

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 Temouchent- 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 macromoléculaire
Domaine : science de la matière
Filière : chimie
Spécialité : macromoléculaire
Thème

**Recyclage et synthèse rapide de nanocomposites CaO-AgNPs
et leur application de réduction catalytique**

Présenté Par :

- 1) Melle BAKRETI Nour Khadidja
- 2) Mm BELARBI Narimène

Devant le jury composé de :

Dr BOUSSALEM Smain	professeur	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Président
Dr KIBOU Zahira	M C B	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Examineur
Dr. BELJILALI Mohamed	M C A	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant

Année Universitaire 2021/2022

Remerciement

Avant tout on remercie dieu tout puissant de nous avoir donné le privilège, la chance d'étudier, et de nous avoir donné force, courage, et patience pour accomplir ce travail, Sans oublier nos parents qui ont veillé sur nous durant toute notre vie.

Nous souhaiterions tout d'abord remercier le Université de - Belhadj Bouchaib - Ain Temouchent en général et à l'Institut des Sciences de matière en particulier qui nous ont offert l'opportunité d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions.

Tous Nos Remerciements vont à notre encadreur Dr.BELDJILALI Mohamed pour son aide morale et technique, ses conseils et sa patience durant la période de notre travail.

Nous tient à remercier également les enseignants ayant contribués à notre formation rendant ainsi ce cursus très bénéfique à plus d'un titre.

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

Nous remercions enfin les membres de notre famille et nos amies pour leur présence à nos cotés dans tous les moments.

Enfin nous remercions les membres du jury et de nous avoir honorés en acceptant de juger ce travail.

Merci

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

Pour ma Mère **ATTIA khaira** qui représente la lumière de notre existence L'étoile brillante de notre réjouissance et ma vie, Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

Pour mon père **Abderrahmane** qui il y a Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous, Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A Ma chères grand-mères : **FARSI Rahmouna** et **Maghnia**

A Ma chères sœur : **Manel**

A mon chère frère : **Mohamed Kamel** et **Abdel Hadi**

A toute ma famille qui m'a soutenu avec encouragements et les prières.

A ma chères binôme : **BELARBI Narimène** et sa familles.

A mes chères copines : **Fatima**, **Rihab** et son fils, **Hafsa**, **Nour**, **Hanane**, **Nihad**, **Ikram**, **Amina** et **aicha**.

Mercie pour le courage, les sourires, le bonheur, et tous les bons moments qu'on a passé ensemble vous allez me manquer.

NOUR

DÉDICACE

Avant tout, je dois rendre grâce à dieu de m'avoir donné le
courage De terminer ce travail

Je dédie ce modeste travail :

A la mémoire de mon père **Kuider**.

A ma mère **BENOUNA Nacéra** Pour tes soutiens inlassable et
tes merveilleuses patiences t'affection constante et tes prière
sincère, sa elles ma n'auraient rien accompli.

A mes chères frères : Kamel et boucif

A mon beau-frère : Hakim

A ma binôme : Nour Et sa famille

A mes chères amies : Fatima, Rihab, Hanane.

Puisse dieu vous donne santé, bonheur, courage et
Surtout la réussite.

Narimène

SOMMAIRE

- Liste de figures7-8
- Liste de tableaux9
- Liste des abréviations9
- Introduction générale.....10

Chapitre I : Rappel bibliographique

I-Introduction.....	12
II-Définition des nanomatériaux.....	13
III- L'argent.....	14-22
1. Les méthodes des synthèses des nanoparticules.....	16
2. Synthèses des nanoparticules d'argent par voix biologique (l'extrait)...	19
3. Application des nanoparticules d'agents.....	21
IV- La composition chimique de L. inermis.....	22-25
V-Composition de coquille de l'œuf de poule	25
VI-Elaboration de nanocomposite métal-CaO.....	26
VII- Méthodes de caractérisation d'Ag-NPs.....	27-28
1. UV-Visible.....	27
2. La spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR)....	27
3. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	27
4. La microscopie électronique à transmission (TEM).....	28
5. La diffraction des rayons X (DRX).....	28
VIII- Les application des nano composites.....	29-30
IX-Conclusion.....	30
X-Référence.....	31-33

Chapitre II : Matériel et Méthodes

I.	Introduction.....	35
II.	Produits chimique.....	35
III.	Description de la plante.....	36
IV.	IV-Protocol expérimentale.....	37-43
	1. Les instruments de mesure	37
	2. Matériel utilisé	37
	3. Préparation du carbonate du calcium	38
	4. Préparation de l'extrait de la plante (henné)	39
	5. Préparation de la solution de l'AgNO ₃	39
	6. Synthèse de nanoparticule d'argent par l'extrait...40	
	7. Différent variation de concentration (volume).....	41
	8. Synthèse des (AgNPs/CaO)	42
V.	Application.....	44
	1. Différente concentration de bleu de méthyle (BM)...44	
VI.	Analyse UV visible.....	45

Chapitre III : Résultats et discussions

I-Introduction.....	47
II- Effet de concentration d'AgNO ₃ sur la formation des AgNPs	47
III-Application.....	48-54
1. La dégradation de bleu de méthylène par les AgNPs.....	48
a) Différent masse de catalyseur CaO/AgNPs 5%.....	48
b) Différent concentration de bleu de méthylène	50
2. MEB CaO et CaO-AgNps Nanocomposite.....	53
3. TEM CaO-AgNps.....	54
• Conclusion générale.....	55
• Résumé.....	56

Liste des figures

Fig. I(1) : L'échelle des dimensions du visible à l'invisible.....	13
Fig. I(2) : Représentation schématique de l'approche descendante de synthèse des Nanoparticules.....	16
Fig. I(3) Représentation schématique de l'approche ascendante de synthèse des Nanoparticule.....	17
Fig. I(4) : Différentes approches et des méthodes des synthèses des nanoparticules.....	18
Fig. I(5): Représentation schématique du mécanisme de synthèse des nanoparticules métalliques dans un extrait végétal.....	20
Fig. I(6) : Mécanisme de la biosynthèse de nanoparticules d'argent à base d'extrait des Plantes.....	20
Fig. I(7) : les applications des AgNPs.....	21
Fig. I(8) : Contribution des nanoparticules d'argent dans différents secteurs	22
Fig. I(9): molécule de Lawson (henné).....	22
Fig. I(10): Les différents composants isolés des feuilles de <i>L. inermis</i>	23
Fig. I(11) : Naphtoquinones isolés à partir des tiges de <i>L. inermis</i>	24
Fig. I(12) : La fleur de la plante <i>L.inermis</i>	24
Fig. I(13): Lawsaritol isolé à partir des racines de <i>L.inermis</i>	25
Fig. I(14) : Photographie en microscopie à balayage électronique de la coquille.....	25
Fig. I(15) : schéma du four de décarbonations.....	26
Fig. I(16): Image MEB d'AgNPs formés à Callicarpamaingayi Extraction d'écorce de tige...27	
Fig. I(17): Image TEM de nanoparticules d'argent 20 nm	28
Fig. I(18): Spectre DRX de nanoparticules d'Ag synthétisées à partir d'extrait de feuille de <i>Melia Dubaï</i>	28
Fig. I(19): application du nanocomposite CaCO_3	29
Fig. II(01): plante de henné	36
Fig. II(02): crassent les coquilles d'œufs.....	38

Fig. II(03) : Four de calcination.....	38
Fig. II(04) : poudre de CaO.....	38
Fig. II(05) : extrait de henné.....	39
Fig. II(06) : solution AgNO₃.....	39
Fig. II(07) : centrifugation des nanoparticules	40
Fig. II(08) : séchage des nanoparticules.....	40
Fig. II(09) : Les essais formation des AgNps après 30 min et 2h et 5h.....	41
Fig. II(10) : Agitation des solutions CaO/AgNps (A, B, C) avant et après agitation des 24h....	42
Fig. II(11) : centrifugation des nanoparticules (A, B, C).....	43
Fig. II(12) : séchage du A, B, C.....	43
Fig. II(13) : le catalyseur CaO/AgNps.....	43
Fig. II(14) solution mère du bleu de méthylène.....	44
Fig. II(15) : solutions filles du bleu de méthylène.....	44
Fig. II(16): cuve de la spectroscopie.....	45
Fig. II(17) : spectroscopie UV visible.....	45
Fig. III(01) : formation des nanoparticules d'argent dans 9 mg et 18 mg AgNO₃.....	47
Fig. III(02): spectre UV visible sur dégradation du BM avec la masse 5 % d'AgNO₃... 	48
Fig. III(03): spectre UV visible sur dégradation du BM avec la masse 9 % d'AgNO₃....	49
Fig. III(04) : spectre UV visible sur dégradation du BM avec la masse 18 % d'AgNO₃... 	50
Fig. III(05): spectre UV visible sur dégradation du BM avec différent concentration de pourcentage 5 % d'AgNO₃	51
Fig. III(06) : spectre UV visible sur dégradation du BM avec différent concentration de pourcentage 9 % d'AgNO₃	51
Fig. III(07) : spectre UV visible sur dégradation du BM avec différent concentration de pourcentage 18 % d'AgNO₃.....	52
Fig. III(8) : Morphologie FESME (A: CaO) (B: CaO-AgNPs).....	53
Fig. III(9) : Analyse TEM des CaO-AgNPs.....	54

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physiques de l'argent.....	14
Tableau 2 : Les plus importants minéraux d'argent.	15
Tableau 3 : Position de l'argent dans le tableau périodique.....	16
Tableau 4 : les produits chimiques utilisés.....	35
Tableau 5 : différent variation de volume.....	41

Liste Des Abréviations

Ag : Le métal d'argent.

AgNP : Une nanoparticule d'argent.

AgNPs : Les nanoparticules d'argent.

AgNO₃ : Nitrate d'argent.

Ag⁺ : Ion d'argent.

Ag⁰ : Argent de charge neutre.

NPs : Les nanoparticules.

BM : Bleu de méthylène.

NaBH₄ : Sodium tetrahydridoborate (agent réducteur).

ABS : Absorbance.

CaCO₃ : Carbonate de calcium.

CaO : Oxyde de calcium.

CaO/AgNps : catalyseur.

Introduction générale

La pollution est un fléau social qui menace de plus en plus la vie humaine et la vie aquatique. Les polluants sont d'origines variés et de plusieurs variétés, parmi ces polluants les produits inorganiques tels que les métaux lourds (sont toxiques même à de très faibles concentrations) et les composés organiques.

A l'heure actuelle, le besoin de développer des méthodes convenables pour le traitement des eaux contaminées s'avère de plus en plus indispensable. Des procédés d'épuration des eaux ont été mis au point, tels que l'adsorption sur zéolithe, argile, charbon actif et autres, l'extraction liquide-liquide, liquide-solide et la biodégradation. Ces méthodes traditionnelles présentent des inconvénients; elles sont inefficaces, de rendement non satisfaisant et nécessitent une énergie et un coût économique élevés. Les études actuelles, portant sur l'élimination des polluants organiques dont le CaO/AgNPs, impliquent les procédures de réduction catalytiques.

La réduction catalytique du AgNPs est considérée comme l'une des technologies les plus efficaces et rapides, économiquement satisfaisante et empêchant la formation d'intermédiaires toxiques. Le procédé de réduction repose sur la réduction du Ag^+ en Ag^0 à température ambiante en présence de borohydrure de sodium (NaBH_4) et nanocomposite CaO qui joue le rôle d'un support des AgNPs.

De nombreux catalyseurs ont fait l'objet d'études pour étendre le champ d'application de ce procédé, avec une activité élevée, une grande conversion en produits désirés, une longue durée de vie et un faible coût. Actuellement, les efforts de recherche ont été entrepris pour la conception des catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition afin de remplacer les métaux nobles,

Le choix de la méthode de préparation d'un catalyseur n'est pas une tâche facile, car son activité est basée sur ses propriétés qui découlent du mode adopté pour sa synthèse. Les voies chimiques de préparation consistent à utiliser des sels métalliques et des solvants adéquats. Ces méthodes restent toxiques pour l'environnement et la santé, et parfois coûteuses. Plusieurs recherches actuelles sont consacrées pour remplacer progressivement les catalyseurs synthétiques chimiques dangereux par des composés naturels dans la chimie verte en utilisant des plantes.

Ce travail se décompose en trois chapitres. Le premier chapitre est une étude bibliographique qui s'intéresse au recyclage des coquilles de l'œuf, la plante choisie (henné) et la description des nanoparticules d'argent : leurs propriétés, leurs méthodes de synthèse, et les méthodes de caractérisation d'AgNPs, et les applications des nanocomposite. Le deuxième chapitre exprime les produits chimique utilisé et le protocole expérimentale qui explique les étapes suivies pour la préparation de (CaCO₃, l'extrait de la plante, solution de l'AgNO₃ et la synthèse des CaO/ AgNPs) puis on finit par le troisième chapitre qui est basé sur l'application de notre études et la formation des nanoparticules d'argent.

Chapitre 01 :

Etude

Bibliographique

I-Introduction

Le carbonate de calcium est l'un des charges inorganiques les plus couramment utilisées dans les polymères thermoplastiques, tels que le poly (chlorure de vinyle) et le polypropylène, pour améliorer leurs propriétés mécaniques. Les nanoparticules de CaCO₃, en particulier, ont été incorporées dans une matrice de polyéthylène (PE) par le processus de fusion, augmentant le module de Young avec la concentration de la charge et diminuant à la fois la limite supérieure d'élasticité et l'allongement à la rupture par rapport au PE pur. Bien que le CaCO₃ soit une charge bien connue dans les composites polymères pour le renforcement mécanique, à l'échelle nanométrique, il peut ajouter d'autres fonctionnalités à la matrice polymère, telles que des propriétés de barrière et un comportement antimicrobien.

À partir de 900 °C survient une réaction de décomposition fortement endothermique :



CaO est la chaux vive, qui fait l'objet d'une très grande industrie, la deuxième après le raffinage du pétrole en termes de quantités et de tonnes de CO₂ produites, soit 800 kg de Gaz à Effet de Serre (GES) pour une tonne de ciment, représentant 5 % des émissions de GES au niveau mondial. C'est d'ailleurs pour cette réaction que le carbonate de calcium porte, dans certaines industries, le nom de carbonate de chaux, qui était l'ancien nom avant que le calcium ne soit isolé.

La nature poreuse de certaines formes de CaCO₃ en fait des candidats appropriés comme supports de catalyseurs, charges, échafaudages biomimétiques pour les matériaux cibles. Ainsi, les particules de CaCO₃ ont été utilisées comme support non réactif pour les nanoparticules d'argent car elles ont montré une activité antimicrobienne significative. Les particules composites Ag-NPs/CaCO₃ résultantes ont démontré une activité antimicrobienne significative.

De nouvelles nanoparticules Ag-NPs/ CaCO₃, constituées de Ag-NPs incorporées dans des nanoparticules de carbonate de calcium/polymère de CaCO₃, ont été obtenues par une procédure de synthèse simple réalisée en milieu aqueux et impliquant des composés non toxiques.

Des nanoparticules d'argent préparés à l'origine avec des diamètres de l'ordre de 30-50 nm ont été utilisés dans le processus de la synthèse biologique qui aboutit à la formation des nanoparticules Ag-NPs/CaCO₃. Récemment, un capteur basé sur Ag-NPs/CaCO₃ a été conçu. L'oxyde de calcium incorporé aux CaO a été recouvert de CaCO₃ pour former un nanocomposite CaO-Ag-NPs à CaCO₃. La présence de NaBH₄ (1,2-phénylènediamine) a été utilisée non seulement comme agent réducteur pour les ions d'argent, mais aussi comme stabilisateur pour les Ag-NPs sur le substrat CaCO₃. [1]

II-Définition des nanomatériaux

Le préfixe nano vient du grecque « Nanos » qui signifie « très petite », considéré comme une sous unité de mètre dès 1956 et correspond à un milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) [2].

