



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Physique

Par :

**Mlle
Bounekhla Imene**

Sur le thème

Synthèse Verte des Nanoparticules d'argent à partir d'extraits de plantes : Caractérisation Structurale et Application Catalytique

Soutenu publiquement le **13 juin 2024** à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Larabi Lahcen
Mr Harek Yahia
Mr Allali Houcine

Professeur
Professeur
Professeur

Université de Tlemcen
Université de Tlemcen
Université de Tlemcen

Président
Encadrant
Examineur

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier Allah pour m'avoir accordé la force et la foi pour pouvoir réaliser et achever ce travail.

*J'exprime ma gratitude et ma reconnaissance à **Mr. Harek Yahia**, mon professeur et encadrant pour m'avoir guidé, soutenu et dirigé tout au long de ce projet.*

Mes sincères remerciements aux membres de jury :

***Pr. Larabi Lahcene** et **Pr. Allali Houcine** pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce modeste travail.*

Je remercie infiniment toute personne qui m'a tendu la main et a participé à rendre ce travail possible.

Dédicace

Je dédie cet ouvrage à :

Mes très chers parents,

Qui m'ont encouragé et supporté tout au long de ce projet.

Mes charmantes petites sœurs

Mes grands-parents et ma formidable famille

Mes chères amies

Qu'Allah vous protège.

Liste des tableaux

	Titre	Page
Tableau 1	Propriétés de l'argent.	8
Tableau 2	Matériel utilisé pour la réalisation du travail.	16
Tableau 3	Plantes testées pour la synthèse des NPsAg.	19

Liste des figures

	Titre	Page
Figure 1	Tailles de la matière.	3
Figure 2	Phénomène SPR sur la surface d'une nanoparticule.	4
Figure 3	Illustration schématique d'un nanotube d'imogolite.	4
Figure 4	Différents types de nanotubes.	5
Figure 5	Quelques méthodes de synthèse des NPs.	7
Figure 6	Différentes formes des NPsAg	9
Figure 7	Procédure de la synthèse verte des NPsAg à partir de la plante.	10
Figure 8	Mécanisme d'activité antibactérienne exercée par des NPsAg.	11
Figure 9	Structures de quelques flavonoïdes retrouvées dans l'extrait.	14
Figure 10	Structure du Poliumoside.	14
Figure 11	Partie aérienne de la plante.	16
Figure 12	Extrait aqueux final.	18
Figure 13	Appareil UV-Visible utilisé pour la caractérisation.	21
Figure 14	Appareil FTIR utilisé pour la caractérisation.	22
Figure 15	Appareil Zetasizer utilisé pour la caractérisation.	23

Figure 16	MEB utilisée pour la caractérisation.	23
Figure 17	Solution des NPsAg.	24
Figure 18	Solution du BM.	24
Figure 19	Représentation schématique de la synthèse et la caractérisation des NPs et la dégradation.	26
Figure 20	Synthèse finale à partir des différentes plantes testées.	28
Figure 21	Spectre UV-Visible pour les NPsAg formées à différentes proportions extrait/AgNO ₃ .	29
Figure 22	Spectre UV-Visible des NPsAg formées à différentes températures.	30
Figure 23	Spectre UV-Visible des NPsAg synthétisées à 40°C en fonction du temps.	31
Figure 24	Spectre UV-Visible des NPsAg synthétisées à 80°C en fonction du temps.	31
Figure 25	Spectre FTIR de l'extrait de plante.	32
Figure 26	Spectre FTIR des NPsAg obtenues.	33
Figure 27	Analyse DLS de la suspension des NPsAg synthétisées.	34
Figure 28	Image des NPsAg par MEB x1.0 k	34
Figure 29	Spectre UV-Visible pour la dégradation du BM sous irradiation UV en présence des NPsAg.	35
Figure 30	Mécanisme de la photodégradation du BM.	36
Figure 31	Spectre UV-Visible pour la dégradation du BM en présence du NaBH ₄ .	37
Figure 32	Spectre UV-Visible pour la dégradation du BM en présence du NaBH ₄ et les NPsAg.	37
Figure 33	Mécanisme proposé pour la réduction du BM par NPsAg en présence du NaBH ₄ .	38

Abréviations

AuNPs	Nanoparticules d'or
BM	Bleu de méthyle
COX	Cyclooxygénase
DRX	Diffraction des rayons X
FTIR	Infra rouge à transformée de Fourier
IR	Infra-rouge
M	Molaire
MEB	Microscopie électronique à balayage
mM	Millimolaire
nm	Nanomètre (1 nm = 10 ⁻⁹ m)
NPs	Nanoparticules
NPsAg	Nanoparticules d'argent
PDI	Indice de polydiversité
PUF	Particules ultrafines
ROS	Espèces réactives d'oxygène
SPR	Résonance plasmonique de la surface
UV-visible	Ultraviolet-visible

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Abréviations	
Introduction	1
Chapitre I: Synthèse Bibliographique	
1. Les nanoparticules	3
1.1. Définition	3
1.2. Propriétés	3
1.3. Types de nanoparticules	4
1.4. Caractérisation des nanoparticules	5
1.4.1. Méthodes spectroscopiques	5
1.4.2. Méthodes microscopiques	6
1.5. Méthodes de synthèse	6
1.5.1. Top-down (Approche de descendante)	6
1.5.2. Bottom-up (Approche d'ascendante)	6
1.6. Avantages et inconvénients des nanoparticules	8
1.7. Les nanoparticules d'argent	8
1.7.1. L'argent	8
1.7.2. Les nanoparticules d'argent (NPsAg)	9
1.7.3. Mécanisme de formation par synthèse verte	9
1.7.4. Les applications des NPsAg	10
2. La photocatalyse	13
2.1. Définition	13
2.2. Facteurs influençant sur la photocatalyse	13
2.3. Mécanisme de la dégradation	13
3. Plante étudiée	13
3.1. Description	13
3.2. Usages thérapeutiques	13
3.3. Composition chimique	14
Chapitre II: Matériel et méthodes	
1. Matériel	16
1.1. Matériel de laboratoire	16
1.2. Matériel végétal	16
2. Méthodologie	17

3. Préparation des nanoparticules d'argent	18
3.1. Préparation de l'extrait de plante	18
3.2. Synthèse des NPsAg	18
3.3. Optimisation des conditions opératoires	18
4. Caractérisation des nanoparticules d'argent	21
5. Application de l'activité catalytique	24
Chapitre III: Résultats et discussion	
1. Caractérisation	28
2. Application: Evaluation de l'activité catalytique	35
Conclusion	40
Références bibliographiques	42
Résumé	

Introduction

Introduction

La nanotechnologie est un procédé qui permet la conception de certains outils et systèmes à l'échelle atomique et plus précisément à l'échelle nano dont le mot veut dire nain en grec ². Cette discipline existait depuis si longtemps et a attiré ces dernières années l'attention des chercheurs qui visent à l'exploiter dans les différents domaines où elle est applicable comme la physique, la chimie, la médecine, l'ingénierie et l'environnement afin d'améliorer et faciliter les tâches quotidiennes de la vie ³.

L'usage principal de cette technologie concerne généralement la production des nanoparticules par diverses méthodes comme les méthodes physiques, chimiques et vertes afin de se servir de leurs uniques propriétés dans les domaines déjà mentionnés auparavant.

De nos jours des nanoparticules sont largement appliquées dans le secteur environnemental pour le traitement de l'eau. Les nanoparticules comme ZnO, TiO₂ et NPsAg agissent en tant que catalyseurs qui assurent la dégradation des polluants organiques ⁴.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'application photocatalytique des NPsAg synthétisées par une méthode verte non-polluante en utilisant un extrait de plante médicinale tout en jouant sur les différents facteurs qui peuvent les affecter.

Ce travail se décline en trois chapitres :

- Un premier chapitre intitulé « synthèse bibliographique » est consacré en premier lieu à citer quelques généralités sur les nanoparticules (définition, sources, propriétés, méthodes de préparation et caractérisation...) ainsi que sur les nanoparticules d'argent et leurs applications. La deuxième partie concerne la photocatalyse et la dernière la présentation de la plante.
- Un second chapitre intitulé « matériel et méthode » dans lequel la partie expérimentale est traitée en décrivant la démarche suivie pour la préparation de ces particules, leur caractérisation par diverses techniques et leur application photocatalytique pour la dégradation d'un colorant organique.
- Un chapitre final présentant les résultats obtenus et leur interprétation.

L'étude est enfin clôturée par une conclusion générale fera le point sur l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I :
Synthèse
bibliographique

1 Les nanoparticules

1.1 Définition

Les nanoparticules se présentent sous forme de poudres ultrafines et comme leur nom l'indique, ils sont des petites particules dont la taille est de l'ordre du nano et est généralement comprise en un intervalle allant de 1 à 100 nm ⁵.

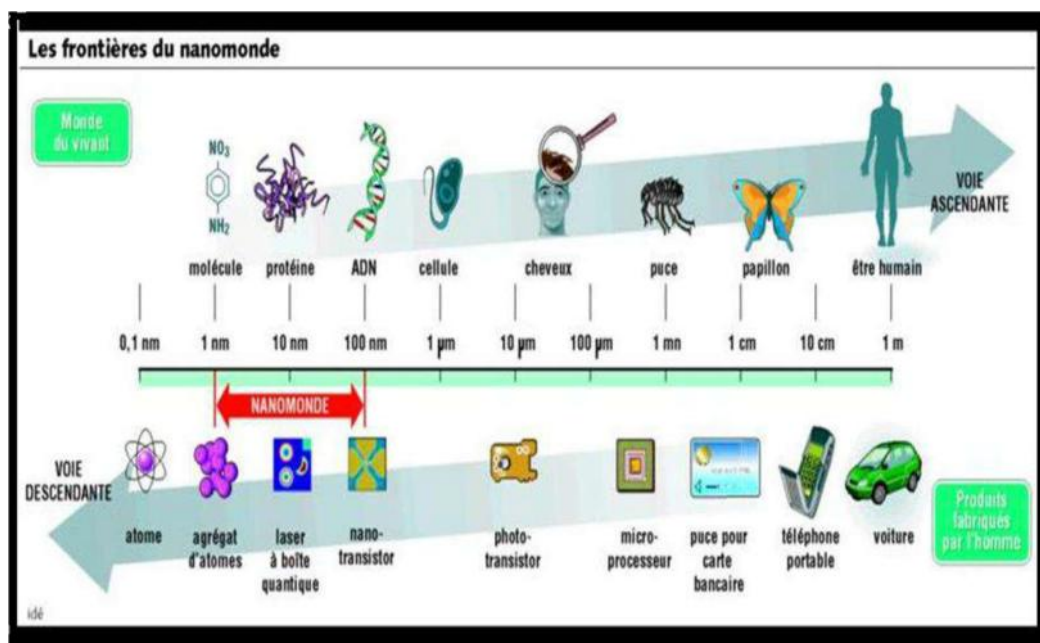


Figure 1: Tailles de la matière ³

1.2 Propriétés

Propriétés thermiques et électriques

Les nanoparticules se distinguent des autres matériaux par être plus conductrices thermiquement ⁶ et possèdent la particularité de réduire le point de fusion grâce à leur taille de l'ordre du nm ⁷.

Les NPs sont connues pour avoir une grande conductivité électrique et sont par conséquent utilisées dans les différents dispositifs électroniques ⁸.

Propriétés magnétiques

La distribution électronique inégale des NPs leur offre une propriété magnétique qui leur permet, en plus de leur petite taille, d'être appliquées dans plusieurs domaines tels que la catalyse homogène et hétérogène et dans l'IRM ⁶.

Propriétés morphologiques

La morphologie des NPs joue un rôle indispensable pour assurer une bonne performance de ces derniers : C'est grâce à leur petite taille qu'elles peuvent traverser la membrane d'une cellule bactérienne pour la détruire par exemple ; mais c'est aussi la grande surface spécifique qui les caractérise qui influence sur plusieurs aspects tels que la solubilité et la réactivité ⁷.

Propriétés optiques

Une propriété pas moins intéressante que les autres mais considérée la plus importante ; c'est le phénomène Résonance Plasmonique de la Surface (SPR pour Surface Plasmon Resonance) ⁸. C'est une technique optique permettant la détection d'un ligand (molécule organique, biologique, micro-organisme, ...) se fixant à un récepteur immobilisé sur une surface.

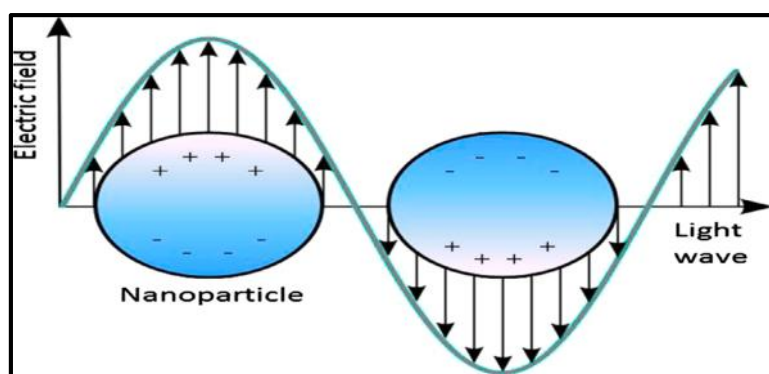


Figure 2: Phénomène SPR sur la surface extérieure d'une nanoparticule ⁶

1.3 Types de nanoparticules

Les types de NPs cités ci-dessous sont classés selon leurs sources d'origine :

Nanoparticules naturelles

Ce sont des NPs « produites » par la nature par certains phénomènes naturels tel que les éruptions volcaniques ⁹, c'est le cas par exemple de l'imogolite un nanotube résultant du sol imogo : un sol vitreux riche en cendres volcaniques ¹⁰.

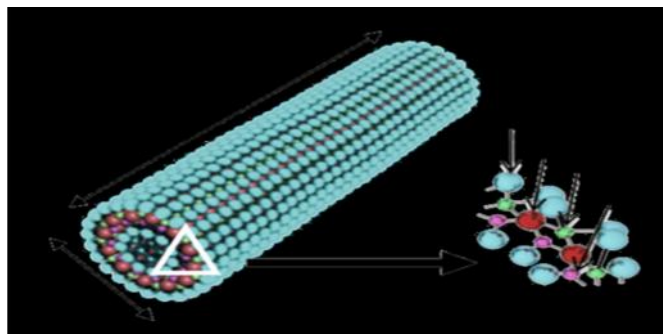


Figure 3: Illustration schématique d'un nanotube d'imogolite ¹¹

Nanoparticules accidentelles (non intentionnelles)

Les particules ultrafines (PUF) atmosphériques particulièrement sont présentes dans cette classe avec 80 % d'entre eux provenant du milieu urbain et ayant pour source la combustion des carburants fossiles émises par les véhicules diesel, à essence et les chauffages urbains. Les autres particules sont retrouvées dans les fumées de soudage ⁹.

Nanoparticules manufacturées (intentionnelles)

Ce sont les NPs synthétisées par l'homme pour être exploitées dans les différents secteurs d'industrie et améliorer la vie quotidienne. Il en existe plusieurs notamment les NPs carbonnées (nanotubes de carbone) et les NPs métalliques (AgNPs, AuNPs, TiO₂...) ⁹.

