

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ BOUARRERIDJ

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master

Filière: Chimie

Spécialité: Chimie analytique

Intitulé

**La biosynthèse des nanoparticules de CuO,
caractérisation et évaluation de leur activité
antioxydante**

Présenté Par:

Gharnout Ghizlane

Bentouila Chahrazed

Le: 26 /06/2023

Jury de soutenance:

Présidente :	M ^{me} . Amamra Samra	MCA	Univ BBA
Encadreur:	M ^{me} . Mehri Mouna	MCB	Univ BBA
Co-encadreur:	M ^{me} . Tlidgeane Hamida	Docteur	Univ BBA
Examinatrice:	M ^{me} . Bouabdellah Mounira	MCB	Univ BBA
Membre invité :	M. Boubatra Mustapha	MCB	Univ BBA

REMERCIEMENT

*Nous remercions avant tout « **ALLAH** », tout-puissant, de nous nous avoir donné la force, le courage et la volonté pour poursuivre et dépasser toutes les difficultés.*

Nous exprimons notre gratitude envers Dieu, le Tout-Puissant, pour nous avoir accordé la force, la patience et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail.

*Ce travail a été réalisé au laboratoire **chimie organique** à l'université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou-Argeridj.*

*Au terme de ce travail, nous souhaitons exprimer nos sincères remerciements et notre reconnaissance au **Dr. Mehri Mouna** pour son encadrement exceptionnel et son soutien indéfectible. Nous aimerions aussi adresser nos remerciements spéciaux au **Dr. Tlidjane Hamida** Co-encadrant de ce mémoire, pour son suivi attentif de notre travail et sa disponibilité, ses conseils précieux et son expérience ont été d'une grande aide pour l'aboutissement de ce projet.*

*Nous souhaitons exprimer nos sincères remerciements à la présidente de jury **M^{me} Amamra Samra** (MCA) à l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimi – bordj bouargeridj pour avoir accepté de présider ce jury, nous sommes honorés par sa présence et son soutien.*

*Nos remerciements vont également à **M^{me} Bouabdellah Mounira** (MCB) à l'université Bordj Bou-Argeridj pour avoir accepté d'examiner ce travail, nous sommes reconnaissants pour son temps et ses efforts dans l'évaluation de notre travail.*

*Un grand merci au **M Boubatra Mustapha** (MCB) à l'université Bordj Bou-Argeridj qui nous a aidé et il a été un soutien permanent pour chaque lettre et chaque mot que nous avons appris de vous et votre temps.*

*Un sincère remerciement est également adressé à **M Belalmi, M Mouhoub et M Ziani** les ingénieurs de laboratoires, pour leurs soutiens dans la réalisation des manipulations.*

Enfin, nous tenons à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail. Leur participation a été précieuse et nous exprimons ici notre profonde immense gratitude envers eux.

.Merci à tous

DÉDICACE

À l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi mon père.

À la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, à toi ma Maman.

À ma chère sœur Iâtizaz, mon frère Iyad je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma dédicace pour ce travail. Votre présence et votre soutien constant ont été inestimables tout au long de ce projet.

À tous les membres de ma grande famille, mes tantes et mes cousines.

A ma chère binôme Chahrazed ma deuxième mère pour son entente et sa sympathie.

A ma chère sœur Dounya que ma mère n'a pas enfantée.

A tous mes enseignants. A tous mes collègues.

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail

GHIZLANE

DÉDICACE

*Je dédie ce modeste travail; A la mémoire de ma chère mère,
que Dieu repose son
âme en paix.*

A mon père que Dieu le protège.

*A mon mari qui m'a toujours poussé et motivé dans ma vie et
mes études.*

Mes filles Maria Serine Yasmine

A ma chère sœur Nadia et son fils Samoda .

À tous les membres de ma grande famille

*A mes petites copines qu'on étaient comme mes filles Ghizlane
et Dounia.*

A toutes la promotion de chimie analytique 2022-2023

Chahrazed

Sommaire

Sommaire	i
Liste des figures	iv
Liste des schémas	vi
Liste des tableaux	vii
Liste des abréviations	vii
Introduction générale.	01
Références bibliographiques.	03
Chapitre I : Rappel bibliographique	
1.1. Généralités sur les nanoparticules.	04
1.1.1. Nanomatériaux	04
1.1.2. Familles des nanomatériaux.	04
1.1.3. Définition des Nanoparticules.	04
1.1.4. Classification des nanoparticules.	05
1.1.4.1. NPs métalliques.	05
1.1.4.2. NPs semi-conductrices.	05
1.1.4.3. NPs céramiques.	06
1.1.4.4. NPs polymériques.	06
1.1.5. Méthodes de synthèse des nanoparticules.	06
1.1.5.1. Procédés par voie physique.	06
1.1.5.2. Procédés par voie chimique.	06
1.1.5.3. Synthèse verte.	06
1.1.6. Mécanisme de formation des nanoparticules métalliques.	07
1.1.7. Nanoparticules d'oxyde de cuivre.	08
1.1.8. Propriétés des nanoparticules d'oxyde de cuivre et leurs applications.	09
1.2 Généralité sur Rosmarinus Officinalis	11
1.2.1. Présentation de la plante.	11
1.2.2. Classification botanique.	11
1.2.3. Systématique.	12
1.2.4. Nomenclature.	12
1.2.5. Distribution géographique.	12
1.2.6. Utilisation du Romarin.	12
1.2.6.1. Utilisation en Phytothérapie.	12

1.2.6.2. Utilisation alimentaires	12
1.2.6.3. Utilisation cosmétique.	12
1.2.7. Composition chimique du romarin.	13
1.3. Composés phénoliques.	13
1.3.1. Acides phénoliques.	13
1.3.1.1. Acides hydroxy benzoïques	14
1.3.1.2. Acides hydrox cinnamiques.	14
1.3.2. Flavonoïdes.	14
1.3.3. Tanins.	15
1.4. Activité antioxydant.	14
1.4.1. Radicaux libres.	14
1.4.2. Rôles physiologiques des radicaux libres.	15
1.4.3. Stress oxydatif.	16
1.4.4. Antioxydants.	16
1.4.4.1. Origine des antioxydants.	16
1.4.4.2. Mécanisme d'action des antioxydants.	17
Conclusion	17
Références bibliographiques.	18

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1. Matériels	23
II.1.1. Matériel végétal.	23
II.1.2. Instruments.	24
II.1.3. Produits chimiques.	24
II.1.4. Appareillage.	24
II.2. Techniques de caractérisation des NPsCuO	25
II. 2. 1. Spectrophotométrie UV-Visible.	25
II. 2.1.1. Définition.	25
II. 3.1.2. Principe.	26
II. 3.1.3. Loi de BEER-LAMBERT :	27
II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).	27
II.3.2.1. Définition.	27
II.3.2.2. Principe.	28
II.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).	29

II.3.3.1. Définition.	29
II.3.3.2. Principe de la microscopie électronique à balayage (MEB).	30
II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX).	30
II.3.4.1. Définition.	30
II.3.4.2. Principe.	31
II.4. Evaluation de l'activité antioxydante.	32
II.4.1. Principe du test DPPH	32
Conclusion.	33
Références bibliographiques.	34
Chapitre III : Synthèse, Résultats et discussion	
III.1. Protocole de synthèse des NPsCuO	36
III.1.1. Préparation d'échantillon.	36
III.1.2. Extraction de feuilles de R. officinalis.	36
III.1.3. Synthèse des NPsCuO	37
III.1.4. Mécanisme de la synthèse des NPsCuO	40
III.2. Caractérisation des NPsCuO	40
III.2.1. Caractérisations par spectroscopie UV-Vis.	40
III.2.2. Caractérisations par spectroscopie IR-TF.	42
III.2.3. Caractérisations par MEB.	44
III.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).	44
III.3. Activité antioxydante.	46
III.3.1. Protocole du test DPPH.	46
III.3.2. Détermination d'IC ₅₀ .	48
Conclusion.	49
Références bibliographiques.	50
Conclusion générale.	51
Résumé	

Liste des figures:

Figure I.1: Gamme de tailles des nanoparticules.	05
Figure I.2: Synthèse verte des nanoparticules à partir d'extrait de plante.	07
Figure I.3: Une représentation schématique de la synthèse des nanoparticules métalliques.	08
Figure I.4 : Image de R.officinalis.	11
Figure II.1 : Photographie de R. officinalis.	23
Figure II.2 : Techniques de caractérisation des NPsCuO	25
Figure II.3 : Spectrophotomètre ultraviolet (UV-1900 SHIMADZU).	26
Figure II.4 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	26
Figure II.5 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).	28
Figure II.6 : Schéma de principe du spectromètre FTIR	29
Figure II .7 : Microscopie électronique à balayage	29
Figure II .8 : Diffractomètre des rayons X(DRX).	31
Figure II.9 : Condition de Bragg, principe de diffraction de rayons X	32
Figure III.1 : Extraction de feuilles de R. officinalis.	37
Figure III.2 : Schéma illustrant le protocole de préparation des NPsCuO.	39
Figure III.3 : Spectre UV-visible des NPsCuO synthétisés par l'extrait de R. officinalis.	39
Figure III.4 : Spectre UV-visible de l'absorbance des NPsCuO synthétisés par l'extrait de R.officinalis après 3mois.	42
Figure III.5: Spectre FTIR de l'extrait de R. officinalis.	42
Figure III.6 : Les spectres FTIR des NPsCuO synthétisés par l'extrait de R. officinalis.	43
Figure III.7 : Comparaison des spectres FTIR des NPsCuO et de l'extrait de plante.	43
Figure III.8 : Image MEB des NPsCuO synthétisées:(a): NPsCuO (1 : 70) ml, (b) : NPsCuO (1 : 50) ml, (c):NPsCuO (1 : 30) ml.	44
Figure III.9 : Spectre DRX de NPsCuO synthétisée par l'extrait de R. Officinalis	45
Figure III.10: Pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction de la concentration de l'extrait et de NPsCuO	48
Figure III.11: Pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction de la concentration de BHA	48

Figure III.12 : Histogramme des valeurs d'IC ₅₀ de NPsCuO, extrait de plante et le standard BHA.	49
--	----

Liste des schémas

Schéma I.1 :Structure des acides phénoliques.	14
Schéma I.2 :Structure de base des flavonoïdes.	14
Schéma II.1 :La réaction de DPPH avec un antioxydant.	32

Liste des tableaux

<i>Tableau I.1 : Les propriétés physiques de CuO.</i>	09
<i>Tableau I.2 : Classification botanique de R.officinalis</i>	11
<i>Tableau II. 1: Structures chimiques et propriétés physique des produits utilisés.</i>	24
<i>Tableau III. 1 : Evolution de l'absorption mesurée à $\lambda=517$ nm pour les NPsCuO et l'extrait de plante.</i>	46
<i>Tableau III. 2 : Evolution de l'absorption mesurée à $\lambda=517$ nm pour le standard BHA</i>	47

Liste des abréviations

A° :	Ångström.
Abs :	Absorbance.
BHA :	Butyl hydroxy toluène.
CuO :	Oxyde de cuivre.
CuSO₄ :	Sulfate de cuivre(II).
DMSO:	Diméthyle sulfoxyde.
DPPH :	2,2-diphényl-2-picryl-hydrazyle.
DRX :	Diffraction des rayons X.
FTIR:	Infrarouge à Transformée de Fourier.
I% :	Pourcentage d'inhibition.
IC50 :	Inhibition concentration (50%).
IR :	Infrarouge.
JCPDS :	Joint committee powder diffraction standard.
J :	Joule.
K :	Kelvin.
Me :	Masse d'électron.
MEB:	Microscopie électronique à balayage.
Mol :	Mole.
nm :	Nanomètre.
NPs :	Nanoparticules.
NPsCuO :	Nanoparticules d'oxyde de cuivre.
R. officinalis :	Rosmarinus Officinalis.
RNS :	Espèces réactives de nitrogène.
ROS :	Espèces réactives de l'oxygène.
UV-vis :	Ultraviolet visible.
λ_{max} :	Longueur d'onde maximale.
C° :	Degrés Celsius.
θ :	Angle de Bragg.

Introduction générale



Les nanomatériaux ont attiré beaucoup d'attention ces dernières décennies, grâce à ces propriétés magnétiques, optiques, électriques et catalytiques considérables, ces particules ont des propriétés différentes des minéraux qui les composent, les nanomatériaux sont utilisés dans divers domaines tels que la médecine, l'agriculture, l'environnement et l'industrie [1].

D'habitude, les nanoparticules peuvent être synthétisées par différents procédés physicochimiques comme la déposition de vapeur et la réduction chimique, les produits chimiques utilisés lors de ces synthèses sont souvent toxiques, coûteux et non respectueux de l'environnement [2]. Depuis quelques années la communauté scientifique étudie plutôt les organismes vivants (bactéries, champignons, plantes, levures...) comme bioréducteur pour fabriquer les nanoparticules.

L'utilisation d'extraits de plantes pour l'élaboration des nanoparticules présente plusieurs avantages tels que la disponibilité de la matière première et surtout l'activité biologique que peut présenter cette dernière [3], la facilité d'accès et la sécurité de manipulation, elle permet la production de grandes quantités de nanoparticules, elle peut agir à la fois comme agent réducteur et stabilisateur dans la synthèse des nanoparticules [4-5]. Les principaux produits phytochimiques responsables de la synthèse des nanoparticules sont les flavonoïdes, alcaloïdes et les composés phénoliques [6].

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de synthétiser des nanoparticules d'oxyde de cuivre en utilisant une méthode verte, économique et respectueuse de l'environnement. Pour répondre à ces critères nous avons choisi de préparer les nanoparticules de CuO à partir d'extrait des feuilles d'une plante aromatique (*Rosmarinus Officinalis*) comme bio réducteur, et caractérisation de ces nanoparticules par les méthodes spectroscopique et microscopique telle que l'UV-Vis, FTIR, MEB et DRX. Ainsi que, l'évaluation de l'activité antioxydante des nanoparticules de CuO.

Le manuscrit de ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous exposons un aperçu général sur les nanoparticules de cuivre, notamment leurs méthodes de synthèse, le mécanisme de formation et ces applications dans les différents domaines. En plus, nous avons présenté une étude botanique de l'espèce étudiée *R.officinalis*, ainsi l'intérêt thérapeutique de cette plante médicinale, et l'activité antioxydante.
- Le second chapitre décrit les matériels, réactifs et les méthodes expérimentales utilisées dans la synthèse et la caractérisation des nanoparticules de cuivre, l'évaluation de l'activité antioxydante des nanoparticules synthétisées.