Les nanomatériaux se définissent par le fait qu'ils sont constitués d'un assemblage de particules nanométriques, ils possèdent des propriétés particulières, grâce à une fraction très élevée d'atomes libres situés aux limites de leurs grains, et aussi à leurs taille et structures nanométriques, qui sont inférieures à 100nm. C'est seul par l'utilisation du microscope atomique, la microscopie à transmission électronique ou par la diffraction de rayons X que la taille des grains dans la gamme de nanomatériaux peut être visualisée [3].

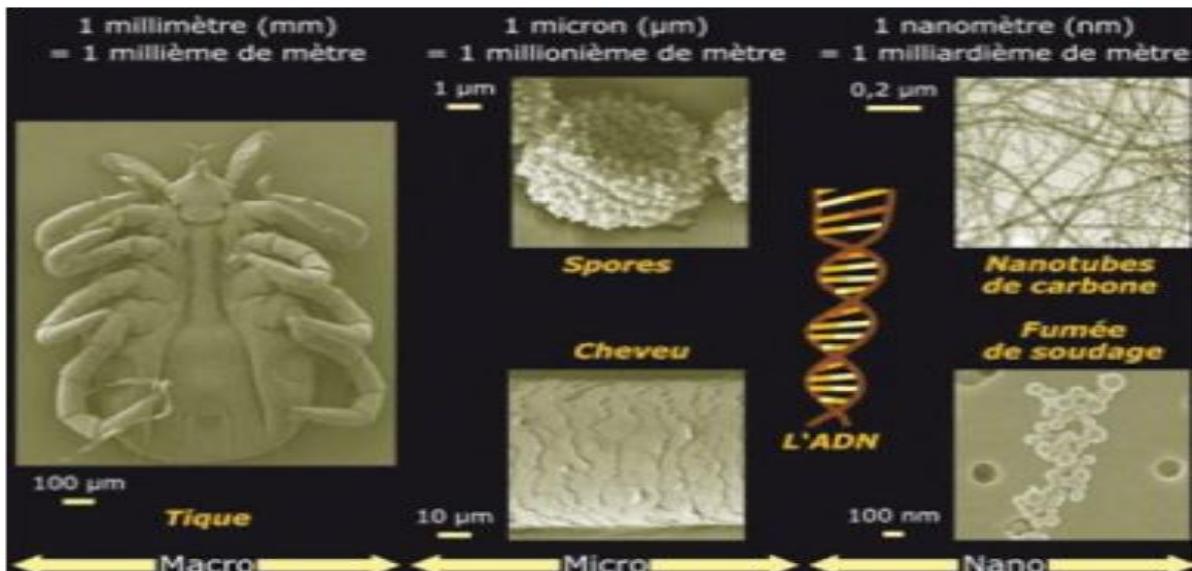


Figure I(1) : L'échelle des dimensions du visible à l'invisible [4].

III- L'argent

III-I. Définition :

L'argent est un métal brillant, ductile et malléable, trouvé à l'état natif sous forme de pépite. Du latin *Argentum*, qui a donné les initiales de son symbole chimique "Ag" et du grec ancien *argov* (*argos*), qui signifie : blanc, ou brillant, il a donné son nom durant l'antiquité à la cité *Argentoratum*, l'actuelle ville de Strasbourg [5]

L'argent a une malléabilité et une ductilité très élevées et, dans sa forme pure, sa conductivité électrique et sa conductivité thermique sont les plus élevées de tous les métaux [6].

L'argent (Ag) a deux isotopes stables, ^{107}Ag et ^{109}Ag , avec abondance de 51,8% et 48,2% [7].

L'élément chimique	Argent
Symbole	Ag
Numéro atomique	47
Masse atomique	107,8682 u
Densité	10,49 g/cm ³
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
Solubilité	(pratiquement) insoluble dans l'eau
Oxyde Electronégativité	Amphotère
Electronégativité	1.93
Température de la fusion (K)	1235.45
Température d'ébullition (K)	2485
Rayon métallique (nm)	0.153
Conductivité thermique (W/m.K)	429
Conductivité électronique (S/m)	6.10 ⁶
Cristal d'argent obtenu par électrolyse	

Tableau 1 : Propriétés physiques de l'argent.

III.II. Les propriétés physicochimiques d'argent :

L'argent le plus réactif des métaux noble. Assez ductile et malléable, sa résistance mécanique est améliorée par addition de cuivre. Il a une excellente conductivité, propriété utilisée en électronique. Les sels d'argent sont utilisés en photographie [8].

L'argent est le deuxième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique. Le nom scientifique "argent" vient du latin "argentum" qui dérive du mot grec "arguros" qui signifie "blanc étincelant" ou "blanc clair" [8].

Le minéral	Le symbole
L'argentite	Ag ₂ S
La bromargyrite ou la bromite	AgBr
L'argent conré	AgCl
La dyscrasite	Ag ₃ Sb
La fischessérite	Ag ₃ AuSe ₂
La hessite	Ag ₂ Te
La broustite	Ag ₃ AsS ₃
La pyrargyrite ou l'antimonite d'argent	Ag ₃ SbS ₃
La stéphanite	Ag ₅ SbS ₄
La stromeyérite	AgCuS

Tableau 2 : Les plus importants minéraux d'argent [8].

On rencontre l'argent aussi bien à l'état natif (sous forme de métal) que dans des composés. Les minéraux les plus importants

La configuration atomique de l'argent ($Z=47$) est $[\text{Xe}] 4d^{10}5s^1$. Il est placé dans le groupe 11 (IB) après le cuivre et entre palladium (groupe 10) et cadmium (groupe 12) dans le tableau [3].

<i>Groupes</i>	<i>10 (VIII)</i>	<i>11(IB)</i>	<i>12(IIB)</i>
	<i>Pb [Kr]</i>	<i>Ag [Kr]</i>	<i>Cd [Kr]</i>
	<i>4d9 5s1</i>	<i>4d10 5s1</i>	<i>4d10 5s2</i>
		<i>Au [Xe]</i>	
		<i>4f14 5d10 6s1</i>	

Tableau 3 : Position de l'argent dans le tableau périodique. [3]

III.1. Les méthodes des synthèses des nanoparticules

Les deux grandes approches de synthèse des nanoparticules métalliques, descendante et ascendante, font appel à des moyens chimiques, physiques et biologiques pour la synthèse des nanoparticules par des procédés physiques et chimiques.

III.1.1. L'approche descendante ou top-down :

Regroupant des méthodes physiques, consiste à la diminution graduelle de la taille des systèmes actuels jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques et ce en optimisant les procédés technologiques.

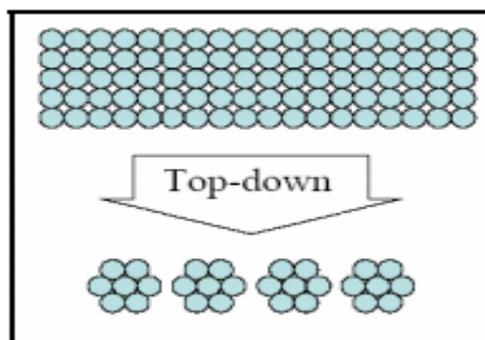


Figure I(2) : Représentation schématique de l'approche descendante de synthèse des Nanoparticules.

III.2.2. L'approche ascendante ou Bottom-up :

Fait référence à la construction d'une structure atome par atome, molécule par molécule. Un avantage de l'approche ascendante est là de meilleures possibilités pour obtenir des nanostructures avec moins de défauts et plus des compositions chimiques homogènes.

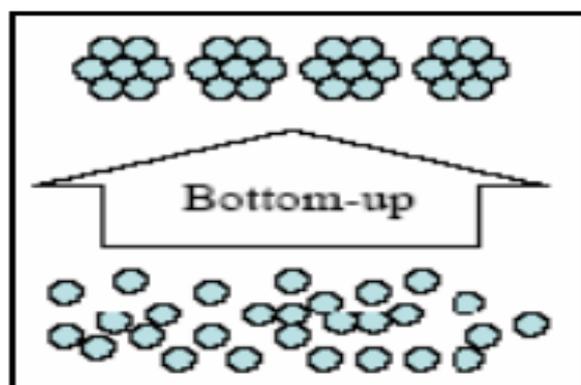


Figure (I)3 : Représentation schématique de l'approche ascendante de synthèse des Nanoparticules.

Les méthodes biologiques gagnent actuellement une importance car elles sont respectueuses de l'environnement, rentables et n'implique pas l'utilisation de produits chimiques toxiques pour la synthèse de nanoparticules.

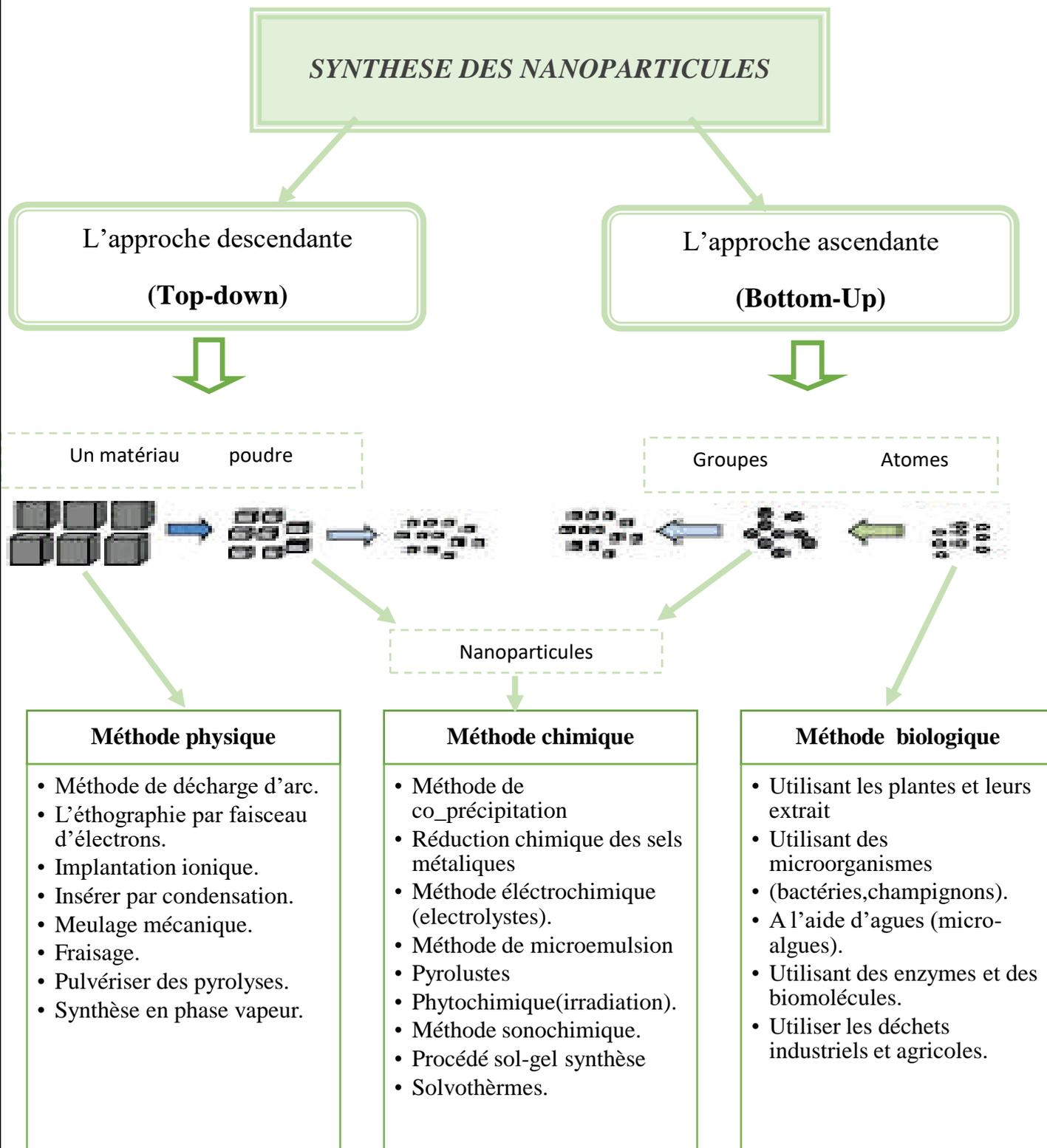


Figure I(4) : Différentes approches et des méthodes des synthèses des nanoparticules [9-10-11].

III.2. Synthèses des nanoparticules d'argent par voix biologique (l'extrait) :

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) sont l'un des nanomatériaux les plus essentiels et les plus fascinant [12]. Et sont attiré beaucoup d'attention dans le domaine scientifique [13]. Grâce à leur taille extrêmement réduite, les AgNPs possèdent une grande surface, ce qui leur offre une énergie de surface élevée et plusieurs sites réactifs. Ces caractéristiques qualifient les AgNPs comme l'un des matériaux les plus prometteurs en catalyse [14], médecine, dispositifs médicaux, pharmacologie, biotechnologie, l'électronique, l'ingénierie, l'énergie, les champs magnétiques, ainsi que la remédiation environnementale [15].

Les nanoparticules produites par la technologie verte sont de loin supérieures à celles fabriqué avec des méthodes physiques et chimiques basées sur divers aspects. Par exemple, les techniques vertes éliminer l'utilisation de produits chimiques coûteux, consommer moins d'énergie et générer des produits sans danger pour l'environnement. Les 12 principes de la chimie verte sont désormais devenus un guide de référence pour les chercheurs, scientifiques, technologues en chimie et chimistes du monde entier pour développer des produits chimiques moins dangereux [16-17].

En conséquence, la nano biotechnologie verte est une voie alternative prometteuse pour la synthèse de nanoparticules stables biocompatibles [18].

La procédure générale utilisant des plantes pour produire des nanoparticules métalliques utilise la biomasse séchée des plantes et du sel métallique, respectivement comme agent bioréducteur et précurseur. Les caractéristiques médicinales et conservatrices de l'argent sont connues depuis plus de 2000 ans. À base biologique la synthèse des nanoparticules utilise une approche ascendante dans laquelle la synthèse se produit à l'aide de la réduction et agents stabilisants.

Trois étapes principales sont suivies pour la synthèse de nanoparticules à l'aide d'un système biologique : le choix de l'utilisation du milieu solvant, le choix d'un agent réducteur respectueux de l'environnement, et le choix d'un matériau non toxique comme agent de coiffage est de stabiliser les nanoparticules synthétisées [19], Les extraits de bio-organismes peuvent agir à la fois comme agents réducteurs et agents de coiffage dans la synthèse des nanoparticules d'argent. La réduction des ions Ag^+ par des combinaisons des biomolécules contenus dans ces extraits telles que des enzymes/protéines, des acides aminés, des polysaccharides et des vitamines est respectueuse de l'environnement, mais chimiquement complexe.

Les protéines de l'extrait assurent une double fonction de réduction de l' Ag^+ et de contrôle de la forme dans la synthèse du nano argent. Il a été suggéré que les groupes carboxyle dans les résidus aspartiques et/ou glutamine et les groupes hydroxyle dans les résidus tyrosine des protéines sont responsables de la réduction des ions Ag^+ .

