

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



UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Sciences appliquées

Département de Génie des Procédés

Mémoire fin d'études

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies

Filière: Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté Par :

OUIDADSADOUKI et ZOHRA MEHIRIS

Thème:

**Caractérisation et activité antioxydante des nanoparticules
synthétisées à partir d'extrait aqueux de deux plantes
aromatiques**

Soutenu publiquement le:14/06/2022

Devant le jury composé de:

Dr. Soulef BENABDESSELAM	MCA (UKM Ouargla)	Président
Dr. Zineb AKCHICHE	MAA (UKM Ouargla)	Examinatrice
Dr. Mohamed Bilal GOUDJIL	MCA (UKM Ouargla)	Encadreur

Année Universitaire :2021/2022



Dédicace

« Louange à ALLAH, le seul et unique »

Je dédie ce modeste travail à:

*A toute ma famille et particulièrement mes chers parents qui
m'ont toujours encouragé et soutenue durant les 18 années de
mes études et leurs sacrifices pour m'offrir un climat de travail agréable.*

*A mon fiancé Khaled qui m'a apporté soutien,
encouragement et amour et à toute sa famille*

A mon frère: Fares

*A mes sœurs: Nassima Dounia, Aklima, Afaf et son mari Aissa et
leurs fils Adem et Assia, Imane et son mari*

Ibrahim et leur fils salma

A toutes mes ami(e)s Halima et son sœur chaima et soudda et Djihad

A toute l'équipe du laboratoire de Département de Génie des Procédés

OUIDAD SADOUKI



Dédicace

A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa

bonne éducation et de ses dévouements

A ma chère mère

A celui qui s'est changé la nuit en jour pour

m'assurer les bonnes conditions

A mon cher père

A ma petite famille qui m'a toujours soutenue

A tous mes collègues et amis

Je dédie ce modeste travail

ZOHRA MEHIRIS

Remerciements

Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir mes études.

Mes parents sont la source de ma réussite et de ma fierté. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mon grand amour.

Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur

«Dr. Mohamed Bilal GOUDJIL»

pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoignés tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents.

Que les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger mon travail, trouvent ici, l'expression de notre reconnaissance et de mes remerciements anticipés.

MERCI de tout mon cœur .

Résumé:

L'objectif de ce travail est de caractériser des nanoparticules d'argent biosynthétisé à partir d'extraits de des plantes aromatiques *Mentha piperita* et *Thymus Capitatus*, ces extraits sont utilisés comme référence pour les ions d'argent Ag^+ en milieu aqueux. Les propriétés des nanoparticules d'argent résultantes ont été étudiées par plusieurs techniques de diagnostic: spectroscopie UV-visible, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et spectroscopie de diffraction des rayons X (XRD). Ces différentes méthodes ont confirmé la présence et l'interaction moléculaire des nanoparticules d'argent ainsi que leur nature cristalline. D'autre part, l'efficacité antioxydante de l'extrait et les nanoparticules formes ont été évaluées par trois méthodes, le Test (DPPH •), la capacité réductrice (FRAP) et la capacité totale d'antioxydante (CAT). Résultats d'activité antioxydants montrent des valeurs de l'ordre de 3.21, 25.9 et 18.345 mg/ml pour *Mentha piperita* et de 6.487, 20 et 16,4 mg/ml pour *Thymus capitatus* respectivement. Globalement les résultats ont révélé que les nanoparticules d'argent ont un grand Pouvoir réducteur et de piégeage des radicaux libres.

Mots clés: Nanoparticules; Synthèse verte; *Thymus Capitatus*; *Mentha Piperita*; activité antioxydant.

Abstract:

The objective of this work is to characterize silver nanoparticles biosynthesized from extracts of aromatic plants *Mentha piperita* and *Thymus Capitatus*, these extracts are used as a reference for Ag^+ silver ions in an aqueous medium. The properties of the resulting silver nanoparticles were studied by several diagnostic techniques: UV-visible spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) spectroscopy. These different methods have confirmed the presence and molecular interaction of silver nanoparticles as well as their crystalline nature. On the other hand, the antioxidant efficiency of the extract and the nanoparticles formed were evaluated by three methods, the Test (DPPH •), the reducing capacity (FRAP) and the total antioxidant activity (CAT). Antioxidant activity results show values of the order of 3.21, 25.9 and 18.345 mg/ml for *Mentha piperita* and 6.487, 20 and 16.4 mg/ml for *Thymus capitatus* respectively. Overall the results revealed that silver nanoparticles have great reducing and free radical scavenging power.