➤ Le troisième chapitre regroupe la synthèse, les résultats de caractérisation des nanoparticules étudiées, ainsi que les résultats de l'activité antioxydante et leurs discussions.

Enfin, nous terminons le manuscrit par une conclusion générale qui résumera l'ensemble des résultats obtenus et on proposera quelques perspectives.

Références bibliographiques :

[1] Singh P., Kim Y J., Zhang D., Yang D C., (2016). Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms. Trends in biotechnology, 34(7):p. 588-599.

[2] Ahmed S., Chaudhry S A., Ikram S., (2017). A review on biogenic synthesis of ZnO nanoparticules using plant extracts and microbe a prospect towards green chemistry. Journal of photochemistry and photobiologie B Biology, 166 :p. 272-284.

[3] Yousra M., (2021). Biosynthèse des nanoparticules à base d'extrait de plante et la caractérisation des leurs activités biologiques. Mémoire de master. Université Mohamed Boudiaf M'sila.

[4] Chandran S P., Chaudhary M., (2006). Enhancement of alkalineprotease production by Bacillus clausii using central composite design. Biotechnol Prog. p. 577–583

[5] Song J Y., Kim B S., (2009). Production of biohydrogen by anaerobic fermentation of food waste using a mixed culture of bacteria. Bio process Bio syst, p. 3279–84.

[6] Kavitha K S., Syed Baker D., RakshithHU., Kavitha HC., Yashwantha Rao., Harini B P., Satish S., (2013). Antimicrobial activity of medicinal plants against human pathogenic bacteria. Int. Res. J. Biological Sci. 2:p. 66-76.

Chapitre I

Rappel bibliographique



Dans ce chapitre nous avons présenté, d'une part une étude bibliographique sur les nanoparticules, notamment les méthodes de synthèse, le mécanisme de formation et leur application dans les différents domaines, d'autre part on a donné une description botanique, la composition chimique de la plante étudiée ; *Rosmarinus Officinalis*, qui est ensuite utilisée pour l'élaboration des nanoparticules de cuivre, aussi un petit rappel sur l'activité antioxydante.

I.1. Généralités sur les nanoparticules

Les nanosciences et les nanotechnologies représentent l'un des développements les plus prometteurs des sciences de la matière. Le préfixe « nano » qui signifie très petit en grec, définit un domaine de tailles pour les objets entre un et quelques centaines de nanomètres [1].

I.1.1. Nanomatériaux

On entend par nanomatériau un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dans au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm [2].

I.1.2. Familles des nanomatériaux

Il existe deux grandes familles des nanomatériaux :

- Les nano-objets sont des matériaux : (nano feuillet, nano fibre et nanoparticules) présentant une, deux ou trois dimensions externes dans le domaine nanométrique.
- Les matériaux nano structurés : sont des matériaux (agrégat, nano composite et nano poreux) comporte des nanoparticules dans sa structure, superficiellement (traitement de surface) ou dans tout son volume c.-à-d. qui a une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique [3].

I.1.3. Définition des Nanoparticules

Les NPs également appelées particules ultrafines, qui sont des nano-objets dont les trois dimensions [4], dont la taille varient de 1 à 100 nm. Il est donc plus grand que les atomes et plus petit que la cellule, De plus les NPs sont une masse moléculaire atomique ou microscopique, constituée d'un million d'atomes liés entre eux de manière presque sphérique avec un rayon inférieur à 100 nm [5].

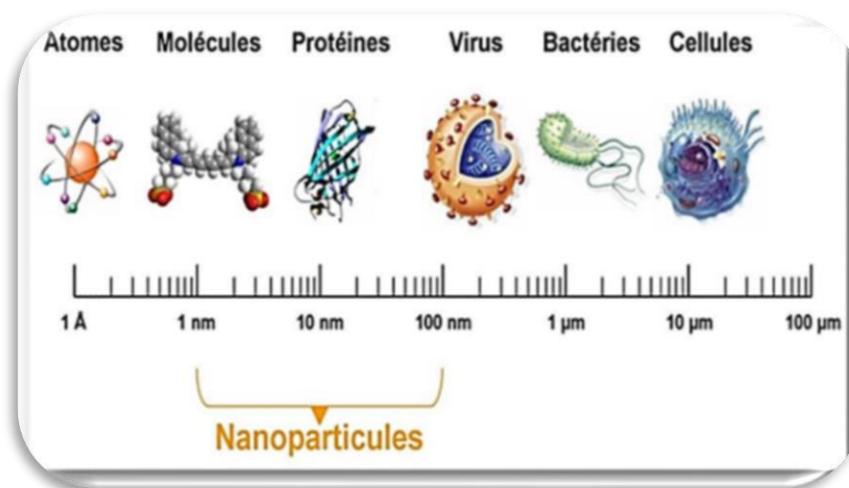


Figure I.1: Gamme de tailles des nanoparticules [6].

I.1.4. Classification des nanoparticules

Les NPs sont généralement divisées en plusieurs catégories en fonction de leur morphologie, de leur taille et de leurs propriétés chimiques. Sur la base de leurs caractéristiques physiques et chimiques, voici quelques-unes des classes bien connues de NPs.

I.1.4.1. NPs métalliques

Les NPs métalliques sont constituées uniquement de précurseurs métalliques. En raison des caractéristiques bien connues de la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR), ces NPs possèdent des propriétés optoélectriques uniques. Les NPs des métaux alcalins et nobles tels que le cuivre, l'argent et l'or présentent une large bande d'absorption dans la zone visible du spectre électromagnétique solaire. La synthèse contrôlée de la facette, de la taille et de la forme des NPs métalliques revêt une importance cruciale dans les matériaux de pointe actuels [7].

I.1.4.2. NPs semi-conductrices

Les matériaux semi-conducteurs possèdent des propriétés situées entre celles des métaux et des non-métaux, ce qui leur confère diverses applications dans la littérature [8-9]. Les NPs semi-conductrices présentent de larges bandes interdites et donc une modification significative de leurs propriétés grâce à l'ajustement de la bande interdite. Par conséquent, elles sont des matériaux très importants dans la photocatalyse, la photo-optique et les dispositifs électroniques [10].

I.1.4.3. NPs céramiques

Les NPs céramiques sont des solides inorganiques non métalliques, synthétisés par chauffage et refroidissement successifs. Elles peuvent se présenter sous des formes amorphes, polycristallines, denses, poreuses ou creuses [11].

I.1.4.4. NPs polymériques

Il s'agit généralement de NPs à base organique, et dans la littérature, on utilise le terme spécial de nanoparticules polymères (PNP) pour les désigner. Elles sont principalement sous forme de nanosphères ou de nanocapsules [12].

I.1.5. Méthodes de synthèse des nanoparticules

I.1.5.1. Procédés par voie physique

Généralement, les méthodes physiques sont utilisées commercialement pour la synthèse des NPs [13], la synthèse par voie physique est basée sur une nucléation homogène de vapeur sursaturée suivie d'une croissance des particules par condensation [14].

Les méthodes de synthèse physique les plus utilisées sont l'évaporation, condensation, l'ablation au laser et le broyage mécanique.

L'avantage de cette méthode est la production des NPs pures de taille contrôlée mais cette méthode est coûteuse.

I.1.5.2. Procédés par voie chimique

Les limitations de cette méthode sont l'utilisation des produits chimiques toxiques, grande consommation d'énergie et la pollution de l'environnement.

Les méthodes chimiques sont les plus utilisées pour obtenir des NPs de cuivre. Diverses méthodes chimiques sont utilisées pour obtenir des NPs, telles que la réduction sono- chimique, la synthèse hydrothermale, l'électrochimie, la réduction chimique et sol-gel [15].

I.1.5.3. Synthèse verte

La synthèse verte de nanoparticules offrent des avantages distincts, en raison de l'utilisation directe des ressources naturelles et biologiques par des voies de synthèse plus simples, non toxiques, biocompatibles et peu coûteuses [16-17], la synthèse verte de NPs d'oxydes métalliques à partir d'extraits végétaux par exemple peut être mise en avant comme une méthode simple, économique et écologique[18], les extraits de plantes contiennent des composés bioactifs tels que les polyphénols, l'acide ascorbique, les flavonoïdes, l'acide

citrique, les alcaloïdes, terpènes et réductase [19], ces composés biologiquement actifs agissent comme des agents réducteurs et stabilisants, qui contribuent à la réduction des précurseurs d'ions métalliques et à la formation des structures de nanoparticules souhaitées [20].

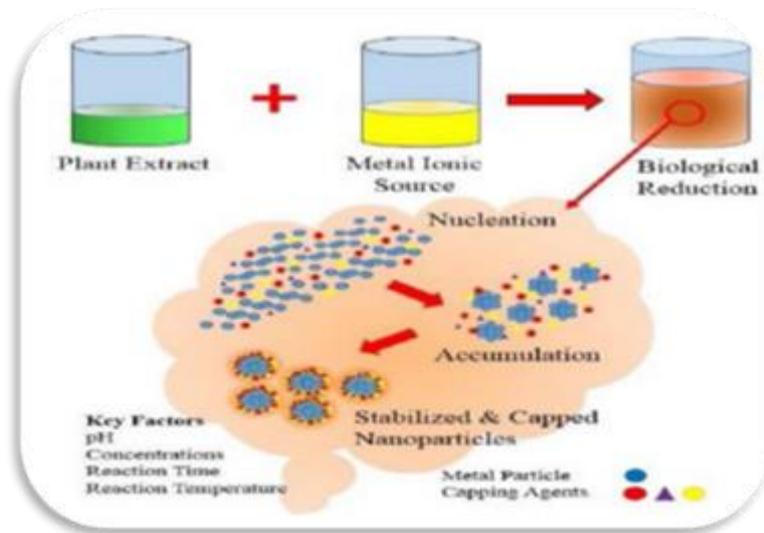


Figure I.2: Synthèse verte des nanoparticules à partir d'extrait de plante.

I.1.6. Mécanisme de formation des nanoparticules métalliques

Dans l'ensemble, le mécanisme de la synthèse des NPs métalliques dans les plantes et les extraits de plantes comprend trois phases principales :

- **La phase d'activation:** pendant laquelle se produisent la réduction des ions métalliques et la nucléation des atomes métalliques réduits.
- **La phase de croissance:** durant laquelle les petites nanoparticules adjacentes se fusionnent spontanément en particules de plus grande taille (formation directe de nanoparticules par nucléation et croissance hétérogènes et réduction supplémentaire des ions métalliques; Dénommée maturation Ostwald), qui s'accompagne d'une augmentation de la stabilité thermodynamique des NPs.
- **La phase de terminaison :** du processus déterminant la forme finale des nanoparticules [21, 22].

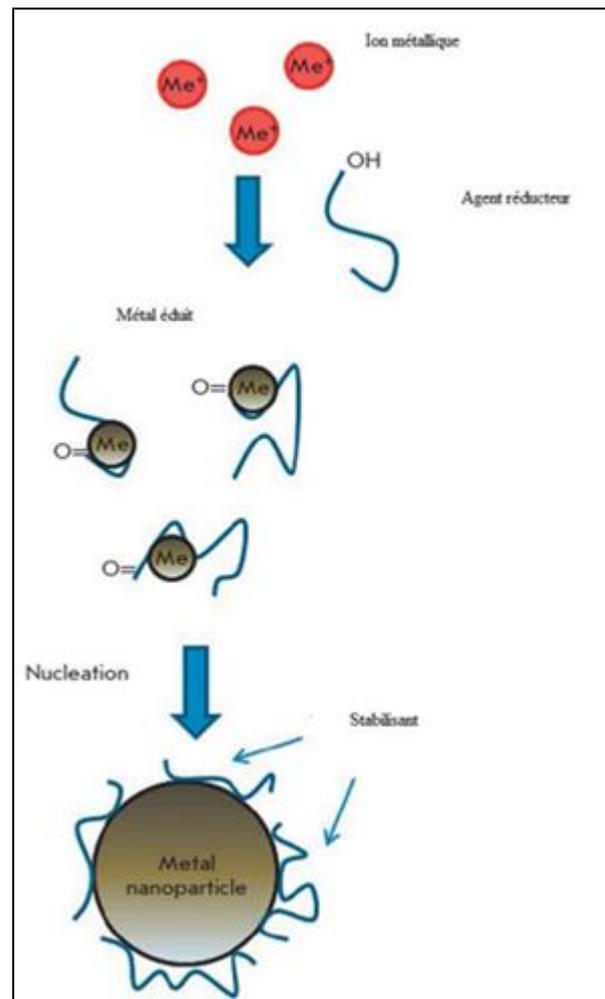


Figure I.3: Une représentation schématique de la synthèse des nanoparticules métalliques.

I.1.7. Nanoparticules d'oxyde de cuivre

✚ Le cuivre est un élément de transition de numéro atomique $Z = 29$, de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal caractérisé par deux degrés d'oxydation stables il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages, les cupro-alliages [23].

✚ L'oxyde de cuivre pur CuO est un solide noir, il est insoluble dans l'eau et non dangereux, le tableau I.1 regroupe quelques propriétés physiques du CuO.

Tableau I.1 : Les propriétés physiques de CuO.

Les propriétés physiques	Valeur
Masse volumique	6.32 g.cm ⁻³
Masse molaire	79,75 g.mol ⁻¹
Paramètre maille à la température ambiante	Monoclinique, a=4,68Å, b=3,42Å, c = 5,12Å, β = 99,54 Å°
Point de fusion	1599 K
Constante diélectrique relative	12,0
Masse d'un électron de la bande de conduction	0,16 – 0,46 m _e
Masse d'un trou de la bande de valence	0,54 – 3,7 m _e
Longueur de la liaison CuO	1,95 Å°
Capacité de chaleur spécifique (Cp)	460 ± 10 J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹
Coefficient thermique d'expansion	12,5 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductivité thermique (k)	17 K ⁻¹ .m ⁻¹

✚ Les nanoparticules de cuivre NPsCuO sont l'un des nanomatériaux les plus largement utilisés de nos jours. Ils ont de nombreuses applications dans les processus biologiques, la médecine, les dispositifs énergétiques, l'assainissement de l'environnement et les domaines industriels de la nanotechnologie [24].