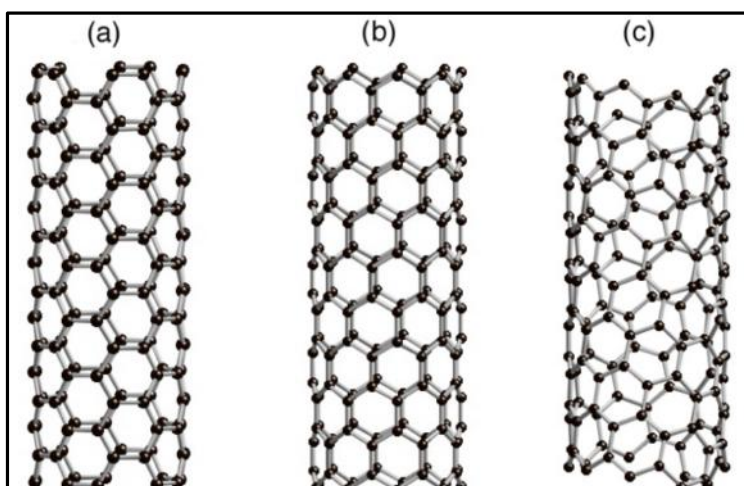


Figure 4: Différents types de nanotubes: (a) chaise, (b) zig-zag et (c) chiral ¹²

1.4 Caractérisation des nanoparticules

1.4.1 Techniques spectroscopiques

➤ Spectroscopie UV-visible

Grace à l'effet plasmonique qu'elles possèdent, les NPs sont repérées par le changement de la couleur de l'incolore au brun sur un intervalle d'UV bien défini indiquant la taille, la stabilité, la forme... ¹³.

➤ Diffraction des Rayons X (DRX)

Cette technique est utilisée pour étudier la nature cristalline des NPs ; en analysant les pics obtenus on peut conclure si elles sont cristallines ou amorphes : des pics hauts indiquent une nature cristalline tandis que les pics bas indiquent la nature amorphe. Il est même possible de calculer le degré de cristallisation et déduire la structure de la nanoparticule ¹³.

➤ Spectroscopie de corrélation de fluorescence

Cette méthode qui ne consomme qu'une petite quantité d'échantillon permet de mesurer l'effet de la concentration, la diffusion moléculaire...¹⁴

➤ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'intérêt de cette technique sert généralement à identifier les groupements fonctionnels qu'abritent les NPs synthétisées et plus précisément les biomolécules qui se trouvent liées à leur surface ¹⁴.

➤ Mesure de taille de particule (ZetaSizer)

Technique généralement utilisée pour étudier la stabilité ¹⁵ ainsi que la taille des NPs.

1.4.2 Méthodes microscopiques

➤ Microscopie électronique à balayage (MEB)

Technique utilisée pour la détermination de la taille et la forme des NPs ainsi que la morphologie de la surface ¹⁶.

1.5 Méthodes de synthèse

La démarche suivie pour la préparation des NPs se divise en deux grandes catégories : l'approche de descendante et l'approche d'ascendante :

1.5.1 Top-down (Approche de descendante)

Ce sont des techniques où les matériaux massifs sont décomposés en atomes par une variété d'outils et de techniques ¹⁷.

➤ Méthodes physiques

Les avantages majeurs qu'offrent ces techniques s'agissent de la rapidité de la synthèse sans emploi de réducteurs dangereux ¹⁸ et la possibilité de contrôler le processus de croissance et formation des nanoparticules ¹⁷. Cependant cette approche a aussi ses inconvénients qui s'illustrent principalement par l'obtention de NPs à défauts structuraux, grande consommation d'énergie, taux de rendement faible et les contaminations lors de la synthèse ¹⁹.

Parmi ces techniques on peut citer la méthode de broyage, ablation laser, évaporation-condensation... ²⁰.

1.5.2 Bottom-up (Approche d'ascendante)

Contrairement aux méthodes Top-down, les nanoparticules dans ce cas sont obtenues par voie inverse c'est-à-dire l'assemblage de petites entités pour former d'autre plus larges.

Considérée la meilleure démarche, elle regroupe deux méthodes : chimique et biologique (verte) ¹⁸.

➤ Méthodes chimiques

Ces techniques consistent à utiliser des réducteurs chimiques de nature organique et inorganique qui réduisent les ions d'argent en Ag métallique et causent son agglomération en clusters ¹⁸.

Elles offrent des nanostructures avec moins de défauts, un taux de rendement très élevé et consomme moins d'énergie mais sont par contre couteuses et dangereuses (produits chimiques toxiques) ¹⁷.

➤ Méthodes biologiques

Moins chères, non polluantes et simples sont quelques points qui rendent les méthodes biologiques plus avantageuses que les précédentes. Elles sont aussi appelées vertes et dites « ecofriendly » du fait de l'utilisation d'agents réducteurs naturels au lieu des produits chimiques. Les réducteurs sont souvent des métabolites secondaires, des vitamines ou des acides aminés extraits des différentes parties de plante (tige, feuilles, racine...) ou bien des microorganismes (bactéries, champignons, ...) ²¹.

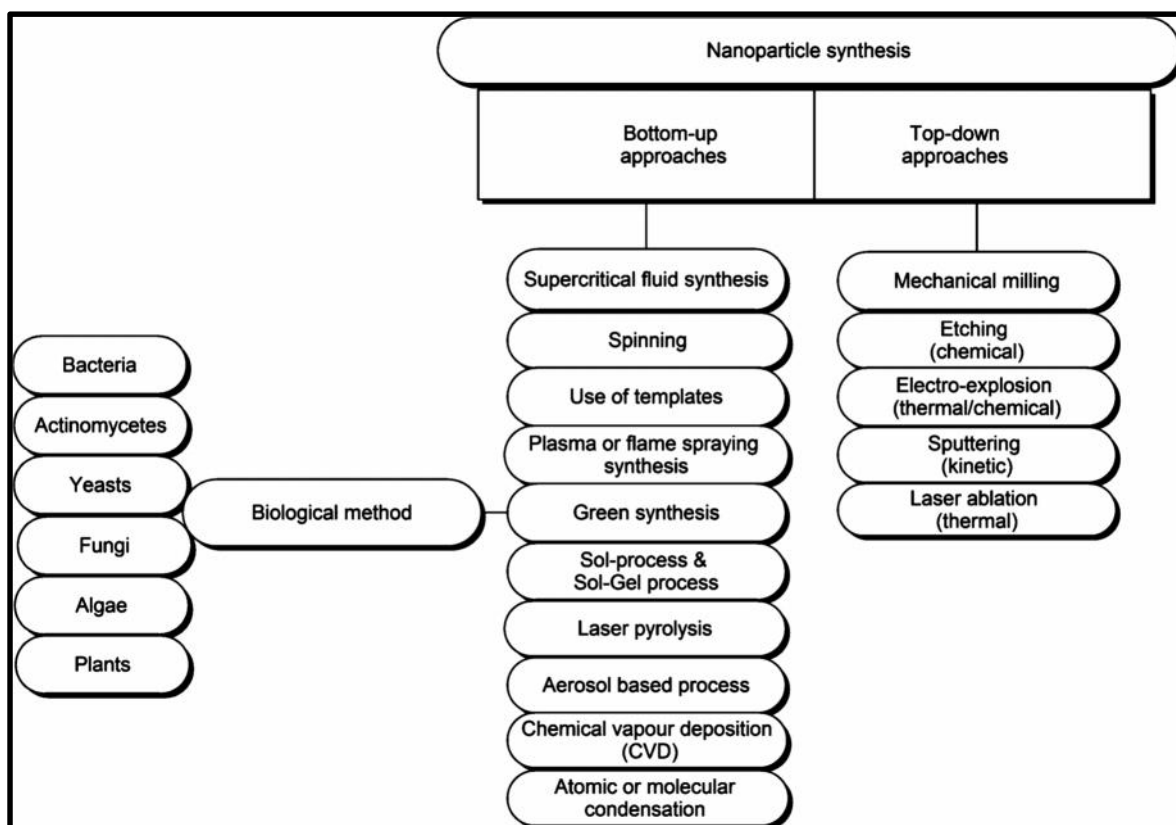


Figure 5: Quelques méthodes de synthèse des nanoparticules ²²

1.6 Avantages et inconvénients des nanoparticules

➤ Avantages

- Amélioration de la diffusion Rayleigh et de la surface de diffusion Raman
- Absorption plasmique importante
- Détermination de certains aspects chimiques à l'échelle nanométrique
- Imagerie du système biologique ²³.

➤ Inconvénients


- Risques d'impuretés, de contaminations et de toxicité.
- Difficile de les retenir en taille précise en solution ²³.

1.7 Les nanoparticules d'argent

1.7.1 L'argent

Classé dans le tableau périodique comme le 47^{ème} élément, l'argent est un métal noble solide à l'ambient qui se distingue par sa couleur grise blanche. ¹⁰⁷Ag et ¹⁰⁹Ag sont les deux isotopes naturels les plus répandus (51.8 % et 48.2 % respectivement) ²⁴, il est peu oxydable et a longtemps servi comme remède contre les brûlures ⁵, a été autrefois administré pour traiter les ulcères et grâce à ses propriétés antibactériennes pour fertiliser l'eau potable en la stockant dans des conteneurs en argent ²⁵ sans oublier de mentionner que ses grandes conductivités thermique et électrique ainsi que sa réflectivité optique lui ont permis d'être largement exploité en industrie principalement sous forme d'alliage ²⁶.

Tableau 1 : Propriétés de l'argent ²⁴

Propriétés	
	<p> $T_{\text{fusion}} = 961.9 \text{ } ^\circ\text{C}$ $T_{\text{ébullition}} = 2212 \text{ } ^\circ\text{C}$ $M = 107.8682 \text{ g/mol}$ Pratiquement insoluble dans l'eau Rayon atomique = 0.1445 nm Conductivité thermique = $418 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ Capacité thermique spécifique à 25° $C = 0.23 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ Densité à 20°C = 10.49 g/cm^3 Densité du liquide à 1250°C = 9.05 g/cm^3 Dureté Brinell = 26 Paramètre cristallin à 20°C = 0.4086 nm Configuration électronique : $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ </p>

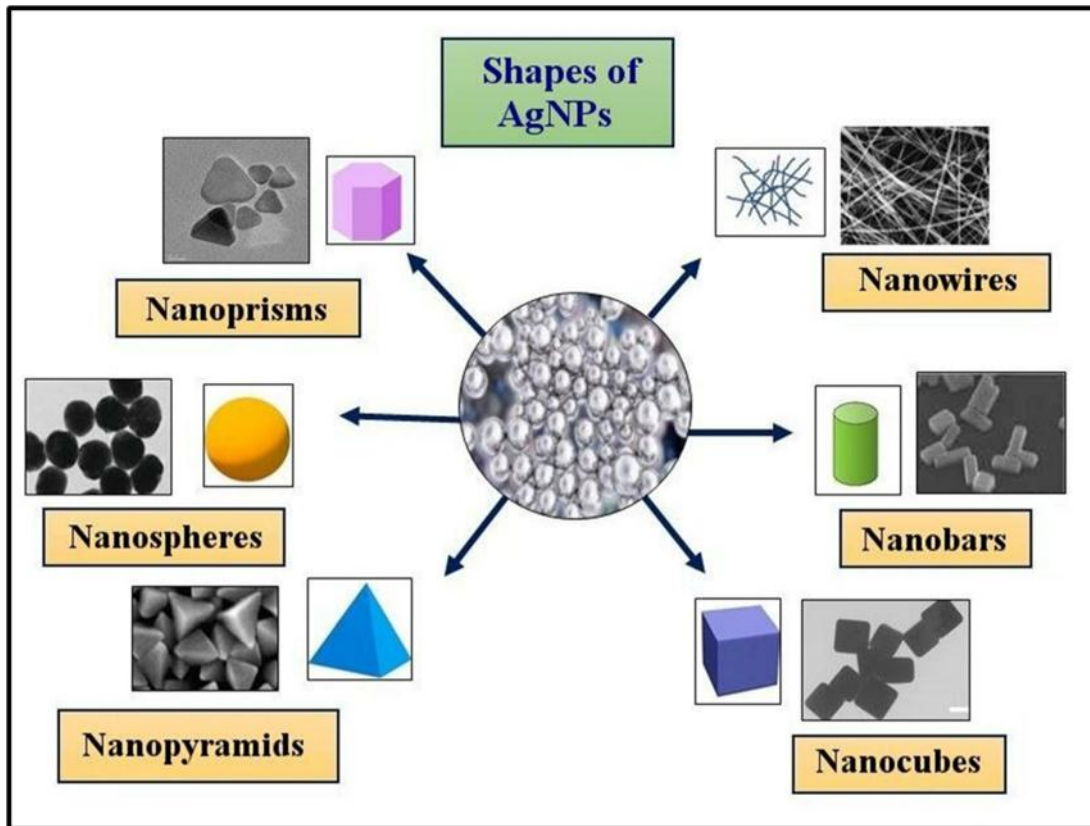


Figure 6: Différentes formes des NPsAg ²⁹

1.7.2 Les nanoparticules d'argent (NPsAg)

Appartenant aux nanoparticules métalliques, les NPsAg sont des NPs plasmoniques ayant un cœur formé d'argent métallique entouré d'un revêtement lié par covalence ²⁷ et qui se présentent sous plusieurs formes ²⁸.

1.7.3 Mécanisme de formation par synthèse verte

La synthèse verte à base d'extrait de plante passe par trois étapes :

- Phase d'activation : L'extrait de plante réduit les ions Ag^+ en leur état métallique Ag grâce aux groupements fonctionnels abrités dans les différents composés bioactifs présents dedans.
- Phase d'accroissement : Les ions Ag^+ restants sont réduits et rassemblés sous une certaine morphologie.
- Phase de terminaison : Cette étape est consacrée à la stabilisation ¹³.

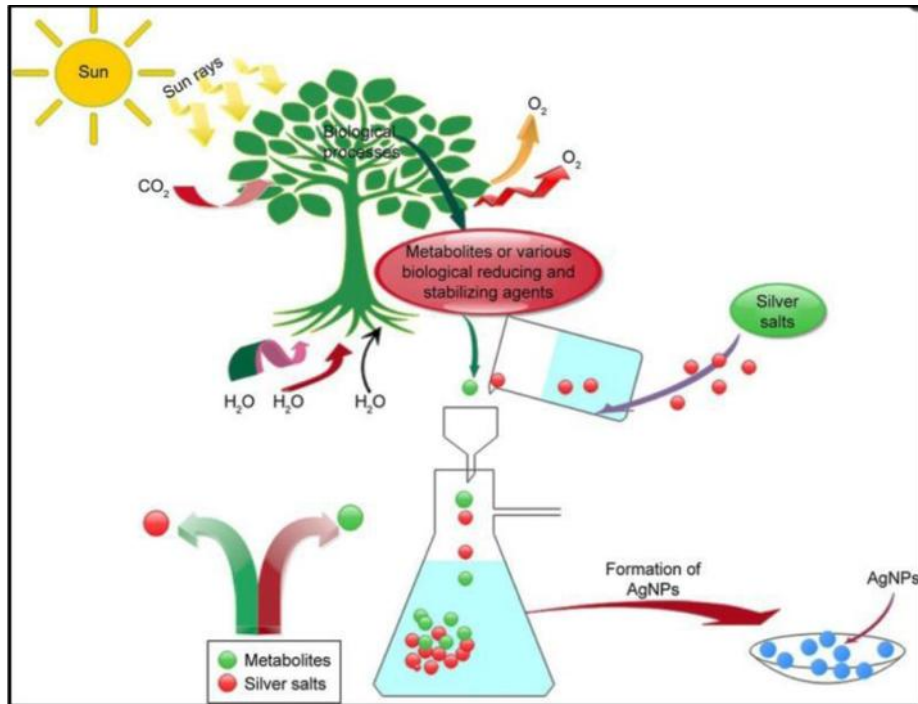


Figure 7: Procédure de la synthèse verte des NPs_{Ag} à partir de la plante ⁵

1.7.4 Les applications des NPs_{Ag}

En industrie alimentaire

L'introduction des NPs dans ce secteur a donné naissance au terme nanoemballage, une nouvelle catégorie de nanotechnologie qui consiste à exploiter principalement l'activité antimicrobienne des NPs en les intégrant dans les emballages alimentaires pour lutter contre les différents pathogènes qui menacent la sécurité alimentaire ³⁰.