La réaction d' $AgNO_3$ aqueux avec un extrait aqueux de feuilles d'une plante a donné des nanoparticules d'argent après 24 heures. Le temps de réaction a été réduit à 2 heures en chauffant le mélange réactionnel juste en dessous du point d'ébullition.

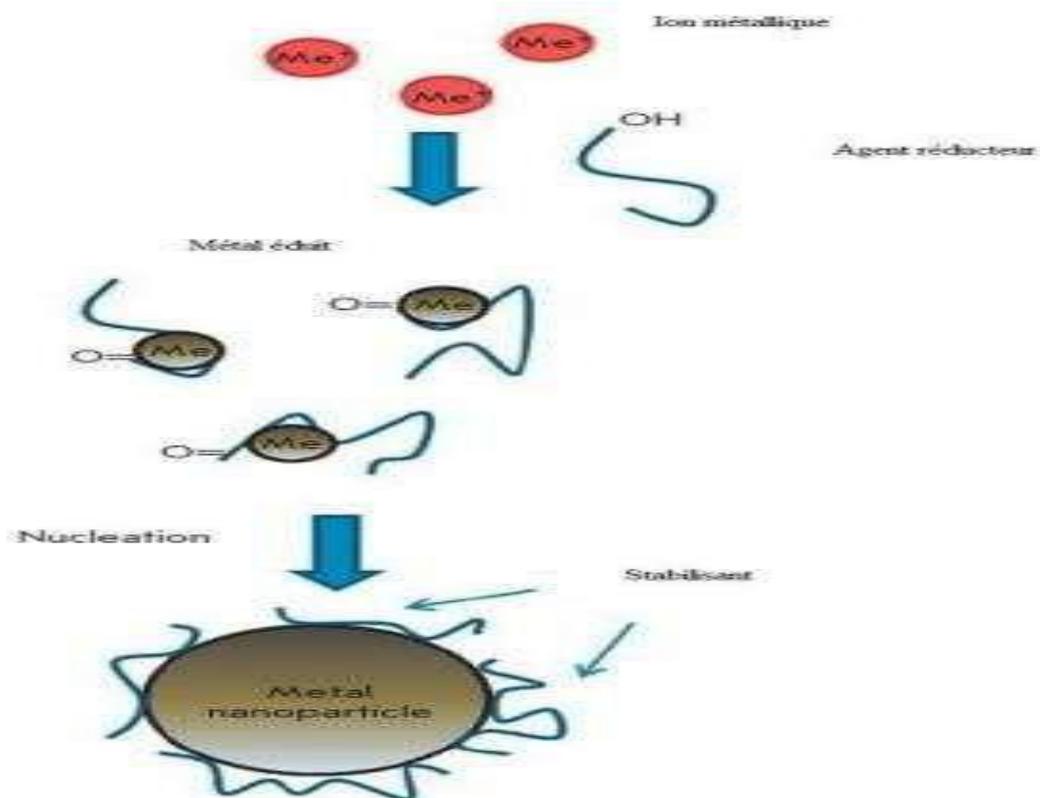


Figure I(5) : Représentation schématique du mécanisme de synthèse des nanoparticules métalliques dans un extrait végétal [20].

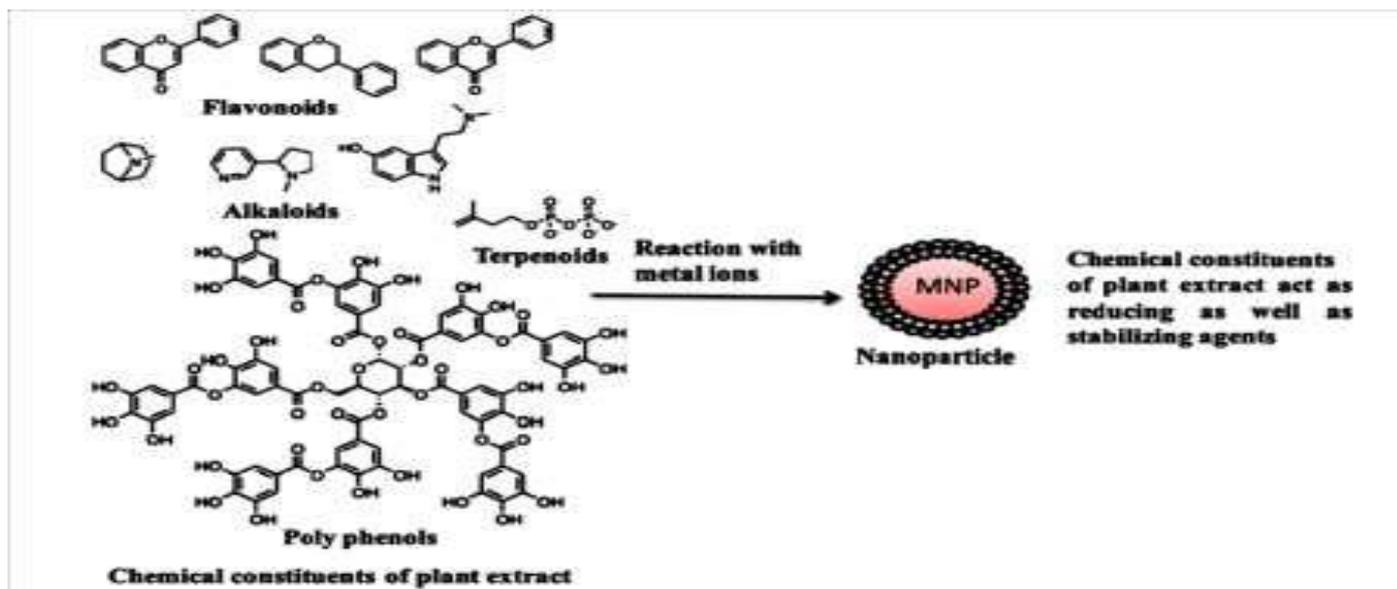


Figure I(6) : Mécanisme de la biosynthèse de nanoparticules d'argent à base d'extrait des Plantes [20-21].

III.3. les applications des nanoparticules d'argent :

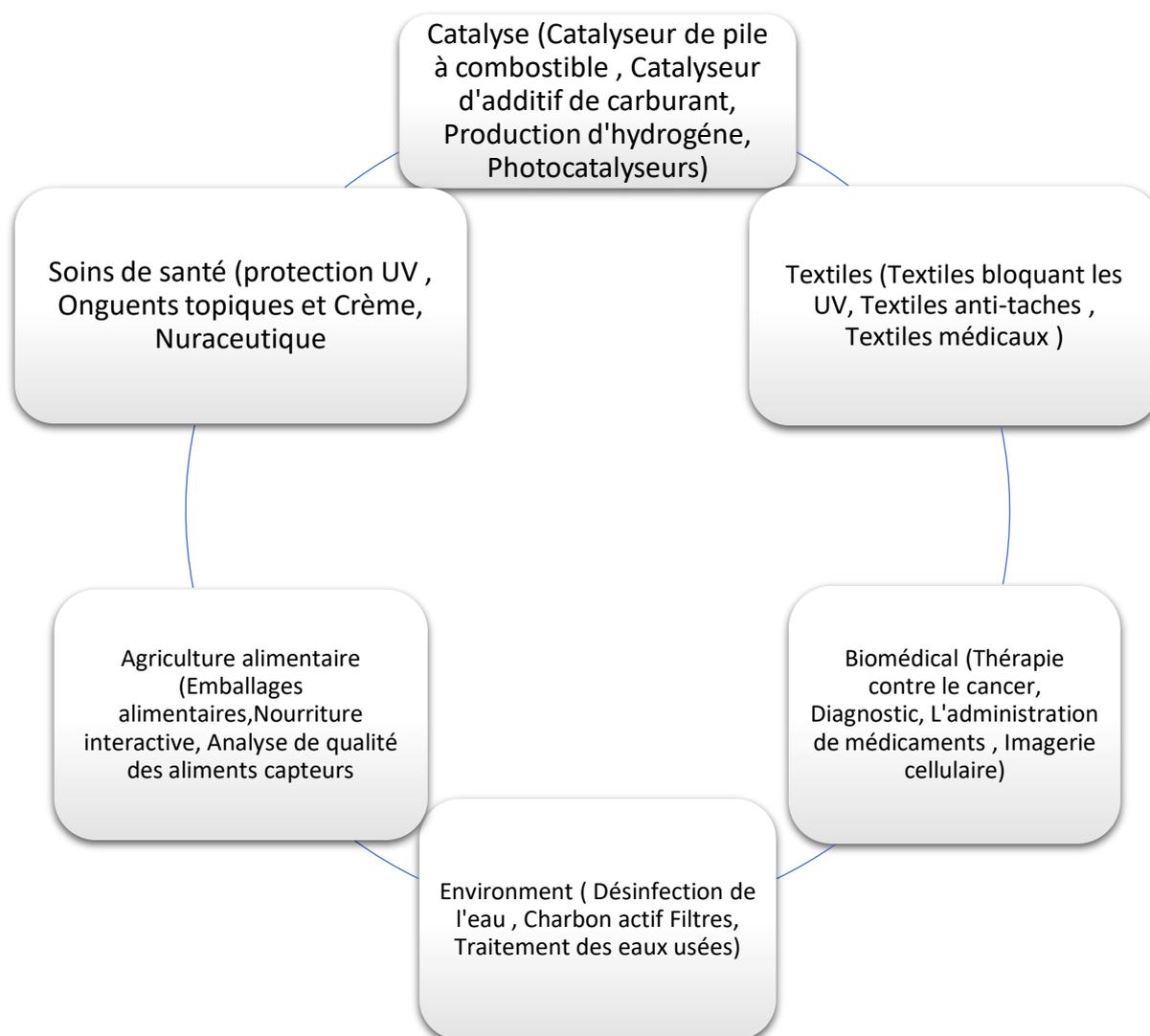


Figure I(07) : les applications des AgNPs [22].

Les nanoparticules d'argent présentent un intérêt particulier dans le monde moderne de la recherche de la nanotechnologie en raison de ses propriétés uniques, qui peut être incorporé dans une large gamme d'applications étendues telles que les agents antiseptiques en médecine l'industrie, la cosmétique, l'emballage alimentaire, la bio-ingénierie, électrochimie, la catalyse et utilisations environnementales [22].

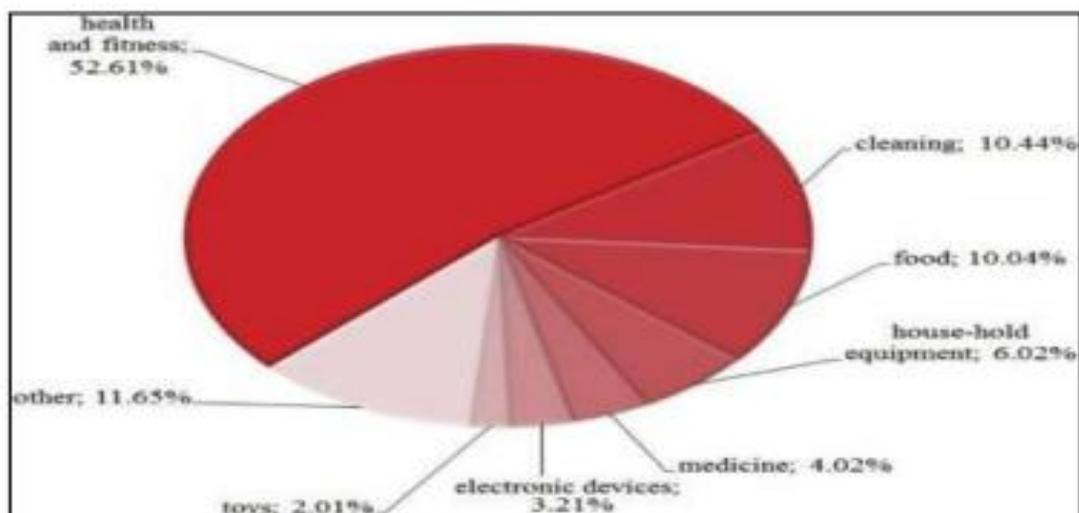


Figure I(08): Contribution des nanoparticules d'argent dans différents secteurs [23].

La diminution de la taille des nanoparticules entraîne un rapport surface sur volume important qui joue un rôle prédominant dans les propriétés mettant en jeu des échanges à l'interface entre l'objet considéré et son environnement. Ce large pourcentage d'atomes de surface rend les matériaux plus réactifs d'un point de vue chimique, ce qui en fait des candidats potentiels très prometteurs pour les applications en catalyse hétérogène. A titre d'exemple nous pouvons citer la réduction des composés aromatiques nitrés qui trouve de nombreuses applications dans les domaines biomédicales. [24]

IV. La composition chimique de *L. inermis*

Les composants responsables des propriétés colorantes dans la plante *L. inermis* appartiennent à la famille des quinones [25]. Les principaux composants sont de type 1,4-naphthoquinone, représentés principalement par la 2-hydroxy-1 naphthoquinone appelé couramment la Lawsone.

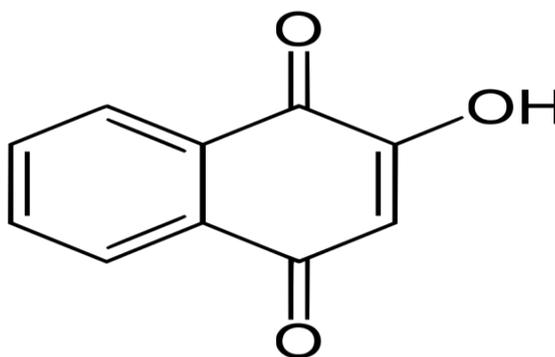


Figure I(9) : molécule de Lawson (henné)

- Les quinones constituent une série de diènes plutôt que des composés aromatiques comportant un noyau de benzène sur lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes d'oxygène formant deux liaisons carbonyles.

IV.1. Les feuille

La Lawsone existe dans les feuilles de *L. inermis* à des proportions variant entre 0,4 à 1,5% de matière sèche. Cette molécule est libérée après hydrolyse des hétérosides Précurseurs [26].

Les analyses photochimiques des feuilles de *L. inermis* ont mis en évidence en plus de la Lawsone la présence d'autres constituants chimiques (fig.08) : les dérivés hydroxylés du naphthalène (1,2-dihydroxy-4-glucosyloxy-naphtalène), l'isoplumbagin (2-méthyl-8-hydroxy-1,4-naphthoquinone), le luteoline et ces 7-O-glucoside, acacetin-7-O-glucoside, des petites quantités de stérols (beta-sitosterolglucoside), les xanthones, le glucose, le mannitol, la résine et le mucilage.