I.1.8. Propriétés des nanoparticules d'oxyde de cuivre et leurs applications

Les NPsCuO possèdent plusieurs propriétés intéressantes qui les rendent utiles dans divers domaines d'application:

- **Conductivité électrique:** Le cuivre étant un excellent conducteur, les NPsCuO conservent cette propriété. Elles présentent une conductivité électrique élevée, ce qui les rend utiles dans les applications liées à la conductivité, telles que les dispositifs électroniques, les électrodes, les capteurs et l'électrochimie [25].
- **Propriétés catalytiques:** Les NPsCuO ont montré une activité catalytique significative dans diverses réactions chimiques, notamment l'oxydation et la réduction catalytiques. Elles sont utilisées dans des applications catalytiques telles que la conversion des gaz d'échappement, la production d'hydrogène et les réactions chimiques en général [26].

- **Propriétés antibactériennes:** Les NPsCuO ont montré une activité antimicrobienne efficace contre diverses souches bactériennes, ce qui en fait des agents antibactériens potentiels. Elles sont utilisées dans des applications de lutte contre les infections, la désinfection de l'eau et la fabrication de revêtements antibactériens [27].
- **Propriétés optiques:** Les NPsCuO présentent des propriétés optiques intéressantes, notamment une absorption dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Elles sont utilisées dans des applications telles que les dispositifs optoélectroniques, les cellules solaires, la détection optique et l'imagerie [28].
- **Propriétés magnétiques:** Bien que le cuivre ne soit pas un matériau magnétique, les NPsCuO peuvent présenter des propriétés magnétiques faibles, en particulier lorsque des dopants magnétiques sont introduits. Elles sont utilisées dans des applications liées au magnétisme telles que le stockage de données magnétiques et la thérapie magnétique.

Afin de synthétiser des NPsCuO en pratiquant la méthode verte, nous avons utilisé une plante aromatique : *Rosmarinus Officinalis*.

I.2 Généralité sur *Rosmarinus Officinalis*

I. 2.1. Présentation de la plante

Le Romarin est une plante commune à l'état sauvage, et c'est l'une des plantes les plus populaires en Algérie, où on le trouve dans tous les jardins et parcs adjacents et les parcs en bordure odorante. Cette plante appartient à la famille des Lamiacée. Le Romarin est un arbrisseau toujours vert à tiges droites, très rameux, dont les branches longues et minces portent de nombreuses feuilles sessiles et opposées de 2,5 cm de longueur environ, à face supérieure dure et verte, tandis que la face inférieure est laineuse, blanchâtre et glanduleuse. Les bords sont enroulés et la nervure centrale fait une forte saillie sur la face inférieure. Le Romarin porte des verticilles de fleurs mauves. Le bord supérieur de la corolle a deux lobes et le bord inférieur trois; seule la paire d'étamines antérieure se développe [29].



Figure I.4 : Image de *R.officinalis*.

I.2.2. Classification botanique

La classification de l'espèce *R. officinalis* est mentionnée dans le tableau ci-dessous

Tableau I.2 : Classification botanique de *R.officinalis* [30].

Règne	Plantes
Embranchement	Spermaphytes
Classe	Dicotylédones
Ordre	Lamiales (Labiales)
Famille	Lamiacée
Genre	Rosmarinus

I.2.3. Systématique

R.officinalis : le nom provient du latin (Rosmaris) qui signifie rosée de la mer, *Officinalis* rappelle les propriétés médicinales de la plante, sa classification est la suivante:

- Règne:Planta
- Sous-règne:Tracheobionta
- Embranchement:Magnoliophyta
- Sous-embranchement:Magnoliophytina
- Classe:Magnoliopsida
- Sous-classe:Asteridae
- Ordre:Lamiales
- Famille:Lamiacée
- Genre:Rosmarinus
- Espèce:Rosmarinus officinalis L [31].

I.2.4. Nomenclature

- Tamazight :Azir, Assir. بزير، أزير
- Arabe :Iklil Al Jabal, hassaelben. اكليل الجبل ,حصاء اللبان
- Français:Romarin.
- Anglais :Rosemary [32].

I.2.5. Distribution géographique

Originaire des régions méditerranéennes, le romarin pousse spontanément dans le sud de l'Europe. On le cultive dans le monde entier à partir de semis ou de boutures au printemps. Il apprécie les climats chauds, modérément secs [33]. Le romarin est commun dans toutes les régions méditerranéennes, au Maghreb où il est très fréquent, commun dans toute l'Algérie, floraison toute l'année [34].

I.2.6. Utilisation du Romarin

I.2.6.1. Utilisation en Phytothérapie

L'extrait agit sur les ulcères, et les dermatoses parasitaires. L'huile essentielle du romarin soulage les troubles rhumatismaux et de la circulation sanguine. Ainsi, elle soigne les blessures, soulage les maux de tête, améliore la mémoire, combat les effets du stress et de la fatigue, et traite l'inflammation des voies respiratoires. Le romarin est un stimulant, antispasmodique, cholagogue. En cas de dyspepsies atoniques, les fermentations intestinales, les asthénies, le

surmenage, les états des fièvres, la grippe. Il est aussi un emménagogue, un diurétique, un anti-VIH, et anti-cancer [35].

I.2.6.2. Utilisation alimentaire

Le romarin est un aromate apprécié, aux utilisations culinaires diverses, dans les soupes, les marinades, sur les grillades sous forme de feuilles séchées. Aussi pour parfumer les flans et les confitures [36]. Les extraits du romarin présentent un pouvoir antioxydant et peuvent être appliqués à la conservation des aliments [37].

I.2.6.3. Utilisation cosmétique

L'extrait des feuilles est largement utilisé dans les cosmétiques, il entre dans la composition de plusieurs produits tels que les savons, les détergents et les parfums [38].

I.2.7. Composition chimique du romarin

R.officinalis contient des flavonoïdes, des tannins, tricyclique, et des acides phénols, dont l'acide rosmarinique et de la résine [39]. En outre on trouve dans le Romarin des huiles essentielles tel que l' α -pinène, de la verbénone, du camphre, de l'eucalyptol, du bornéol, de l'acétate de bornyle et du camphène [40].

I.3. Composés phénoliques

Les composés phénoliques sont présents chez tous les végétaux supérieurs, ils correspondent à une très large gamme de structures chimiques et sont caractérisés par une répartition qualitative et quantitative très inégale selon les espèces considérées, mais aussi les organes, les tissus et les stades physiologiques [41].

Ils existent différentes des composés phénoliques classes, notamment: les acides phénoliques, les flavonoïdes, les tanins.

I.3.1. Acides phénoliques

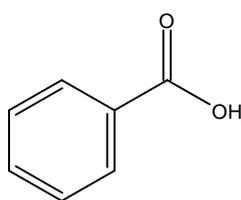
Les acides phénols, ou acides phénoliques, sont rares dans la nature. Ce sont des composés organiques possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique. Ils se divisent en deux classes : les dérivés de l'acide benzoïque (les acides hydroxy cinnamiques) et les dérivés de l'acide cinnamique (les acides hydroxy benzoïques) [42].

I.3.1.1. Acides hydroxy benzoïques

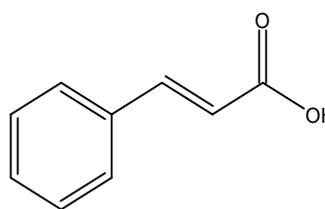
La teneur en acides hydroxy benzoïques dans les plantes est très faible, sauf exception de certains fruits rouges, radis noirs et oignons qui peuvent contenir jusqu'à plusieurs dizaines de milligrammes par kilogrammes de poids frais [43]. Les acides hydroxy benzoïques sont souvent des composants de structure complexe comme les tanins.

I.3.1.2. Acides hydrox cinnamiques

Sont rarement présents sous forme libre et sont retrouvés essentiellement sous une forme conjuguée. Il s'agit de dérivés glycolyses ou d'esters avec les acides quinique, tartrique ou shikimique. Très répandus dans le règne végétal, le composé le plus courant est l'acide caféique, l'acide férrique est également répandu dans les aliments [44].



Acide benzoïque



Acide cinnamique

Schéma I.1: Structure des acides phénoliques.

I.3.2. Flavonoïdes

Ces substances de structure C₆-C₃-C₆ sont bio synthétisées à partir de phloroglucinolse d'un acide phénylpropanique. Elles augmentent la résistance de la paroi cellulaire et diminuent la perméabilité capillaire, ce sont aussi des antiagrégants plaquettaires non toxiques et empêchent l'addition du thrombus à la paroi vasculaire [45]. Ils sont capables d'exercer une multitude d'activité biologique notamment des propriétés antioxydants, vasculoprotectrices, anti hépatotoxique, antiallergiques, anti-inflammatoire, antiulcéreuses et même anti tumorales significatives [46].

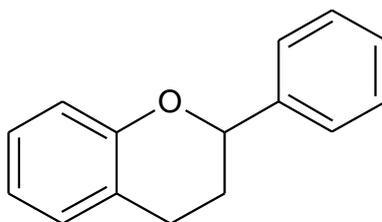


Schéma I.2: Structure de base des flavonoïdes.

I.3.3. Tanins

Toutes les plantes contiennent des tanins à un degré plus ou moins élevé [47]. Les tanins sont des substances polyphénoliques de structure variée, ayant en commun la propriété de tanner la peau, c'est-à-dire de la rendre imputrescible. Ces substances ont en effet la propriété de se combiner aux protéines, ce qui explique leur pouvoir tannant.

I.4. Activité antioxydante

I.4.1. Radicaux libres

Les radicaux libres sont des molécules ou atomes qui possèdent un ou plusieurs électrons non appariés sur leur couche externe. Cet état leur confère une instabilité énergétique et cinétique. Ils apparaissent soit au cours de la rupture symétrique d'une liaison covalente (fission homolytique) pendant laquelle chaque atome conserve son électron, soit au cours d'une réaction redox avec perte ou gain d'électrons à partir d'un composé non radical.

Les radicaux libres les plus dangereux sont les variétés atomiques et moléculaires de l'oxygène qui sont connus en tant qu'espèce réactive de l'oxygène (ERO). L'ERO est un terme global, qui inclut non seulement les radicaux de l'oxygène (O_2^{\bullet} , et $O^{\bullet}H$) mais également quelques dérivés non-radicaux de l'oxygène, y compris le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), acide hypochloreux ($HOCl$) et ozone (O_3). L'ERO peuvent être produites dans l'organisme au cours de nombreuses réactions engagées dans les mécanismes physiologiques, (respiration mitochondriale), dans les mécanismes pathologiques (inflammation, infection) et les allergies [48].

I.4.2. Rôles physiologiques des radicaux libres

L'ERO bien qu'ils soient souvent considérés comme des substances agressives, ils ont également des fonctions bénéfiques. Les radicaux libres agissent en tant que modulateurs des voies de signalisation et de l'expression des gènes, contribuant ainsi à maintenir l'homéostasie vasculaire. Ils jouent un rôle de messager au sein des cellules, régulant des processus tels que l'apoptose (mort cellulaire programmée) et la défense contre les infections. En agissant comme des médiateurs, les radicaux libres participent à de nombreuses réactions biochimiques et régulent divers processus physiologiques dans le corps [49].

I.4.3. Stress oxydatif

Le stress oxydant représente l'incapacité pour l'organisme à se défendre contre l'agression des espèces réactives oxygénées (ROS), en raison de l'existence d'un déséquilibre entre la production de ces substances et la capacité de défendre des antioxydants [50].

Le stress oxydatif peut avoir diverses origines, telles que la surproduction endogène d'agents pro-oxydants d'origine inflammatoire, un déficit nutritionnel en antioxydants ou même une exposition environnementale à des facteurs pro-oxydants (tabac, alcool, médicaments, rayons ultraviolets, pesticides, ozone, amiante, métaux toxiques) [51].

Le stress oxydatif joue un rôle important dans de nombreuses maladies : cancer, diabète, la maladie d'Alzheimer, les rhumatismes et les maladies cardiovasculaires [50].

I.4.4. Antioxydants

Le terme antioxydant désigne toute substance qui présente à faible concentration par rapport à celle du substrat oxygène, retarde ou inhibe significativement l'oxydation de ce substrat [52]. Les radicaux libres comme les espèces réactives oxygénées (ROS) et les espèces réactives azotées (RNS) sont responsables sur le dommage de biomolécules cellulaires qui résulte des maladies dégénératives [53]. Les antioxydants préviennent le dommage oxydatif provoqué par les ROS et donnent une résistance contre le stress oxydatif par l'inhibition des radicaux libres [54].

I.4.4.1. Origine des antioxydants

a- Antioxydants dans l'alimentation: les fruits et légumes sont des sources des antioxydants naturels. Les petits fruits et certains légumes comme l'oignon, la tomate et les crucifères sont des sources particulièrement riches d'antioxydants qui peuvent contribuer aux systèmes de défense de l'organisme contre l'oxydation.

b- Antioxydants synthétiques: Parmi les antioxydants de synthèse qui sont autorisés dans certains aliments : le BHT 321 (3,5-ditertiobutyl-4-hydroxytoluène), BHA 320 (3-tertiobutyl-4-hydroxyanisole), sont solubles dans les lipides et résistent bien à la chaleur. Le TBHQ (tertiobutyl-hydroxyquinone) est moins soluble dans les graisses et le PG (gallate de propyle) à l'avantage d'être relativement soluble dans l'eau, mais l'inconvénient d'être peu soluble dans les lipides, peu résistant à la chaleur et de donner avec le fer des sels de couleur foncée. Le nitrite présente des propriétés antioxydantes. Les chélateurs de métaux utilisés et plus efficaces sont les polyphosphates et les dérivés d'acide citrique [55].

I.4.4.2. Mécanisme d'action des antioxydants

Les mécanismes d'action des antioxydants sont divers, incluant le captage de l'oxygène singulier, la désactivation des radicaux par réaction d'addition covalente, la réduction de radicaux de peroxydes, la chélation des métaux de transition [56].

Conclusion

A partir de cette étude bibliographique qu'on a effectuée sur les nanomatériaux particulièrement sur les nanoparticules de cuivre, notamment leurs méthodes de synthèse, on peut dire que la biosynthèse des nanoparticules de cuivre est considérée comme une méthode verte, rapide et efficace, non toxique et respectueuse de l'environnement par rapport aux différentes méthodes physicochimiques appliquées pour la synthèse et l'élaboration des NPs. En plus on a donné une appréciation générale sur la plante étudié; *R.officinalis* qui est utilisé ensuite comme bio-réducteur pour la synthèse des NPsCuO.