Applications thérapeutiques

✓ Antibactérienne

L'argent a longtemps servi comme bactéricide non toxique (tuant environ 650 types de microorganismes) ³¹, cette activité antibactérienne est encore plus importante chez les NPs_{Ag} grâce à leur grande surface qui leur offre un excellent contact avec le microorganisme et sont considérées les meilleures du fait qu'à faible concentration l'activité antibactérienne qu'elles exercent est encore très importante ³⁰. Dans une étude des NPs_{Ag} synthétisées à base de brocoli ont démontré une bonne activité antibactérienne contre plusieurs bactéries : *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus epidermidis*, et *Streptococcus mutans* ³².

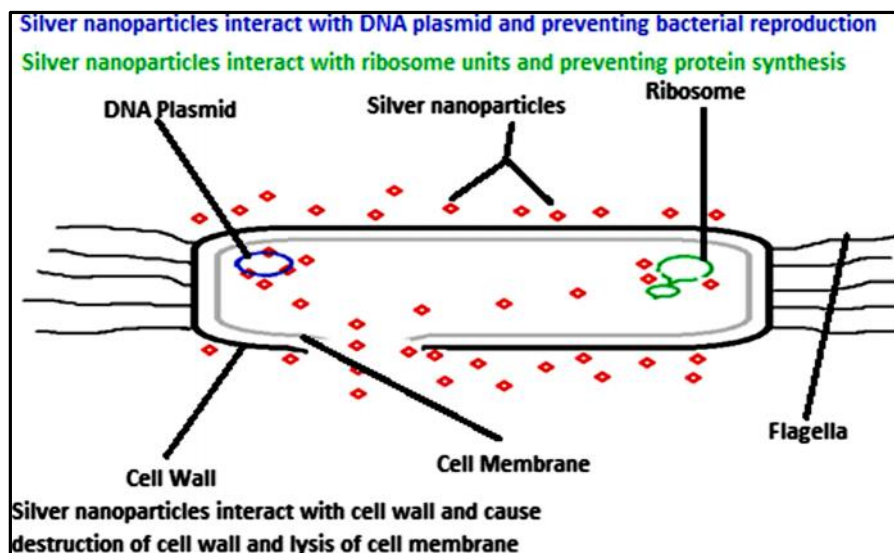


Figure 8: Mécanisme d'activité antibactérienne exercée par des NPsAg ³³

✓ Anticancéreuse

Les récentes études ont indiqué que les NPsAg exercent un effet cytotoxique sur les cellules cancéreuses en générant le ROS ¹⁹.

✓ Antiinflammatoire

Plusieurs études ont démontré l'efficacité des NPsAg pour lutter contre l'inflammation ; elles agissent autant qu'agent inhibiteur pour l'inflammation sur le COX qui est un facteur important dans l'inflammation ¹⁹, ceci a été vérifié par une étude où des NPsAg synthétisées à partir de l'extrait de la belladone ont exercé un effet antiinflammatoire remarquable par rapport aux médicaments habituels ³⁴.

✓ Antidiabétique

Des NPsAg synthétisées à partir de l'extrait des feuilles de *Lonicera japonica* ont démontré une inhibition efficace contre l'enzyme digestive des glucides tel que l' α -amylase et l' α -glucosidase ³⁵.

✓ Antioxydante

Pour le traitement des plaies et les cicatriser, les antioxydants sont favorisés aux radicaux qui endommagent les tissus. Une étude dans laquelle des NPsAg synthétisées à partir d'un extrait de feuilles de *Sambucus ebulus* ont démontré une bonne activité antioxydante ³⁶, une autre étude a expliqué la propriété antioxydante des NPsAg synthétisées par les feuilles de *Leptadenia reticulata* grâce à leur aptitude de céder des hydrogènes et incorporer les électrons ²⁵.

✓ Anticoagulante

Des NPsAg formées par le *Nostoc carneum* ont exercé une activité anticoagulante remarquable en inhibant la coagulation d'un échantillon de sang ³⁷.

✓ Antivirale

Les derniers travaux réalisés sur les NPsAg ont exposé leur potentiel antiviral et donc offrent la possibilité de les utiliser autant qu'alternatives pour lutter contre les virus. C'est le cas d'une étude où des NPsAg verts ont exercé une activité significative contre le virus de Chykungunya ³⁸.

✓ Dispositifs médicaux

Il faut aussi noter que les NPsAg ont été intégrées dans les différents dispositifs médicaux tels que les prothèses vasculaires, les prothèses orthopédiques, les lentilles ophtalmiques, les implants dentaires ...etc. ⁵

En catalytique

Les NPsAg sont connues pour leur activité catalytique qui leur a permis d'être utilisées particulièrement en secteur de traitement de l'eau autant que catalyseur servant à la dégradation de certains colorants polluants.

Les études ont indiqué cette efficacité vis-à-vis plusieurs colorants tel que le Rhodamine b ³⁹, le bleu de méthylène ⁴⁰, le violet cristallin ⁴¹ et le vert brillant ⁴².

En textiles

En ce qui concerne ce domaine, les NPsAg sont le plus souvent intégrées aux chaussures, chaussettes et t-shirts pour lutter contre les mauvaises odeurs que peuvent provoquer certaines bactéries, au linge de maison pour lutter contre les acariens ⁵ mais aussi pour se protéger des rayons UV ²⁰ et jouant le rôle d'une barrière dans les tissus antitaches.

Autres

Ces NPs ont aussi des applications optiques (cellules solaires, imagerie médicale...), conductrices (écrans LCD) et électroniques ²⁰.

2 La photocatalyse

2.1 Définition

Composé des deux mots : photo de photon qui signifie étymologiquement lumière et catalyse qui indique la modification du taux d'une réaction lors de la présence d'une substance appelée catalyseur⁴³ ; la photocatalyse est un processus dans lequel une photoréaction est accélérée par un photocatalyseur.

2.2 Facteurs influençant sur la photocatalyse

- L'intensité de la lumière et la longueur d'onde,
- Le pH
- La température
- L'aire de la surface⁴⁴
- Concentration du catalyseur et de la substance à catalyser⁴⁵.

2.3 Mécanisme de la dégradation

Tout d'abord lorsque le photocatalyseur est sous irradiation, des électrons et des trous sont formés sur les bandes énergétiques de ce dernier grâce à l'absorption des photons par les électrons ; cette étape est suivie par la génération des radicaux par les électrons et les trous photo-induits formés dans l'étape précédente en réagissant avec des réducteurs et des oxydants.

Enfin la dégradation du polluant a lieu : les radicaux réagissent avec les molécules présentes au sein du polluant pour produire des molécules organiques, du H₂O et CO₂⁴⁶.

3 Plante étudiée

3.1 Description

La germandrée tomenteuse ou pouliot des montagnes (*Teucrium polium*) connue par les appellations *Djaàda* et *khyatta* en Algérie, est une plante répartie principalement dans le midi de l'Europe et le nord d'Afrique⁴⁷.

C'est un petit arbrisseau aromatique ne dépassant pas 45 cm. Les feuilles sont courtes, opposées et inversement ovoïdes avec une longueur de 7-27 mm, les pseudo-verticilles sont en inflorescence en boule avec un calice de 5 mm de longueur⁴⁸.

3.2 Usages thérapeutiques

Cette plante a longtemps servi dans la médecine traditionnelle comme remède pour les troubles digestives, les inflammations, le rhumatisme⁴⁹, autant qu'agent cicatrisant et pour traiter le diabète et l'hypertension⁵⁰.

Une étude a démontré qu'elle possède une action antibactérienne et antipyrétique importante⁵¹, une autre réalisée sur les ilots pancréatiques des rats a démontré son effet hypoglycémique⁵², une autre a vérifié son activité antioxydante⁵³ et un autre travail a indiqué sa propriété antimicrobienne⁵⁴.

3.3 Composition chimique

La famille des Lamiacées à laquelle appartient notre plante est connue pour produire plusieurs métabolites secondaires⁵⁵.

Le *Teucrium polium* est riche en iridoïdes, polyphénols principalement les flavonoïdes⁴⁹, terpenoïdes (diterpènes néoclérodanés et stérols), glycosides phénylthanoïdes⁵⁰, les tannins et une petite quantité d'huiles essentielles⁴⁷.

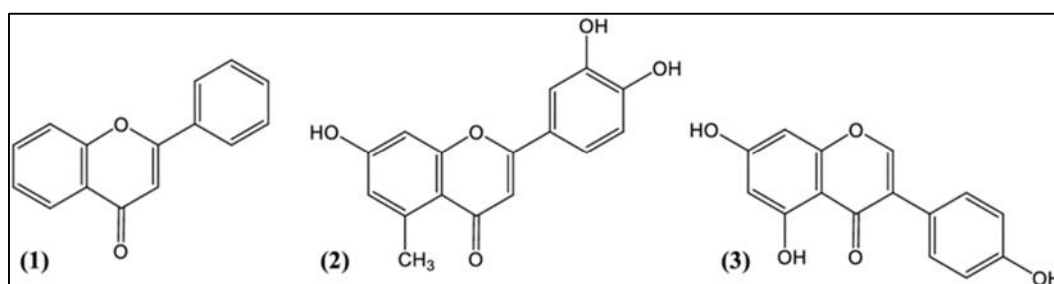


Figure 9: Structures de quelques flavonoïdes retrouvés dans l'extrait (1) structure générale des flavones (2) lutéoline (3) génistéine ⁵⁶

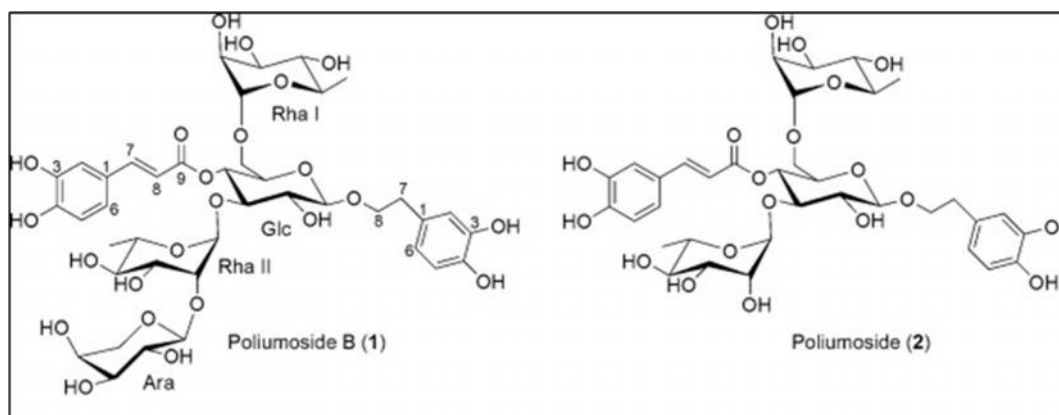


Figure 10: Structure du Poliumoside: un glucoside phénylthanoïde présent dans le *Teucrium polium* ⁵⁷

Chapitre II :

Matériel et méthodes

1 Matériel et méthodes

1.1 Matériel de laboratoire

Verrerie	Appareils	Produits chimiques
Ballon	Balance analytique	Eau distillée
Barreaux magnétiques	Agitateur magnétique	Eau ultra pure
Eprouvette	Centrifugeuse	Solution d'AgNO ₃
Micropipettes	UV-Visible	Bleu de Méthylène (BM)
Fioles	FTIR	NaBH ₄
Béchers	MEB	
	Zeta sizer	

Tableau 2: Matériel utilisé pour la réalisation du travail

1.2 Matériel végétal

Pour ce travail, la plante a été achetée chez un herboriste à Tlemcen et la partie aérienne (feuilles et tige) de la plante a été utilisée.

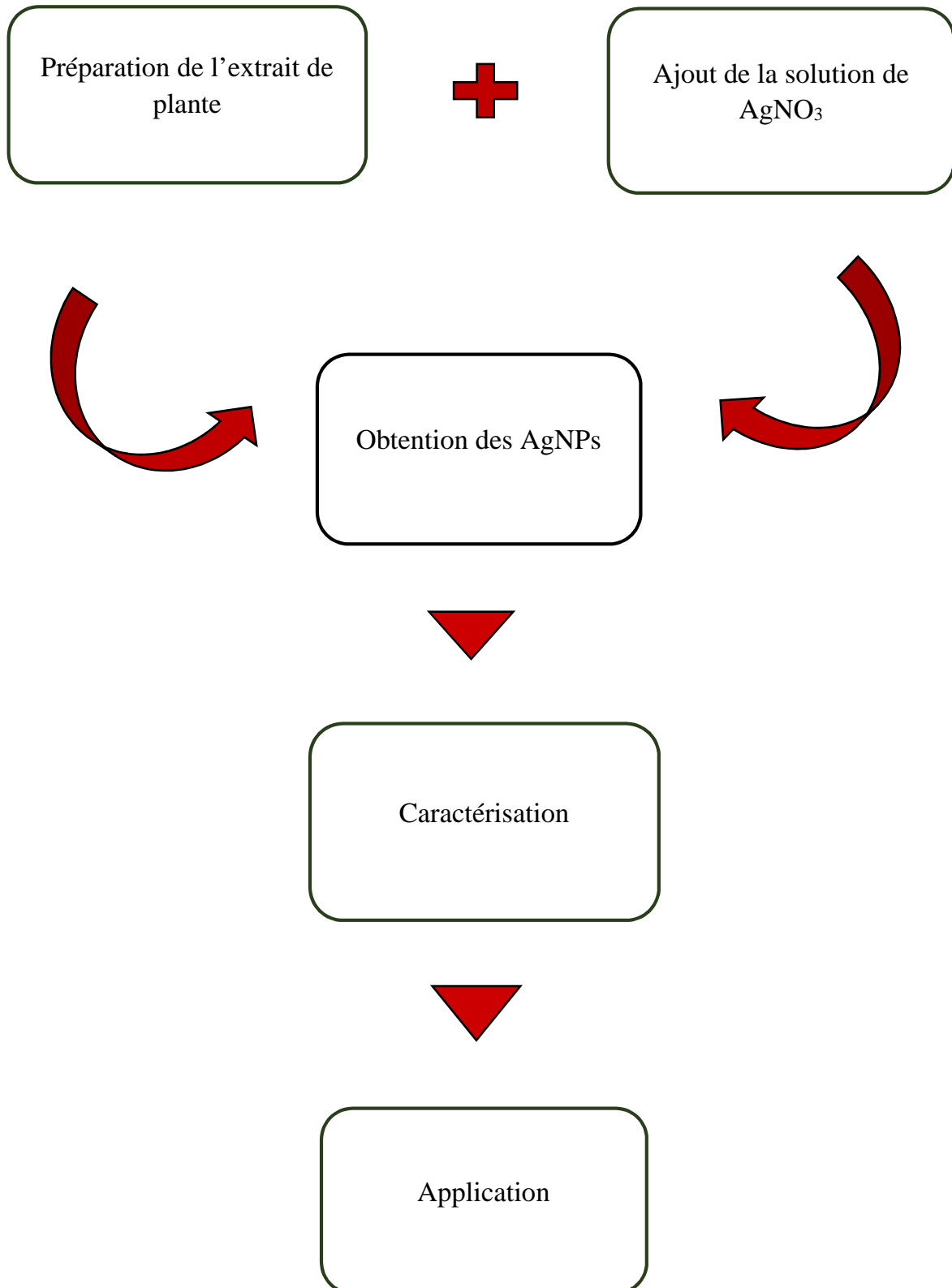


Figure 11 : Partie aérienne de la plante (Prise personnelle)

Les feuilles et les tiges de la plante ont été soigneusement nettoyées à l'eau distillée et séchées à l'air pendant quelques jours à température ambiante et enfin broyées à l'état de poudre fine à l'aide d'un broyeur électronique. Par la suite la poudre a été conservée dans une boîte en verre à l'abri de la lumière.

