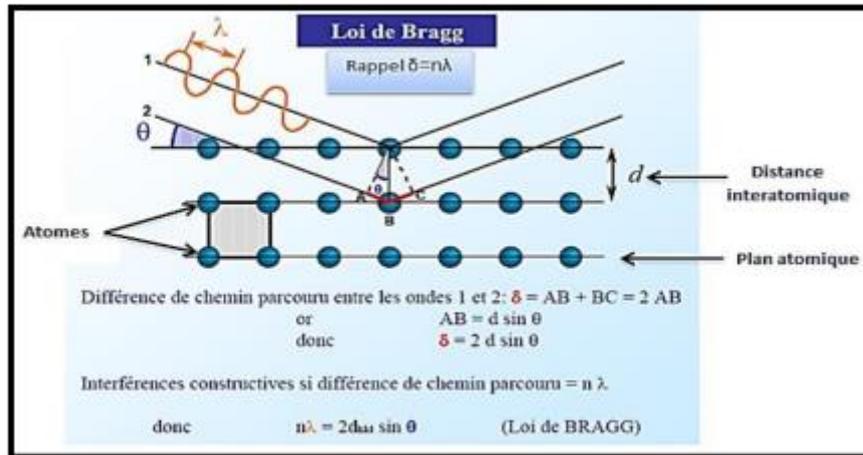
Où :

$d$  représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

$\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau incident.

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

$\theta$  : représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon



**Figure II.7:** schéma de principe du diffractomètre de rayons X

## II.5. Méthodes d'analyses des nanoparticules d'oxyde de zinc :

L'étude menée sur les nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de la plante de Silybum marianum a impliqué une série de tests visant à évaluer leurs propriétés antibactériennes ainsi que leur activité photocatalytique. Les tests antibactériens ont été conçus pour mesurer l'efficacité des nanoparticules de ZnO dans l'inhibition de la croissance bactérienne, offrant ainsi des perspectives prometteuses dans le domaine de la lutte contre les infections bactériennes. Parallèlement, les tests photocatalytiques ont permis d'évaluer la capacité des nanoparticules de ZnO à dégrader les polluants organiques sous l'effet de la lumière, soulignant leur potentiel dans le domaine de la dépollution environnementale. Ces tests ont contribué à une meilleure compréhension des propriétés et des applications potentielles des nanoparticules de ZnO issues de Silybum marianum.

### II.5.1. Test Photo catalytique :

Afin d'évaluer l'efficacité catalytique des nps de ZnO synthétisée à partir de *sylibum marianum*, nous avons mis en place un test photo catalytique spécifique. Pour ce faire, une solution de BM a une concentration de 10-5M a été préparé. Nous avons ensuite ajouté une masse de 20mg des nps de ZnO. Le mélange réactionnel a été exposée à un rayonnement solaire simulant des conditions environnementales réelles.

L'efficacité catalytique des nanoparticules de ZnO a été suivie par la mesure de la diminution de la concentration en colorant, le bleu de méthylène, au fil du temps. Cette diminution de la concentration en colorant indicative de la dégradation du BM, et par conséquent, de l'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO. Des analyses spectroscopiques ont été réalisées pour quantifier la réduction de la concentration du BM et évaluer l'efficacité des nanoparticules de ZnO en tant que photocatalyseur sous irradiation solaire.

#### A. Type d'irradiation utilisé :

Dans cette étude nous allons utiliser une source d'irradiation naturelle. Le rayonnement solaire reçu par la terre est un rayonnement électromagnétique composé essentiellement d'ultraviolet (UV) [200 – 400 nm], de visible (vis) [400 – 800 nm] et d'infrarouge (IR) [800– 1400 nm].

#### B. Cinétique de dégradation :

Pour suivre la cinétique de dégradation, on mesure généralement la concentration du BM à différents intervalles de temps en utilisant la spectroscopie UV-vis. L'absorbance de la solution à la longueur d'onde caractéristique d'absorption du BM trouvées à 664nm est enregistrée à des temps prédéfinis. À partir de ces données, on peut tracer une courbe de concentration (ou absorbance) en fonction du temps.

L'analyse de ces données permet de déterminer la vitesse de la réaction de dégradation. Souvent, la cinétique de réaction suit une équation de vitesse du premier ordre, où la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du colorant. L'équation cinétique du premier ordre est généralement exprimé sous la forme :

$$\ln(A/A_0) = -kt$$

Où :

- $C_0$  est la concentration initiale du BM.