Références bibliographiques

- [1] Sébastien B., (2010). Synthèse de nanoparticules plasmoniques par laser Femto seconde en milieu liquide pour des applications biomédicales. Université de Montréal, thèse de doctorat.
- [2] Noruzi M., Zare D., Khoshnevisan K., Davoodi D., (2011). Rapid green synthesis of gold nanoparticles using Rosa hybrid petal extract at room temperature. *Spectrochim Acta A*, 79 : p. 1461–5.
- [3] Harrat Z R., (2021). Analyse du comportement mécanique des poutres des ponts en béton armé renforcé par des nanoparticules de silice. Université Djillali Liabes, Sidi Bel-Abbes, thèse de doctorat.
- [4] Courtois B., Bémer D., & Binet S., (2021). Généralités sur les particules ultrafines. *Les nanoparticules EDP Sciences*, p. 45-104.
- [5] <https://www.novethic.fr/lexique/detail/nanoparticules.html>, (15.03.2023).
- [6] Tomalia D A., (2004). Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic organic chemistry. *AldrichimicaActa*, 37:p. 39-57.
- [7] Dreaden E C., Alkilany A M., Huang X., Murphy C J., El-Sayed M A., (2012). The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* 41:p. 2740–2779.
- [8] Ali S., Khan I., Khan S A., Sohail M., Ahmed R., RehmanA.,Ur Ansari M S., Morsy M A., (2017). Electrocatalyticperformanceof Ni Pt core–shell nanoparticles supported on carbon nanotubes for methanol oxidation reaction. *J. Electroanal. Chem.* 795:p.17–25.
- [9] Khan I., Ali S., Mansha M., Qurashi A., (2017). Sonochemicalassisted hydrothermal synthesis of pseudo-flower shaped Bismuthvanadate (BiVO₄) and their solar-driven water splitting application. *Ultrason. Sonochem.* 36:p. 386–392.
- [10] Sun S., (2000). Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagneticFePt nanocrystal superlattices. *Science* 80:p. 287.
- [11] Sigmund W., Yuh J., Park H., Maneeratana V., Pyrgiotakis G., Daga, A., Taylor J., Nino J.C., (2006). Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. *J. Am. Ceram. Soc.* 89:p. 395–407.
- [12] Mansha M., Khan, I., Ullah N., Qurashi A., (2017). Synthesis, characterization and visible-light-driven photoelectrochemical hydrogen evolution reaction of carbazole-containing conjugated polymers. *Int. J. Hydrogen Energy.*42:p.10952-10961.
- [13] Letchumanan D., et al., (2021). Plant-based biosynthesis of copper/copperoxide nanoparticles: An update on their applications in biomedicine, mechanisms, and toxicity. *Biomolecules*, 11:p. 564.

- [14] Swihart M T., (2003). Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current opinion in colloid Interface science*, 8:p. 127-133.
- [15] Crisan M.C., Teodora M, Lucian M., (2021) Copper nanoparticles :Synthesis and Characterization, physiology, toxicity and antimicrobial applications. *Applied Sciences*, 12:p. 141.
- [16] Iravani, S., (2011) Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13:p. 2638-2650.
- [17] Wag Y., Karin A Z., Yessica C L., (2019). Green synthesis of nanoparticles for the remediation of contaminated waters and soils: Constituents, synthesizing methods, and influencing factors. *Journal of Cleaner Production*, 226:p. 540-549.
- [18] Varghese R J., Zikalala N., Oluwafemi O S., (2020). Green synthesis protocol on metal oxide nanoparticles using plant extracts, in *Colloidal metal oxide nanoparticles*. Elsevier:p. 67-82.
- [19] Yahia Y., Ali Benabderrahim M., Tlili N., Bagues M., Nagaz K., (2020). Bioactive compounds, and antioxidant and antimicrobial activities of extracts from different plant parts of two *Ziziphus Mill. Species*. *Polson*, 15: p. 0232599.
- [20] Kumar H., Kanchan B., Kamil K., Anu K., Eugenie N., Rachna V., Dinesh K., (2020). Flower-based green synthesis of metallic nanoparticles: Applications beyond fragrance. *Nanomaterials*, 10(4):p. 766.
- [21] Glusker J., Katz A., Bock C., Rigaku J., (1999). *Green Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants*. 16.:p. 8–16.
- [22] Mandal T.K., (2007). *Chemistry.Polymer-peptide/polypeptide conjugates and their structure property relationship* 13:p. 3160–3168.
- [23] Ouïs D., (2020). *Nano composites hybrides à base de nanoparticules inorganiques greffées de polymère conducteur à base de l’aniline et de lap-benzoquinone : Élaboration, caractérisation et comportement électrochimique*. Université Pierre et Marie Curie, thèse de doctorat.
- [24] Cuong H N., Pansambal S., Ghotekar S., Oza R., Hai N T H., Viet N M ., Nguyen V H., (2022). new frontiers in the plant extract mediated biosynthesis of copperoxide (CuO) nanoparticles and their potential applications :A review. *Environnemental Research*, 203 :p. 111-858.
- [25] Barwal I., Sood G., Bohidar H B., Basu T.,(2008). Enhanced antibacterial activity of CuO nanoparticles synthesized by a novel microbial method. *Materials Chemistry and Physics*, 112:p. 587-591.

- [26] Zhang Y., Ma C., Wang C., Wang, Y., Guo R., Liu H.,(2021). Copper oxide nanoparticles :synthesis,characterization,and catalytic applications. *Nanomaterials*,11: p;1419.*Nanomaterials*,11: p.14-19.
- [27] Oves M., Aslam M., Rauf M A., Qayyum S., Qari, H. A., Khan, M. S., &Tabrez, S.,(2018). Antimicrobial potential of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria. *International Journal of Nanomedicine*,13 : p. 8241-8468.
- [28] Karunakaran C., Kumar G S., Kandasamy R., Shanmugam N., Venkatesan P.,(2021). Copper oxide nanoparticles for optoelectronic applications :a review. *RSC Advances*, 11:p. 5185-5204.
- [29] Belbaylayla., (2013). Activité antioxydant de *RosmarinusOfficinalis* et son in vitro effet sur *penicillium digitatum*. Mémoire de Master.
- [30] Bousbia N., (2011).Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir de produits naturels et de coproduits agroalimentaires. Thèse de doctorat, université d'Avignon et des Pays de Vaucluse et Ecole Nationale Supérieure Agronomique.
- [31] Quezel P., Santa S.,(1963). La nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques Méridionales, Tome II. Ed. CNRS. Paris 565: p. 360-361
- [32] Getz I ., (2007).La phytocosmétologie thérapeutique .Springer-Verlag, Paris, 216:p. 123-125.
- [33] EL Rhaffari L., (2008).catalogue des plantes Potentielles pour la Conception de tisanes.
- [34] Iserin P., (2001). Encyclopédie des plantes médicinales. Larousse,2^{éd} paris,335 : p.128.
- [35] kaddem S., (1990).Les plantes médicinale en Algérie. Édition le monde des pharmaciens, 3ed.Alger, 181: p. 149
- [36] Akroum S., (2006).Etude des propriétés biochimiques des poly phénols et tannins issus de *RosmarinusOfficinalis* et *Vicia faba L*. Thèse de magistère.UniversitéMentouri de Constantine.
- [37] Zoubeidi C., (2004). Etude des antioxydants dans le *RosmarinusOfficinalis*. Labiatea. Universitéd'Ouargla, thèse de magistère.
- [38] Khan I.A., Abourashed E.A.,(2010).Leung'sencyclopedia of common natural ingredients used in food, drugs, and cosmetics. John Wiley& Sons, Inc : p. 536- 537.
- [39] Bel oued A., (1998). Plantes médicinales d'Algérie. 2^{ème}Edition. Office des publications universitaires (Ed).Alger. 1 :p.277.
- [40] BellakhdarJ., (1997).La pharmacopée marocaine traditionnelle. Ibis Pressa (Ed).Paris.320:p.764.
- [41] Sarini Man Chando P., Veronique C., (2006). Les polyphenols en agroalimentaire, collection science et technique agroalimentaire, édition TEC et DOC paris (France).

- [42] Bruneton J.,(1999).Pharmacognosy Phytochemistry medical plants Lavoisier publishing, USA, and New York 2 :aupplagan s :p.555-558.
- [43] Pandey K.B., Rizvi S.L., (2009). Plant polyphenols as dietary antioxidant in human health and disease oxidative medicine and cellular longevity . 2:p. 270-278.
- [44] Tomas F.A et Clifford M.N., (2000). Dietary hydroxybenzoic acid derivatives nature, occurrence and dietary burden. Journal of the Science of Food and Agriculture, 80:p. 1024-1032.
- [45] Wichtl M., AntonR., (2003). Plantes thérapeutiques .tec et doc ,2^{éd}.Paris,8: p. 505.
- [46] Ghedira K., (2005). Les flavonoïdes : structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique. phytothérapie ,4: p. 162-169.
- [47] Loto C.A., (2011). Inhibition effect of tea extracts on the corrosion of middle steel in diluted sulfuric acid. J mater environs SCI, 254 : p. 335-344.
- [48] Bhuiyan M.A.R., Hoque M.Z., (2009). Free radical scavenging activities of Zizyphus mauritiana. *Electronic journal of environmental, agricultural and food chemistry* 9:p.199-206.
- [49] Sohal R S., Mockett R J., Orr W C.,(2002).Mechanisms of aging :an appraisal of the oxidativestress hypothesis.Free Rad. Biol. Med, 33: P. 575.
- [50] Koechilin R.C., (2006). Oxygen oxidative stress and antioxidant supplementation, or another way for nutrition in respiratory diseases. Nutrition clinique et métabolique., 20 :p. 165-177.
- [51] Magder S., (2006). Reactiveoxygenspecies :Toxicmolecules or spark of life Critical Care Med Journal, 10 :p. 208-216.
- [52] Pisoschi A.M., Pop A., (2015). The role of antioxidants in the chemistry of oxidative stress. European journal of medicinal chemistry :p. 9755-74.
- [53] Olaniyi T.A., Adeniran S.A., Adebayo L.A., Olusegum K.A., T. AOyedeji T.A., (2013). Antioxidant and anti-lipid peroxidation potentials of the ethyl acetate and chloroform extracts Ofbasella Alba leaves. Asian. J. Nat. Appl. Sci :p. 22.
- [54] Pavithra K., Vadivukkarasi S., (2015).Evaluation of free radical scavenging activity of various extracts of leaves from kedrostisfoetidissima (Jack) Cogn. Food. Sci. Hum. Wellness 4 : p. 4 1- 42-46.
- [55] Damiche R.,(2017). Synthèse d'une nouvelle génération d'aminophosphonates base de pyridine substitué et étude de leur activité antioxydante et antimicrobienne. Université Ferhat Abbas-Sétif-1,thèse de doctorat.
- [56] Favier A., (2003). Le stress oxydant :intérêt conceptuel et expérimentale dans la compréhension des mécanismes des maladies et potential thérapeutique. L'actualité

chimique.8 :p.108-115

Chapitre II

Matériels et Méthodes



Nous avons présenté dans ce chapitre la biosynthèse des NPsCuOpar l'extrait de feuilles de *R. officinalis*, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation et l'évaluation de l'activité antioxydante par le test de DPPH.

II.1. Matériels

II.1.1. Matériel première

Les feuilles de *R.Officinalis* ont été récoltées au mois de janvier 2023 dans la région d'El Euch, Wilaya de Bordj Bou Arreridj (figure II.1).



Figure II.1 : Photographie de *R. officinalis*.

II.1.2. Instruments

Les moyens utilisés pour les essais réalisés dans ce travail sont : des béchers, Erlenmeyer, pipettes et micropipettes, ballons, éprouvettes graduées, tubes à essais, balance de précision, filtration sous vide, centrifugeuse, étuve statique, rotavapeur, Un agitateur magnétique, bain-marie, broyeur électrique, spatule, thermomètre.

II.1.3. Produits chimiques

Les réactifs chimiques utilisés dans cette étude sont donnés dans le tableau II.1 :

Tableau II. 1: Structures chimiques et propriétés physique des produits utilisés.

Réactifs	T d'ébullition (°C)	M(g/mol)	Structure chimique
Eau distillée (H ₂ O)	100	18	
Méthanol (CH ₃ OH)	64,7	32,04	
Ethanol(C ₂ H ₆ O)	78,37	46,08	
Acétone:(C ₃ H ₆ O)	56	58,08	
Diméthylsulfoxyde (DMSO) (C ₂ H ₆ OS)	189	78,13	
2,2-diphenyl-1picrylhydrazyl (DPPH) (C ₁₈ H ₁₂ N ₅ O ₆)	—	394,32	
Hydroxytoluènebutylé (BHA) (C ₁₁ H ₁₆ O ₂)	—	180,24	
Sulfate de cuivre (CuSO ₄)	159,6	162.2	

II.1.4. Appareillage

- Spectrophotomètre (UV-Vis double faisceau type JASCO V-650).
- Spectrophotomètre infrarouge (IRJASCO 4200).
- La microscopie électronique à balayage (MEB).
- La diffraction des rayons X (DRX X'Pert Pro).

II.2. Techniques de caractérisation des NPsCuO

Les méthodes de caractérisation des NPsCuO sont nécessaires pour évaluer leurs propriétés et comprendre leurs structures, la Figure (II.2) regroupe l'ensemble de ces techniques de caractérisation utilisées pour les NPsCuO.

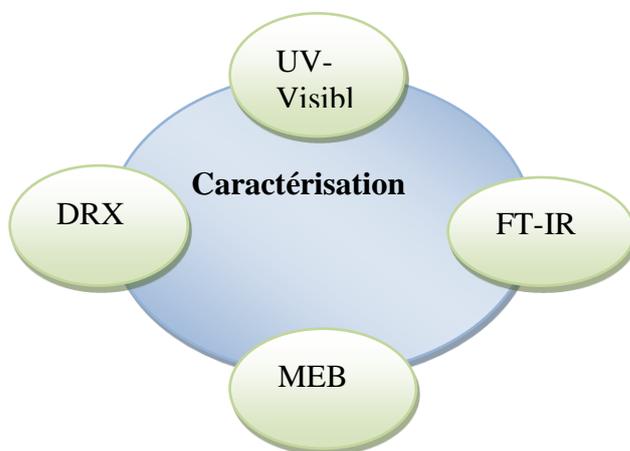


Figure II.2 : Techniques de caractérisation des NPsCuO

II. 2. 1. Spectrophotométrie UV-Visible

II. 2.1.1. Définition

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application compris entre 200 et 800 nm, en effet pour déterminer les concentrations des substances absorbantes [1].