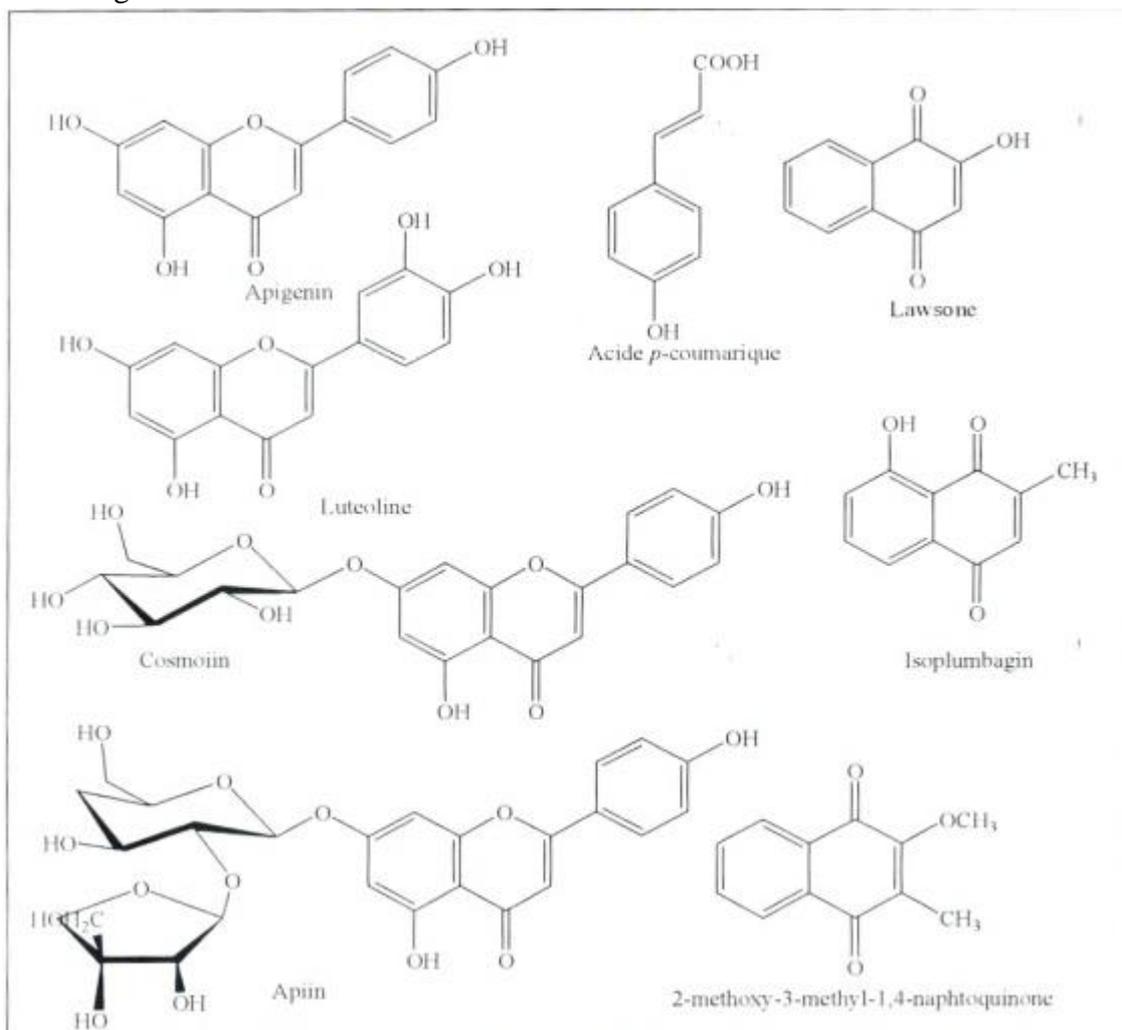


Figure I(10) : Les différents composants isolés des feuilles de *L. inermis*.

En plus, il a été démontré que les feuilles de la plante sont riches en composés phénoliques à un taux de 11,07 mg équivalent d'acide gallique/g de matière sèche. D'autres études montrèrent la présence des flavonoïdes, des coumarines principalement la 7,7-diacétoxycoumarine et des tanins (5 à 10 %) principalement l'acide gallique.

Dans une étude récente, les analyses par OC et GC/MS de l'huile essentielle des feuilles de *L. inermis* d'origine nigériane ont permis d'identifier trente-six éléments qui constituent 80,4% de l'huile. Les principaux composants sont : l'hexadécanoate d'éthyle (24,4%), le (E) méthyle cinnamate (11,4%), l'isocaryophyllène (8,1%), le (E)-3-ionone (5,8%) et le méthyle linolenate (4,1%). Une autre étude a montré la présence de la cinéole (58,6%), l' α -pinène (18.2 %) et du p-cymène (14.7%).

Il a été rapporté que l'extrait chloroformique des feuilles de la plante contient la Lawsone, la 2-methoxy-3-methyl-1,4-naphthoquinone, l'apigenin, le luteolin, et le cosmosiin, alors que l'extrait d'acétate d'éthyle contient l'acide para-coumarique et l'apiin.

IV.2. Les tiges

Les tiges de la plante renferment différentes substances complexes. Il a été rapporté que l'écorce de la plante contient des dérivés naphthoquinoniques (fig.09) tels que : la 2-méthyl-8-hydroxy-1,4-naphthoquinone.

En plus, deux triterpènes pentacycliques ont été isolés à partir de l'écorce et identifiés comme étant le 3β , 30-dihydroxylup-20(29)-ène (hennadiol) et le (20S) 3β , 30-dihydroxylupane.

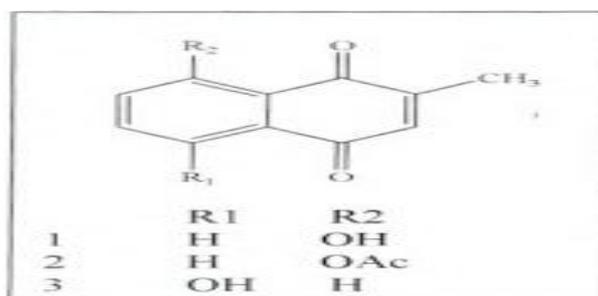


Figure I(11) : Naphtoquinones isolés à partir des tiges de *L. inermis*.

IV.3. Les fleurs

La fleur de la plante s'est avérée contenir certains métabolites secondaires tels que le (Z)-2-hexenol, linalol et la β -ionone et ses dérivés.

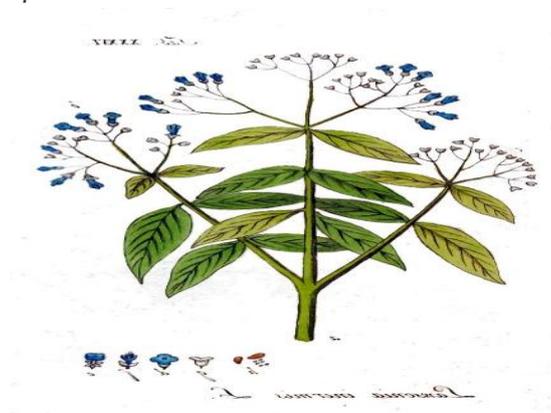


Figure I(12): La fleur de la plante *L.inermis*

IV.4. Les racines

Des études phytochimiques basées sur des analyses spectrales et des réactions chimiques effectuées sur les racines de la plante *L. inermis* ont permis de mettre en évidence un stérol. Ce dernier nommé lawsaritol, fut isolé à partir de l'extrait alcoolique. Sa structure (fig.11) est : 24 β -éthylcholestest-4-en-3 β -ol.

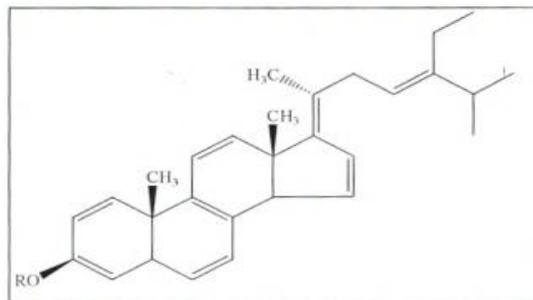


Figure I(13) : Lawsaritol isolé à partir des racines de *L.inermis*.

V-Composition de coquille de l'œuf de poule :

La coquille, compartiment le plus externe de l'œuf, assure la protection de l'embryon contre les agressions extérieures (Figure 12). Elle est composée de 95% de matière minérale (carbonate de calcium sous forme de calcite), de 3,5% de matière organique ou matrice organique (protéines, polysaccharides et protéoglycanes) et de 1,5% d'eau. La coquille d'œuf de poule est divisée en 5 couches de l'intérieur vers l'extérieur : les membranes coquillières, la couche mamillaire ou couche des cônes, la couche palissadique, la couche des cristaux verticaux et la cuticule.

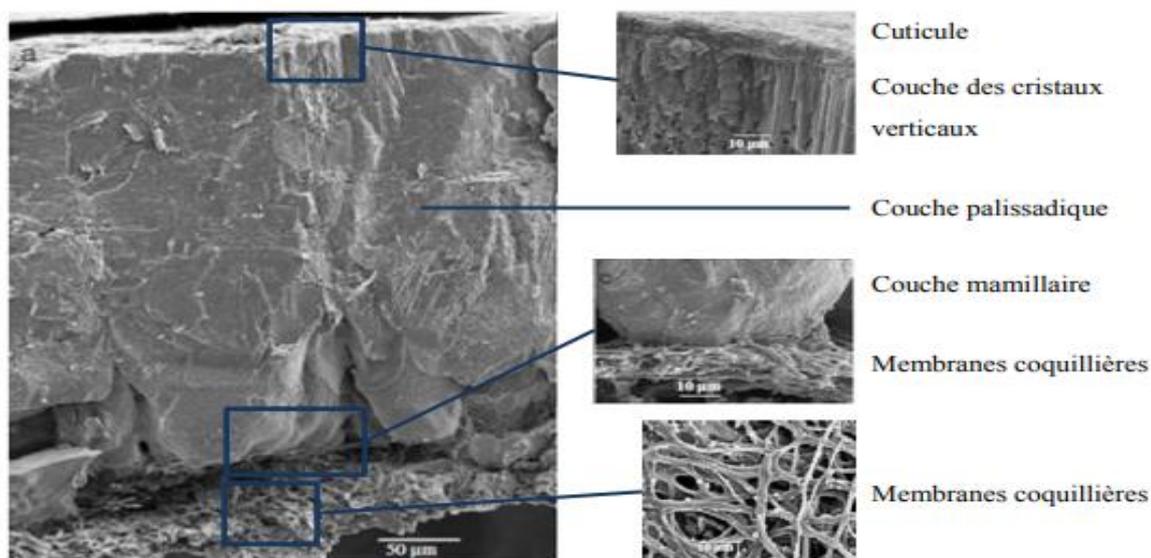


Figure I(14) : Photographie en microscopie à balayage électronique de la coquille.

VII. Méthodes de caractérisation d'Ag-NPs

La caractérisation est une étape essentielle pour découvrir les AgNPs par leur taille, leur forme, morphologie, structure, chimie de surface, charge de surface, dispersive et superficie. Divers techniques sont employées pour caractériser les AgNPs, qui sont indiquées ci-dessous [27].

VII.1. UV-Visible

La spectrophotométrie UV-vis est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour la caractérisation des nanoparticules synthétisées, elle est également utilisée pour vérifier les AgNPs synthétisées [28].

Le spectre d'absorption des AgNPs dépend de la morphologie, forme, taille et environnement chimique des nanoparticules synthétisées. De nombreuses études ont montrées que les AgNPs produisent des bandes d'absorption à environ 200-800 nm dans la longueur d'onde du spectre UV-visible. La gamme de 2-100nm a été utilisé pour la caractérisation des nanoparticules [29, 30].

VII.2. La spectroscopie Infrarouge à transformer de fourrier (FT-IR)

La spectroscopie FT-IR est utilisée pour étudier la chimie de surface des nanoparticules métalliques et pour savoir si les biomolécules sont impliquées dans la synthèse des nanoparticules [31]. Le FT-IR est une méthode in non-invasive, approprié, précieux, rentable, et une technique simple pour étudier le rôle des biomolécules dans la réduction de l'AgNO₃ en argent [32].

VII.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'imagerie de surface, entièrement elle permet de déterminer les différentes tailles des particules, la distribution de ces derniers, la formes de nanomatériaux et la morphologie de surface des particules synthétisées aux échelles micro et nanométrique [33]. MEB utilise un faisceau d'électrons à haute énergie qui est balayé sur la surface de l'échantillon d'AgNPs, puis l'observation des électrons rétrodiffusés fournit les caractéristiques de l'échantillon [34].

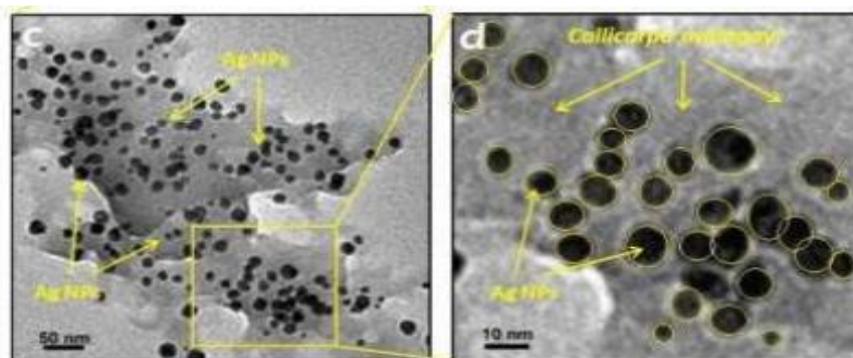


Figure I(16) : Image MEB d'AgNPs formés à Callicarpamaingayi Extraction d'écorce de tige [35].

VII.4. La microscopie électronique à transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission (TEM) offre une puissante alternative à l'examen de certains éléments fins dont les dimensions caractéristiques inférieures à 100 nm [36].

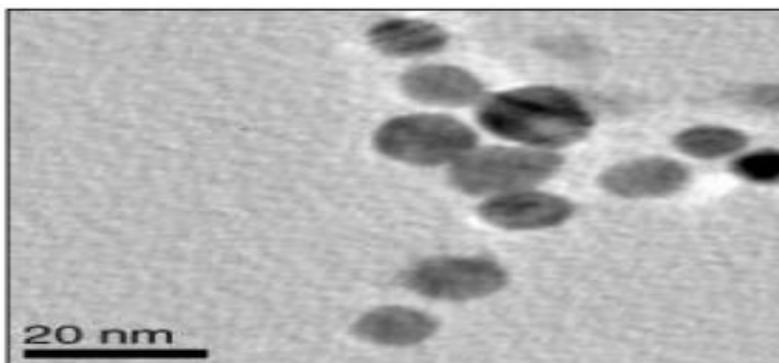


Figure I(17) : Image TEM de nanoparticules d'argent 20 nm [37]

VII.5. La diffraction des rayons X (DRX)

L'identification de la phase et la détermination de la structure cristalline des NPs peuvent être déterminées par la diffraction des rayons X (DRX) [38]. Avec l'aide de DRX, la présence d'AgNPs dans le produit de synthèse peut être confirmée. La confirmation a lieu par identification des pics du spectre DRX caractéristique de la structure cristalline cubique à faces centrées d'argent métallique [39].

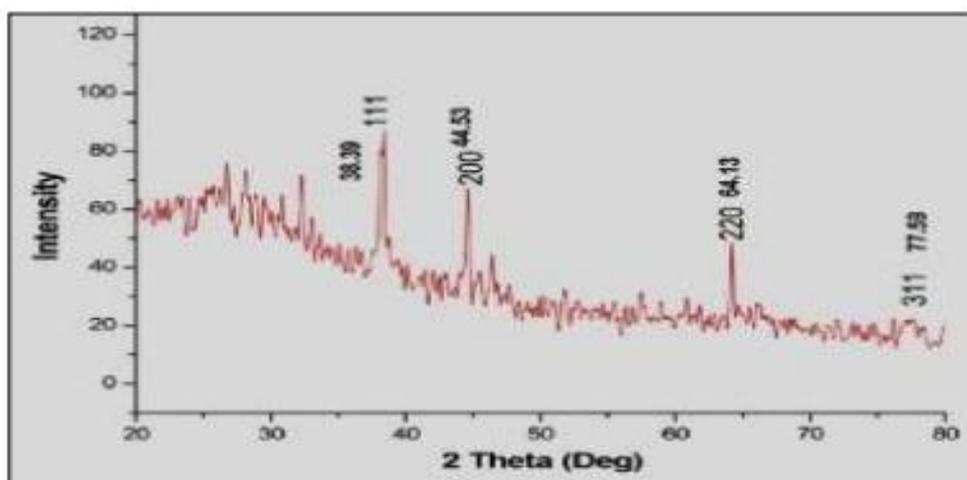


Figure I(18) : Spectre DRX de nanoparticules d'Ag synthétisées à partir d'extraite feuille de Melia Dubai [40].