- C est la concentration du BM à un moment t.
- K est la constante de vitesse de réaction de premier ordre.
- t est le temps.

### II.5.2. Test antibactériens :

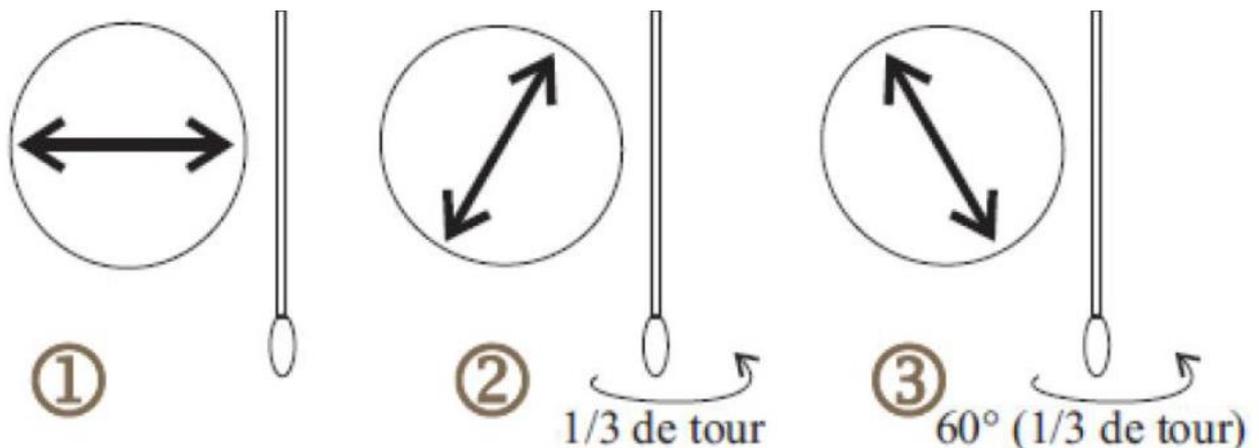
L'évaluation des propriétés antibactériennes des poudres synthétisées a été réalisée dans laboratoire de Biologie à l'Université Bel hadj Bouchaib Ain Temouchent.

Dans cette expérience, nous avons évalué l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de la plante de sylibum marianum à partir la Méthode de diffusion sur gélose contre différentes souches bactériennes, à savoir Des souches bactériennes de Gram positive tels que Staphylococcus aureus [ATCC : 43300], Staphylococcus aureus [ATCC : 25930] et de Gram négative comme E. coli, P. acip22. Les nanoparticules ont été préparées à des concentrations de 12.5mg/25mget 50mg dans du DMSO.

#### A. Méthode de diffusion sur gélose (méthode de puits) :

C'est la technique de base utilisée pour déterminer l'activité antimicrobienne des extraits de la plante. Cette méthode est décrite par Berghe et Vlietinck (1991).