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [2], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{\max}) [3].



Figure II.3 : Spectrophotomètre ultraviolet (UV-1900 SHIMADZU).

II. 3.1.2. Principe

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de l'échantillon à analyser avec une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée s'étendant du proche UV au très proche IR, soit entre 180 et 1100 nm (Ultraviolet: $200 \leq \lambda \leq 400$ nm et Visible: $400 \leq \lambda \leq 800$ nm).

Ce type de spectroscopie est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées et pour mesurer l'étendue de leur conjugaison. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre la lumière incidente et la lumière transmise par la solution. En effet, lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 [4].

Les spectres enregistrés donnent la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde.

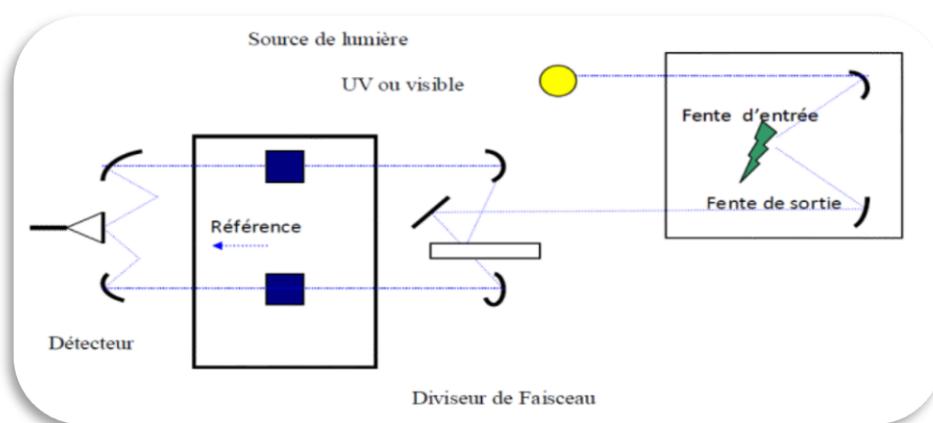


Figure II.4 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [5].

II. 3.1.3. Loi de BEER-LAMBERT

La loi de BEER-LAMBERT indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur l de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution. Cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'extinction molaire est connu, en utilisant la Loi de Beer-Lambert :

$$A = \zeta l C \dots \dots \dots (II.1)$$

- ✓ I/I_0 : est la transmittance de la solution (sans unité).
- ✓ A : est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .
- ✓ ζ : est le coefficient d'extinction molaire en ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.
- ✓ l : est la longueur du trajet optique de la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée en (cm).
- ✓ C : est la concentration molaire de la solution en ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) [6].

II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

II.3.2.1. Définition

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé [7], est une méthode d'analyse non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (IR) par le matériau analysé, elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [8].



Figure II.5 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

II.3.2.2. Principe

Le principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge à simple ou double faisceau par l'échantillon à analyser. Cette technique permet de détecter les fréquences de vibration caractéristiques des liaisons chimiques, ce qui permet d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lors d'une mesure FTIR, le faisceau infrarouge est dirigé vers un interféromètre de Michelson qui module chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. L'interféromètre sépare le faisceau lumineux incident en deux parties qui se réfléchissent sur des miroirs, l'un étant fixe et l'autre mobile. Lorsque les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives se produisent en fonction de la position du miroir mobile.

Le faisceau modulé est ensuite réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions se produisent. Le faisceau, après avoir interagi avec l'échantillon, atteint finalement le détecteur où il est transformé en un signal électrique. Ce signal est ensuite traité pour obtenir un spectre infrarouge représentant les absorptions spécifiques du matériau dans la plage des infrarouges [9].

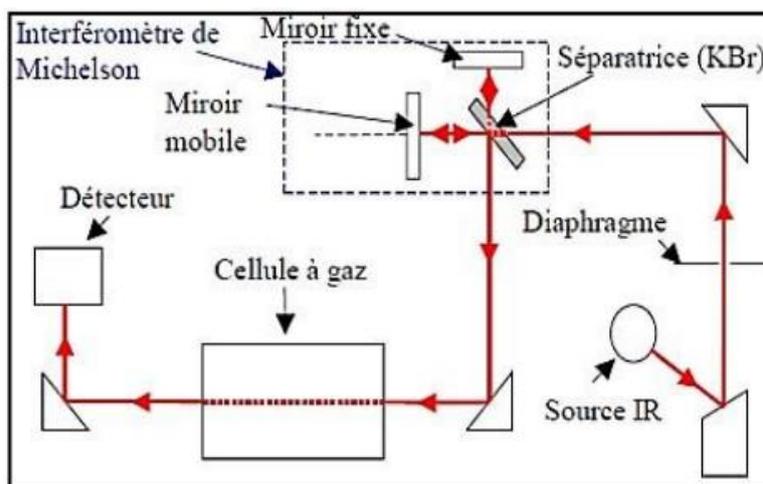


Figure II.6 : Schéma de principe du spectromètre FTIR [10].

II.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.3.3.1. Définition

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

C'est l'une des techniques les plus utilisées pour caractériser les nanoparticules. Le SEM a une résolution de quelques nanomètres et les instruments peuvent fonctionner pour l'amplification. Le SEM produit non seulement des informations topographiques comme les microscopes optiques, mais nous donne également des informations sur la composition chimique à proximité de la surface [11].



Figure II.7 : Microscopie électronique à balayage [10].

II.3.3.2. Principe de la microscopie électronique à balayage (MEB)

- Des électrons produits par l'émission thermique d'un filament chauffant, en tungstène puis les électrons seront accélérés sous l'effet d'une haute tension allant jusqu'à 40Kv
- Les électrons traversent le canal du vide du microscope et est focalisé par un ensemble des lentilles électromagnétiques pour contrôler la direction des électrons
- Les trous sur la longueur du canal pour but de contrôler la largeur de faisceau des électrons.
- A l'intérieur de la chambre de MEB sous vide les électrons vont subi des collisions avec la surface de l'échantillon conduisant à l'Emission des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés et ce afin de donner une image de la surface de trois dimensions et aussi les rayons X, qui ont un rôle important dans l'analyse qualitatif et quantitatif.
- Chaque signal sera détecté par un détecteur qui sera analysé et traité, et l'apparence de l'image pour les deux signaux (électrons secondaires et de diffusion des électrons) ou spectrale avec les rayons X [12].

II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

II.3.4.1. Définition

La diffraction des rayons X est une technique puissante utilisée depuis près d'un siècle pour mesurer l'orientation et la déformation des grains, ainsi que pour identifier la phase cristalline et affiner la structure des matériaux. Comparée à la microscopie électronique, la diffraction des rayons X présente plusieurs avantages. Tout d'abord, les rayons X peuvent pénétrer plus profondément dans les échantillons, ce qui permet de scanner des échantillons en vrac ou en fouis. De plus, cette technique ne nécessite pas de préparation spécifique de l'échantillon et peut être utilisée dans différentes conditions, telles que dans l'air, dans un liquide, dans le vide ou dans un gaz, à différentes températures et pressions. La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse basée sur la mesure des déformations élastiques du réseau cristallin. En tant que méthode de caractérisation non destructive, elle fournit de nombreuses informations sur la structure cristalline et, par conséquent, sur le comportement mécanique du matériau [13].



Figure II .8 : Diffractomètre des rayons X(DRX).

II.3.4.2.Principe

La DRX est largement utilisé pour l'analyse de phase et de structure cristalline des matériaux, Le principe de fonctionnement consiste à utiliser des rayons X monochromatiques incidents à la surface du matériau pour obtenir une diffraction des rayons X dans différentes directions et intensités. Selon sa direction et son intensité de diffraction, différents diagrammes de diffraction sont obtenus, en fonction des différentes composantes de phase et de la structure cristalline [14].

Lorsqu'un faisceau de rayons X irradie la surface d'un matériau, les plans cristallins de ce matériau diffractent le faisceau électromagnétique, les atomes d'un réseau doivent être réguliers et bien répartis [15].

Cette méthode de caractérisation est basé sur un faisceau de rayons X monochromatique (de longueur d'onde λ) et parallèle bombarde l'échantillon à analyser, par suite un faisceau diffracté va détecter par un détecteur; lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité.

n'absorbe plus à $\lambda=517$ nm, ce qui se traduit par une diminution de l'absorbance à cette longueur d'onde.

La réaction de réduction de DPPH• est suivie par spectroscopie visible en enregistrant la décroissance de la bande d'absorption du DPPH• à $\lambda=517$ nm (diminution de la coloration violette). Le DPPH est instable à la lumière c'est pourquoi les tests réalisés doivent se faire dans l'obscurité [19].

Conclusion

Pour un meilleur développement de l'environnement, il est primordial d'exploiter les ressources naturelles pour la production de nanoparticules afin de minimiser l'utilisation des réactifs toxiques. Nous avons présenté dans ce chapitre la biosynthèse des NPsCuO par l'extrait de feuilles de *R. officinalis*, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation, et l'évaluation de l'activité antioxydant par le test de DPPH. La discussion des résultats obtenus sont détaillés dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] Yahiaoui N., (2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydrox apatite et charbon actif. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- [2] Ramdani S., Soltana F.,(2003). Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero-Crossing, mémoire ingénieur. Université A. M Bejaia.
- [3] Meyer et Denier., (1996). Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet, Bull. Un. Phys.784:p.895 – 908.
- [4] Wang DQ.AX., Chu LM.,Wang BG., Mao HM.,SunaZC. (2014). Mab hydrothermal synthesis of copper hollow microspheres:microstructure RSC Adv. 4:p. 7545.
- [5] Benaissa A., (2011). Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Thèse doctorat. Université Mentouri Constantine.
- [6] Salah H., (2013). Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques. Thèse doctorat. Université Abou BekerBelkaid de Tlemcen.
- [7] Benyahia E H.,(2012). Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO. Université mentouri constantine,diplôme de Magister
- [8] Ouïs D., (2020). Nano composites hybrides à base de nanoparticules inorganiques greffées de polymère conducteur à base de l'aniline et de lap-benzoquinone :Élaboration, caractérisation et comportement électrochimique. Université Pierre et Marie Curie, thèse de doctorat.
- [9] Gueye M.,(2016).Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés du 3 aminopropyltriéthoxysilane (APTES) ", Thèse de Doctorat, Université de Lorraine.
- [10] Jouili M., (2011). Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenus par MOCVD et Sol-Gel. Université Paris Sud-Paris XI.
- [11] Sfaepour M., Shahverdi A R., Shahverdi H R., Khorramizadeh M R., Gohari A R.,(2009). Green synthesis of smallsilver nanoparticles using geraniol and its cytotoxicity against Fibrosarcoma-wehi 164. Avicenna journal of medicalbiotechnology, 1:p.111.

- [12] Fatima M.,(2014). Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO₂ effets des conditions préparatoires. Mémoire de master. Université KasdiMerbah Ouargla.
- [13] Tamura N., et al.,(2002). Submicron x-ray diffraction and its applications to problems in materials and environmental science. Review of scientific instruments, 73:p. 1369-1372.
- [14] Li M.,(2020). Préparation de matériaux composites pour supercondensateurs à hautes performances. Université de Lille,thèse de doctorat.
- [15] Zhang Y.,(2022). Développement de nouveaux matériaux de protection pour outils de coupe lors d'usinage cryogénique d'alliages pour l'aéronautique. Paris, HESAM. Thèses en ligne de ParisTech.
- [16] Yingkum Q., Yingjie C., Yupin P., Hisashi M. MasayukiY.,(2002). Constituents with radical scavenging effect from *Opuntia dillenii* : Structures of new co-pyrones and Flavonol glycoside. Chem. Pharm. Bull., 50:p1507-1510
- [17] Brand-Williams W., Cuvelier M E., BersetC., (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity,Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie., 28 :p 25-30.
- [18] Ammar R. B., Bhourri W., Sghaier M. B., Boubaker J., Skandrani I., Neffati A., Bouhleb I., Kilani S., Mariotte A M., Chekir-Ghedira L., Dijoux-Franca M G Đ., Ghedira K.,(2009). Antioxidant and free radical-scavenging properties of three flavonoids isolated from the leaves of *Rhamnus alaternus* L. (Rhamnaceae) :A structure-activity relation ship study. Food Chem. 116: p. 258-264.
- [19] Molyneux P.,(2004). Use of DPPH to estimate antioxidant activity, J. Sci. Technol., 26: p.211-219.

Chapitre III

Synthèse, Résultats et
discussion



Dans ce chapitre nous décrivons le procédé appliqué pour la synthèse des NPsCuO, il s'agit d'une synthèse verte qui consiste à utiliser l'extrait de *R.officinalis* comme bioréducteur. Nous nous présentons ensuite les différentes méthodes; l'UV-Vis, FT-IR, MEB et DRX utilisées pour son identification et sa caractérisation. Nous donnons également les résultats de l'activité antioxydante des NPsCuO et de l'extrait par la méthode DPPH.

III.1. Protocole de synthèse des NPsCuO

Pour obtenir NPsCuO, la nouvelle méthode « synthèse verte » a été utilisée en raison de sa simplicité et de sa reproductibilité et afin de réduire les sous-produits de réaction et/ou les ions résiduels susceptibles d'inhiber les propriétés intrinsèques du matériau final.

III.1.1. Préparation d'échantillon

Tout d'abord, les feuilles sont soigneusement nettoyées à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée, séchées à la température ambiante et à l'abri de la lumière solaire, afin de préserver au maximum l'intégrité de sa composition chimique. Une fois séchée le matériel végétal a été broyé à l'aide d'un broyeur électrique jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. La poudre obtenue a été conservée dans des récipients en verre hermétiquement fermés jusqu'à leur utilisation.

III.1.2. Extraction de feuilles de *R. officinalis*

Pour la séparation des substances naturelles de la matière première avec l'utilisation des solvants, la matière est solide dans ce cas on applique l'extraction solide-liquide. Le principe de cette méthode consiste en ce que le solvant doit traverser la barrière d'interface solide-liquide, dissoudre le composant actif à l'intérieur du solide et l'entraîner à l'extérieur [1]. Dans notre étude, pour l'extraction des composés actives en utilisant la technique de l'extraction par macération.