VIII. Les applications des nano composite



Figure I(19) : application du nanocomposite CaCO_3

Les particules de carbonate de calcium sont utilisées dans l'industrie des plastiques depuis de nombreuses années. Et il y a des modifications minérales qui améliorent significativement les processus et les propriétés physiques dans de nombreuses applications plastiques. Ils sont couramment utilisés dans les câbles, les tuyaux, les profilés de fenêtre, les composites, les pièces polyoléfiniques, les caoutchoucs, les mousses polyuréthanes. L'objectif initial de l'ajout de particules de carbonate de calcium broyé (GCC) comme matériau combustible pour les plastiques était de réduire les coûts des matériaux. Pour les plastiques était de réduire le coût des matériaux. Avec le développement des particules de carbonate de calcium précipité (PCC), qui sont plus petites que les particules de GCC. Plus d'applications industrielles pour ce type de nanocomposite sont apparues. De nombreuses études récentes ont montré que les nanoparticules de PCC peuvent être utilisées comme filtres non seulement pour réduire le coût des matériaux mais aussi pour améliorer les propriétés mécaniques des polymères. L'objectif de cet article est de passer en revue les utilisations des particules de PCC dans les nanocomposites de polymères et la ténacité de ces derniers. Dans les nanocomposites polymères et les mécanismes de durcissement des matériaux nanocomposites. [41]

IX-Conclusions

Les nanotechnologies sont un domaine très prometteur. De nombreuses applications sont possibles dans de vastes domaines. Dans ce chapitre on a cité une description des différents procédés de synthèse de nanoparticules d'argent rencontrés dans la littérature. Nous nous intéresserons en particulier à la présentation de la méthode de synthèse des NPs d'argent par chimie verte utilisée dans notre travail avec des tailles et des formes bien contrôlées qui restent toujours un défi majeur. Dans ce contexte, nous cherchons à développer de nouvelles stratégies de synthèse simples, reproductibles en utilisant le minimum possible de réactifs chimiques non toxiques, afin de limiter les sous-produits de réactions et/ou ions résiduels qui risqueraient d'inhiber les propriétés intrinsèques du matériau final.

Référence :

- [1] Abbasi, E., M. Milani, et al. (2016). "Silver nanoparticles: Synthesis methods, bio-applications and properties." *Critical Reviews in Microbiology*42(2): 173-180.
- [2] Mark Ratner et Daniel Ratner « Les nanotechnologies : La révolution de demain » (2003) édition Campuspress (2003), p 7.
- [3] Marcel Lahmani et Francelyne Marano Et Philippe Houdy «Les nanosciences 4: les nanotoxicologie et nanoéthique » édition Belin (2013), p 2.ed
- [4] Myriam Ricaud et Stephanie Devel, Nano2030 « Les nanomatériaux manufacturés à l'horizon 2030 » édition rapport Institut national de recherche et de sécurité (INRS) (2014) p 24-25
- [5] Marchioni, M. (2018). Ecoconception de nouveaux agents biocides à base de nanoparticules d'argent à enrobage bio-inspiré, Université Grenoble Alpes.
- [6] Zivic, F., N. Grujovic, et al. (2018). "Characteristics and applications of silvernanoparticles." *Commercialization of nanotechnologies—a case studyapproach*: 227-273.
- [7] Li, W., W. Gou, et al. (2019). "Environmental applications of metal stable isotopes:Silver, mercury and zinc." *K2Environmental Pollution*252 : 1344-1356.
- [08] Djeghboub Widad, Nanoparticules d'or et d'argent deposees sur oxide de cerium synthétisées sous irradiation, Thèse de Magister, 99, 2010.
- [9] Mohanpuria, P., N. K. Rana, et al. (2008). "Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications." *Journal of Nanoparticle Research*10(3): 507-517.
- [10] Luechinger, N. A., R. N. Grass, et al. (2010). "Bottom-up Fabrication of Metal/MetalNanocompositesfromNanoparticles of Immiscible Metals." *Chemistry of Materials*22(1): 155-1
- [11] Parveen, K., V. Banse, et al. (2016). Green synthesis of nanoparticles:theiradvantages and disadvantages. *AIP conferenceproceedings*, Al.
- [12] Nasrollahzadeh. M, S. Mahmoudi- Gom Yek, "Recent developments in the plantmediated green synthesis of Ag- based nanoparticles for environmental and catalytic applications, 19 (2019) 2436-2479.
- [13] A. Kumar, P.K. Vemula, P.M. Ajayan and G. John, *Nature materials*, 7 (2008) 236.
- [14] G. Franci, A. Falanga, S. Galdiero, L. Palomba, M. Rai, G. Morelli and M. Galdiero, *Molecules*, 20 (2015) 8856.

- [15] S.-j. Yu, Y.-g. Yin and J.-f. Liu, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15 (2013) 78. Anastas, P. T. W. J. C. (1998). *Green chemistry : theory and practice*.
- [16] Kharissova, O., H. Dias, et al. (2013). "The green synthesis of nanoparticles." *Trends in biotechnology* 31.
- [17] Narayanan, K. B. and N. Sakthivel (2011). "Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototrophic and heterotrophic eukaryotes and biocompatible agents." *Advances in Colloid and Interface Science* 169(2): 59-79.
- [18] Singh, M., S. Manikandan, et al. (2011). "Nanoparticles: a new technology with wide applications." *Research Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 1 (1): 1-11.
- [19] Zaki, S., M. Etarahony, et al. (2014). "The Use of Bioflocculant and Bioflocculant-Producing *Bacillus mojavensis* Strain 32A to Synthesize Silver Nanoparticles." *Journal of Nanomaterials* 2014: 431089..
- [20] H.M. Metiaz and A. Boudiba, SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES D'ARGENT À BASE D'EXTRAIT DES FEUILLES DE PLANTES ET ÉVALUATION DE LEUR ACTIVITÉ ANTIOXYDANTE ET ANTIMICROBIENNE, 0202.
- [21] J. Singh, G. Kaur, P. Kaur, R. Bajaj and M. Rawat, *World J Pharm Pharm Sci*, 7 (2016) 730.
- [22] C.L. Keat, A. Aziz, A.M. Eid and N.A. Elmarzugi, *Bioresources and Bioprocessing*, 2 (2015) 1.
- [23] S. Deshmukh, S. Patil, S. Mullani and S. Delekar, *Materials Science and Engineering: C*, 97 (2019) 954.
- [24] K. i. Shimizu, Y. Miyamoto, A. Satsuma, *J. Catal.* 2010, 270, 86.
- [25] Perumal Manivel, Malaichamy Lanchelian, *J Clust Sci* 2016
- [26] Talaat et Hanke, 1961; Wichtl, 1999; Kiildand et Marzin, 2003; McMillan et al., 2004).
- [27] N. Mansir, S. H. Teo, M. L. Ibrahim and T.Y. Hin, *Energ. Convers. Manage.* 151, 216-226 (2017).
- [28] A. R. Gupta and V. K. Rathod, *Waste Manage.* 79, 169–178 (2018).
- [29] S. Rajeshkumar and L. Bharath, *Chemico-biological interactions*, 273 (2017) 219.
- [30] M. Sastry, V. Patil and S. Sainkar, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 1404.

- [31] A. Taleb, C. Petit and M. Pileni, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 2214.
- [32] S. Link and M.A. El-Sayed, *Annual review of physical chemistry*, 54 (2003) 331.
- [33] M.-I. Baraton, *Nanocrystalline Metals and Oxides*, Springer, 2002, p. 165.
- [34] Tran. Q. H. "Van Quy Nguyen and Anh-Tuan Le, *Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology*, 4 (2013) 033001.
- [35] P.-C. Lin, S. Lin, P.C. Wang and R. Sridhar, *Biotechnology advances*, 32 (2014) 711.
- [36] E. Buhr, N. Senftleben, T. Klein, D. Bergmann, D. Grieser, C. Frase and H. Bosse, *Measurement science and Technology*, 20 (2009) 084025.
- [37] K. Shameli, M. Bin Ahmad, E.A. Jaffar Al-Mulla, N.A. Ibrahim, P. Shabanzadeh, A. Rustaiyan, Y. Abdollahi S. Bagheri, S. Abdolmohammadi and M.S. Usman, *Molecules*, 17 (2012) 8506.
- [38] C. Tang and Z. Yang, *Membrane Characterization*, Elsevier, 2017, p. 145.
- [39] L. Mulfinger, S.D. Solomon, M. Bahadory, A.V. Jeyarajasingam, S.A. Rutkowsky and C. Boritz, *Journal of chemical education*, 84 (2007) 322.
- [40] S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, *science*, 287 (2000) 1989.
- [41] V. Kathiravan, S. Ravi and S. Ashokkumar, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 130 (2014) 116.
- [42] Argon, A.S. and Cohen, R.E. (2003) Toughenability of polymers. *Polymer* 44 (19), pp. 6013 – 6032.

Chapitre 02 :

Matériel et Méthodes

I. Introduction :

L'impact environnemental des nanoparticules d'argent (AgNPs) est devenu un sujet d'intérêt récemment, cela est dû au fait que les AgNPs ont été inclus dans de nombreux produits de consommation, tel que les textiles, les produits médicaux, les appareils électroménagers, les contenants alimentaires, les cosmétiques, les peintures et les plastiques nano-fonctionnalisés.

La production, l'utilisation et l'élimination de ces produits contenant de l'AgNPs sont des voies potentielles d'exposition environnementale. Ces préoccupations ont conduit à plusieurs études sur le relargage de particules de produits nano-fonctionnalisés, la détection des particules dans le milieu aquatique et la toxicologie environnementale potentielle de ces AgNPs pour les organismes. L'objectif général de cette revue est d'examiner les méthodes de capture et de détection des AgNPs, potentiels toxicité et voies de transmission dans le milieu aquatique.

II. Produits chimique :

Nom IUPAC	Symbole	La mass molaire	Solubilité
Carbonate de calcium	CaCO ₃	100.0869 g/mol	Le carbonate de calcium est très faiblement soluble dans l'eau pure
Nitrate d'argent	AgNO ₃	169.87 g/mol	Soluble dans l'eau, Glycérol
Benzène-1,4-diamine (L'inermis)	C ₆ H ₈ N ₂	108,141 1 ± 0,005 8 g/mol	Soluble dans l'alcool, l'éther, chloroforme
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	319,85 g/mol	Soluble dans l'eau
Sodium tetrahydridoborate	NaBH ₄	37,83 g/mol	Soluble dans l'eau et alcool
L'eau	H ₂ O	18.1528L	/

Tableau 4 : les produits chimiques utilisés

III-1 Description de la plante :

Cette plante peut atteindre 6 m de hauteur. Dans les régions du Sahara, elle monte jusqu'à un mètre de hauteur, mais elle est absente du Sahara central en raison de ses besoins en eau. Les feuilles de henné poussent l'une en face de l'autre sur la tige. Les fleurs de henné possèdent quatre sépales, un tube de calice de 2 mm avec des lobes étalés de 3 mm en moyenne, et ses pétales sont ovales.

La pâte de henné souvent utilisée pour les tatouages éphémères et la teinture est constituée de poudre de henné (feuilles broyées) et de liquide (de l'eau, des huiles ou du jus de citron), qui permet la malléabilité nécessaire à son application.



Figure II(01) : plante de henné.

III-2 Composition de la plante :

Le henné naturel sans aucun mélange, ni additif est composé de 100 % de *Lawsonia inermis*. Pour nuancer la couleur (éclaircissement, reflets, assombrissement, etc.) d'une teinture au henné naturel, ce dernier se mélange à d'autres extraits végétaux comme la Senna ou cassia (dit « henné neutre » non-colorant), l'indigo, le brou de noix, le rhapontic, le curcuma, la camomille, etc. Ces mélanges ou associations restent naturels.

En revanche, d'autres paquets de henné vendus dans le commerce mélangent le *Lawsonia inermis* naturel à des composants chimiques tels que des sels métalliques (indiqués « sodium picramate ») ou du p-phénylènediamine (PPD) qui peuvent être allergènes, toxiques ou dangereux pour la santé selon leurs proportions ou utilisations.

Il appartient donc aux acheteurs de vérifier la composition de leur henné en fonction de leur exigence.

IV-Protocol expérimentale :

IV-1.Les instruments de mesure :

- Béchers (100 ml).
- Fioles jaugées (100 ml ,250 ml).
- Verres à montre.
- Eprouvette graduée (25ml).
- Buchner.
- Pissettes.
- Entonnoirs moyen.
- fiole a jauge de 200 ml
- spatules

IV-2.Matériel utilisé :

- Balance analytique.
- Mortier et pilon /en porcelaine.
- Agitateur / BIOSAN.
- Boite a pétri.
- Tube à essai.
- Plaques chauffantes /VELP SCIENTIFICA.
- Papier filtre.
- Four / NABERTHERM.
- Spectroscopies UV-visible IR
- Etuve / memmorI.
- Centrifugeuse / Hettich.
- Thermomètre
- Barreau magnétique

IV-3. Préparation du carbonate du calcium :

- Rincer bien les coquilles d'œuf.
- Enlevé leurs membrane.
- Ecrasées les coquille jusqu'à ils deviennent poudre.
- Programmé le four pour qu'il se préchauffé dans 4h jusqu'à la température se stabilise à 900°C pendant 4h.
- Mettre la poudre dans le four pour procéder à la calcination.
- Récupéré la poudre (CaO).



Figure II(02) : Broyage des coquilles d'œufs.



Figur II(03) : Four de calcination.



Figure II(04) : poudre de CaO.

IV-4. Préparation de l'extrait de la plante (henné) :

On solubilise 1 g de poudre végétale de henné dans 100 ml d'eau distille dans un erlenmeyer.

La solution est portée à 70 c ° sur une plaque chauffante (VELP SCIENTIFICA) pendant 30 min.

Le mélange est filtré (filtration par gravité) et l'extrait aqueux couvres avec un bouchon est conservé dans un bécher sellé.



Figure II(05): extrait de henné.

IV-5.Préparation de la solution de l'AgNO₃ :

Nous avons préparé une solution de nitrate d'argent d'une concentration [10^{-3}] de en solubilisant 0.018 g de nitrate d'argent dans 100 ml d'eau distile sous agitation pendant 15 min.

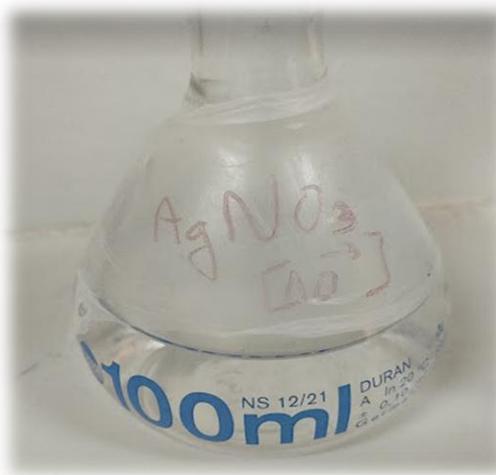


Figure II(06): solution AgNO₃.