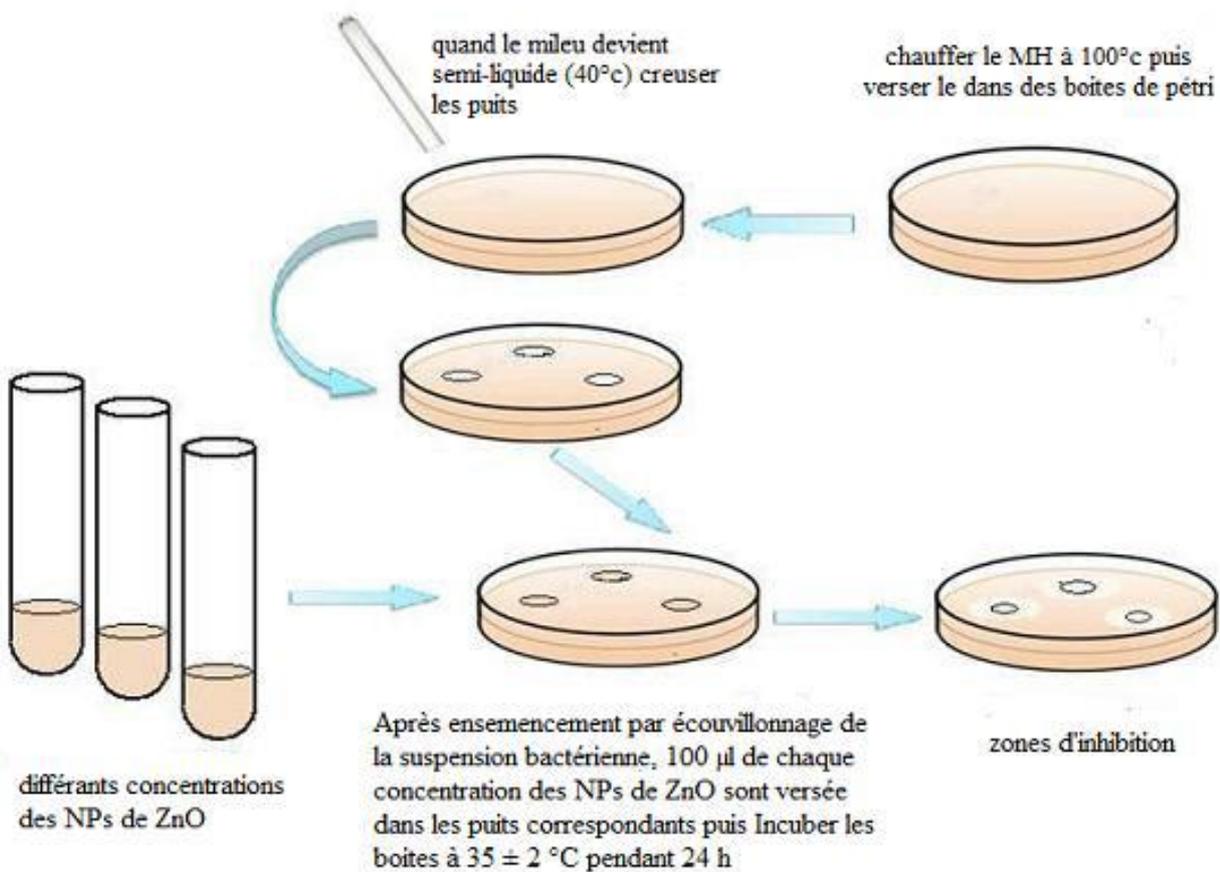
Le milieu Mueller-Hinton est fondu dans un bain-marie et ramené en surfusion puis coulé dans des boites de Pétri. Après solidification, plonger l'écouvillon stérile dans la suspension et éliminer l'excès de liquide en tournant l'écouvillon sur les parois du tube. Frotter la surface entière de la boîte de Pétri trois fois, en faisant tourner la boîte d'environ 60 ° C entre les stries pour assurer une distribution uniforme.



**Figure II.8:** méthode de puits de bactérie sur la boîte pétrie.

### A. Protocole expérimental :

- 1) Préparation des nps de ZnO a des concentrations de 12,5mg/25mg et 50mg dans du DMSO
- 2) Préparation des milieux de culture MH (Muller-Hinton)
  - Couler le milieu (M-H) dans les boites pétris et laisser-le refroidir avant utilisation.
- 3) Encensement des bactéries *Staphylococcus aureus* [ATCC :43300], *Staphylococcus aureus* [ATCC : 25922], *E. coli*, et *P. acip a22* dans des places de culture.
- 4) Répartition 3 puits dans les plaques de culture à l'aide d'un embout de pipette pour chaque souche bactérienne, en ajoutant volume (20  $\mu$ L) de chaque extrait à la concentration souhaitée est introduit dans les puits.
- 5) Incubation des boites de pétri à 37°C pendant 24h.
- 6) Mesurer la zone d'inhibition en mm.



**Figure II.9 :** Activité antibactérienne des nanoparticules (méthode des puits). [11]

## Bibliography

- 1] M. T. M. L. Tedjani, "Synthèse de nanoparticules de ZnO par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera.L," p. 46, 2018.
- 2] B. N. .. H. H. Y. S. Qiao, "Liu" Copper nanoparticle/carbon quantum dots hybrid as green photocatalyst for high efficiency oxidation of cyclohexane," in *The Royal Society of Chemistry*, 2015, pp. 43058-43064.
- 3] N. X. Y.Liu, " Gong "One-step microwave-assisted polyol synthesis of green luminescent carbon dots as optical nanoprobe," *International Journal of Nanomedicine*, p. 68. 258 –264, 2014.
- 4] mehmet, "Bleu de méthylène : indication, utilisation, dangereux ?," *sante.journaldesfemmes.fr*, 2022.
- 5] M. Leconte, " THEME 4 SPECTROSCOPIES," *Prépa agrèg Montrouge* , 2021-2022.
- 6] S. A. K, "Engineered Nanoparticles : structure, properties and mechanisms of toxicity," in *Elsevier Inc*, 2016, p. 138.
- 7] K. J. e. al, Analyse quantitative par spectroscopie infrarouge a transformee de Fourier de la partie minerale de charbons. Mise au point et application de la technique, 22(1985) 297-318.
- 8] G. M, "Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3 aminopropyltriéthoxysilane (APTES)," *Thèse de Doctorat, Université de Lorraine* , p. 52, 2016.
- 9] B. Dj, "Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques verte et caractérisation de nanoparticules métalliques par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L et leur activités biologique," 2020.
- 10] U. C. a. F. D. E. S, "Caractérisation structurale et optique De nanocristaux," 2013.
- 11] B. Chaima, Activité antibactérienne de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), Guelma, Juin 2022.
- 12] B. Djamila, "Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L et leur activités biologiques," 2020.