Keywords: Nanoparticles; Green synthesis; *Thymus Capitatus*; *Mentha Piperita*; antioxidant activity.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو توصيف جزيئات الفضة النانوية المُصنَّعة حيويًا من مستخلصات نباتين عطريين الزعيترة والنعناع، تُستخدم هذه المستخلصات كمرجع لأيونات الفضة Ag في الوسط المائي. حيث تمت دراسة خصائص جسيمات الفضة النانوية الناتجة بالعديد من تقنيات التشخيص: التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR)، مطيافية حيود الأشعة السينية (XRD). أكدت هذه الطرق المختلفة وجود جسيمات الفضة النانوية وتفاعلها الجزيئي بالإضافة إلى طبيعتها البلورية. من ناحية أخرى، تم تقييم كفاءة مضادات الأكسدة في المستخلص والجسيمات النانوية المتكونة من خلال ثلاث طرق، النشاط المضاد للجذور (DPPH •) والقدرة المختزلة (FRAP) وإجمالي نشاط مضادات الأكسدة (CAT). أظهرت نتائج النشاط المضاد للأكسدة قيم من الترتيب 3.21 و 25.9 و 18.345 ملجم / مل للنعناع و 6.487 و 20 و 16.4 ملجم / مل للزعيترة على التوالي. أظهرت النتائج بشكل عام أن الجسيمات النانوية الفضية تتمتع بقدرة كبيرة على الاختزال والحبس للجذور الحرة.

الكلمات المفتاحية: الجسيمات النانوية؛ نترات الفضة؛ التوليف الأخضر؛ الزعيترة؛ النعناع؛ النشاط المضاد للأكسدة.

Liste des tableaux

	Pages
Tableau I.01: Classification des nanoparticules en fonction de leurs compositions chimiques	6
Tableau I.02: Propriétés physiques de l'argent.....	8
Tableau I.03: Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.....	11
Tableau II .01 : classification de la <i>Mentha Piperita</i>	14
Tableau II.02: Composants phytochimiques des extraits aqueux pour feuilles de <i>Mentha Piperita</i>	15
Tableau II .03 : classification de la <i>thymus capitatus</i>	18
Tableau II.04: Composants phytochimiques des extraits aqueux pour feuilles de <i>Thymus Capitatus</i>	19
Tableau IV.01 : Résultats de Calcule de la taille de particules synthétisées par l'extrait de feuille de <i>Mentha Piperita</i>	41
Tableau IV.02 : Résultats de Calcule de la taille de particule synthétisées par l'extrait de feuille de <i>Thymus Capitatus</i>	42
Tableau IV.03: concentration inhibitrice à 50% de l'extrait aqueux et nanoparticules synthétisés	46
Tableau IV.04 : concentration efficace à 50% de l'extrait aqueux et nanoparticules synthétisés.....	48
Tableau IV.05 : : concentration efficace de réduire le molybdène dans une absorbance de 0.5 pour nanoparticule et l'extrait des plantes.....	49