IV-6.Synthèse de nanoparticule d'argent par l'extrait :

Nous avons préparé une solution de AgNO_3 d'une concentration massique $[10^{-3}]$ on a pesé 2 échantillons pesé A= 36 mg, pesé B =18mg.

Nous avons ajouté 300 ml d'eau distillé aux 2 échantillons et on les a mis sous agitation pondant 15 min puis on a pris 180 ml/g de chaque échantillons (A, B) 20 ml d'extrait a été ajoute à nos échantillons, nous avons laissez les mélanges sous Agitations pendant 24 heures puis nous avons récupéré les nanoparticules. Et on a procède au lavage de nos nanoparticules avec de l'eau distillé, après nous avons récupère nos nanoparticules par centrifugation.



Figure II(07) : centrifugation des nanoparticules.

Nous avons mis les nanoparticules dans des boites dans l'étuve réglé à une température de $T=90^\circ\text{C}$ jusqu'à séchage.



Figure II(08) : séchage des nanoparticules.

Dans l'étape finale, afin de récupérer la poudre, on a passé les boites pétries (La quantité finale récupéré de nanoparticule de AgNPs est de $m = 10 \text{ g}$).

IV-7. Différent variation de concentration (volume) :

Nous avons réalisé des essais avec des rations différent de volume de AgNO_3 de volumes d'extrait, les différents essais sont répertoriés dans le tableau 02 ci dessous :

Essai	01	02	03	04	05	06	07	08	09
Volume d' AgNO_3	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml	5 ml	6 ml	7 ml	8 ml	9 ml
Volume L'extrait	9 ml	8 ml	7 ml	6 ml	5 ml	4 ml	3 ml	2 ml	1 ml

Le but de nos essais c'est pour savoir la concentration de l'extrait qui augmente la vitesse de formation des nanoparticules.

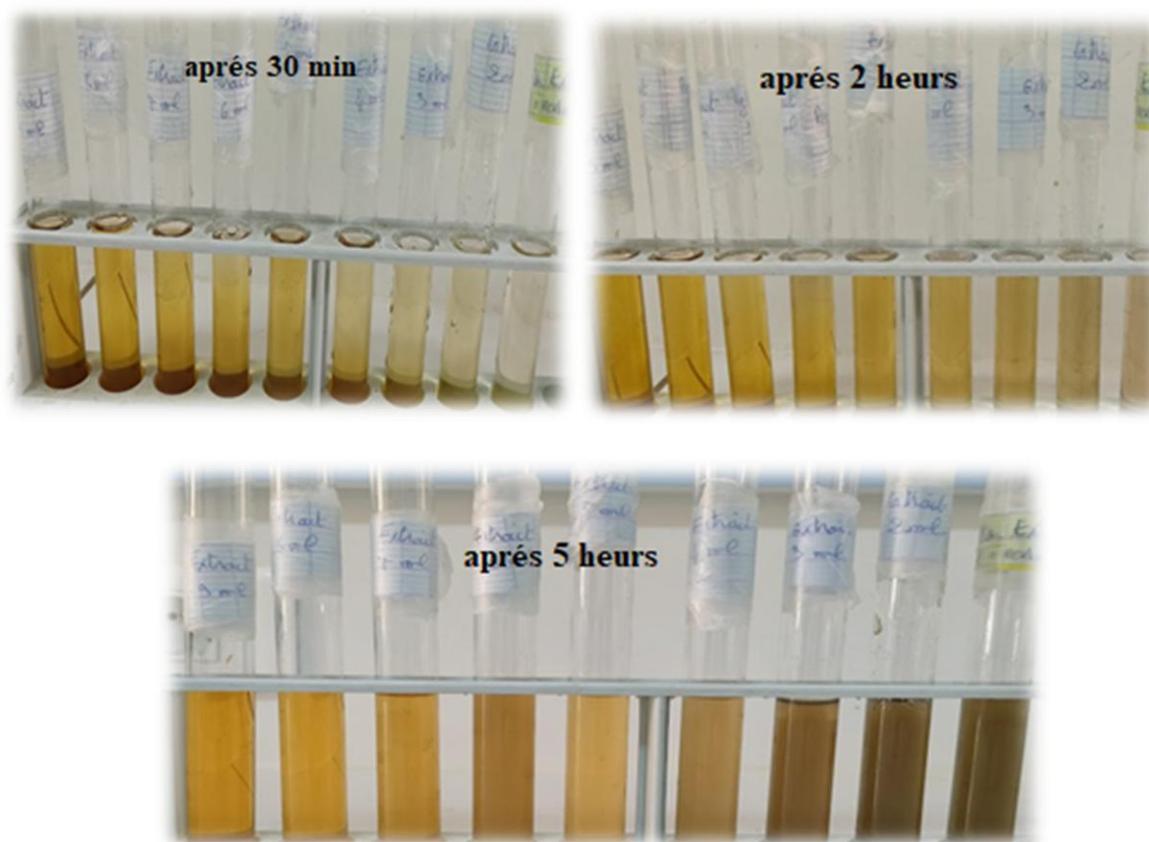


Figure II(09): les essais après 30 min et 2h et 5h.

Nous avons conclu de notre étude que plus qu'on augmente la concentration de l'extrait plus la coloration de la solution est rapide.

IV-8.Synthèse des (AgNPs/CaO) :

Nous avons préparé une solution de AgNO_3 d'une concentration $[10^{-3}]$ on a pesé 3 échantillons pesé A=18 mg, pesé B =09mg et pesé C=05 mg.

Nous avons ajouté 200 ml d'eau distille aux 3 échantillons et on les a mis sous agitation pendant 15 min ensuite on a pris 180 ml/g de chaque échantillons A, B et C.

Puis nous avons ajouté aux pèses A, B, C une quantité de 0.4 g de CaO et on a laissez les mélanges sous Agitations pendant 15 min.

On a complété les mélanges avec l'extrait de henné jusqu'à trait de jauge de la fiole de 200 ml et nous les laissons sous agitation pendant 24 heures.

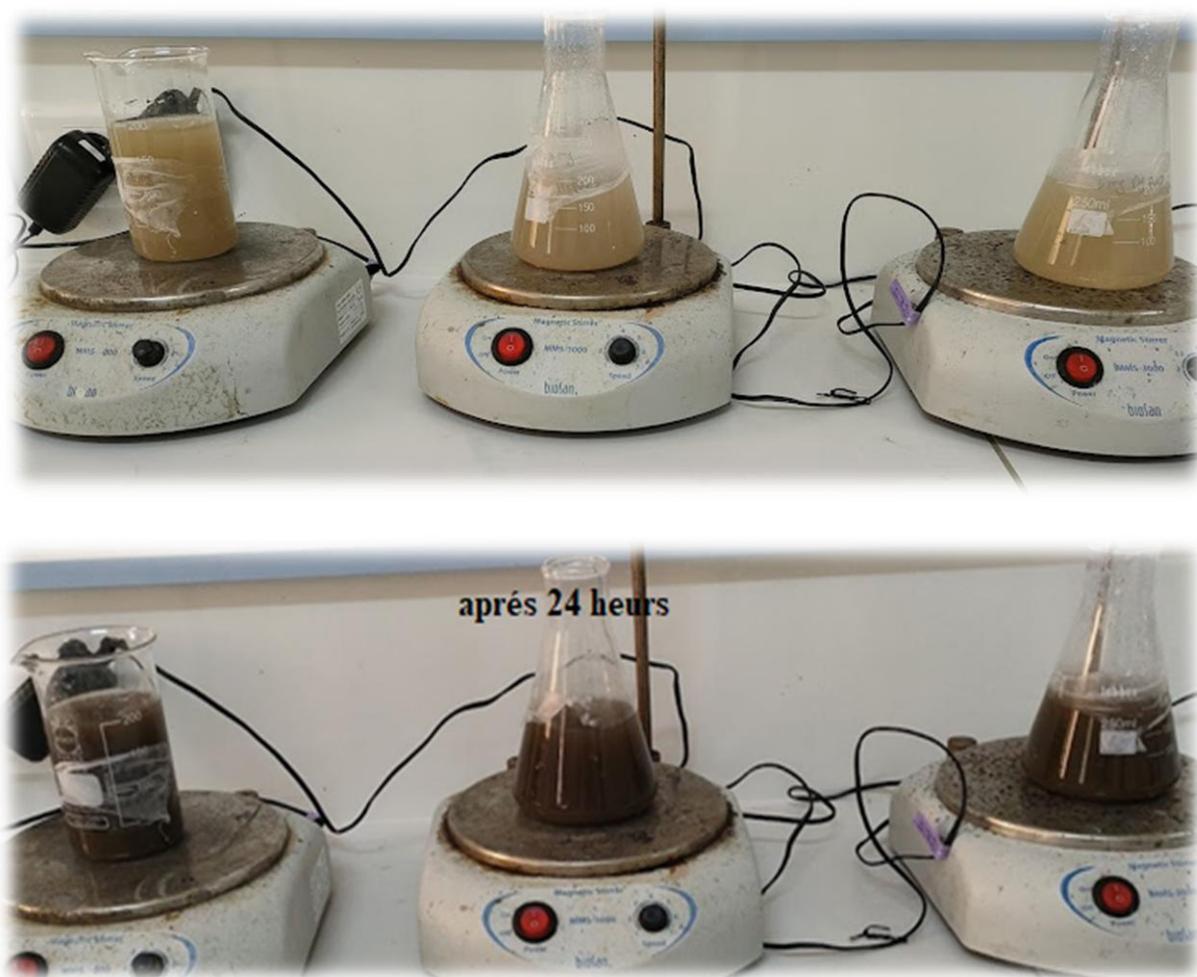


Figure II(10) : les solutions (A, B, C) avant et après agitation des 24h.

On a effectué 03 lavage de nos nanoparticules avec l'eau distillé nous avons récupère nos nanoparticules par centrifugation à chaque fois.



Figure II(11) : centrifugation des nanoparticules (A, B, C).

Les nanoparticules A, B, C ont été sèches dans l'étuve a une température de 90 °c pendant (4 heures).

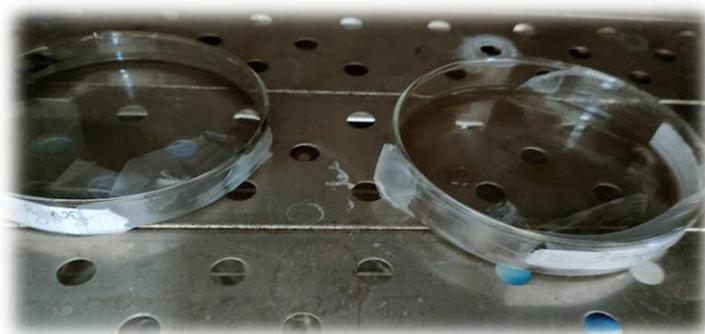


Figure II(12) : séchage du A, B, C.

La quantité finale récupéré de nanoparticule A B C Est de $m_A = 10g$ / $m_B = 10g$ / $m_C = 10g$.



Figure II(13): AgNPs/CaO +extrait (A, B, C).

V-Application :**V-1. Différente concentration de bleu de méthyle (BM) :**

On a préparé une solution mère du colorant de bleu de méthylène avec une concentration $[10^{-3}]$ en pesant une masse de 0.03 g dans une fiole jaugée de 100 ml à laquelle on a ajouté l'eau distillé jusqu'à le trait de jauge , la solution a été mise sous agitation pendant 15 min.



Figure II(14) : solution mère du bleu de méthylène.

A partir de la solution mère nous avons préparé 4 solution filles (A', B', C') avec défèrent concentrations on respecte l'intervalle $[10^{-5}-10^{-4}]$.

Nomenclatures des solutions	A'	B'	C'
La concentration de BM	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}



Figure II(15) : solutions filles du bleu de méthylène.

VI-Analyse UV visible :

AgNPs :

- On a pesé 9 mg et 18 mg d'agno₃ dans un bécher nous les avons ajouté 100 ml d'eau distillée avec agitation pendant 15 min puis on a pris 27 ml de chaque solution et on les ajoute 3 ml d'extrait henné et on analyse cette les deux solutions chaque 30 min.

AgNPs/CaO:

- Pour observer la réduction par l'analyse UV on prit $m_1=1$ mg du catalyseur (CaO-AgNPs) de (A) et nous l'avons mis dans la cuve de spectroscopie et on a ajouté 2 ml de solutions filles (A') du BM ensuite on a ajouté 1 ml de solution de l'agent réducteur (NaBh₄) et nous l'avons mis dans la spectroscopie UV visible pour l'analyser et on a répété cette manipulation on remplace A' par B' et C'.
- Puis nous avons pris $m_2= 2$ mg du catalyseur (CaO-AgNPs) de (B) et le mettre dans la cuve de spectroscopie et on a ajouté 2 ml de solutions filles (A') du BM ensuite on a ajouté 1 ml de la solution de l'agent réducteur (NaBh₄) et nous avons le mis dans la spectroscopie UV visible pour faire l'analyse et on a répété cette manipulation on remplace A' par B' et C'.
- Ensuite nous avons pris $m_3= 3$ mg de catalyseur (CaO-AgNPs) de (C) et le mettre dans la cuve de spectroscopie et on a ajouté 2 ml de solutions filles (A') du BM ensuite on a ajouté 1 ml de la solution l'agent réducteur (NaBh₄) et nous avons le mis dans la spectroscopie UV visible pour faire l'analyse et on a répété cette manipulation on remplace A' par B' et C'.



Figure II(16): cuve de la spectroscopie.



Figure II(17): la spectroscopie UV-visible.

Chapitre 03 :

Résultat et discussion

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le développement de nouvelles méthodes de synthèse des nanoparticules avec des tailles et des formes contrôlées reste toujours un défi majeur. Dans ce contexte, nous cherchons à développer des stratégies de synthèse vertes, reproductibles en utilisant le minimum possible de réactifs chimiques non toxiques, pour limiter les sous-produits de réactions résiduels qui risqueraient de modifier les propriétés intrinsèques du matériau final.

Ce chapitre sera donc dédié à la biosynthèse des nanoparticules d'argent par procédé de chimie verte en utilisant l'extrait aqueux des feuilles.

Ce dernier agit à la fois comme agent réducteur des ions Ag^+ et aussi comme stabilisant des nanoparticules formées.

La première partie est consacrée à l'optimisation des paramètres de synthèses des AgNPs possédant des propriétés spécifiques visant des applications catalytiques et biomédicales. En effet, l'argent est un matériau très utilisé dans le domaine médical et en catalyse, en raison de sa biocompatibilité, de sa non-toxicité et de ses propriétés antibactériennes remarquables.

II- Effet de concentration d' AgNO_3 sur la formation des AgNPs

La figure montre que la concentration finale en nanoparticules d'argent augmente (augmentation de l'absorbance) quand la concentration initiale en ions Ag^+ augmente. Il en est de même pour la taille des nanoparticules (déplacement du maximum d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées) qui continue de croître avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution d' AgNO_3 , dépassant les 437 nm pour une concentration 9mg/l et 18mg/l.