2 Méthodologie

Le schéma ci-dessous décrit la démarche suivie pour la réalisation de ce travail.



3 Préparation des nanoparticules d'argent NPsAg

3.1 Préparation de l'extrait de la plante

L'extrait aqueux a été préparé dans un ballon de 250 mL en chauffant sous agitation deux (02) gramme de la poudre avec 200 mL d'eau ultra pure (0.1 g/ml) à 60°C pendant 30 min ; une fois refroidi, le mélange a été centrifugé à 5000 tours/min pendant 20 min pour être finalement filtré sous vide et réservé au frais à 4°C.



Figure 12 : Extrait aqueux final

3.2 Synthèse des NPsAg :

La synthèse consiste à mélanger un volume de l'extrait avec un volume de nitrates d'argent AgNO_3 (2mM) et chauffer la solution obtenue à une certaine température pour une période bien définie. La fin de la synthèse des NPsAg est repérée par le changement de couleur de la solution initiale en couleur plus sombre (brun).

La solution a été recouverte par du papier aluminium pour éviter la pénétration de la lumière. Le produit final a été centrifugé deux fois pendant 30 min pour récupérer les NPsAg qui à leur tour ont subi un lavage par de l'eau ultra pure et ont été centrifugées 3 fois pendant 30 min pour éliminer les impuretés et obtenir une poudre de NPsAg pure.

3.3 Optimisation des conditions opératoires

Les NPsAg sont influencées par plusieurs facteurs dont on peut citer les suivants : Le pH, l'intensité de la lumière, la température, durée de synthèse¹⁸ ainsi que les quantités mélangées d' AgNO_3 et de l'extrait⁵⁸.




Dans ce travail plusieurs plantes ont été testés pour la synthèse des NPsAg en prenant en considération les trois derniers effets mentionnés ci-dessus.

a-Plantes étudiées :

En premier lieu des essais de préparation des NPsAg ont été réalisés à partir des extraits de sept plantes médicinales différentes soumises aux mêmes conditions opératoires (à 40 °C pendant 24 h en mélangeant 1 ml d'extrait et 1 ml de solution d'AgNO₃) afin de choisir le matériel végétal le plus convenable pour la synthèse, les solutions obtenues ont été caractérisées par UV-Visible.

Les plantes testées sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3: Plantes testées pour la synthèse des NPsAg

Plante	Image	Composition chimique
Fruit du jujubier sauvage (<i>Ziziphus lotus</i> L.)		Fruit riche en vitamines A et C. ⁵⁹
Feuilles du pin d'Alep (<i>Pinus halepensis</i> L.)		Acides gras, polyphénols et vitamine E ⁶⁰ . Huile essentielle riche en hydrocarbonés (80.6%). ⁶¹
Marjolaine vraie (<i>Origanum majorana</i> L.)		Tanin, un principe amer, pentosane (0.3-0.4% à l'état frais et 0.7-0.8% à l'état sec). ⁶²

<i>Phyllanthus amarus</i>		Alcaloïdes, tannins, phénols, flavonoïdes terpènes et lignines ⁶³ .
Marrube blanc (<i>Marrubium vulgare</i> L.)		Diterpenes, flavonoïdes, esters de phénylpropanoïdes ⁶⁴
Inule visqueuse (<i>Dittrichia viscosa</i> L.)		Flavonoïdes, esters triterpènes, acides sesquiterpéniques ⁶⁵ .
Germandrée tomenteuse (<i>Teucrium polium</i> L.)		Tanins, flavonoïdes, trepnoïdes , iridoïdes.

b-Mélange en proportions différentes d' AgNO₃ et de l'extrait

La synthèse des NPsAg a été suivie en mélangeant les deux solutions à 40°C pendant 24h en proportions des volumes différentes en extrait et en AgNO₃ 2mM :

Rapport AgNO₃/extrait : 1/9, 2/8, 3/7, 4/6, 5/5, 6/4, 7/3, 8/2, 9/1.

c-Effet de la température

Pour étudier l'influence de cette dernière, la synthèse a été réalisée à différentes températures. Les températures étudiées sont les suivantes : 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C et 80°C.

d-Effet du temps

Ce facteur a été traité en réalisant l'étude à deux températures différentes :

Une fois à 40°C pour des périodes de temps différentes : 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h et 24h et une deuxième à 80°C pendant 30 min, 1h, 2h et 3h.

4 Caractérisation des nanoparticules d'argent

❖ Spectroscopie UV-Visible

▪ Principe :

La spectroscopie UV-Vis (ultraviolet-visible) est en effet une technique analytique très répandue qui mesure l'absorption ou la transmission de lumière UV ou visible par un échantillon. Les molécules dans un échantillon absorbent la lumière UV ou visible à des longueurs d'onde spécifiques en raison de transitions électroniques dans ces molécules. En mesurant l'absorption de la lumière à différentes longueurs d'onde, on peut obtenir un spectre UV-Vis caractéristique de l'échantillon, qui peut révéler des informations sur ses composants et leur concentration⁶⁶.

Les mesures spectrophotométriques ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque « specord 210 plus Analytik jena » (**Figure 13**) en utilisant des cuves en quartz de 10 mm de trajet optique.



Figure 13 : Appareil UV-Visible utilisé pour la caractérisation

❖ Spectroscopie Infrarouge (Fourier Transform Infrared , FTIR)

▪ *Principe :*

Le principe fondamental de la spectroscopie FTIR repose sur l'interaction entre la lumière infrarouge et les liaisons chimiques présentes dans les molécules. Les liaisons chimiques entre les atomes ont tendance à vibrer à des fréquences spécifiques qui correspondent aux longueurs d'onde de la lumière infrarouge. En mesurant l'absorption de la lumière infrarouge par un échantillon à différentes longueurs d'onde, on peut obtenir un spectre infrarouge caractéristique qui révèle les types de liaisons chimiques présentes dans l'échantillon. ⁶⁷.

Un spectromètre (ATR) FTIR *Cary 600 series FTIR spectrometer* manufacturé par Agilent Technologies a été utilisé pour cette analyse (**Figure 14**).



Figure 14 : Appareil FTIR utilisé pour la caractérisation

❖ Mesure de la taille des particules (ZetaSizer)

▪ *Principe :*

Les particules en suspension dans un liquide se déplacent de manière aléatoire en raison des collisions avec les molécules du liquide, un phénomène appelé mouvement Brownien. Lorsqu'elles sont éclairées par un faisceau laser, ces particules dispersent la lumière de manière dynamique (DLS, Dynamic light scattering) en raison de leur mouvement. La DLS mesure les fluctuations de cette lumière dispersée pour déterminer la taille des particules. ⁶⁸

Un *Malvern Zetasizer Nano ZS, UK* (**Figure 15**) a été utilisé pour analyser la taille des particules et la distribution des nanoparticules en les dispersant dans l'eau ultra pure à température 25°C.



Figure 16: Appareil Zetasizer utilisé pour la caractérisation

❖ La microscopie électronique à balayage (MEB)

▪ *Principe :*

Un microscope électronique à balayage est un instrument permettant d'observer et d'analyser la microstructure de la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons énergétiques finement focalisé.

- Un système électron-optique est utilisé pour former la sonde électronique qui peut être balayée sur la surface de l'échantillon.
- Divers signaux sont générés par l'interaction de ce faisceau avec l'échantillon. Ces signaux peuvent être recueillis ou analysés à l'aide de détecteurs appropriés.
- Pour l'imagerie, l'amplitude du signal obtenu à chaque position de la trame peut être assemblée pour former une image.

Un *Coxem EM-30* a été utilisé pour la caractérisation.



Figure 16 : MEB utilisé pour la caractérisation

5 Application de l'activité catalytique

L'activité catalytique des NPsAg synthétisées a été testée en suivant la dégradation du bleu de méthylène, pour se faire deux protocoles ont été étudiés :

- **Sous irradiation UV :**

Pour cette étude, deux béchers irradiés par une lampe UV ont été utilisés :

Le 1^{er} bécher rempli avec 20 ml de BM seulement.

Le 2^{ème} contenant le même volume en BM dans lequel 300 µl de NPsAg (60 mg/ml) a été ajouté.

Les deux ont été soumis à une agitation pendant 4h et 6h. La solution contenant les NPsAg a été centrifugée et le surnageant a été caractérisé par UV-Visible.

- **En présence du NaBH₄ :**

Pour réaliser cette étude, la dégradation du BM a été suivie par deux façons :

La première concerne seulement l'action du NaBH₄ sur le colorant, elle consiste à mélanger 1 ml de solution de NaBH₄ (1 mM) avec 1.5 ml de BM (1 mM).

La deuxième concerne l'implication des NPsAg en présence du NaBH₄ sur dans la dégradation du BM. La même procédure réalisée dans le 1^{er} cas a été suivie en ajoutant une quantité de NPsAg dans le mélange.

La dégradation a été observée à différentes périodes et suivie par UV-Visible après avoir analysé le surnageant du mélange centrifugé.



Figure 17 : Solution des NPsAg



Figure 18 : Solution du BM

Dans les deux cas le pourcentage de la dégradation a été calculé par la formule ci-dessous :

$$D \% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100$$

Où :

D% : Pourcentage de dégradation

A₀ : L'absorbance de BM avant l'ajout

A_t : L'absorbance après l'ajout des NPsAg

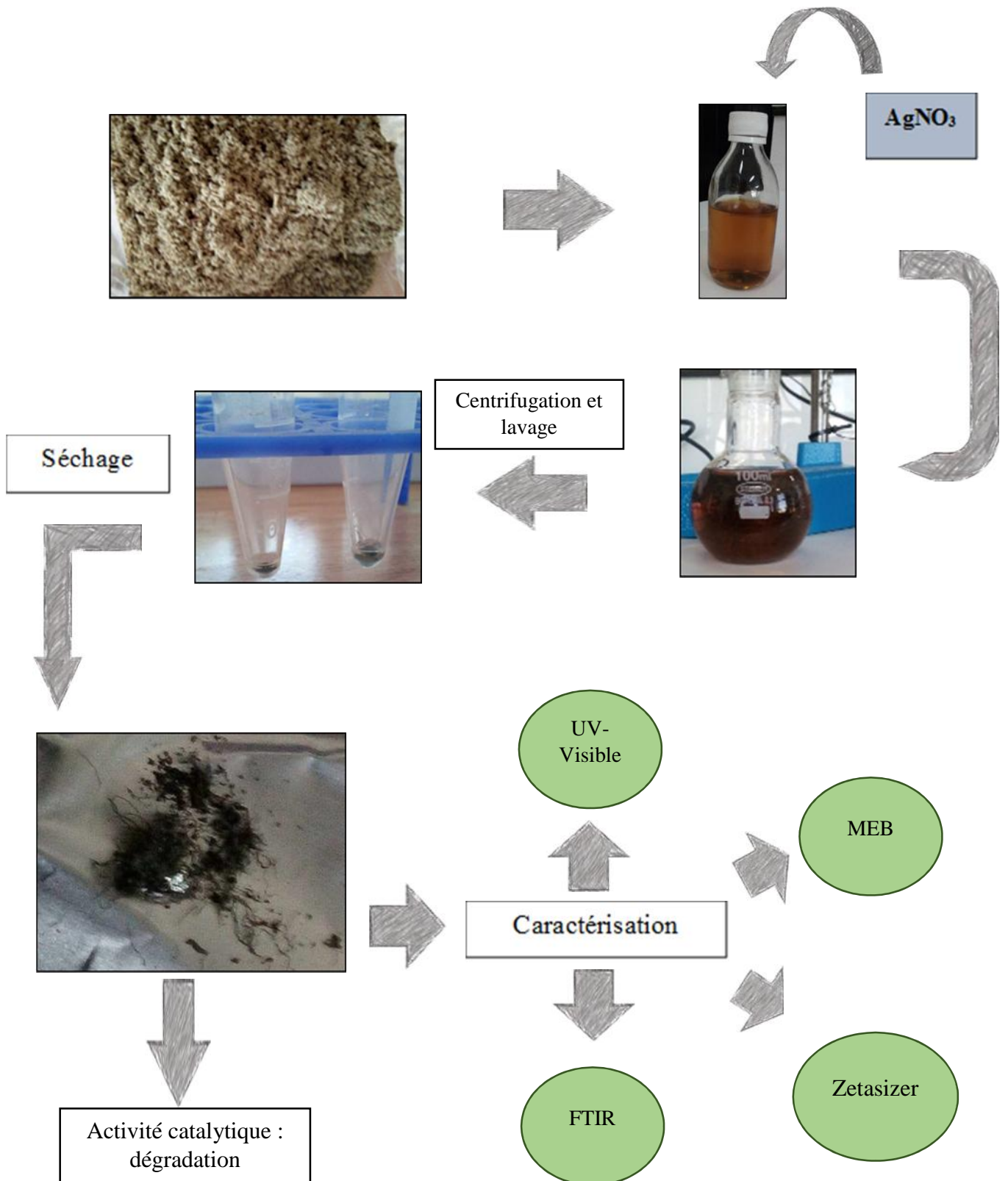


Figure 19 : Représentation schématique de la synthèse et la caractérisation des nanoparticules et de la dégradation.

Chapitre III :

Résultats et discussion

1. Caractérisation

Examen visuel et analyse par spectroscopie UV-Visible

Initialement, après l'ajout de l'extrait aqueux à la solution de nitrate d'argent, la couleur est devenue brun foncé en raison de la résonance plasmonique de surface (SPR) et de la réduction des ions d'argent en nanoparticules d'argent. L'analyse spectrale UV-Vis a été effectuée à 400-500 nm.