*Chapitre III : Résultats et  
Discussion*

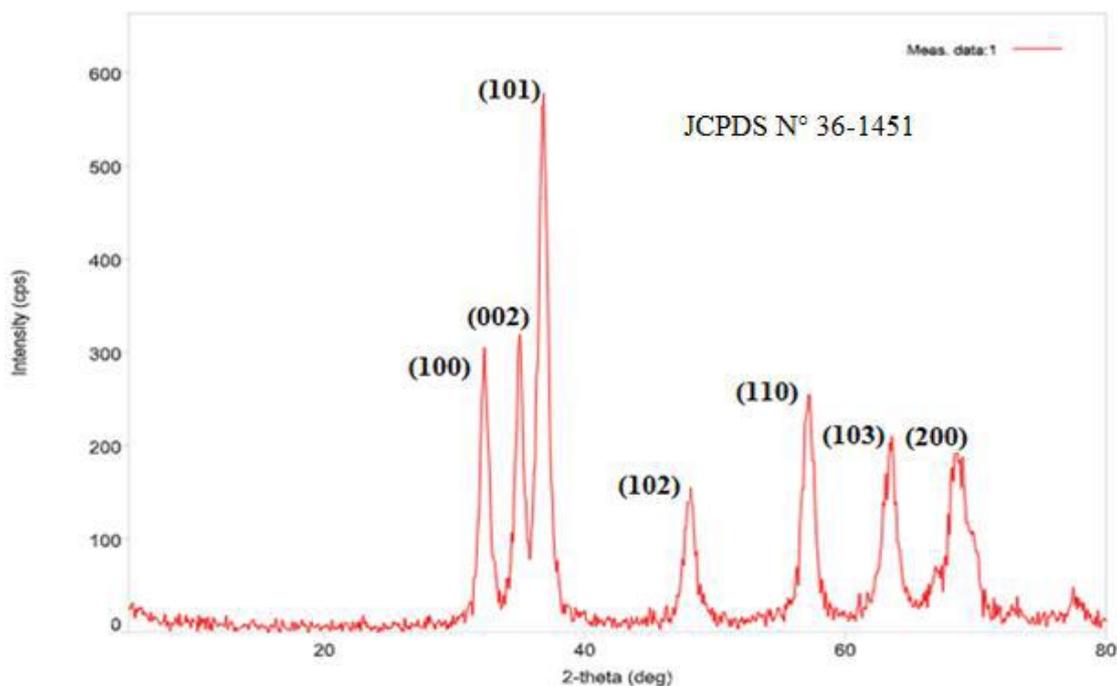
### III. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de la caractérisation de notre matériau obtenus à travers les analyses DRX, IR et UV-vis, en mettant en lumière les informations clés qui émergent de ces caractérisations et en les interprétant de manière générale. L'ensemble de ces données permettra de mieux appréhender la nature des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de *Silybum marianum*. De plus, nous avons évalué l'efficacité de ces nanoparticules à travers des tests d'activité antibactérienne et photocatalytique, et de discuter des implications de ces résultats dans le contexte de notre étude.