Une pesée de 28 g de la poudre des feuilles a été mise dans un volume de 140 ml d'éthanol aqueux eau/éthanol (3/7, V/V), le tout est mis sous agitation magnétique à l'abri de la lumière et dans une température ambiante. Après 24h on a fait une filtration à vide, le filtrat résulte est centrifugé pendant 15 mn à 4000 tour/mn. L'extrait est stocké à 4 °C. Les étapes de préparation sont résumées dans la figure III.1.

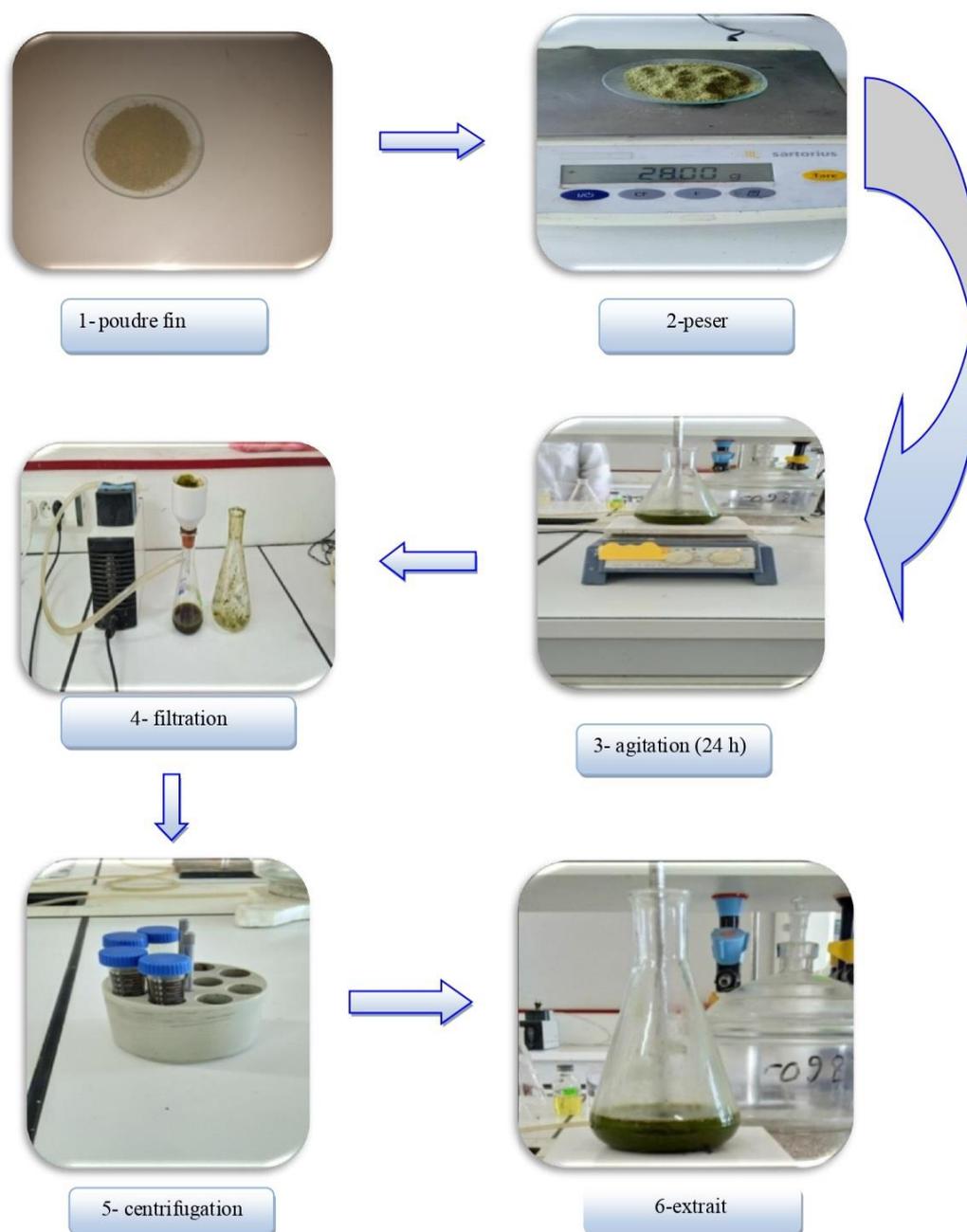


Figure III.1 : Extraction de feuilles de *R. officinalis*.

III.1.3. Synthèse des NPsCuO

La taille et la morphologie des nanoparticules dépendent généralement de plusieurs facteurs tels que l'espèce végétale, la quantité d'extrait ajoutée, la concentration de métal, la température de traitement thermique et le temps de réaction [1]. Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'effet des concentrations de sulfate de cuivre.

- Nous préparons d'abord une solution de sulfate de cuivre par la dissolution de 0.25g de CuSO_4 dans un litre d'eau distillée.

On prend trois erlenmeyers d'un volume de 500 ml:

- Dans le premier on a met 4 ml de l'extrait avec 280 ml d'une solution CuSO_4 .
- Dans le second on a met 7 ml de l'extrait avec 350 ml d'une solution CuSO_4 .
- Dans le dernier on a met 10 ml de l'extrait avec 300 ml d'une solution CuSO_4 .

Ces trois solutions sont chauffées au bain-marie à 70°C pendant une heure.

- Les NPsCuO purs ont été obtenus après traitement thermique (calcination) à 400°C dans un four pendant 24 heures.

La calcination est un processus thermique utilisé pour chauffer un matériau à des températures élevées dans un environnement contrôlé, généralement dans un four. Ce processus est couramment utilisé dans la préparation et la transformation des matériaux, y compris les nanoparticules.

Ce protocole est schématisé dans la figure III.2 :

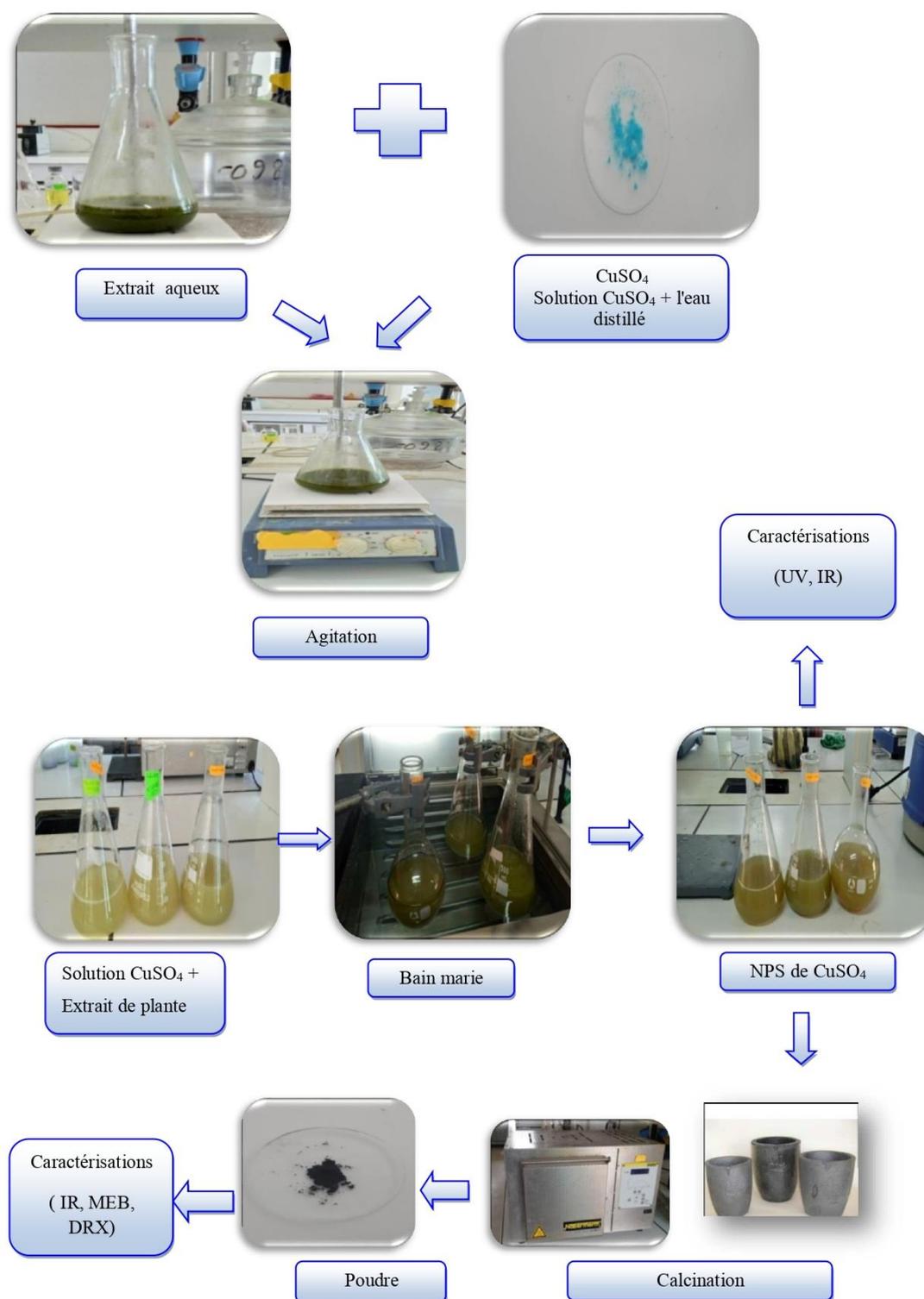


Figure III.2 : Schéma illustrant le protocole de préparation des NPsCuO.

Au cours de l'observation visuelle, le CuSO₄ ajouté à l'extrait de feuille a montré un changement de couleur du vert jaunâtre au vert foncé (figure III-2). L'apparition d'une couleur vert foncé dans la solution est une indication claire du début d'une réaction entre biomolécules et le CuSO₄.

III.1.4. Mécanisme de la synthèse des NPsCuO

Les NPs sont synthétisés à l'intérieur des plantes vivantes et dans la biomasse séchée, plusieurs chercheurs ont proposé diverses approches mécanismes pour comprendre la voie cachée derrière la synthèse verte des NPsCuO. Le mécanisme préliminaire implique l'accumulation des nanoparticules après la réduction de l'ion métallique et le processus de réduction est réalisée par certains agents réducteurs ou implique certaines enzymes qui sont liées à la paroi cellulaire.

Les ions cuivre agissent comme des espèces accepteuses d'électrons, les biomolécules végétales agissent comme des espèces donneuses d'électrons. Les pigments de chlorophylle agissent comme un agent stabilisant entre la molécule donneuse et accepteuse. Ces biomolécules agissent comme un agent réducteur principal pour la réduction de l'ion cuivre en métal [2]. Les réactions d'oxydation et de réduction sont effectuées par différents agents réducteurs et oxydants. L'interaction du groupe -CH₃ présent dans l'extrait de plante avec l'ion métallique joue un rôle majeur dans la formation et la stabilisation des NPs [3].

Apparemment, les produits biosynthétiques ou les cofacteurs réduits jouent un rôle important dans la réduction des sels respectifs pour former des NPs.

III.2. Caractérisation des NPs

III.2.1. Caractérisations par spectroscopie UV-Vis

La spectrophotométrie UV-Vis nous a permis la mise en évidence des bandes d'absorption caractéristiques de produit synthétisé, tous les spectres ont été enregistrés dans le domaine d'ultraviolet visible allant de 200 à 800 nm, à température ambiante et en milieu éthanolique, en utilisant des cellules en quartz de 1 cm de largeur (figure III.3).

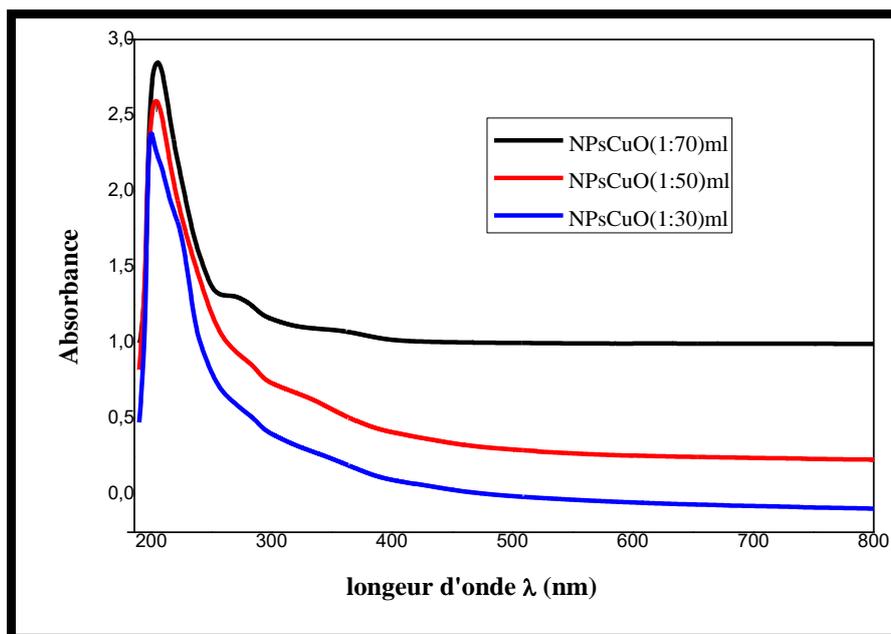


Figure III.3 : Spectre UV-visible des NPsCuO synthétisés par l'extrait de *R. officinalis*.

Les NPsCuO ont été synthétisés à l'aide de l'extrait de feuilles de *R. officinalis*, une réaction se produite entre les biomolécules et le sulfate de cuivre. La formation de nanoparticules a été facilement détectée et caractérisée par une spectroscopie UV-visible en raison de la résonance de surface plasmique (SPR), c'est-à-dire l'interaction du rayonnement électromagnétique et des électrons dans la bande de conduction autour des nanoparticules.

Les propriétés optiques des NPsCuO ont été analysées; en mesurant l'absorbance on obtient une bande maximale caractéristique à 225nm pour les trois concentrations des NPsCuO. Une augmentation de l'intensité de la bande avec l'augmentation de la concentration de sulfate de cuivre est observée. Cela est dû au nombre croissant de nanoparticules formées en raison des transformations des ions cuivre, qui peuvent être causé par l'extrait.

Après trois mois l'étude spectroscopique des NPsCuO ont été réétudiées; la figure III.4 illustre les spectres obtenus.