Les résultats indiqués ci-dessous ont été obtenus après avoir diluer trois fois avant de faire la mesure de l'absorbance.

a-Choix de plante :

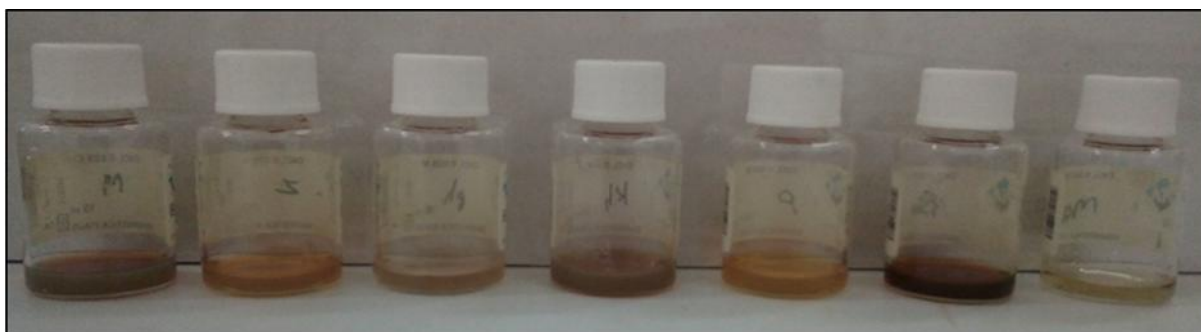


Figure 20 : Synthèse finale à partir des différentes plantes testées. De gauche à droite : *Marrubium vulgare*, *Ziziphus lotus*, *Phyllanthus amarus*, *Teucrium polium*, *Pinus halepensis*, *Origannum vulgare* et *Dittrichia viscosa*

A la fin de la synthèse, chaque solution a eu un changement de couleur unique indiquant la présence des NPsAg. Quelques-unes n'ont pas subi un grand changement et la couleur été pratiquement la même que celle à l'état initiale ; c'est le cas pour le *Phyllanthus amarus* et *Dittrichia viscosa*, ; d'autres ont subi un léger changement (*Ziziphus lotus* et *Pinus halepensis*) alors que les trois restantes (*Marrubium vulgare*, *Teucrium polium* et *Origannum vulgare*) sont celles qui ont eu le changement le plus remarquable : une couleur plus sombre.

Comme il a été mentionné au paravent, le changement de la couleur vers le marron indique la présence des NPsAg, et donc le plus sombre la solution l'est, plus elle est concentrée en NPsAg. Cela nous indique que les solutions préparées à partir des extraits des trois dernières plantes mentionnées dans le paragraphe précédent sont les plus riches en NPsAg. La mesure de l'absorbance par UV-Visible a bien vérifié ces résultats : les solutions préparées à partir des

trois plantes ont démontré les absorbances les plus importantes avec l'*Orriganum vulgare* la plus élevée, suivie par le *Teucrium polium* et enfin le *Marrubium vulgare*.

Cette différence est certainement due aux diverses substances bioactives qui varient d'une plante à une autre ce qui vérifie l'importance du bon choix de la plante pour la synthèse verte des nanoparticules.

La plante médicinale *Teucrium polium* a été choisie pour la synthèse des NPsAg.

b-Mélange en proportions d'AgNO₃ et de l'extrait :

Comme le montre la figure 21, l'augmentation en AgNO₃ fait augmenter l'absorbance plus considérablement que lorsque la quantité de l'extrait est plus élevée.

Bien que la formation et la stabilité des NPsAg sont due à la réduction des Ag⁺ par les molécules bioactives présentes au sein de l'extrait, il est déconseillé d'augmenter la quantité de l'extrait car ces molécules qui seront présentes en quantité encore plus considérable empêcheront l'agrégation et l'augmentation de la stabilité des NPsAg formées ¹⁸.

D'après les résultats indiqués sur la **figure 21**, la meilleure condition était lorsque les deux solutions (AgNO₃ et l'extrait) sont mélangées en mêmes proportions (5 :5) comme elle a permis d'avoir la meilleure absorbance à une longueur d'onde comprise dans l'intervalle 400-450 nm. Cependant, le mélange avec un rapport de 1 :9 et 2 :8 (v/v) d'extrait et d'AgNO₃ n'a pas montré le pic caractéristique des nanoparticules d'argent.

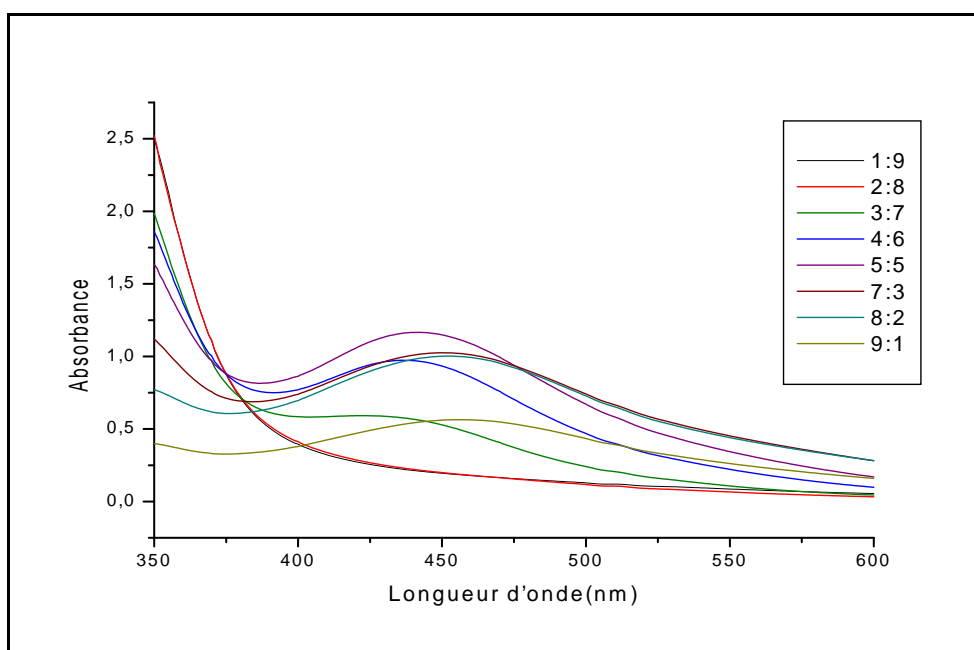


Figure 21 : Spectre UV-Visible pour les NPsAg formées à différentes proportions extrait/AgNO₃

c-Effet de la température

Pour étudier l'influence de la température sur la synthèse des nanoparticules, la réaction a été effectuée à différentes températures dans la plage de 30°C à 80°C.

Comme est illustré sur la **figure 22**, la bande d'absorption devient de plus en plus intense chaque fois que la température augmente.

L'importance de ce paramètre est observée surtout à 30°C où il y'a pratiquement absence des NPsAg ; en fait la température agit sur leur morphologie et sur leur taille : La température élevée favorise la nucléation et la réduction des Ag^+ et la formation des NPsAg à petite taille plus rapidement tandis qu'une température basse ne fait qu'augmenter la taille des NPsAg ¹⁸.

Il est bien connu que les meilleures NPsAg se caractérisent par leur petite taille et donc la température de 80°C a été fixée pour réaliser la synthèse.

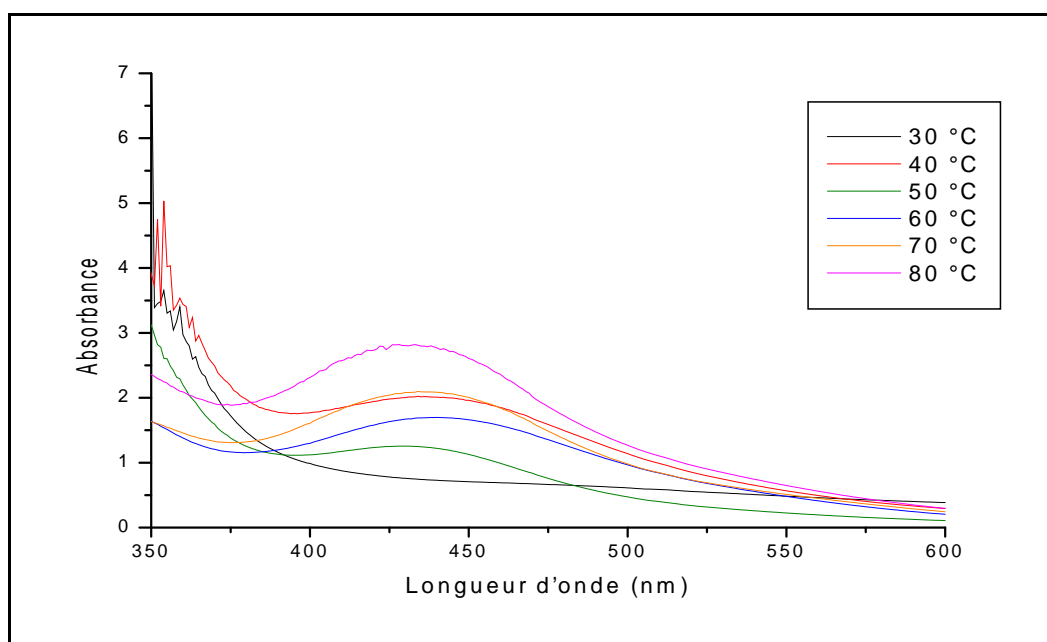


Figure 22 : Spectre UV-Visible des NPsAg formées à différentes températures

d-Effet de temps :

D'après la **figure 23** la bande d'absorption correspondante aux NPsAg augmente chaque fois que la synthèse dure plus longtemps jusqu'à atteindre la valeur la plus importante après 24h à 40°C.

La même remarque est faite pour l'essai réalisé à 80°C illustré dans la **figure 24** : Les NPsAg continuent de croître avec le temps, après 30 min, la présence des NPsAg est repérée mais en quantité modérée alors qu'après 1 h, 2 h et 3 h la solution devient encore plus riche jusqu'à atteindre la valeur maximale après 2 h de synthèse.

On conclut qu'une relation proportionnelle existe entre la durée de la synthèse et la quantité des NPsAg formée (le temps favorise la formation des NPsAg).

Afin d'éviter l'évaporation à 80°C, la durée de 1 h a été fixée pour la synthèse des NPsAg.

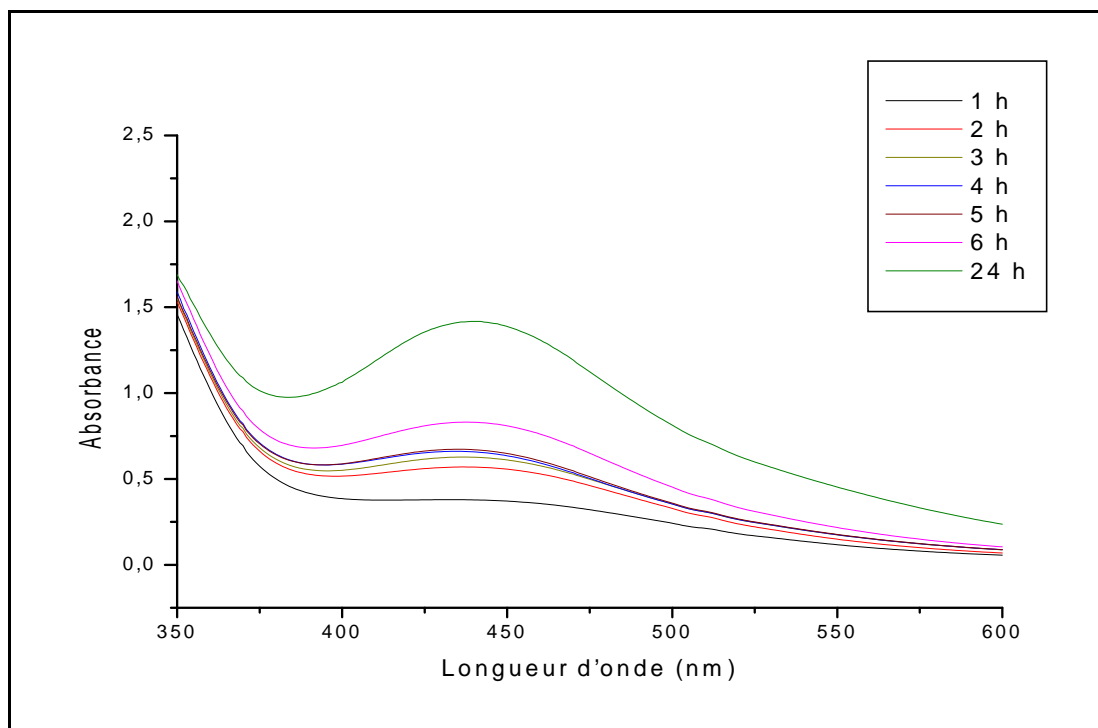


Figure 23 : Spectre UV-Visible des NPsAg synthétisées à 40°C en fonction de temps

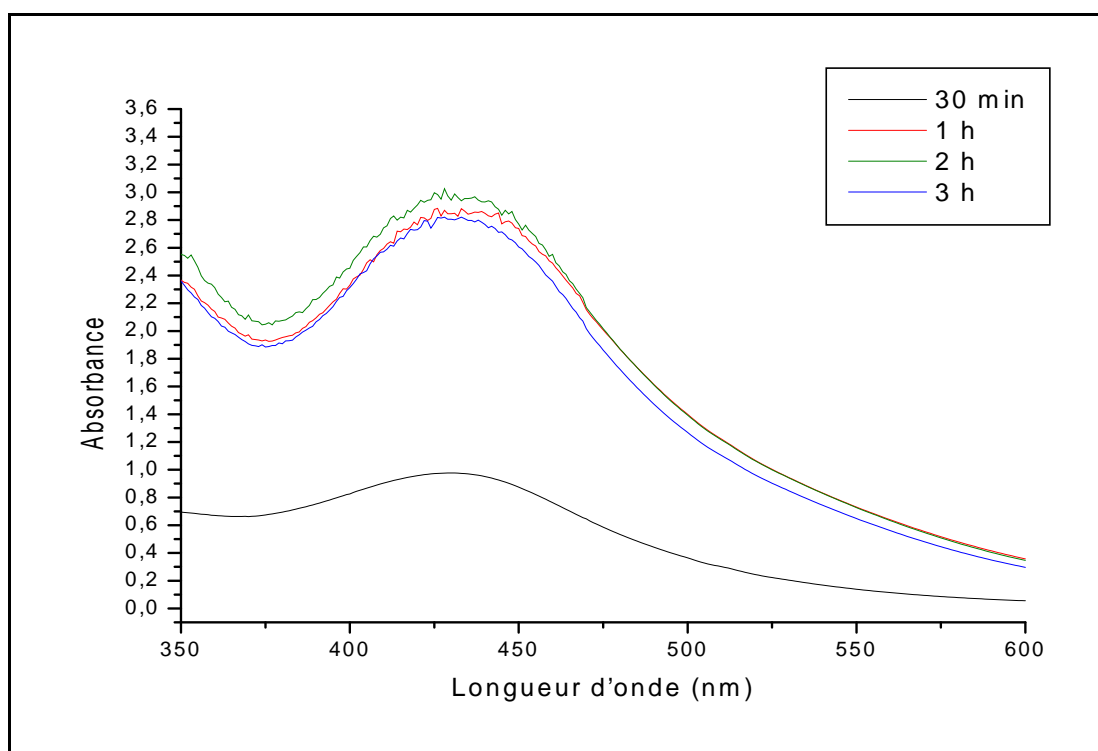


Figure 24 : Spectre UV-Visible des NPsAg synthétisées à 80°C en fonction de temps

Caractérisation par spectroscopie FTIR

La spectroscopie FTIR a été utilisée pour identifier les composés de l'extrait qui peuvent agir comme agent réducteur des ions Ag^+ ou comme agent d'encapsulation des NPs.