### III. 2. Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc

#### III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

La Figure III.1. Présente le spectre de diffraction des rayons X des nanoparticules (NPs) de ZnO-SM, Trois pics intenses ont été observés à des angles  $2\theta$  de  $32,25^\circ$ ,  $34,98^\circ$  et  $36,79^\circ$ , correspondant respectivement aux plans (100), (002) et (101). Ces observations confirment l'existence de NPs de ZnO. Il est à noter un léger décalage des positions de pic par rapport aux données de référence du ZnO répertoriées dans la carte JCPDS N° 36-1451 (Joint Committee Powder Diffraction System). De plus, la présence de pics de diffraction nets et étroits suggère que le produit possède une bonne structure cristalline de type hexagonale würtzite, en accord avec la littérature. [1]

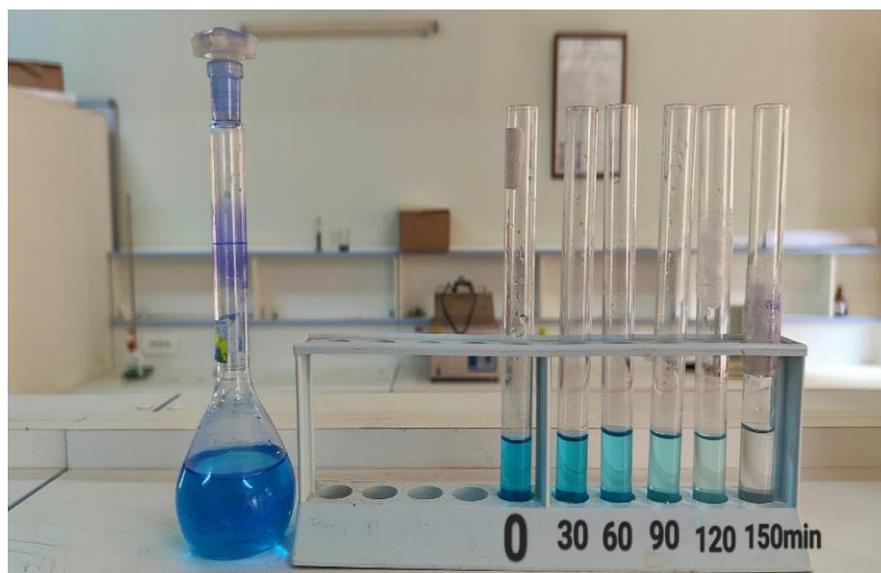


**Figure III.1** : Diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO.

### 3. Etude de dégradation

#### ➤ Evaluation de le test d'activité photo-catalytique des nanoparticules de ZnO.

D'après la fig. III.3. Les résultats de l'expérience ont montré une décoloration progressive du bleu de méthylène au fil du temps en présence des nanoparticules de ZnO issues de *sylibum marianum*, indiquant une dégradation efficace du colorant sous l'action du catalyseur, avec une dégradation significative observée dans les 150 minutes de l'expérience. Les données quantitatives ont révélé un pourcentage croissant de dégradation à chaque intervalle de 30 minutes, mettant en évidence l'activité photo-catalytique des nanoparticules de ZnO. Cette dégradation peut être attribuée à la capacité des nanoparticules de ZnO à générer des radicaux hydroxyles sous l'irradiation lumineuse, entraînant la décomposition du bleu de méthylène. Comparé à d'autres études similaires, nos résultats ont démontré une efficacité de dégradation compétitive, soulignant le potentiel prometteur des nanoparticules de ZnO pour la dépollution de l'eau.



**Figure. III.3.** Photographie numérique montrant le changement de couleur du BM en fonction du temps à l'effet des NPs de ZnO.

#### ➤ Etude de dégradation

La dégradation du bleu de méthylène à l'aide de nanoparticules de ZnO synthétisées à partir d'extraits de la plante *Silybum marianum* a été étudiée sous l'effet du rayonnement solaire, avec une charge variable de ZnO. La Figure III.4 (a) illustre la variation temporelle des spectres d'absorption UV-Vis du bleu de méthylène en présence des nanoparticules de ZnO sous un rayonnement solaire pendant 120 minutes. On observe que le pic d'absorption du bleu de méthylène à 664 nm diminue progressivement avec le temps, confirmant la dégradation du groupe chromosphérique du bleu de méthylène. Après 120 minutes, le pic d'absorption est presque nul, indiquant une décoloration complète de la solution par photocatalyse. La réduction de l'intensité de la couleur bleue de l'eau à un état presque transparent est en accord avec la littérature

Après plusieurs essais, nous avons remarqué que chaque fois que la masse de ZnO synthétisée augmente, le temps de dégradation du bleu de méthylène diminue.[3]