Liste des figures

	Pages
Figure I.1: schéma récapitulatif des différent types des nanomatériaux.....	4
Figure I.2: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des Principales Structures chimiques et biologiques.....	5
Figure I.3: représentation schématique des différentes méthodes de synthèse des NPs....	7
Figure I.4: Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse des nanoparticules.....	9
Figure II.1. <i>Menthe poivrée (Mentha Piperita)</i>	14
Figure II.2: Représentation schématique en photo de <i>T. Capitatus</i>	17
Figure III.1: Organigramme de procédure expérimentale	21
Figure III.2. Extraction de l'extrait aqueux des plantes	23
Figure III.3: Schéma illustrant le protocole de préparation de nanoparticule d'argent.....	24
Figure III.4: Synthèse verte des nanoparticules à partir d'extrait de plante.....	25
Figure III.5: stabilisation des AgNPs.....	26
Figure III.6: Mécanisme de formation des nanoparticules AgNO ₃ par l'extraits des plantes étudiées (<i>menthe piperita</i> et <i>thymus capitatus</i>	27
Figure III.7: Techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent.....	28
Figure III.8 : Spectrophotomètre ultraviolet (DR 6000).....	28
Figure III.9 : Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FT-IR).....	29
Figure III.10 : Tamis de diamètre 150µm (METRIC 150µm).....	30
Figure III.11 : Diffraction des Rayons X (BTX-716).....	30
Figure III.12: Microscopie électronique à balayage (MEB).....	31
Figure IV.1: Spectre UV-visible d'échantillon synthétisée et l'extrait en utilisant les feuilles de <i>Thymus Capitatus</i>	34
Figure IV.2: Spectre UV-visible d'échantillon synthétisée et l'extrait en utilisant les feuilles de <i>Mentha Piperita (extrait et AgNps)</i>	34

Figure IV.3: Spectre FT-IR de l'extrait <i>Mentha Piperita</i> et des nanoparticules de nitrate d'argent synthétisées à avant et après le recuit.....	36
Figure IV.4: Spectre FTIR d'extrait de <i>thymus capitatus</i> et NPs d'argent.....	37
Figure IV.5: Diffractogramme XRD de nanoparticules de nitrate d'argent synthétisées par l'extrait de feuille de <i>Mentha Piperita</i>	39
Figure IV.6: Diffractogramme XRD de nanoparticules de nitrate d'argent synthétisées par l'extrait de feuille de <i>Thymus Capitatus</i>	39
Figure IV.7: Illustration montrant les informations du pic le plus grand de <i>Mentha Piperita</i>	40
Figure IV.8: Illustration montrant les informations du pic le plus grand de <i>Thymus Capitatus</i>	40
Figure IV.9: Image MEB des nanoparticules synthétisées.....	44
Figure IV.10: Reaction de réduction du DPPH en présence d'un antioxydant.....	45
Figure IV.11: Pourcentages d'inhibition du DPPH• en fonction des concentrations des échantillons des nanoparticules de nitrate d'argent synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de <i>Mentha Piperita</i>	45
Figure IV.12: Pourcentages d'inhibition du DPPH• en fonction des concentrations des échantillons des nanoparticules de nitrate d'argent synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de <i>Thymus Capitatus</i>	46
Figure IV.13 : pouvoir réducteur d'extrait des plantes et nanoparticules synthétisés.....	47
Figure IV.14 : Le pouvoir réducteur du fer (FRAP) des différents échantillons des nanoparticules de Nitrate d'argent synthétisés en utilisant l'extrait de plante de <i>Mentha Piperita</i>	47
Figure IV.15 : Le pouvoir réducteur du fer (FRAP) des différents échantillons des nanoparticules de nitrate d'argent synthétisés en utilisant l'extrait de plante de <i>Thymus Capitatus</i>	48
Figure IV.16: La capacité antioxydant totale des différents échantillons des nanoparticules de Nitrate d'argent synthétisés en utilisant l'extrait de plante de <i>Mentha Piperita</i>	49
Figure IV.17 : La capacité antioxydant totale des différents échantillons des nanoparticules de Nitrate d'argent synthétisés en utilisant l'extrait de plante de <i>Thymus Capitatus</i>	49

Liste des abréviations

AgNO₃	Nitrate d'argent
NPs	Nanoparticules
AgNPs	Nanoparticules d'argent
UV-VIS	Spectroscopie ultra-violet visible
FT-IR	Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier
DRX	Diffraction des rayons X
BTX_716	Instrument diffractomètre DRX
MEB	Microscopie électronique à balayage (MEB)
Ag	Argent
Ag⁺	Ion d'argent
Nm	Nanomètre (1nm = 10 ⁻⁹ m)
Å	Angström (1 Å = 10 ⁻¹⁰ m).
D	Diamètre.
λ	Longueur d'onde.
K	Facteur de correction (0,9).
β	Longueur à mi-hauteur.
2θ	L'angle de Bragg
CFC	Cubique à Face Centré