La **figure 25** correspondante au spectre FTIR de l'extrait a révélé que ce dernier abrite certains groupements fonctionnels : Un 1^{er} pic moyennement large situé à 3260 cm^{-1} marque la présence d'un groupement O-H, un 2^{ème} situé à 2926 cm^{-1} correspond à l'élongation du C-H, un autre à 2353 cm^{-1} (doublet faible) correspond au CO_2 ; le pic présent à 1600 cm^{-1} correspond au C=C, celui à 1394 cm^{-1} attribué à la déformation du groupement O-H et enfin la présence du C-C est observé à 1032 cm^{-1} .

A partir du spectre des NPsAg illustré dans la **figure 26**, on a pu remarquer que la transmittance décroît indiquant donc la consommation de certains composés pour la formation des NPs. Ceci est observé à 3280 cm^{-1} où elle a diminué jusqu'aux environs de 52% alors qu'elle était au voisinage de 81% dans l'extrait indiquent la consommation du groupement OH (ce qui est souvent mentionné dans la littérature comme étant le groupement responsable de la stabilisation et la réduction des Ag^+ en Ag) alors qu'une absence totale des pics est remarquée à 1394 cm^{-1} et 1257 cm^{-1} .

La présence des pics dans le spectre des NPsAg déjà observés dans le spectre de l'extrait et la diminution de leurs intensités confirment l'implication de l'extrait dans la réduction des ions Ag^+ et la formation des NPsAg grâce aux groupements présents dans les substances phytoactives qui dans ce cas peuvent s'agir des polyphénols et plus précisément les flavonoïdes.

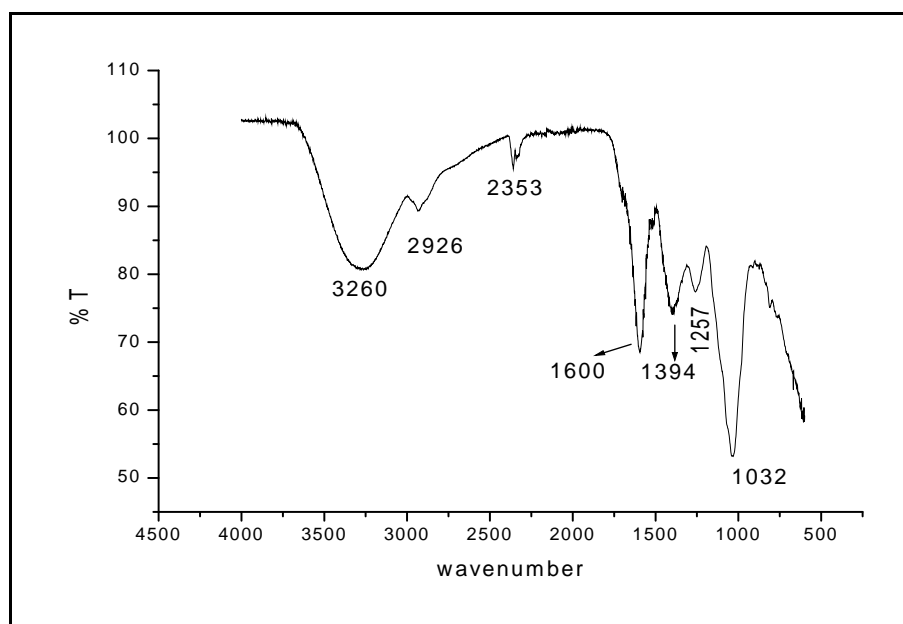


Figure 25 : Spectre FTIR d'extrait de plante

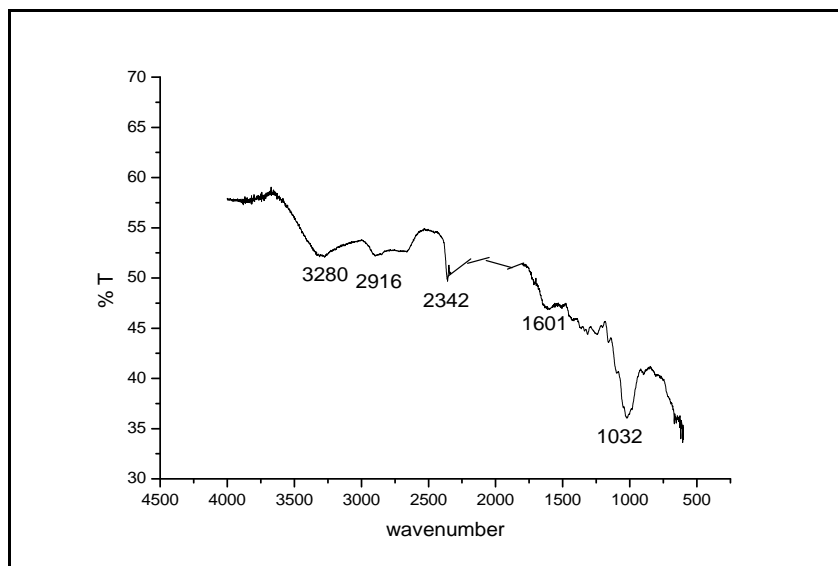


Figure 26 : Spectre FTIR des NPsAg obtenues

Caractérisation par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est l'une des techniques les plus connues qui repose sur les principes de la diffusion de la lumière pour mesurer la taille et la stabilité des particules dans une solution. Les NpsAg synthétisés ont également été caractérisés à l'aide de la DLS. La distribution de la taille moyenne des particules des NpsAg est présentée dans la figure 27.

Les NPsAg obtenues sont stables, homogènes et monodispersées. Ces résultats sont vérifiés par l'obtention d'un pic unique avec une intensité de 100 % , de diamètre moyen Z de 85,14 nm et da faible valeur de l'indice de polydispersité (PdI) égale 0.258 avec une ordonnée à l'origine de 0,876 et un écart type de 60,14 nm ⁷⁰.

	Size (d.nm)	% Intensity	Width (d.nm)
Z-Average (d.nm): 85,14	Peak 1 : 118,1	100,0	60.14
PdI: 0,258	Peak 2 : 0,000	0,0	0,000
Intercept : 0,876	Peak 3 : 0,000	0,0	0,000
Result quality Good			

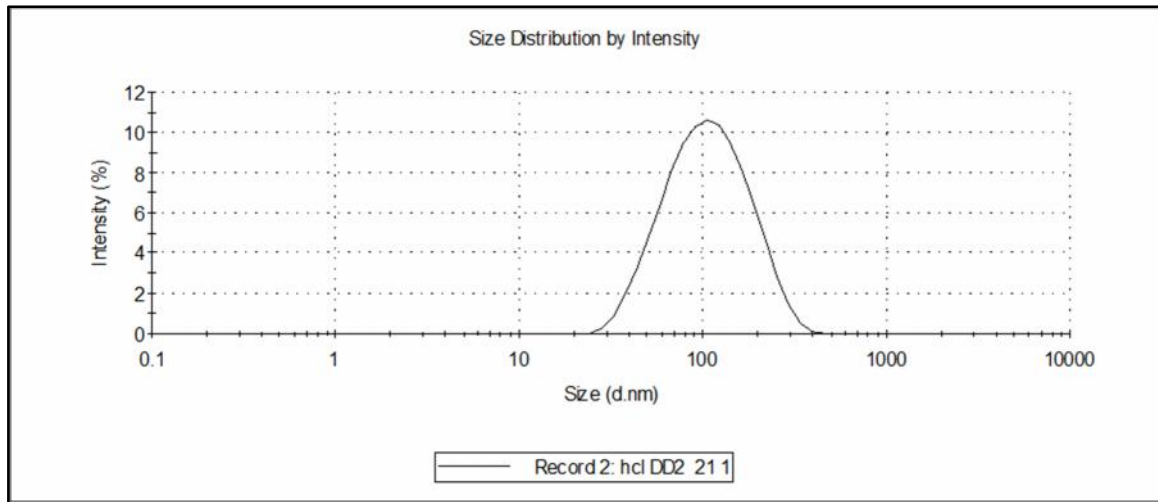


Figure 27 : Analyse DLS de la suspension des NPsAg synthétisées

La microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie et la topographie de la surface des AgNps ont été observées à l'aide du MEB. La figure 28 montre que la morphologie des AgNps synthétisées est homogène et agglomérée. Les images SEM ont été examinées à un grossissement de 1.5k et à une échelle de 10 μm , ce qui montre que les tailles des particules primaires synthétisées sont de l'ordre du nanomètre.

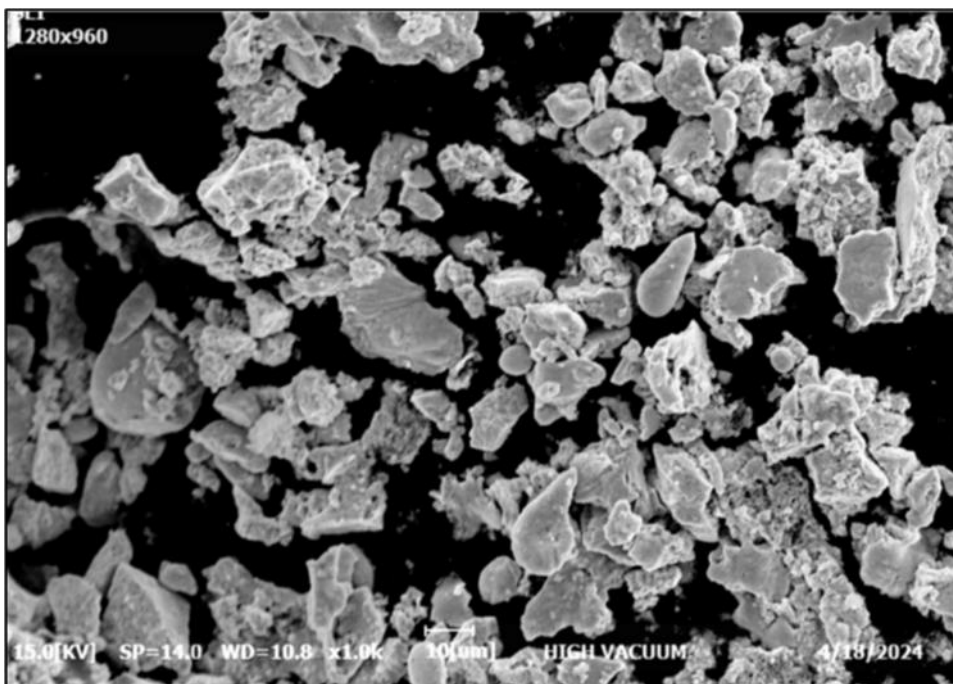


Figure 28 : Image des NPsAg par MEB x1.0K

2 Application : Evaluation de l'activité catalytique

❖ Sous irradiation UV

Pour évaluer le potentiel catalytique, les NPsAg synthétisées ont été utilisées pour la dégradation de d'un polluant anthropogénique nocif pour l'environnement. La réaction de dégradation a été menée contre le colorant azoïque (bleu de méthylène).

La toute première remarque faite sur la **figure 29** s'agit de la diminution de l'absorbance du BM une fois les NPsAg furent ajoutées indiquant donc le pouvoir catalytique qu'elles exercent.

Après 4 h, l'absorbance a diminué jusqu'aux environs de 0.87 et le pourcentage de dégradation calculé $D\% = 16.44\%$. Après 6 h, la dégradation n'a pratiquement pas amélioré : l'absorbance n'a diminué que jusqu'à 0.85 et $D\% = 18.45\%$.

Ces résultats ne sont que le produit de l'ajout des NPsAg et les faibles valeurs sont dû à la faible intensité de la lampe UV utilisée pour l'irradiation et indiquant par suite l'indispensabilité du facteur de l'intensité de la lumière.

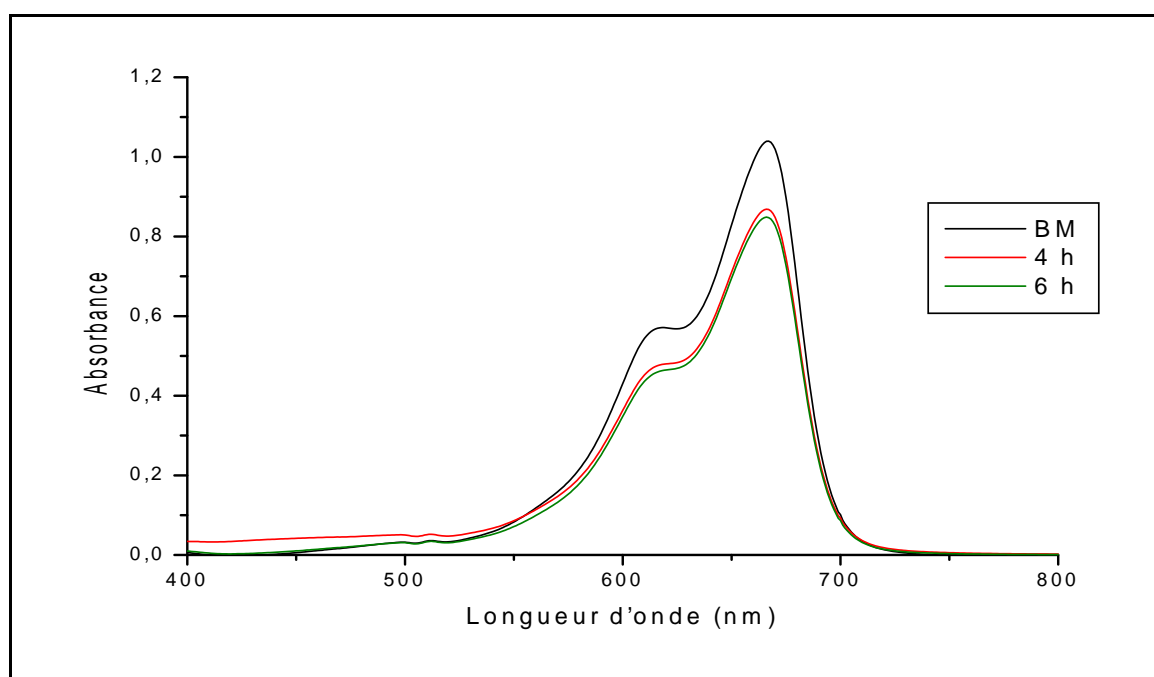


Figure 29 : Spectre UV-Visible de la photodégradation du BM sous irradiation UV en présence des NPsAg