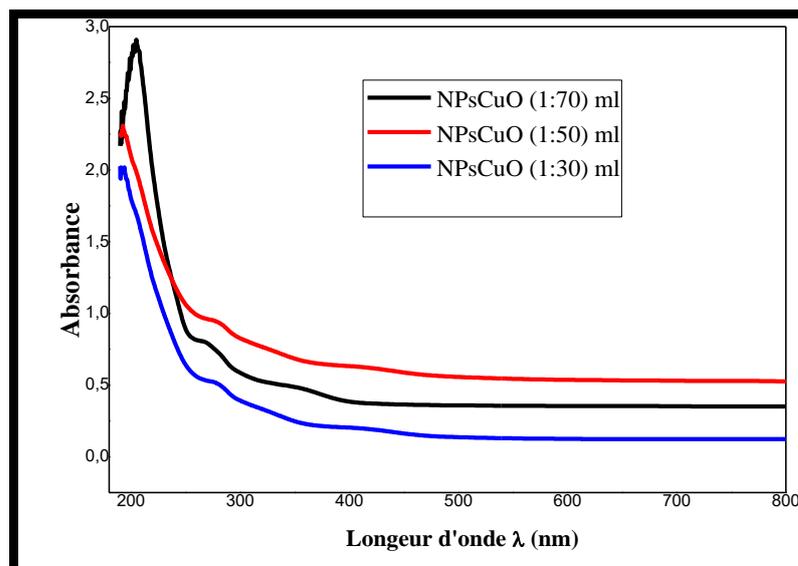


Figure III.4 : Spectre UV-visible de l'absorbance des NPsCuO synthétisés par l'extrait de *R. officinalis* après 3 mois.

On a obtenu des résultats similaires à ceux précédemment trouvés, ce qui indique une stabilisation des NPsCuO. Cette observation confirme que les NPsCuO ont conservé leurs propriétés spectroscopiques.

III.2.2. Caractérisations par spectroscopie IR-TF

Les nanoparticules NPs (1 : 30) ml, NPs (1 : 50) ml et NPs (1: 70) ml ont été caractérisés par FT-IR, et comparées avec l'extrait de *R. officinalis*. Les spectre IR ont été enregistrés dans l'intervalle allant de 4000 à 400 cm^{-1} , Ils sont représentés dans les figures (III.5,III.6):

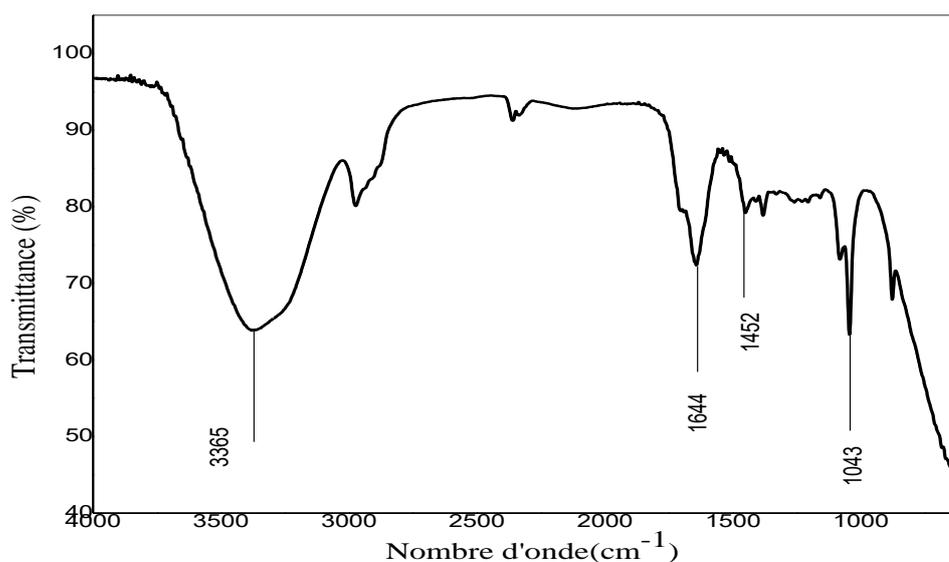


Figure III.5: Spectre FTIR de l'extrait de *R. officinalis*.

Le spectre FT-IR de l'extrait de plante montre les pics à 3365cm^{-1} , 2981cm^{-1} , 1644cm^{-1} , 1043cm^{-1} attribué aux vibrations des liaisons O-H, C-H aliphatique, C=C et C-C respectivement. Le spectre permet de mettre en évidence la présence des composés phénoliques dans l'extrait de plante en raison de la présence des pics caractéristiques de ces composés.

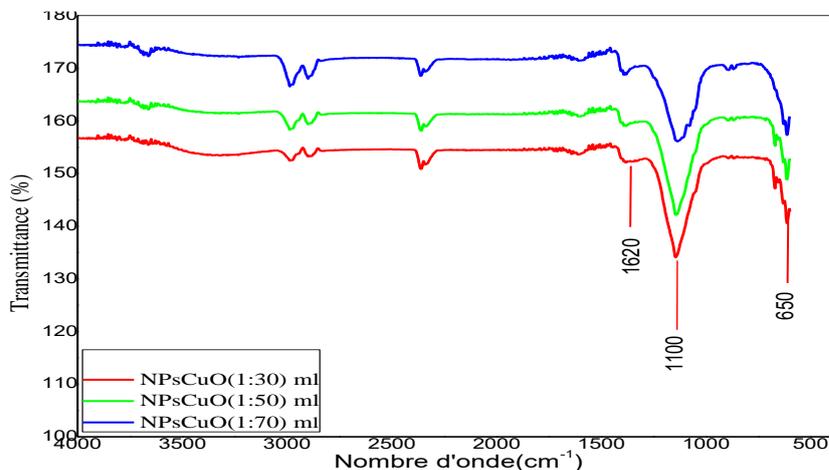


Figure III.6 : Les spectres FTIR des NPsCuO synthétisés par l'extrait de *R. officinalis*.

Les spectres FTIR des NPsCuO indiquent les pics à 1620 , 1100 et 650 cm^{-1} correspondent aux vibrations caractéristiques des liaisons CuO dans la structure monoclinique du CuO [4]. De plus, l'absence de pic d'absorption à 610 cm^{-1} , correspondant au mode actif infrarouge du Cu₂O [5], confirme la pureté du produit synthétisé en tant que CuO.

La comparaison entre les spectres caractéristiques des NPsCuO et l'extrait de plante représentés dans la figure III.7.

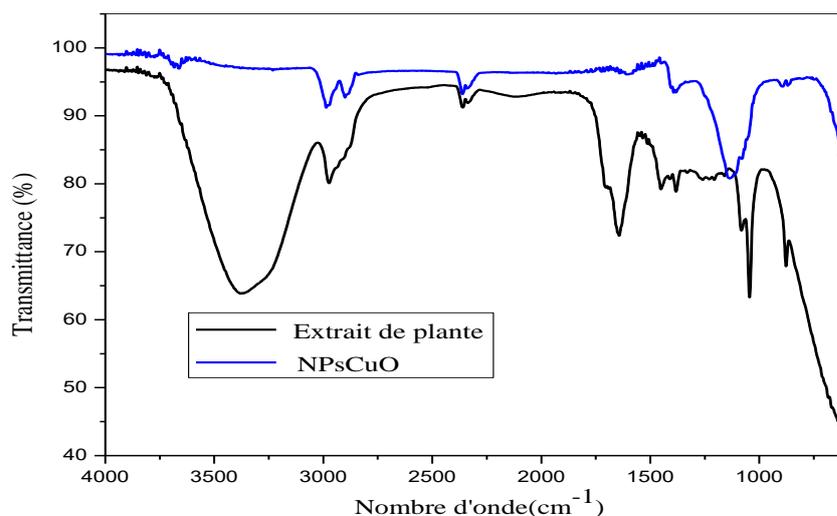


Figure III.7 : Comparaison des spectres FTIR des NPsCuO et de l'extrait de plante.

Il est intéressant de constater que de nombreux pics identiques présents dans les deux spectres IR (l'extrait et NPsCuO). Cependant, il y a des variations dans la position et l'intensité des pics de transmission, ainsi que l'apparition des pics caractéristiques NPsCuO et la disparition de bande caractéristique de la liaison O-H. Ces observations suggèrent que le sulfate de cuivre interagit chimiquement avec l'extrait de plante, ce qui entraîne des modifications dans les propriétés spectroscopiques de ce dernier.

III.2.3. Caractérisations par MEB

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé la spectroscopie électronique à balayage (MEB) pour obtenir des informations sur la taille et la morphologie des particules synthétisées. La figure III.8. Présente l'image de MEB des NPsCuO synthétisées.

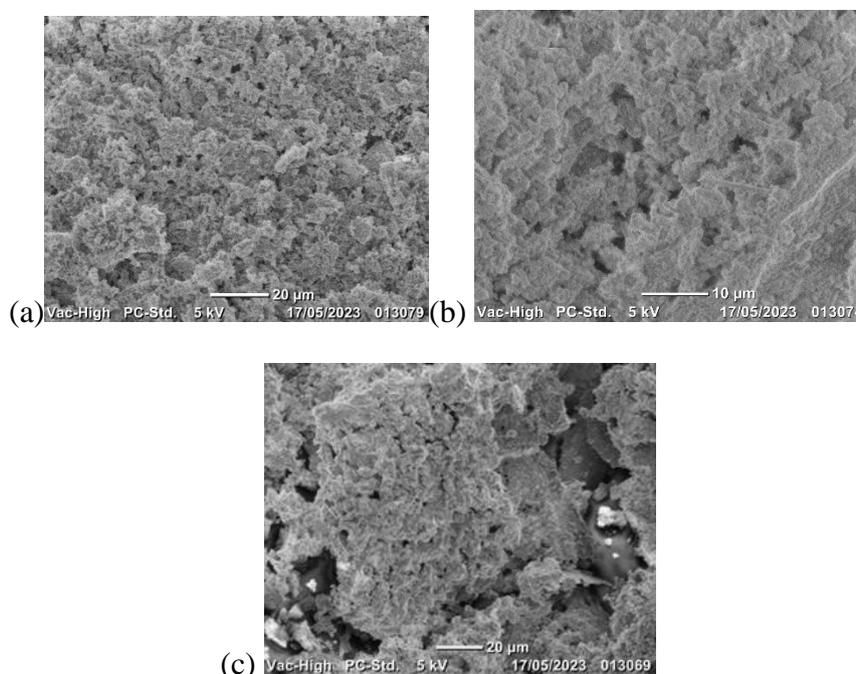


Figure III.8 : Image MEB des NPsCuO synthétisées:(a): NPsCuO (1 : 70) ml, (b) : NPsCuO (1 : 50) ml, (c):NPsCuO (1 : 30) ml.

On peut observer des agglomérats sphériques constituant les particules d'une taille inférieure à 100 nm. Ce comportement a également été rapporté par d'autres chercheurs.

III.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristalline d'oxyde monométallique synthétisé (CuO) a été caractérisée à l'aide d'un diffractomètre à rayon X (DRX). La figure III.9 montre le spectre de diffraction des NPsCuO.

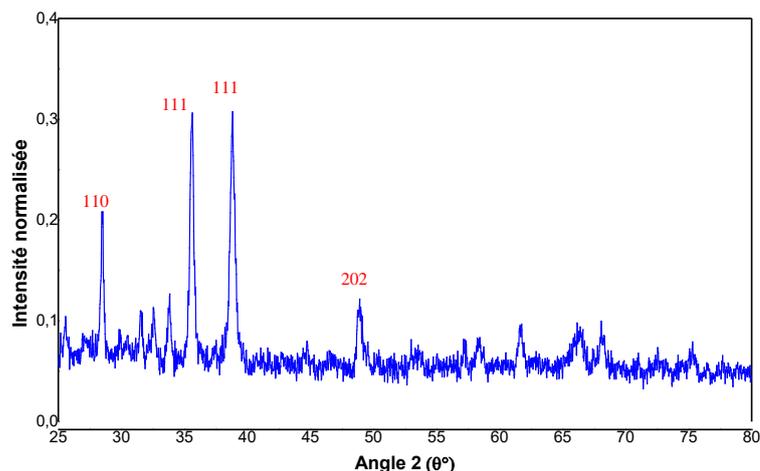


Figure III.9 : Spectre DRX de NPsCuO synthétisée par l'extrait de *R. Officinalis*.

Le dépouillement du spectre des rayons X (DRX) a montré des profils similaires avec de petites variations dans l'intensité et la largeur des pics. En comparant le spectre de diffraction aux rayons X à la fiche JCPDS No.45-0937 XRD, la formation de CuO est confirmée. .

L'échantillon analysé présente des pics au angle de diffraction à 2θ : 28.9, 35.6° , 38.7° et 48.9° qui correspondent aux plans cristallographiques (110), (111), (111) et (202) respectivement du CuO dans le plan monoclinique.

La spectroscopie aux rayons X a été utilisée pour étudier la taille et la composition des NPsCuO. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) confirme la présence de cuivre et d'oxygène. La détection de l'oxygène confirme que les NPsCuO synthétisées subissent une oxydation lors de leur exposition à l'air ou pendant le processus de recuit.

La taille de cristallite la plus faible des nanoparticules de cuivre synthétisés est calculée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer [6]-[7] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots \text{III.1}$$

Où:

- ✓ D:La taille des cristallites des nanoparticules d'oxyde de cuivre.
- ✓ λ :Représente la longueur d'onde de la source de rayons X 0.15406 nm utilisée en DRX.
- ✓ β :La largeur totale à la moitié du pic de diffraction.
- ✓ K:La constante de Scherrer avec une valeur de (0,9 à 1) et θ est l'angle de Bragg.

La taille des particules a été estimée par l'équation de Debye-Scherrer, en utilisant le pic ayant l'intensité la plus élevée, $2\theta=35.6^\circ$. La taille moyenne des particules était comprise entre 9 et 21 nm.