### III. 4. Les effets affectant sur la dégradation de Bleu de Méthylène :

Tracés de pourcentage de bleu de méthylène dégradation en fonction du temps de réaction, en utilisant une charge variable en ZnO, et à différentes concentrations de MB, sous les rayons du soleil sur la figure (4 et 5). Il a été observé que lorsque la charge du catalyseur augmentait de 20 à 60 mg, le pourcentage de dégradation du MB augmente. En conclue que la masse de catalyseur et le pourcentage de dégradation en corrélation direct.[4]

$$\text{Percentage photodegradation} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

#### ➤ Effet de la masse :

Pour investiguer l'influence de la masse sur la dégradation de la matière biologique (BM) dans un graphique de pourcentage, On a étudié la dégradation de BM de concentration  $10^{-5}$  M. Ces solutions incluent différentes masses de nanoparticules de ZnO à base d'extrait de Silybum marianum (20 mg, 40 mg, 60 mg). Les expériences ont été menées sous une exposition solaire directe.

À intervalles de 30 minutes, les échantillons ont été soumis à une analyse par spectrophotométrie UV-visible pour évaluer les changements dans la dégradation de la BM au fil du temps. Cette méthode nous permettra de construire un graphique de pourcentage de dégradation en fonction de la masse des nanoparticules, offrant ainsi un aperçu précis de l'effet de la masse sur le processus de dégradation sous l'influence des rayons solaires.

La fig. III.4. Montre clairement que la masse de 60 mg a conduit à une dégradation plus rapide du colorant par rapport aux masses de 30 mg et 40 mg. Cette tendance croissante de la dégradation en fonction de la masse des nanoparticules suggère une corrélation significative entre la quantité de nanoparticules et l'efficacité de la dégradation du bleu de méthylène

### ➤ Effet de concentration :

Afin d'explorer l'impact de la concentration sur la dégradation du bleu de méthylène et de créer un graphique de pourcentage, des solutions de bleu de méthylène (BM) ont été préparées à différentes concentrations :  $10^{-5}$  M,  $5 \times 10^{-5}$  M, et  $8 \times 10^{-5}$  M. La masse constante de nanoparticules de ZnO utilisée était de 60 mg.

À intervalles de 30 minutes, les échantillons ont été exposés à la lumière solaire directe, suivis d'une analyse par spectrophotométrie UV-visible. Les résultats finaux indiquent que la dégradation est plus rapide dans la solution de concentration la plus faible, à  $10^{-5}$  M, comparée aux concentrations plus élevées de  $5 \times 10^{-5}$  M et  $8 \times 10^{-5}$  M.

### III. 5. Cinétique de dégradation :

Cinétique dépendant de la charge du comportement de dégradation du bleu de méthylène (MB) a été examiné à la lumière d'un modèle cinétique de pseudo premier ordre qui peut être représenté par l'équation :

$$\ln(A_0/A_t) = k.t$$

Où,  $A_0$  et  $A_t$  représentent les absorbances de MB au stade initial (temps zéro) et au temps  $t$ , respectivement. Courbes de  $\ln(A_0/A_t)$  en fonction du temps ( $t$ ) pour la dégradation du MB dans sa solution aqueuse de  $10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> à différentes Les charges de ZnO (20—60mg) sont illustrées à la figure. La linéarité observée dans ces tracés prouve l'applicabilité du modèle cinétique de pseudo premier ordre pour la dégradation photo catalytique du MB en milieu aqueux sur la plage étudiée de charge de catalyseur. La constante de vitesse ( $k$ ) pour la dégradation du MB à tout moment charge de catalyseur (ZnO), a été obtenue de la pente de parcelle.[5]

D'après la Figure III.6, la constante de vitesse de chaque masse est estimée à 0.22 ; 0.39 et 0.60 (min<sup>-1</sup>) pour 20 ; 40 et 60 mg respectivement. Pour une masse de 20, le processus de réduction atteint 96% mais la réaction est très lente. La réaction devient très rapide en utilisant une masse de 60mg. On conclut que la constante de vitesse et les quantités nano-composite ZnO sont en corrélation directe.

### III. .6. Évaluation de l'activité antibactérienne des NPs de ZnO synthétisées.

L'activité antibactérienne des poudres synthétisées contre quatre souches bactériennes a été évaluée par la méthode des puits, La figure III.6 montres des images numériques de l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO et les mesures de la zone d'inhibition sont présentées dans le tableau III.2.

Pour *P. acip* A22, les Nps de ZnO montrent une activité antibactérienne, avec une augmentation de la zone d'inhibition à mesure qu'a concentration de Nps augmente. Cependant, une concentration de 25mg semble suffisante pour obtenir un effet maximal.