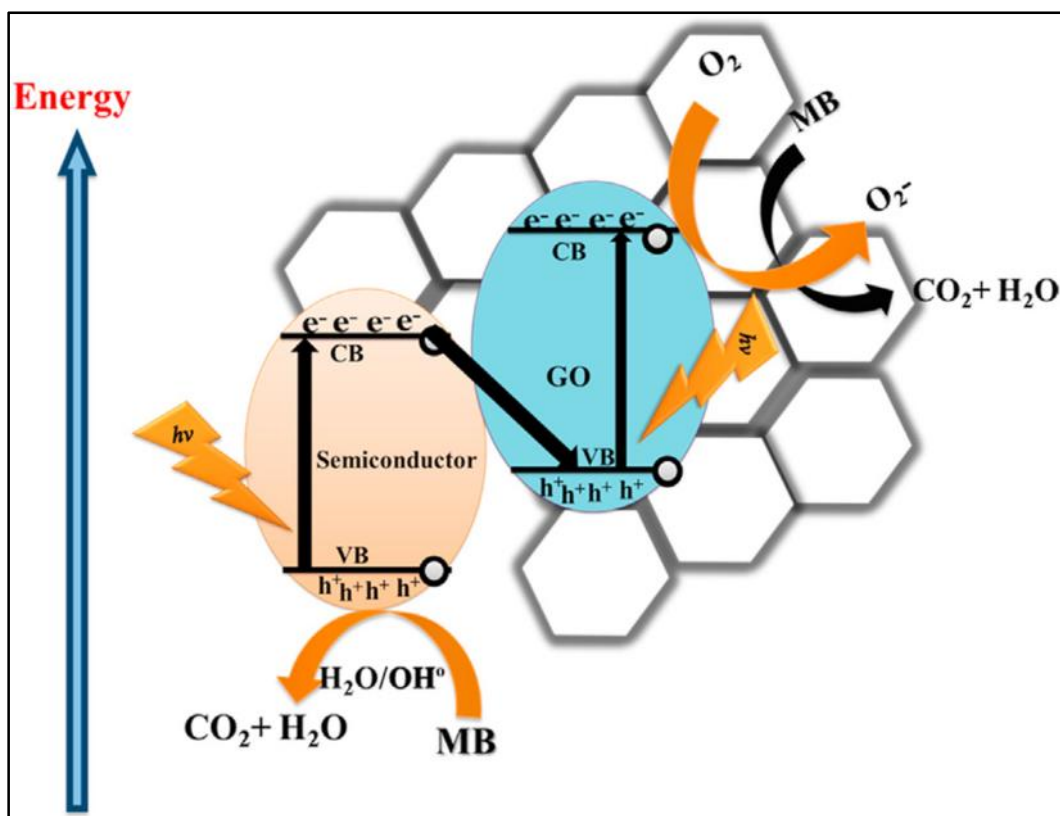


Figure 30 : Mécanisme de la photodégradation du MB ⁴⁵

❖ En présence du $NaBH_4$

La réduction du MB a été étudiée avec du $NaBH_4$ aqueux et des nanoparticules d'argent qui agissent comme catalyseur de la réaction. Bien que la réduction du MB avec le $NaBH_4$ soit possible, elle est limitée par les barrières cinétiques dues à la différence de potentiel thermodynamique du donneur d'électrons ($NaBH_4$) et de l'accepteur (MB). Cette différence de potentiel diminue la faisabilité de la réaction. Ainsi, pour surmonter cet obstacle, des nanoparticules d'argent ont été utilisées comme nanocatalyseurs afin de faciliter le relais des électrons du donneur à l'accepteur.

Dans le cas où le $NaBH_4$ a été ajouté seul au MB comme c'est indiqué sur la **Figure 31**, l'intensité la bande d'absorption (1.04) du colorant diminue après 2 min de l'ajout de réducteur indiquent sa dégradation et continue de diminuer jusqu'à ne plus subir une variation remarquable pour atteindre une valeur d'absorbance limite (0.81) après 40 min.

Le pourcentage de dégradation calculé $D \% = 22.12 \%$.

Dans le deuxième cas illustré par la **Figure 32** où les NPsAg ont été ajoutées : la dégradation est plus importante par rapport au cas précédent où le $NaBH_4$ est seul.

L'ajout des NPsAg a fait diminuer considérablement l'intensité de la bande du BM au point qu'après 28 min de réaction la bande n'est presque plus visible indiquant sa dégradation totale et sa disparition.

Le D % calculé est égal à 93.27 % vérifiant par conséquent l'efficacité catalytique exercé par les NPsAg dans la photodégradation.

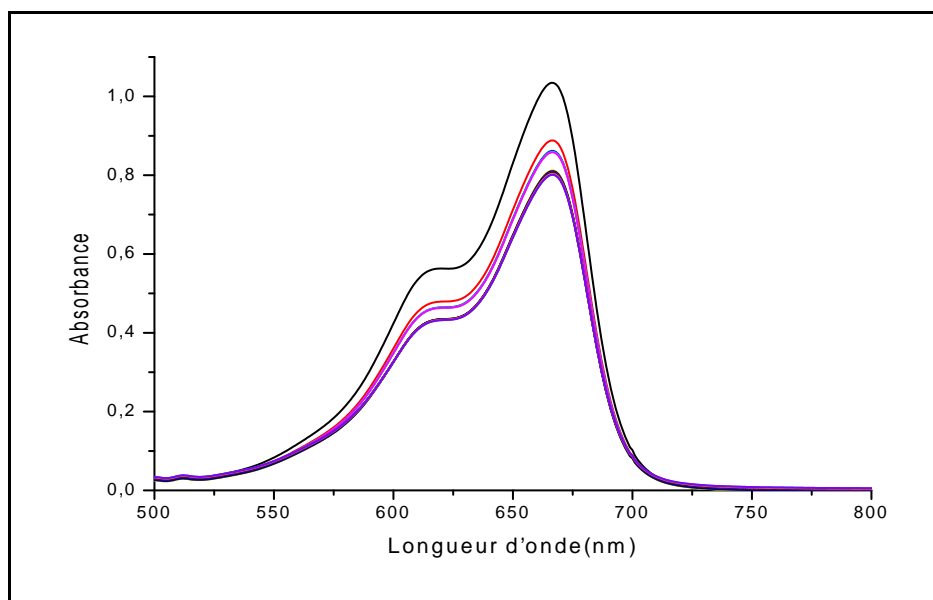


Figure 31 : Spectre UV-Visible pour la dégradation du BM en présence de NaBH₄

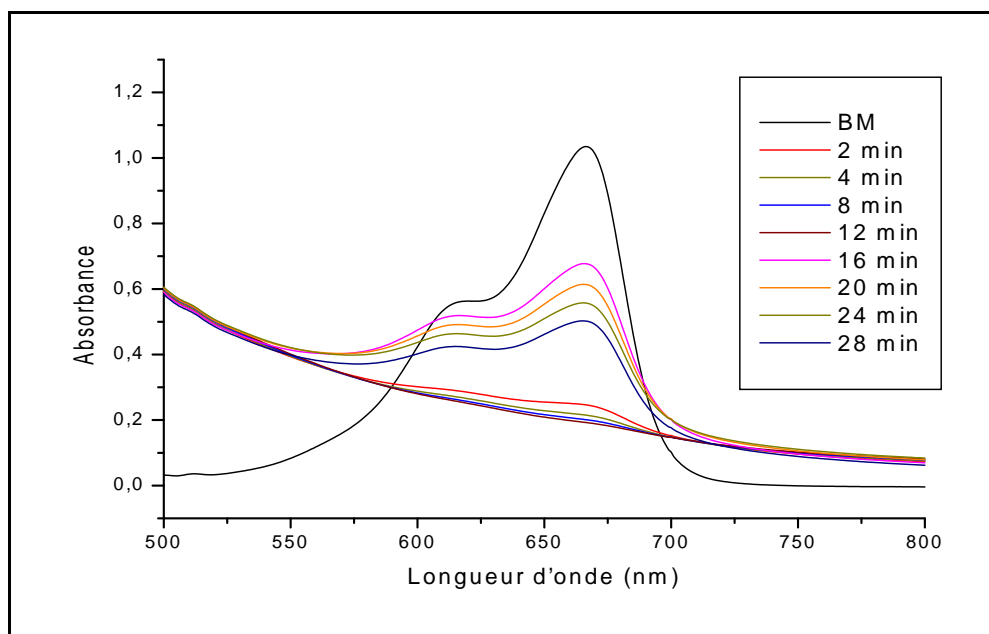


Figure 32 : Spectre UV-Visible de la dégradation du BM en présence du NaBH₄ et les NPsAg

▪ **Mécanisme proposé pour l'explication du phénomène :**

A ce jour-là le mécanisme exact pour expliquer le phénomène produit ainsi que le rôle joué par les NPsAg pendant la catalyse ne sont que des hypothèses.

Les NPsAg sont supposées être des sites actifs qui permettent le transfert des électrons pendant que le NaBH₄ réduit le BM. Le processus entier est un mécanisme redox dans lequel le BM agissant autant qu'accepteur reçoit les électrons transférés à partir des ions donneurs BH₄⁻ ; ce transfert est rapide et est assuré par les NPsAg agissant comme catalyseur et le NaBH₄ comme réducteur ¹.

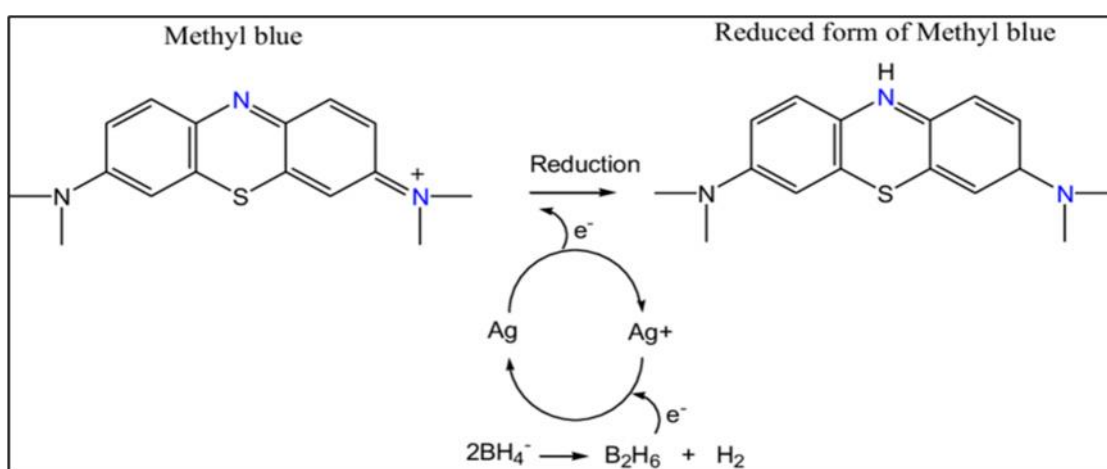


Figure 33 : Mécanisme possible pour la réduction du BM par les NPsAg en présence du NaBH₄ ¹

Conclusion

Conclusion

Les recherches réalisées ces derniers temps ont indiqué que la synthèse verte impliquant l'utilisation des plantes médicinales est un bon alternatif pour la production des nanoparticules d'argent. C'est ce qu'a été traité dans cette étude.

Dans ce travail on a pu synthétiser des nanoparticules d'argent par voie verte en utilisant un extrait de plante médicinale. L'étude a démontré que les NPsAg en se formant sont affectées par plusieurs facteurs :

Le temps d'incubation et leur croissance sont tous les deux liés de façon proportionnelle : Plus la synthèse dure plus longtemps, plus de NPsAg sont formées ; la même remarque est faite pour la température qui en augmentant fait croître la vitesse de la réaction et la concentration des NPsAg ; les quantités d'extrait et de solution de nitrates d'argent mélangées aussi sont avérées avoir une forte influence sur la synthèse.

La caractérisation par UV-Visible a indiqué leur présence par une bande d'absorption sur un intervalle de longueur d'onde de 400-450 nm ; le FTIR a révélé que la diminution de l'intensité des pics de certains groupements fonctionnels présents dans l'extrait est due à leur consommation pour réduire les ions d'argent et former les nanoparticules. La mesure du potentiel zêta a vérifié leur stabilité et nature monodispersante tandis que le MEB a révélé une grande densité et large distribution.

Enfin les NPsAg préparées ont démontré un potentiel important autant qu'agents catalyseurs en dégradant et éliminant le bleu de méthylène de l'eau en présence du NaBH_4 . Ce résultat offre la possibilité d'exploiter ces particules en applications environnementaux et plus particulièrement dans le secteur de traitement et purification de l'eau.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Abdul Hadi, A.; Ng, J.; Shamsuddin, M.; Matmin, J.; Ahmad Nizam Nik Malek, N., Green synthesis of silver nanoparticles using *Diplazium esculentum* extract: catalytic reduction of methylene blue and antibacterial activities. *Chemical Papers* **2021**, *76*.
2. Mansoori, G. A.; Soelaiman, T. F., *Nanotechnology--An introduction for the standards community*. ASTM International: 2005.
3. Bayda, S.; Adeel, M.; Tuccinardi, T.; Cordani, M.; Rizzolio, F., The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine. *Molecules* **2019**, *25* (1), 112.
4. Punia, P.; Bharti, M. K.; Chalia, S.; Dhar, R.; Ravelo, B.; Thakur, P.; Thakur, A., Recent advances in synthesis, characterization, and applications of nanoparticles for contaminated water treatment- A review. *Ceramics International* **2021**, *47* (2), 1526-1550.
5. Chauvel, R. Application des nanoparticules d'argent en thérapeutique. 2018.
6. Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I., Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry* **2019**, *12* (7), 908-931.
7. Toyokazu, Y., Chapter 1 - Basic Properties and Measuring Methods of Nanoparticles. In *Nanoparticle Technology Handbook (Third Edition)*, Naito, M.; Yokoyama, T.; Hosokawa, K.; Nogi, K., Eds. Elsevier: 2018; pp 3-47.
8. Syafiuddin, A.; Salmiati; Salim, M. R.; Beng Hong Kueh, A.; Hadibarata, T.; Nur, H., A review of silver nanoparticles: research trends, global consumption, synthesis, properties, and future challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2017**, *64* (7), 732-756.
9. Lanone, S.; Boczkowski, J., Les sources de nanoparticules. *Revue française d'allergologie* **2010**, *50* (3), 211-213.
10. Yah, W. O.; Yamamoto, K.; Jiravanichanun, N.; Otsuka, H.; Takahara, A., Imogolite reinforced nanocomposites: multifaceted green materials. *Materials* **2010**, *3* (3), 1709-1745.
11. Ma, W.; Yah, W. O.; Otsuka, H.; Takahara, A., Surface functionalization of aluminosilicate nanotubes with organic molecules. *Beilstein journal of nanotechnology* **2012**, *3* (1), 82-100.
12. Amara, H. Rôle du catalyseur métallique dans la croissance des nanotubes de carbone: simulations Monte Carlo dans un modèle liaisons fortes. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2005.