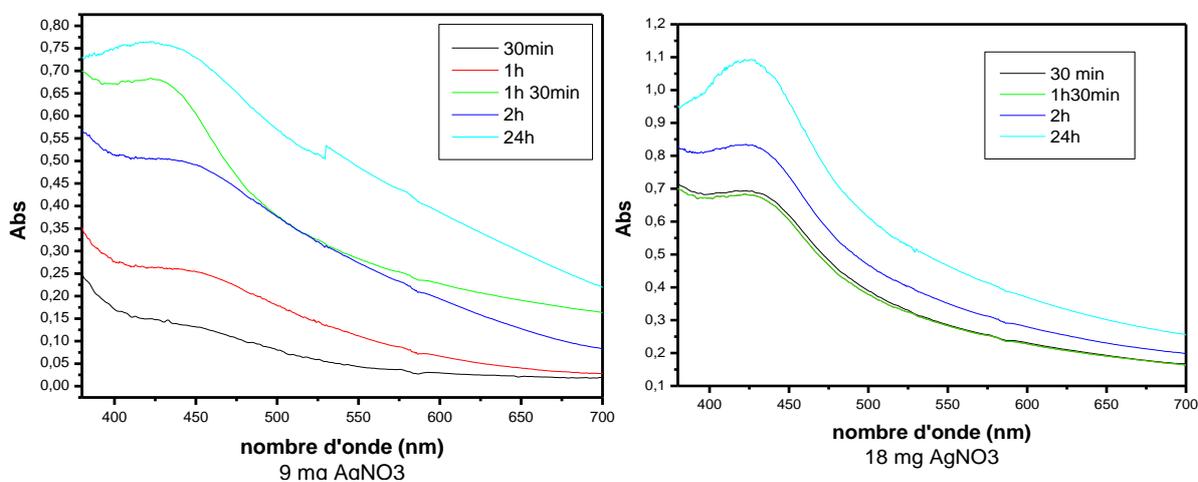


Figure III(1): formation des nanoparticules d'argent dans 9 mg et 18 mg AgNO_3 .

III-Application

1. La dégradation de bleu de méthylène par CaO-AgNps

Les propriétés catalytiques CaO et des AgNPs supportées sur CaO ont été testées en présence d'un agent réducteur qui est le NaBH_4 . La réaction catalytique a été suivie à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Dans une première étape, un test d'adsorption a été mené avec CaO seuls, ces dernières montrent une adsorption du MB Très faible

a) Différent masse de catalyseur CaO/AgNPs 5%

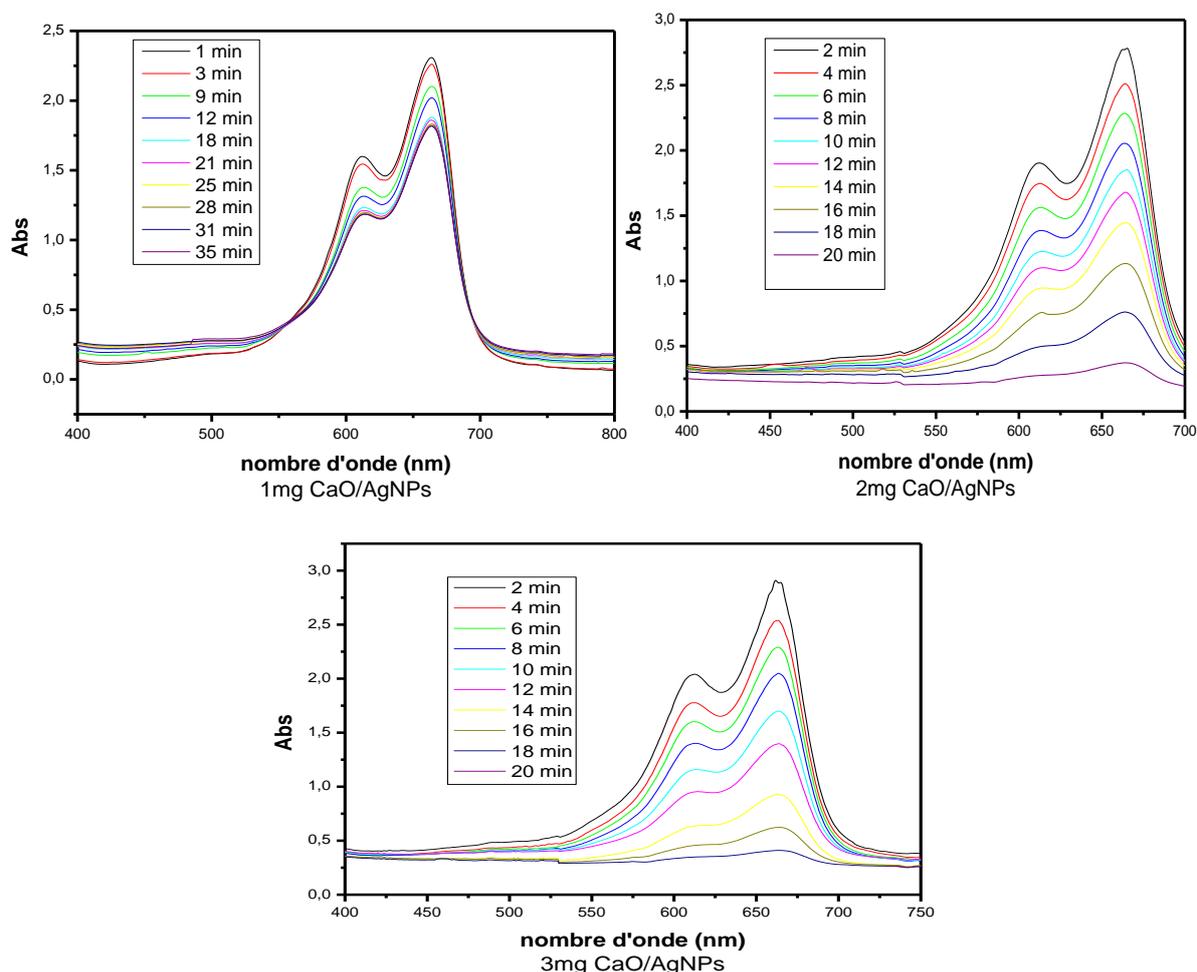


Figure III(2) : spectre UV visible sur dégradation du BM avec la masse 5% d'AgNO₃.

Dans cette étude, différentes quantités AgNPs-CaO de 5%Ag (1-3 mg) ont été testées pour évaluer l'effet de la masse du catalyseur dans la réduction catalytique. Les résultats ont montré que la réduction catalytique était suffisante avec une masse de 3 mg avec un temps relativement long (20 minutes) et même pour le pourcentage de 9% de Ag. Cependant, on a constaté qu'au augmentant le pourcentage de Ag a 18% la réduction catalytique du nanocomposite CaO-AgNps (3mg) ne dépasse pas 3 mn (**fig04**).

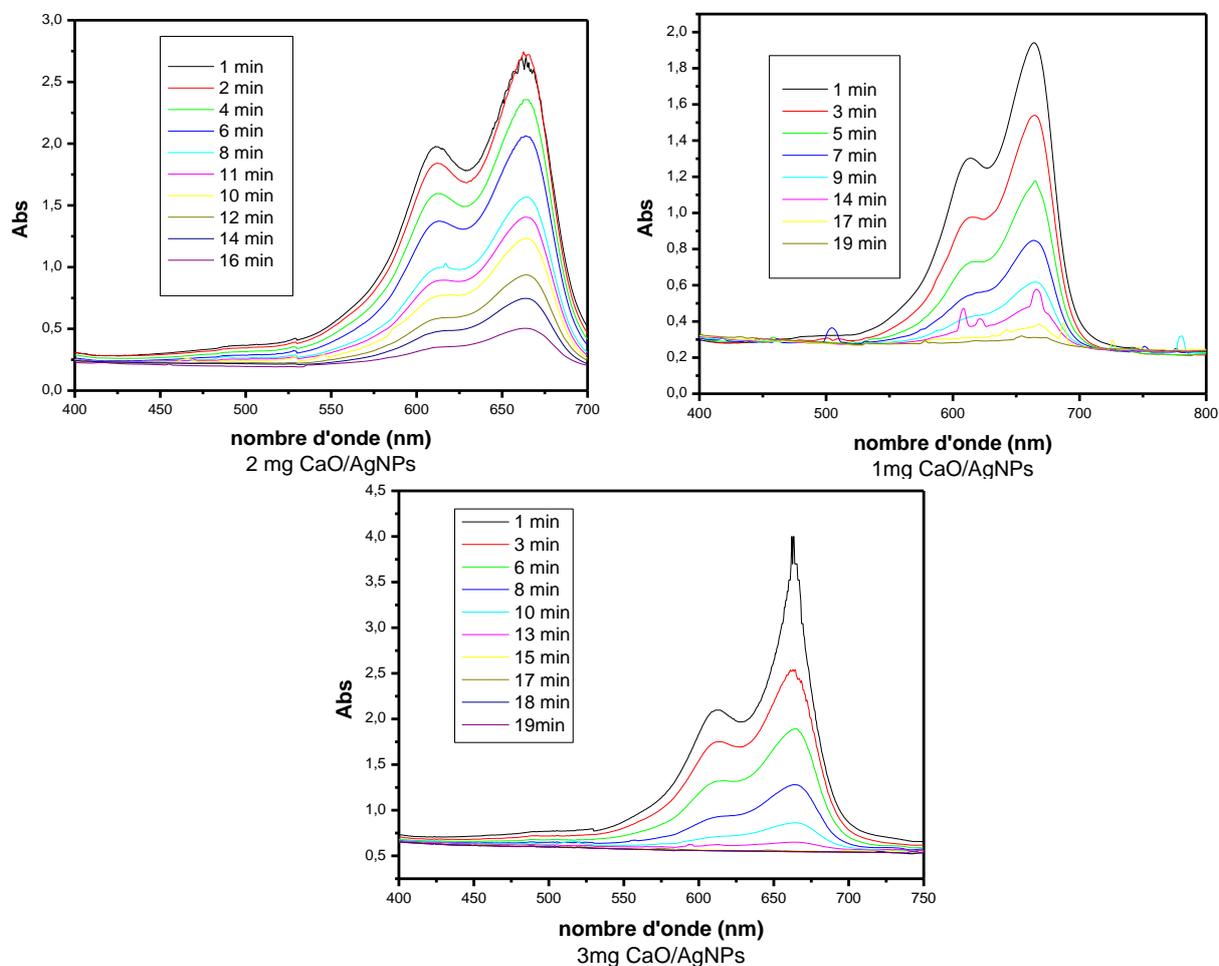


Figure3 : spectre UV visible sur dégradation du BM avec la masse 9% d'AgNO₃.

- ✓ On observe que l'absorbance maximal ce passe dans la longueur d'onde $\lambda_{max} = 615$ nm pour les 3 graphes de la masse d'agNO₃ (9 mg).

Parmi nous essais, on conclue que le spectre de la masse 3 mg de CaO/AgNPs démontre que la réduction catalytique est la plus rapide, qui nous donne une dégradation de bleu de méthylène la plus stable dans 19 min .

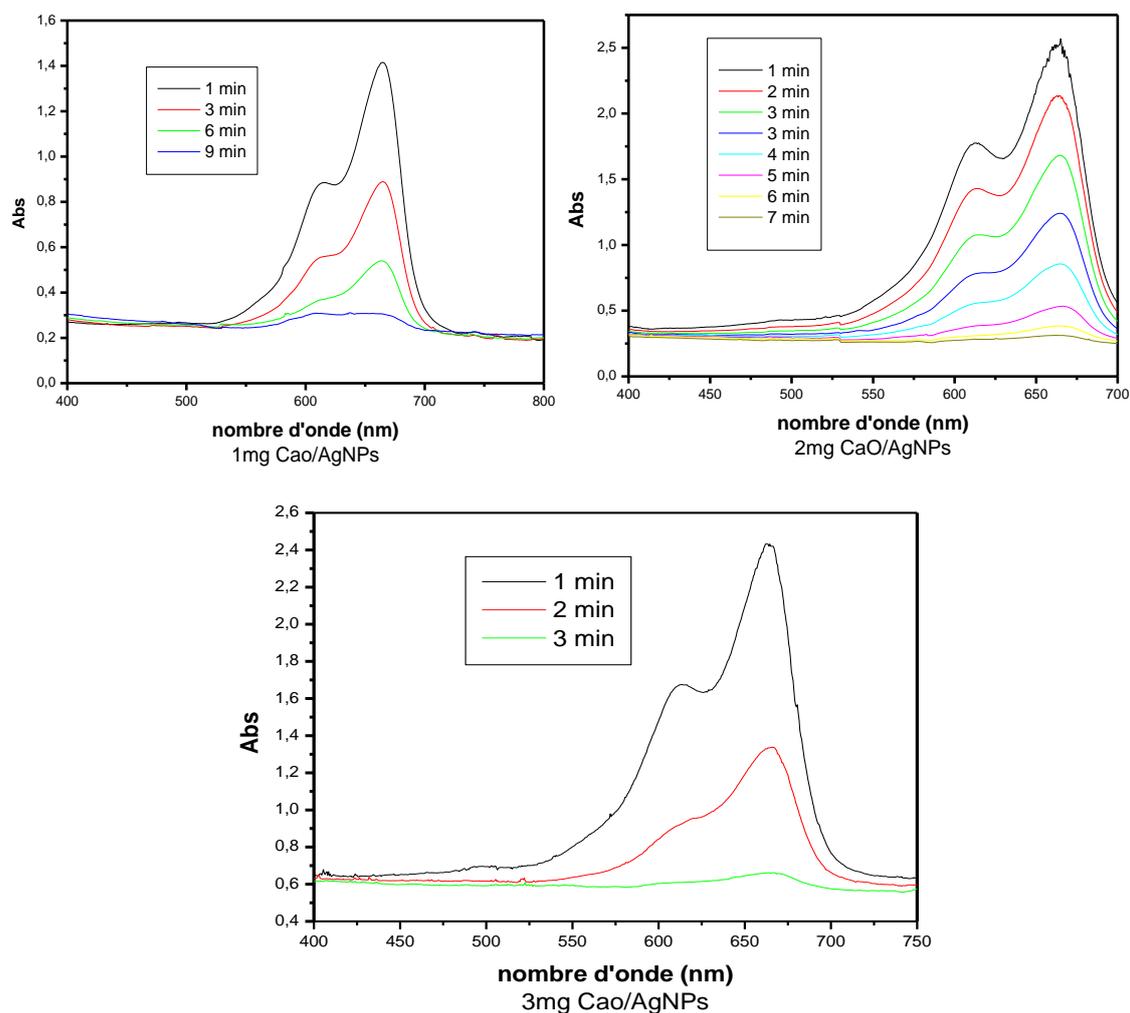


Figure04 : spectre UV visible sur dégradation du BM avec la masse 18 mg d'AgNO₃

- ✓ L'absorbance maximal dans les 3 graphes et dans longueur d'onde $\lambda_{max} = 615$ nm.
- ✓ La meilleure réduction catalytique qui nous donne une bonne dégradation de BM c'est du la masse 3 mg de catalyseur qui a prend 3 min par contre la masse de 1 mg et 2 mg qu'ils ont pris 9 min et 7 min.

b) Différent concentration de bleu de méthylène

Les graphes suivants représente nous essais sur la dégradation du BM avec différent pourcentage d'AgNO₃ (5, 9, 18%). nous avons utilisé dans cette réaction l'agent réducteur NaBH₄ dans la concentration [10-2] pour la dégradation de BM dans les concentrations [3.10⁻⁵, 5.10⁻⁵]. Les spectres d'absorption UV. Visible des AgNPs ce passe dans = 663 nm.