Pour *S.a*43300, les Nps montrent une activité antibactérienne plus marques, avec une augmentation significative de la zone d'inhibition a 25mg et 50mg.

Pour *S.a*25930 et *E. coli* ne montrent pas de sensibilité aux Nps de ZnO dans es concentrations testées, car aucune zone d'inhibition n'est observée

**Figure III.8 :** Images photographiques montrant les zones d'inhibitions produites par des Poudres synthétisées.

**Tableau III.2:** Les diamètres des zones d'inhibition en (mm).

C B	12,5 mg /ml	25mg/ml	50mg/ml
<b>Gram négative</b>			
<b>E.coli</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>P. acip 22</b>	<b>6-6</b>	<b>7-7</b>	<b>7-7</b>
<b>Gram positive</b>			
<b>S.a 43300</b>	<b>0</b>	<b>7-7</b>	<b>12-12</b>
<b>S.a 25930</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>

D'après les résultats obtenus, les diamètres des zones d'inhibition (en mm) ont été mesurés. Nous avons ensuite tracé l'histogramme correspondant à partir du tableau.

### **III. 7.Conclusion :**

En conclusion, les nanoparticules de ZnO synthétisée à partir du silybum marianum par une méthode de synthèse verte ont été caractérisées avec succès par des techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR). Ces analyses ont confirmé la formation de Nps de ZnO de haute pureté et de structure cristalline bien définie. De plus, les résultats des tests d'activité antibactérienne ont démontré l'efficacité des nanoparticules de ZnO comme agent antibactérien potentiel. En outre, les tests de photocatalyse ont relevé la capacité des Nps de dégrader efficacement les polluants organiques, soulignant leur potentiel dans le domaine de la dépollution environnementale. Ces résultats confirment l'intérêt des méthodes de synthèse verte pour la production des nanoparticules de ZnO aux propriétés prometteuses.

**Références :**

[1]- GUERRAM, A., Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera L et leur applications, 2022, Faculté des Sciences et de la technologie.

[2]- GUERRAM, A. (2022). Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera L et leur applications, Faculté des Sciences et de la technologie.

[3]- Chibane, Y.A., C. Bencharif, and S. Benzitouni, Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO. 2020.

[4]- Djihane, A. (2021). Dégradation photocatalytiques des polluants organiques par un charbon actif dopé, Université de Mostaganem.

[5]- Chetouane, K., K. Ghaddar, et al. (2021). Etude cinétique de la dégradation photocatalytique et photo induite du colorant bleu de méthylène en solution aqueuse, université de Djidjel.

## Conclusion générale

Nous avons réussi à préparer un matériau à base de *Silybum marianum*, par synthèse verte. Ces nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs) synthétisées à partir des grains de *Silybum marianum*, réalisées selon une approche verte, ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine de la chimie macromoléculaire. Cette étude a démontré la faisabilité et l'efficacité de cette méthode respectueuse de l'environnement pour produire des ZnO-NPs aux propriétés cristallines bien définies.

Parmi les différentes techniques de caractérisation l'étude par DRX a montré que les (NPs) ont été synthétisées en bonne qualité cristallines, avec une structure hexagonale de type wurtzite. En outre, l'étude spectroscopie infrarouge (IR) confirme l'existence de liaison Zn-O entre 400 et 600  $\text{cm}^{-1}$  et donne des informations précieuses sur la nature chimique des nanoparticules et leur interaction avec les biomolécules de la plante

Les caractérisations complémentaires par spectroscopie UV-visible ont révélé les propriétés photocatalytiques prometteuses des nanoparticules obtenues, confirmées par des tests de dégradation de polluants organiques. Nous avons évalué la performance de poudre synthétisée par utilisation comme catalyseur dans la dégradation de bleu de méthylène (BM). Les résultats des tests photocatalytiques ont illustré la capacité des ZnO-NPs à dégrader efficacement les polluants organiques, ouvrant ainsi des perspectives prometteuses pour leur utilisation dans la dépollution environnementale. De plus, nous avons évalué la performance de poudre synthétisée par son utilisation comme catalyseur et comme agent antibactérien contre des bactéries de Gram négative et de Gram positive, les résultats obtenus confirment la bonne efficacité des nanoparticules d'oxyde de zinc.

En conclusion, cette étude apporte une contribution significative à la chimie macromoléculaire en démontrant les avantages d'une approche verte pour la synthèse de ZnO-NPs à partir de ressources naturelles, ouvrant ainsi la voie à des avancées importantes dans le développement de matériaux fonctionnels respectueux de l'environnement.