13. Kshtriya, V.; Koshti, B.; Gour, N., Chapter Four - Green synthesized nanoparticles: Classification, synthesis, characterization, and applications. In *Comprehensive Analytical Chemistry*, Verma, S. K.; Das, A. K., Eds. Elsevier: 2021; Vol. 94, pp 173-222.
14. Abraham, J.; Jose, B.; Jose, A.; Thomas, S., Chapter 2 - Characterization of green nanoparticles from plants. In *Phytonanotechnology*, Thajuddin, N.; Mathew, S., Eds. Elsevier: 2020; pp 21-39.
15. Magdy, G.; Aboelkassim, E.; Abd Elhaleem, S. M.; Belal, F., A comprehensive review on silver nanoparticles: Synthesis approaches, characterization techniques, and recent pharmaceutical, environmental, and antimicrobial applications. *Microchemical Journal* **2024**, *196*, 109615.
16. Noah, N., Chapter 6 - Green synthesis: Characterization and application of silver and gold nanoparticles. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, Shukla, A. K.; Iravani, S., Eds. Elsevier: 2019; pp 111-135.
17. Mahboub, S. Biosynthèse et application des nanoparticules (Ag, CuO et ZnO) à partir des plantes sahariennes. Université Kasdi Merabah Ouargla, 2023.
18. Alharbi, N. S.; Alsubhi, N. S.; Felimban, A. I., Green synthesis of silver nanoparticles using medicinal plants: Characterization and application. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* **2022**, *15* (3), 109-124.
19. Kotcherlakota, R.; Das, S.; Patra, C. R., Chapter 16 - Therapeutic applications of green-synthesized silver nanoparticles. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, Shukla, A. K.; Iravani, S., Eds. Elsevier: 2019; pp 389-428.
20. Bendob, Y.; Khidouri, L. Biosynthèse des nanoparticules à base des dattes (*Phoenix dactylifera* L). Université Kasdi Merbah Ouargla, 2022.
21. Zhang, X.-F.; Liu, Z.-G.; Shen, W.; Gurunathan, S., Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International journal of molecular sciences* **2016**, *17* (9), 1534.
22. Iravani, S., Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green chemistry* **2011**, *13* (10), 2638-2650.
23. Kumar, H.; Venkatesh, N.; Bhowmik, H.; Kuila, A., Metallic nanoparticle: a review. *Biomed. J. Sci. Tech. Res* **2018**, *4* (2), 3765-3775.
24. Renner, H.; Schlamp, G.; Zimmermann, K.; Weise, W.; Tews, P.; Dermann, K.; Knödler, A.; Schröder, K. H.; Kempf, B.; Lüscho, H. M., Silver, silver compounds, and silver alloys. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* **2000**.

25. Mathur, P.; Jha, S.; Ramteke, S.; Jain, N., Pharmaceutical aspects of silver nanoparticles. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology* **2018**, *46* (sup1), 115-126.
26. Reti, A.; Mridha, S., Silver: Alloying, Properties, and Applications. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier: 2016.
27. Zohra, B. F.; Brahimi Samira, F. R.; Khoulood, R. La synthèse biologique de nanoparticules et criblage de leurs activités antibactériennes. Guelma, 2022.
28. Ijaz, I.; Bukhari, A.; Gilani, E.; Nazir, A.; Zain, H.; Saeed, R.; hussain, S.; hussain, T.; bukhari, A.; naseer, y.; aftab, R., Green synthesis of silver nanoparticles using different plants parts and biological organisms, characterization and antibacterial activity. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* **2022**, *18*, 100704.
29. Kodintcev, A. N., Characterization and potential applications of silver nanoparticles: an insight on different mechanisms. *Chimica Techno Acta. 2022. Vol. 9. 4* **2022**, *9* (4).
30. Luksiene, Z., 16 - Nanoparticles and their potential application as antimicrobials in the food industry. In *Food Preservation*, Grumezescu, A. M., Ed. Academic Press: 2017; pp 567-601.
31. Rajam, B. M.; Ramasamy, P.; Mahalingam, U., Chapter 5 - Antimicrobial activity of green synthesized plasmonic nanoparticles. In *Materials for Biomedical Engineering*, Holban, A.-M.; Grumezescu, A. M., Eds. Elsevier: 2019; pp 117-151.
32. Abdulazeem, L.; Alasmari, A. F.; Alharbi, M.; Alshammari, A.; Muhseen, Z. T., Utilization of aqueous broccoli florets extract for green synthesis and characterization of silver nanoparticles, with potential biological applications. *Heliyon* **2023**, *9* (9), e19723.
33. Abdelghany, T.; Al-Rajhi, A. M.; Al Abboud, M. A.; Alawlaqi, M.; Ganash Magdah, A.; Helmy, E. A.; Mabrouk, A. S., Recent advances in green synthesis of silver nanoparticles and their applications: about future directions. A review. *BioNanoScience* **2018**, *8*, 5-16.
34. Das, P.; Ghosal, K.; Jana, N. K.; Mukherjee, A.; Basak, P., Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using belladonna mother tincture and its efficacy as a potential antibacterial and anti-inflammatory agent. *Materials Chemistry and Physics* **2019**, *228*, 310-317.
35. Balan, K.; Qing, W.; Wang, Y.; Liu, X.; Palvannan, T.; Wang, Y.; Ma, F.; Zhang, Y., Antidiabetic activity of silver nanoparticles from green synthesis using *Lonicera japonica* leaf extract. *Rsc Advances* **2016**, *6* (46), 40162-40168.
36. Karan, T.; Gonulalan, Z.; Erenler, R.; Kolemen, U.; Eminagaoglu, O., Green synthesis of silver nanoparticles using *Sambucus ebulus* leaves extract: Characterization, quantitative

analysis of bioactive molecules, antioxidant and antibacterial activities. *Journal of Molecular Structure* **2024**, *1296*, 136836.

37. Borah, D.; Das, N.; Sarmah, P.; Ghosh, K.; Chandel, M.; Rout, J.; Pandey, P.; Ghosh, N. N.; Bhattacharjee, C. R., A facile green synthesis route to silver nanoparticles using cyanobacterium *Nostoc carneum* and its photocatalytic, antibacterial and anticoagulative activity. *Materials Today Communications* **2023**, *34*, 105110.

38. Sharma, V.; Kaushik, S.; Pandit, P.; Dhull, D.; Yadav, J. P.; Kaushik, S., Green synthesis of silver nanoparticles from medicinal plants and evaluation of their antiviral potential against chikungunya virus. *Applied microbiology and biotechnology* **2019**, *103*, 881-891.

39. Awad, M. A.; A. Hendi, A.; Ortashi, K. M.; Alzahrani, B.; Soliman, D.; Alanazi, A.; Alenazi, W.; Taha, R. M.; Ramadan, R.; El-Tohamy, M.; AlMasoud, N.; Alomar, T. S., Biogenic synthesis of silver nanoparticles using *Trigonella foenum-graecum* seed extract: Characterization, photocatalytic and antibacterial activities. *Sensors and Actuators A: Physical* **2021**, *323*, 112670.

40. Ravichandran, V.; Vasanthi, S.; Shalini, S.; Shah, S. A. A.; Tripathy, M.; Paliwal, N., Green synthesis, characterization, antibacterial, antioxidant and photocatalytic activity of *Parkia speciosa* leaves extract mediated silver nanoparticles. *Results in Physics* **2019**, *15*, 102565.

41. Ashkar, M. A.; Babu, A.; Joseph, R.; Kutti Rani, S.; Vasimalai, N., Ecofriendly synthesis of silver nanoparticles using Radish microgreens extract and their potential photocatalytic degradation of toxic crystal violet and pyronin Y dyes and antibacterial studies. *Inorganic Chemistry Communications* **2023**, *156*, 111225.

42. Khan, Z. U. H.; Shah, N. S.; Iqbal, J.; Khan, A. U.; Imran, M.; Alshehri, S. M.; Muhammad, N.; Sayed, M.; Ahmad, N.; Kousar, A.; Ashfaq, M.; Howari, F.; Tahir, K., Biomedical and photocatalytic applications of biosynthesized silver nanoparticles: Ecotoxicology study of brilliant green dye and its mechanistic degradation pathways. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *319*, 114114.

43. Ameta, R.; Solanki, M. S.; Benjamin, S.; Ameta, S. C., Photocatalysis. In *Advanced oxidation processes for waste water treatment*, Elsevier: 2018; pp 135-175.

44. Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A. A. C. M., Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* **2002**, *77* (1), 102-116.

45. Din, M. I.; Khalid, R.; Najeeb, J.; Hussain, Z., Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies-a critical review. *Journal of Cleaner Production* **2021**, *298*, 126567.
46. Saeed, M.; Muneer, M.; Haq, A. u.; Akram, N., Photocatalysis: An effective tool for photodegradation of dyes—A review. *Environmental Science and Pollution Research* **2022**, *29* (1), 293-311.
47. Merad-Chialli, R. Contribution à la connaissance de la pharmacopée traditionnelle algérienne. Alger., 1973.
48. Bayer, E.; Buttler, K.; Finkenzeller, X.; Grau, J., Guide de la flore méditerranéenne: Caractéristiques, habitats, distribution et particularités de 536 espèces. éd. nature Delachaux et Niestlé. **2009**.
49. Bahramikia, S.; Yazdanparast, R., Phytochemistry and medicinal properties of *Teucrium polium* L.(Lamiaceae). *Phytotherapy Research* **2012**, *26* (11), 1581-1593.
50. Chabane, S.; Boudjelal, A.; Keller, M.; Doubakh, S.; Potterat, O., *Teucrium polium* - wound healing potential, toxicity and polyphenolic profile. *South African Journal of Botany* **2021**, *137*, 228-235.
51. Capasso, F.; De Fusco, R.; Fasulo, M.; Lembo, M.; Mascolo, N.; Menghini, A., Antipyretic and antibacterial actions of *Teucrium polium* (L.). *Pharmacological research communications* **1984**, *16* (1), 21-29.
52. Esmaeili, M. A.; Yazdanparast, R., Hypoglycaemic effect of *Teucrium polium*: studies with rat pancreatic islets. *Journal of Ethnopharmacology* **2004**, *95* (1), 27-30.
53. Ait Chaouche, F. S.; Mouhouche, F.; Hazzit, M., Antioxidant capacity and total phenol and flavonoid contents of *Teucrium polium* L. grown in Algeria. *Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism* **2018**, *11* (2), 135-144.
54. Belmekki, N.; Bendimerad, N.; Bekhechi, C.; Fernandez, X., Chemical analysis and antimicrobial activity of *Teucrium polium* L. essential oil from Western Algeria. *J Med Plants Res* **2013**, *7* (14), 897-902.
55. Frezza, C.; Venditti, A.; Serafini, M.; Bianco, A., Chapter 4 - Phytochemistry, Chemotaxonomy, Ethnopharmacology, and Nutraceuticals of Lamiaceae. In *Studies in Natural Products Chemistry*, Atta ur, R., Ed. Elsevier: 2019; Vol. 62, pp 125-178.
56. Miramont, C. Appréciation des tanins, de la couleur et de l'astringence des raisins, moûts et vins par technologies analytiques IRTF et UV-visible couplées à l'analyse de régression multivariée. 2021.

- 57.** De Marino, S.; Festa, C.; Zollo, F.; Incollongo, F.; Raimo, G.; Evangelista, G.; Iorizzi, M., Antioxidant activity of phenolic and phenylethanoid glycosides from *Teucrium polium* L. *Food Chemistry* **2012**, *133* (1), 21-28.
- 58.** Ali, M.; Kim, B.; Belfield, K. D.; Norman, D.; Brennan, M.; Ali, G. S., Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Artemisia absinthium* aqueous extract—A comprehensive study. *Materials Science and Engineering: C* **2016**, *58*, 359-365.
- 59.** Benammar, C.; Hichami, A.; Yessoufou, A.; Simonin, A.-M.; Allali, H.; Khan, N., *Zizyphus lotus* L. (Desf.) modulates antioxidant activity and human T-cell proliferation. *BMC complementary and alternative medicine* **2010**, *10*, 54.
- 60.** Ramdani, M.; HAICHOIR, R.; Lograda, T.; Chalard, P.; Figueredo, G., Chemical composition and antimicrobial activity of *Pinus halepensis* from Algeria. *Biodiversitas Journal of Biological Diversity* **2020**, *21* (9).
- 61.** Allali, H., Chemical composition and antibacterial activity of *Pinus halepensis* Miller growing in West Northern of Algeria. *Asian Pacific Journal of Tropical Disease* **2014**, *4*, 97-103.
- 62.** Beloued, A., *Plantes médicinales d'Algérie*. 2005.
- 63.** Zubair, M.; Atolani, O.; Ibrahim, S.; Adebisi, O.; Hamid, A.; Sowunmi, R., Chemical constituents and antimicrobial properties of *Phyllanthus amarus* (Schum & Thonn). *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences* **2017**, *10* (1), 238-246.
- 64.** Boudjelal, A.; Henchiri, C.; Siracusa, L.; Sari, M.; Ruberto, G., Compositional analysis and in vivo anti-diabetic activity of wild Algerian *Marrubium vulgare* L. infusion. *Fitoterapia* **2012**, *83* (2), 286-292.
- 65.** Ennacerie, F.; Fouzia, R. F.; Moukrad, N.; Bouymajane, A., Polyphenols, antioxidant activity and mode of action of antimicrobial compounds of *Dittrichia viscosa* extracts. *Arabian Journal of Medicinal and Aromatic Plants* **2019**, *5* (3), 90-106.
- 66.** Verma, G.; Mishra, M., Development and optimization of UV-Vis spectroscopy-a review. *World J. Pharm. Res* **2018**, *7* (11), 1170-1180.
- 67.** Mohamed, M. A.; Jaafar, J.; Ismail, A.; Othman, M.; Rahman, M., Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In *Membrane characterization*, Elsevier: 2017; pp 3-29.
- 68.** Xu, R., Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta potential measurement. *Particuology* **2008**, *6* (2), 112-115.
- 69.** Akhtar, K.; Khan, S. A.; Khan, S. B.; Asiri, A. M., *Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization*. Springer: 2018.

- 70.** Awad, M. A.; Mekhamer, W.; Merghani, N. M.; Hendi, A. A.; Ortashi, K. M.; Al-Abbas, F.; Eisa, N. E., Green synthesis, characterization, and antibacterial activity of silver/polystyrene nanocomposite. *Journal of Nanomaterials* **2015**, *2015*, 5-5.

Résumé :

Des nanoparticules d'argent ont été préparées par une méthode verte en mélangeant un volume d'extrait de plante et un volume de solution de nitrates d'argent. L'expérience a été réalisée en étudiant l'influence de quelques facteurs sur la synthèse et la formation des nanoparticules, ces facteurs comprennent la température, le temps d'incubation, le mélange en différentes proportions en volumes de l'extrait et de solution de nitrates d'argent ainsi que l'influence du choix de la plante.

Les nanoparticules d'argent obtenues ont été caractérisées par plusieurs techniques : UV-Visible, FTIR, MEB et un zetasizer. Enfin leur pouvoir catalytique a été vérifié en suivant la photodégradation du bleu de méthylène en leur présence avec le NaBH_4 .

Mots clés : Synthèse verte, nanoparticules d'argent, caractérisation, extrait de plante, photocatalyse.

Abstract :

Silver nanoparticles were prepared by a green method by mixing a volume of plant extract with a volume of silver nitrates. The experiment had been done while studying the influence some factors may have on the synthesis and formation of the nanoparticles, these factors include temprature, incubation time, mixture in different propotions of volumes of extract and silver nitrate solution as well as the influence of the choice of plant.

The silver nanoparticles obtained had been characterized using diffrent techniques : UV-Visible, FTIR, MEB and a Zetasizer. Finally their catalytic property was verified by monitoring the photodegradation of methylene blue in their presence alongside NaBH_4 .

Key words : Green synthesis, silver nanoparticles, characterization, plant extract, photocatalysis.

تم تحضير جسيم النانوية بالطريقة الخضراء بمزج حجم من مستخ

أجريت التجربة بدراسة تأثير بعض العوامل على تخليق سيم هذه العوامل تضم إضافة الى تأثير اختيار ال الزمنى

تم تمييز سيمات النانوية ل عليها باستعمال عدة تقنيات: البنفسجية المرئية، الحمراء، المجهر الالكترونيّ الماسح ومقياس للكمون زيتا. أخيرا تمّ التأكد من قدرتها التحفيزية زرق الميثيلين بحضورها مع NaBH_4

الكلمات المفتاحية: التخليق الأخضر، جسيمات الفضة النانوية، تمييز، مستخلص نباتي، التحفيز الضد