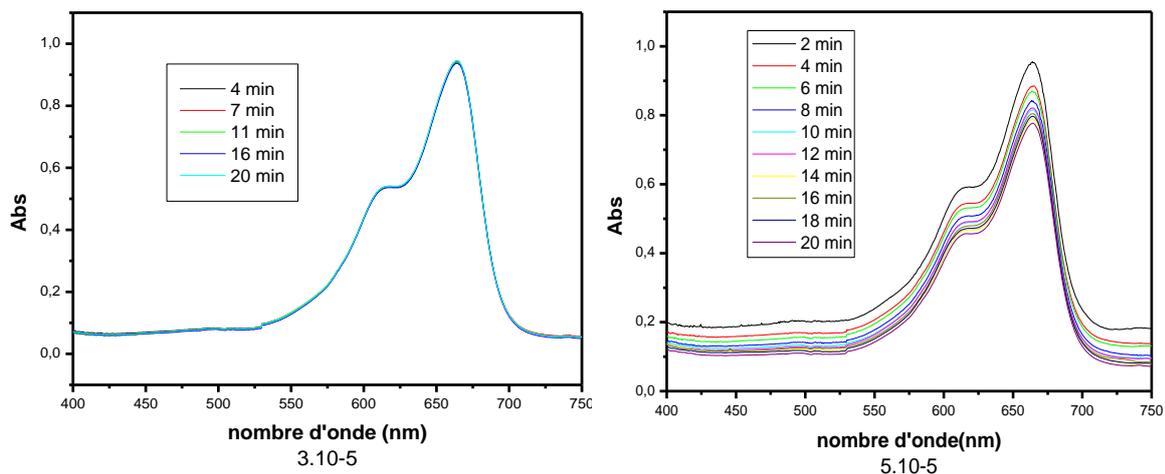


Figure III(5) : spectre UV visible sur dégradation du BM avec différent concentration de pourcentage 5% d'AgNO₃

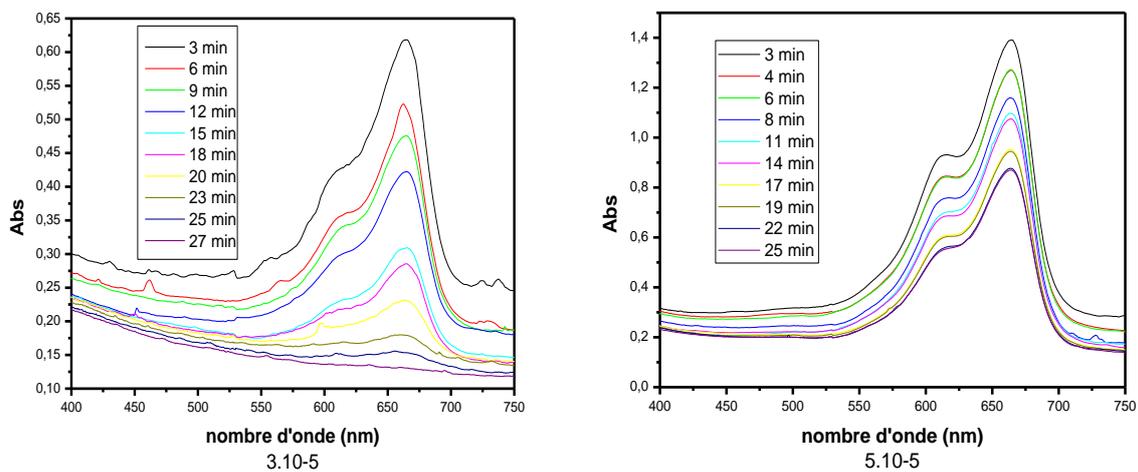


Figure 6: spectre UV visible sur dégradation du BM avec différent concentration de pourcentage 9% d'AgNO₃.

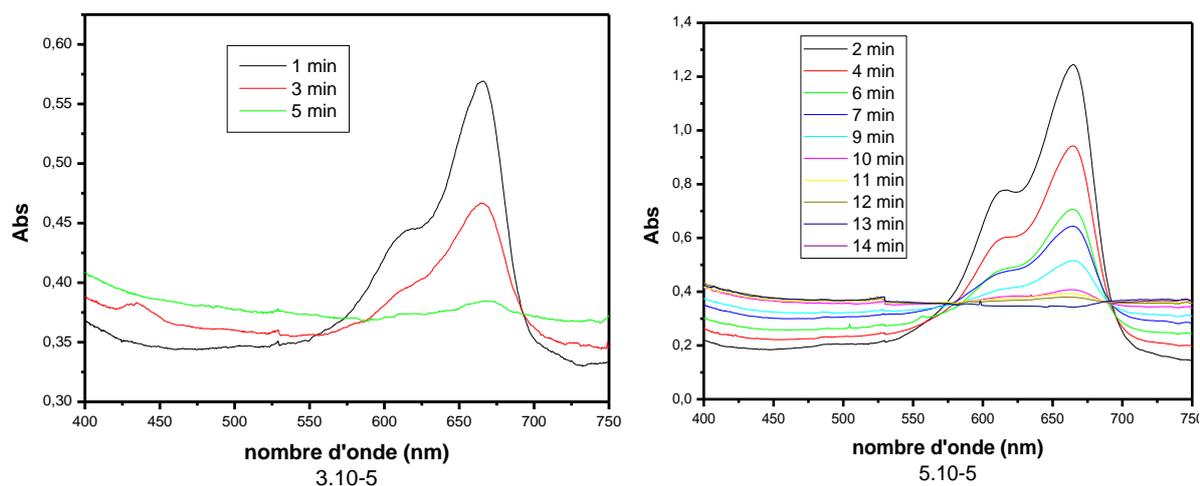


Figure 7: spectre UV visible sur dégradation du BM avec différent concentration de pourcentage 18% d'AgNO₃.

- On observe dans les graphes 5% que il y'a une mauvaise dégradation dans la concentration du BM [3.10-5] et [5.10-5].
- On observe dans les graphes de 9% que il y'a une bonne dégradation dans la concentration du BM [3.10-5] avec une diminution dans la bande par rapport a la concentration de [5.10-5].
- On observe dans le graphe de 18% AgNo₃ que l'augmentation de la concentration de BM correspondant a une augmentation dans le temps de réduction.

2. MEB CaO et CaO-AgNps Nanocomposite

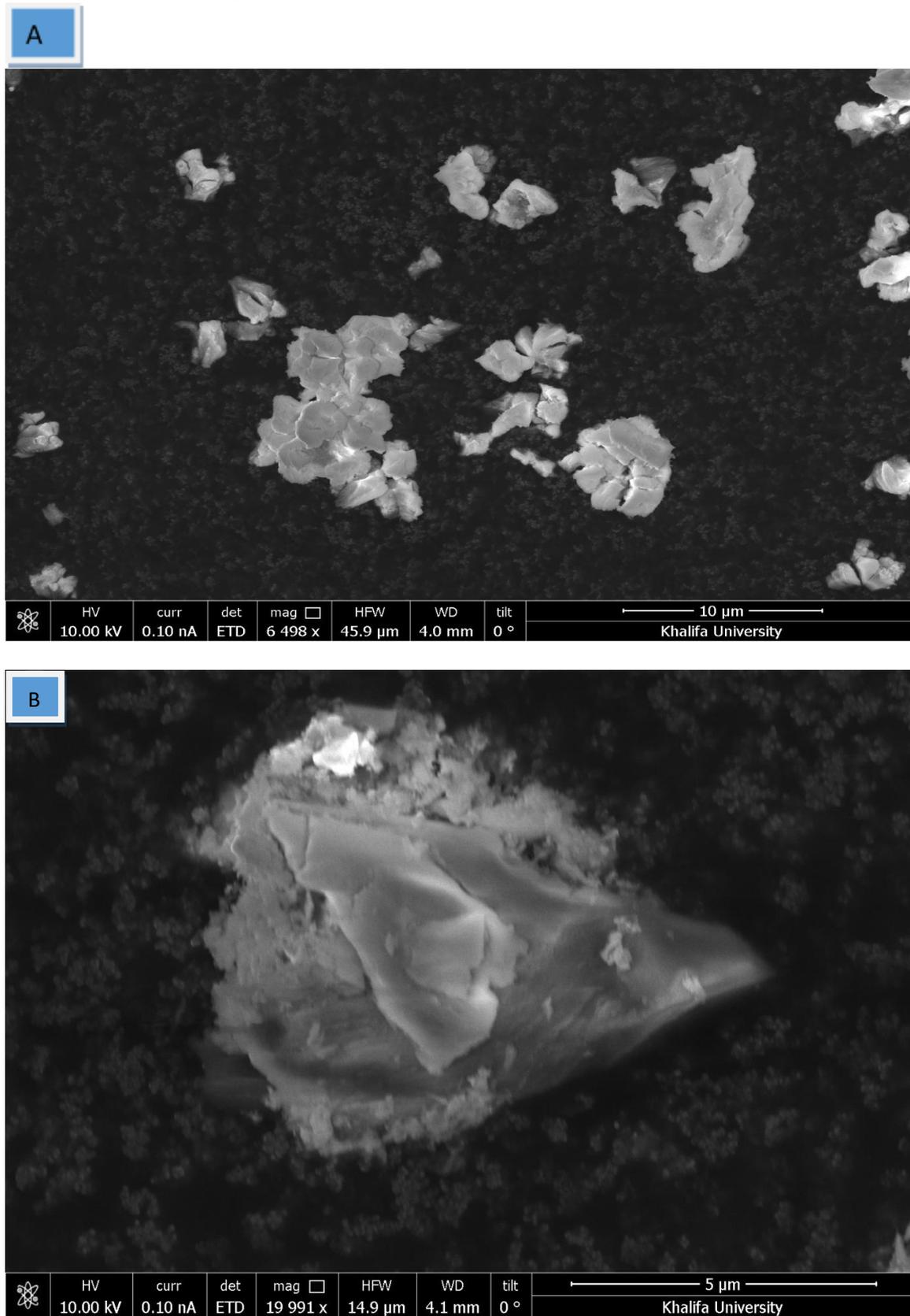


Figure III(8) : Morphologie FESEM A)CaO,B)CaO-AgNps

Les analyses FE-SEM CaO et du nanocomposite CaO-AgNps sont présentées dans la figure (8). Le CaO présente une surface lisse. Par contre, les CaO-AgNps ont une surface irrégulière et rugueuse. Ceci peut être lié à la présence de nanoparticules Ag.

3. TEM CaO-AgNps

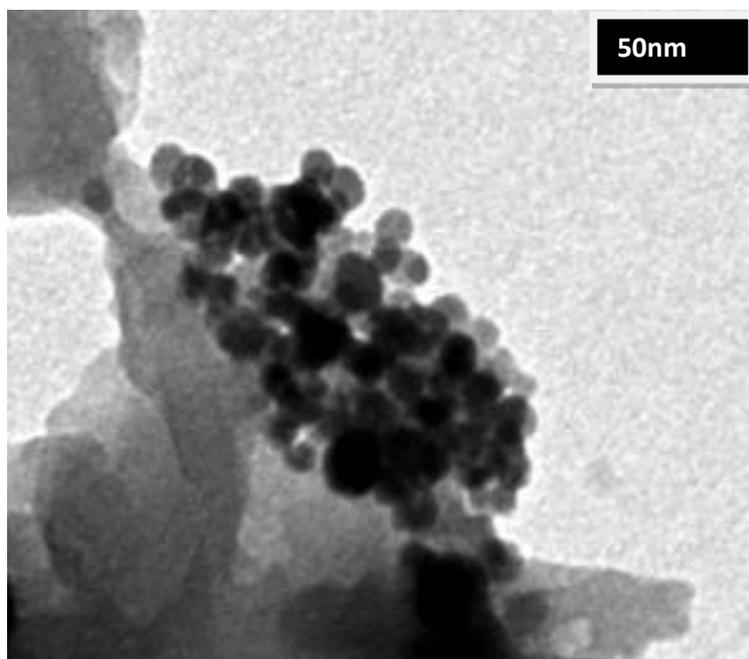


Figure III(9) : Analyse TEM des CaO-AgNps

La figure 9 montre une image MET des CaO-PdNps nanocomposite. On constate que la forme et la taille des nanoparticules Pd incorporées à la matrice de CaO sont sphériques, avec une taille moyenne de 5 à 20 nm, ce qui confirme les résultats obtenus par FESEM.

Conclusion général :

Ce travail avait pour le but d'élaborer des nanoparticules d'argent par un procédé simple et respectueux de l'environnement et du manipulateur en utilisant l'extrait d'une plante très répandue en Algérie.

L'analyse UV-visible montre l'apparition d'une bande à 430 nm propre à la formation des nanoparticules d'argent.

L'étude des paramètres influençant la formation des nanoparticules nous permis de conclure que la formation des AgNPs dépend fortement de la concentration de l'extrait aqueux utilisé en tant que réducteur. Aussi, il a montré que la vitesse de formation des nanoparticules d'argent est accélérée en milieu basique.

Le catalyseur CaO/AgNPs a montré leur efficacité pour traiter l'eau par la dégradation du bleu de méthylène sous la lumière UV visible.

Abstract :

Nanotechnology is exploring a variety of promising approaches in the field of materials science at the molecular level, and silver nanoparticles (AgNPs) are of major interest at this time. To develop a simple and fast procedure for the biological synthesis of these nanoparticles we use leaf extract (Henné) and by an inexpensive and environmentally friendly protocol.

The characterization of the obtained nanoparticles is done by UV-Visible spectroscopy, the position of the plasmon band is between 433 and 445 nm. Different parameters such as various concentration of AgNO₃ and extract were performed on effect on the formation of AgNPs which show that the aqueous extract has an improve on the formation of AgNPs.

The synthesized AgNPs show the ability to degrade methylene blue in water . Finally, the green synthesis of silver nanoparticles is done under controlled conditions can be adopted in various industrial and research applications.

Résumé :

La nanotechnologie explore une variété d'approches prometteuses dans le domaine des sciences des matériaux au niveau moléculaire, et les nanoparticules d'argent (AgNPs) sont d'un intérêt majeur dans ce moment. Pour développer une procédure simple et rapide pour la synthèse biologique de ces nanoparticules on utilise l'extrait de feuille (Henné) et par un protocole non coûteux et respectueux de l'environnement.

La caractérisation des nanoparticules obtenue se fait par la spectroscopie UV-Visible, la position de la bande plasmons se situe entre 433 et 445 nm. Différents paramètres tel que la concentration variés d'AgNO₃ et l'extrait était effectuées sur la formation des AgNPs qui montrent que l'extrait aqueux a une amélioration sur la formation des AgNPs.

Les AgNPs synthétisés montrent la capacité de dégrader le bleu de méthylène dans l'eau. Finalement, la synthèse verte des nanoparticules d'argent se fait dans des conditions contrôlées peut être adopté dans diverses applications industrielles et de recherche.

ملخص:

تستكشف تقنية النانو مجموعة متنوعة من الأساليب الواعدة في علم المواد على المستوى الجزيئي ، وتحظى جسيمات لتطوير إجراء بسيط وسريع للتوليف البيولوجي لهذه الجسيمات .باهتمام كبير في هذا الوقت (AgNPs)الفضة النانوية يتم توصيف الجسيمات .واستخدام بروتوكول غير مكلف وصديق للبيئة (الحناء)النانوية ، يتم استخدام مستخلص الأوراق النانوية التي تم الحصول عليها بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية ، ويكون موضع شريط الطحين بين مما AgNPs والمستخلص على تكوين AgNO₃تم إجراء معاملات مختلفة مثل التركيز المتنوع لـ .نانومتر 445 و 433 المركبة القدرة على تحلل الميثيلين الأزرق AgNPsتظهر .AgNPsيدل على أن المستخلص المائي له تحسن في تكوين في نهاية المطاف ، يمكن اعتماد التخليق الأخضر لجسيمات الفضة النانوية التي يتم إجراؤها في ظل ظروف .في الماء خاضعة للرقابة في العديد من التطبيقات الصناعية والبحثية.