III.3. Activité antioxydante

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode de piégeage du radical DPPH pour évaluer l'activité anti-radicalaire des NPsCuO et de l'extrait de plante, qui sont ensuite comparés avec un standard BHA

III.3.1. Protocole du test DPPH

Un volume de 1.5 ml de différente concentration obtenues par des dilutions en cascade (allant de 0.4 mg/ml à 0.002 mg/ml) des NPsCuO, d'extrait de feuilles de *R. officinalis* (évaporé dans l'évaporateur rotatif et séché dans l'étuve) et de standard BHA, ont été préparés en DMSO et ajoutée à 0,5 ml de la solution méthanolique de DPPH (0.1mM), après le mélange a été incubé à l'obscurité pendant 30 min. La diminution de l'absorbance a été mesurée par rapport à un blanc (mélange de 1.5 ml solution extrait plus 0.5 ml DMSO) à 517 nm. Toutes les expériences sont réalisées à température ambiante et pour chaque concentration le test est répété trois fois.

La réaction de réduction de DPPH• est suivie par la spectrophotométrie visible. Les tableaux III.1 et III.2 représentent la variation de l'absorbance du DPPH en fonction des concentrations de produits testés et le standard BHA.

Tableau III. 1 : Evolution de l'absorption mesurée à $\lambda=517$ nm pour les NPsCuO et l'extrait de plante.

NPsCuO			Extrait de plante		
Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	Absorbance moyenne	Absorbance blanc	Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	Absorbance moyenne	Absorbance blanc
2	0,117	0.029	2	0,604	0.028
4	0,116	0.048	4	0,603	0.044
9	0,112	0.057	9	0,541	0.049
18	0,1	0.112	18	0,525	0.049
37	0,066	0.066	37	0,497	0.039
75	0,049	0.092	75	0,453	0.035
150	0,042	0.176	150	0,325	0.038
300	0,03	0.286	300	0,318	0.047

Tableau III. 2 : Evolution de l'absorption mesurée à $\lambda=517$ nm pour le standard BHA.

Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	Absorbance moyenne	Absorbance blanc
3.75	0,117	0.042
7.5	0,113	0.036
18.75	0,112	0.037
37.5	0,1	0.034
56.25	0,066	0.040

On observe qu'avec l'augmentation de la concentration des molécules, l'absorption diminue, cette diminution est due à la diminution de la concentration de DPPH qui se réduit.

Le pourcentage d'inhibition pour chaque concentration est calculé selon la relation III.1.

$$\% \text{ d'inhibition} = \frac{A_{\text{DPPH}} - A_{\text{échantillon}}}{A_{\text{DPPH}}} \times 100 \dots\dots\dots\text{III.1}$$

où: A_{DPPH} est l'absorbance de contrôle (0.5 ml de la solution méthanoïque de DPPH plus 1.5 ml de DMSO).

$A_{\text{échantillon}}$ est l'absorbance de l'échantillon (1.5 solution DMSO de produit testé à différent concentration + 0.5 ml de la solution méthanoïque de DPPH).

A_{blanc} est l'absorbance de (1.5 solution DMSO de produit testé à différent concentration + 0.5 ml de méthanol).

Les résultats obtenus sont utilisés pour tracer les courbes de la variation du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration $I\% = f(C)$ (figures III.10 et III.11).

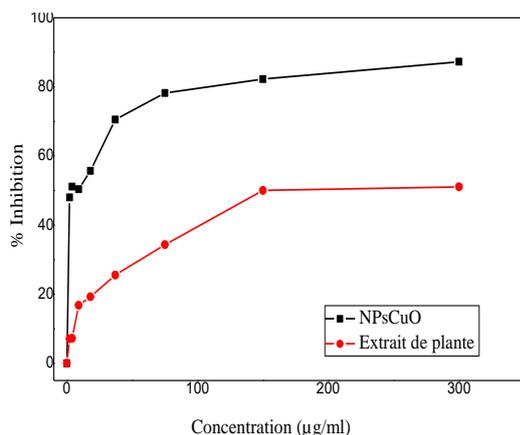


Figure III.10: Pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction de la concentration de l'extrait et de NPsCuO.

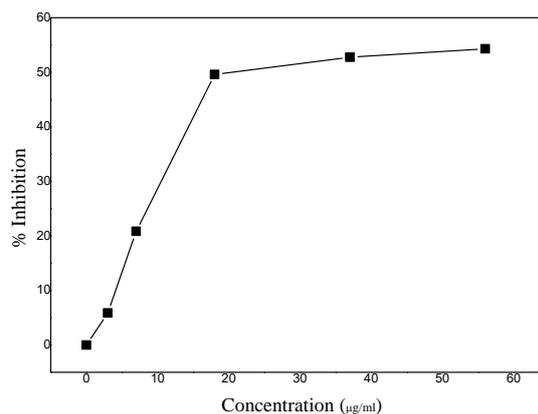


Figure III.11: Pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction de la concentration de BHA.

Nos résultats indiquent que les NPsCuO, l'extrait de plante et le BHA présentent une activité anti radicalaire considérable, qui dépend de la concentration. À mesure que la concentration augmente, le pourcentage d'inhibition augmente également.

III.3.2. Détermination d'IC₅₀

La valeur de l'IC₅₀ représente la concentration efficace de l'antioxydant nécessaire pour piéger et réduire de 50% de du radical libre DPPH, qui a été déterminée graphiquement en utilisant la régression linéaire du graphe du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration (figure III.12). Plus la valeur d'IC₅₀ est faible plus l'activité est importante [8]. La valeur d'IC₅₀ d'un produit quelconque est généralement comparée à celle des antioxydants standards.

Les valeurs de l'IC₅₀, exprimées en µg/ml, des produits testés (NPsCuO, extrait de plante et BHA) sont présentés dans la Figure ci-dessous (figure III.12).

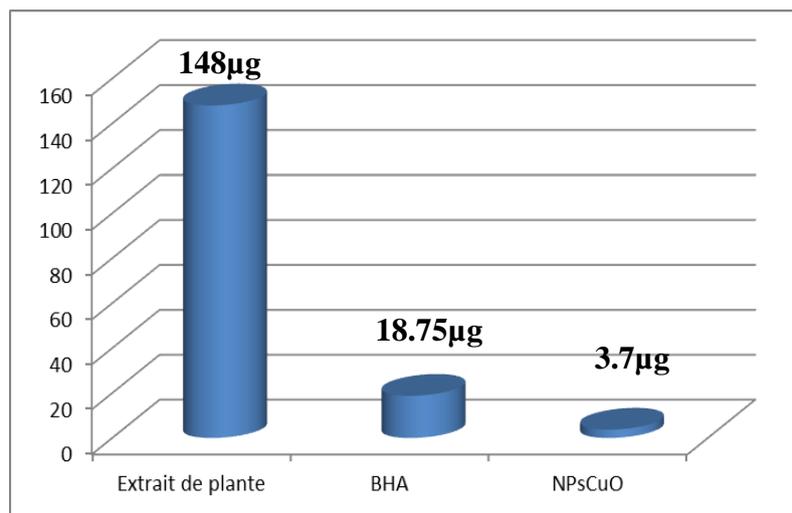


Figure III.12 : Histogramme des valeurs d'IC₅₀ de NPsCuO, extrait de plante et le standard BHA.

Les résultats obtenus indiquent que les NPsCuO présente un IC₅₀ (3.7 µg /ml) inférieure de IC₅₀ de BHA (18.75µg /ml) ceci se traduit par un pouvoir antioxydant supérieur de l'antioxydant standard. Cette activité antioxydante des NPsCuO due au transfert des électrons aux radical DPPH.

D'autre part l'extrait de *R. officinalis* présente une activité antioxydante remarquable avec un IC₅₀ de 148µg /ml, en raison des composés phénoliques qu'il contient et qui peuvent réduire les radicaux DPPH par transfert d'hydrogène.

Conclusion

Les NPsCuO ont été synthétisée avec succès et confirmées par les différentes techniques de caractérisation. En addition les nanoparticules de CuO indiquent une activité antioxydante considérable meilleure que celle de standard BHA et celle d'extrait de plante.

Références bibliographiques

- [1] Abdelmadjid G., (2022). Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera L et leur applications. Université Mohamed Khider Biskra, thèse de doctorat.
- [2] Kesharwani J., Yoon K. Y., Hwang J., Rai, M., (2009). Phytofabrication of silver nanoparticles by leaf extract of Datura metel : hypothetical mechanism involved in synthesis. Journal of Bionanoscience, 3:p. 39-44.
- [3] Kasthuri J., Kathiravan K., Rajendiran N., (2009). Phyllanthin-assisted biosynthesis of silver and gold nanoparticles : a novel biological approach. Journal of Nanoparticle Research, 11:p. 1075-1085.
- [4] Ozaki M., Kratochvil S., Matijević E., Colloid J., (1984). Interface Sci. Microwave-assisted wet chemical synthesis: advantages, significance, and steps to industrialization. 2: p.102-146.
- [5] Selvakannan P., Mandal S., Phadtare S., Gole A., Pasricha R., Adyanthaya S D., Sastry M., Colloid J., (2004). Interface Sci. 269: P. 97–102.
- [6] Sankar R., Manikandan P., Malarvizhi V., Fathima T., Shivashangari K S., Ravikumar V., (2014). Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using carica papaya and its application in photocatalytic dye degradation . Spectrochim. Acta Part A 121: p. 746–750.
- [7] Vidhu V K., Aromal A., Philip D., (2011). green synthesis of silver nanoparticles using macrotyloma uniflorum, Spectrochim. Acta A 83:P.392–397.
- [8] Markowicz Bastos D H., Saldanha L A., Catharino R R., Sawaya A C H F., Cunha I B S., Carvalho P O., Eberlin M N., (2007). Phenolic Antioxidants Identified by ESI-MS from Yerba Maté (Ilex paraguariensis) and Green Tea (Camellia sinensis) Extracts. Molecules. 12 :P.423-432.

Conclusion générale



Dans le présent travail, nous avons synthétisé avec succès des NPsCuO en utilisant l'extrait de feuille de *R.officinalis*. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour confirmer leurs obtentions, notamment l'analyse UV-Visible, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des Rayons X(DRX).

Les résultats de l'étude ont révélé plusieurs conclusions importantes:

- Le changement de la coloration de l'extrait de Romarin lors de l'ajout de CuSO_4 indique la formation d'un nouveau produit.
- Lorsque la concentration en CuSO_4 augmente la formation des NPsCuO augmente.
- L'observation d'une bande d'absorption UV à 225 nm dans le spectre optique confirme l'obtention des NPsCuO dues au phénomène plasmonique de surface (SPR).
- Les différents composés chimiques présents dans les extraits de plantes ont agi comme agents réducteurs et stabilisateurs lors de la synthèse des nanoparticules.
- La présence des pics caractéristiques de la liaison CuO dans IR indique clairement la formation des NPsCuO.
- Les images de MEB indiquent l'obtention des NPsCuO sous forme d'agglomérat sphérique.
- La DRX présente des pics attribués aux plans cristallographiques de la phase cristalline de CuO ce qui confirme les résultats précédents.
- Les NPsCuO synthétisées ont montré une meilleure activité antioxydante que le standard BHA et celle de l'extrait de plante avec un ($\text{IC}_{50} = 3.7 \mu\text{g /ml}$).

Pour les perspectives futures, il serait intéressant d'explorer d'autres activités biologiques telles que l'activité antibactérienne et antifongique.

Étant donné que l'Algérie possède une grande diversité de plantes médicinales, nous envisageons d'étudier d'autres espèces. Cette approche nous permettrait de synthétiser des nanoparticules utilisées dans divers domaines tels que la chimie, la physique, la biologie médicale et la pharmacologie.

Résumé

Résumé

Dans cette étude, nous avons synthétisé les nanoparticules de CuO à partir d'extrait de feuilles de R. Officinalis, Ensuite différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour confirmer l'obtention des NPsCuO, notamment l'analyse UV-Vis, FTIR, MEB et la DRX.

Les résultats d'UV-Vis indiquent une bande d'absorption à 225 nm caractéristique aux nanoparticules, le spectre de FT-IR montre des pics de vibrations de la liaison CuO, en plus, les images obtenues par le MEB montrent les NPs sous forme d'agglomérats sphériques. D'autre part l'analyse DRX confirme l'obtention des nanoparticules de cuivre et montre leur bonne cristallinité. Enfin, les NPsCuO présente une activité anti-radicalaire considérable meilleur que celle d'extrait de plante seul et celle de standard BHA avec un $IC_{50} = 3.7 \mu\text{g} / \text{ml}$.

Mots clés : Antioxydant, CuO, Nanoparticules, RosmarinusOfficinalis, Synthèse verte.

Abstract

In this study, we synthesized CuO nanoparticles from the extract of R. Officinalis leaves. Subsequently, various characterization techniques were used to confirm the production of NPsCuO, including UV-Vis analysis, FTIR, SEM, and XRD.

The UV-Vis results showed an absorption band at 225 nm, which is characteristic of nanoparticles. The FTIR spectrum exhibited peaks corresponding to the vibrations of the CuO bond. Additionally, the SEM images revealed that the NPs appeared as spherical aggregates. Furthermore, the XRD analysis confirms the obtaining of copper nanoparticles and shows their good crystallinity. Finally, the NPsCuO exhibited significant antioxidant activity, surpassing that of the plant extract alone and the standard BHA, with an IC_{50} value of $3.7 \mu\text{g} / \text{ml}$.

Keywords : Antioxidant, CuO, Nanoparticles, Green synthesis, RosmarinusOfficinalis.

الملخص

قمنا في هذا العمل بتخليق جسيمات أكسيد النحاس باستخدام مستخلص أوراق نبات إكليل الجبل بعد ذلك تم توصيف وتحليل هذه الجسيمات باستخدام تقنيات مختلفة، بما في ذلك تحليل الطيفي الأشعة فوق البنفسجية المرئي، الأشعة تحت الحمراء والنطاق الماسح، وتحليل تفريق الأشعة السينية.

نتائج تحليل الأشعة فوق البنفسجية تشير إلى وجود شريط امتصاص عند 225 نانومتر، ويُظهر الطيف الرنيني للأشعة تحت الحمراء ذروات اهتزاز لارتباط الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس بالإضافة إلى ذلك تُظهر الصور المتحصل عليها بواسطة التصوير بالماسح الإلكتروني الجسيمات النانوية على شكل تجمعات كروية. علاوة على ذلك، يؤكد تحليل تفريق الأشعة السينية الحصول على جسيمات النحاس ويُظهر تبلوراتها الجيدة وأخيراً، تُظهر جسيمات أكسيد النحاس نشاطاً مضاداً للأكسدة أفضل من المعيار ومن النبات وحده بقيمة 3.7 مكغ/مل .

الكلمات المفتاحية: مضاد للأكسدة، جسيمات أكسيد النحاس، إكليل الجبل، تخليق أخضر.