## المخلص :

تقدم هذه الدراسة نهجًا صديقًا للبيئة لتخليق جسيمات نانوية من أكسيد الزنك (ZnO- Nps) من بذور Silybum marianum، وهي نبات يُستخدم عادةً في الطب التقليدي. تم تحضير الجسيمات النانوية باستخدام كبريتات الزنك، تليها خطوة تكليس. تم توصيف الجسيمات النانوية المحصل عليها بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD)، مطياف الأشعة تحت الحمراء (IR)، والتحليل بالأشعة فوق البنفسجية. كشفت نتائج حيود الأشعة السينية عن جودة بلورية جيدة للجسيمات النانوية ZnO، مع قمم مميزة تتوافق مع المستويات (002)، (100)، و(101) للهيكال السداسي (ورزيت) لأكسيد الزنك. أكد تحليل الأشعة تحت الحمراء أيضًا وجود الطور البلوري لـ ZnO. أظهرت الدراسات بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية نتائج متسقة مع امتصاص كبير في نطاق المرئي، مما يشير إلى الخصائص التحفيزية الضوئية للجسيمات النانوية. أجريت اختبارات التحفيز الضوئي بتغيير الكتل والتركيزات للجسيمات النانوية، مما أثبت فعاليتها في تحلل الملوثات العضوية. بالإضافة إلى ذلك، أجريت اختبارات مضادة للبكتيريا، مما أبرز الخصائص المضادة للميكروبات للجسيمات النانوية ZnO. تفتح هذه النتائج الطريق للعديد من التطبيقات المحتملة في مجالات إزالة التلوث البيئي ومكافحة العدوى الميكروبية.

**الكلمات الرئيسية:** جسيمات نانوية من أكسيد الزنك، Silybum marianum، تخليق أخضر، توصيف، تحفيز ضوئي، نشاط مضاد للبكتيريا.

## Résumé :

Cette étude présente une approche respectueuse de l'environnement pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs) à partir de grains de Silybum marianum, une plante couramment utilisée en médecine traditionnelle. Les nanoparticules ont été préparées par sulfate de zinc, suivie d'une étape de calcination. Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (IR) et analyse UV-visible. Les résultats de la DRX ont révélé une bonne qualité cristalline des nanoparticules de ZnO, avec des pics distincts correspondant aux plans (002), (100) et (101) de la structure hexagonale (wurtzite) du ZnO. L'analyse IR a également confirmé la présence de la phase cristalline de ZnO. Les études UV-visible ont montré des résultats cohérents avec une absorption significative dans le domaine du visible, indiquant les propriétés photo catalytiques des nanoparticules. Des tests photo catalytiques ont été réalisés en variant les masses et les concentrations des nanoparticules, démontrant leur efficacité dans la dégradation des polluants organiques. De plus, des tests antibactériens ont été menés, mettant en évidence les propriétés antimicrobiennes des nanoparticules de ZnO. Ces résultats ouvrent la voie à de nombreuses applications potentielles dans les domaines de la dépollution environnementale et de la lutte contre les infections microbiennes.

**Mots-clés :** Nanoparticules d'oxyde de zinc, Silybum marianum, Synthèse verte, Caractérisation, Photocatalyse, Activité antibactérienne

## Abstract

This study presents an environmentally friendly approach for the synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) from Silybum marianum seeds, a plant commonly used in traditional medicine. The nanoparticles were prepared using zinc sulfate, followed by a calcination step. The obtained nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) spectroscopy, and UV-visible analysis. The XRD results revealed good crystalline quality of the ZnO nanoparticles, with distinct peaks corresponding to the (002), (100), and (101) planes of the hexagonal (wurtzite) structure of ZnO. The IR analysis also confirmed the presence of the crystalline phase of ZnO. The UV-visible studies showed results consistent with significant absorption in the visible range, indicating the photocatalytic properties of the nanoparticles. Photocatalytic tests were carried out by varying the masses and concentrations of the nanoparticles, demonstrating their effectiveness in the degradation of organic pollutants. In addition, antibacterial tests were conducted, highlighting the antimicrobial properties of the ZnO nanoparticles. These results pave the way for numerous potential applications in the fields of environmental depollution and the fight against microbial infections.

**Keywords :** Zinc oxide nanoparticles, Silybum marianum, Green synthesis, Characterization, Photocatalysis, Antibacterial activity