Sommaire

Sommaire

Dédicace	I
Remerciement	III
Résumé	IV
Liste des tableaux	V
Liste des figures	VII
Liste des abréviations	VIII
Introduction générale	1

Partie théorique**Chapitre I: Généralités sur les nanoparticules**

I. Introduction.....	3
I.1- I.1.Nanotechnologies.....	3
I.2- Nanosciences.....	3
I.3. Nanomatériaux	3
I.3.1. Classification des nanomatériaux	4
I.4. Nanoparticule.....	4
I.4.1. Définition des nanoparticules	4
I.4.2. Classification des nanoparticules.....	5
I.4.2.1. Classification de nanomatériaux selon leurs formes d'utilisation.....	5
I.4.2.1.1. Matériaux de dimension 0.....	5
I.4.2.1.2. Matériaux de dimension 1.....	5
I.4.2.1.3. Matériaux de dimension 2.....	5
I.4.2.1.4. Matériaux de dimension 3.....	5
I.4.2.2. Classification des nanoparticules en fonction de leur composition chimique.....	6
I.4.3. Les méthodes de synthèse des nanoparticules	7
I.5. Les nanoparticules d'argent.....	7
I.5.1. Généralité.....	7

I.5.2. Les propriétés des nanoparticules d'argent.....	8
I.5.3. Les méthodes de synthèses d'AgNPs.....	9
I.5.3.1. L'Approche descendant Top-Down (méthode physique)	9
I.5.3.2. L'approche ascendante Bottom-Up (méthode chimique).....	9
I.5.4. Production des nanoparticules d'argents.....	10
I.5.4.1. Sources des nanoparticules d'argents.....	10
I.5.4.2. Stabilisation des nanoparticules d'argent.....	10
I.6. Applications des nanoparticules.....	11
I.7.Caractérisations des AgNPs	12
Conclusion.....	12

Chapitre II:Présentation des plantes étudiées

II.1. Les plantes aromatiques.....	13
II.2. Etude botanique.....	13
<i>II.2.1.Menthapiperita</i>	13
II.2.1.1.Le genre <i>Mentha piperita</i>	13
II.2.1.2.Présentation de la plante.....	13
II.2.1.3. Origine.....	14
II.2.1.4.Classification botanique de la plante.....	14
II.2.1.5.Noms vernaculaires	15
II.2.1.6.Substances bioactives	15
II.2.2.7.Compositions phytochimiques de <i>Mentha Piperita</i>	15
II.2.1.8.Usages traditionnels	16
<i>II.2.2. ThymusCapitatus</i>	16

II.2.2.1. Le genre <i>Thymus Capitatus</i>	16
II.2.2.2. Présentation de la plante.....	16
II.2.2.3. Origine.....	17
II.2.2.4. Classification botanique de la plante.....	18
II.2.2.5. Noms vernaculaires.....	18
II.2.2.6. Substances bioactives.....	18
II.2.2.7. Compositions phytochimiques de <i>Thymus Capitatus</i>	19
II.2.2.8. Usages traditionnels	19

Partie pratique

Chapitre III: Matériels et Méthodes

III.1. Les différentes étapes de ce chapitre.....	21
III.2 MATERIEL ET METHODE.....	22
III.2.1. Matériel végétal.....	22
III.2.2. Appareillages.....	22
III.2.3. Matériel de laboratoire	22
III.3. Synthèse verte	22
a- Préparation des extraits aqueux des plantes	23
b- Biosynthèse des nanoparticules d'argent	24
III.4. Caractérisation des nanoparticules d'argent.....	25
III.4.1. Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent.....	25
III.4.2. Techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent	28
III.4.2.1. Spectroscopie UV-visible.....	28
III.4.2.2. Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FT-IR).....	29
III.4.2.3. Diffraction des Rayons X (DRX).....	29

III.4.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	30
III.5. Activité antioxydants	31
III.5.1. Méthode de DPPH	31
III.5.2.- Méthode de réduction du Fer (FRAP)	32
III.5.3-Activité antioxydants totale (TAC).....	32
Chapitre IV : Résultats et Discussions	
IV.1. Caractérisation des nanoparticules d'argent.....	34
IV.1.1. Spectroscopie UV-visible.....	34
IV.1.2. Spectroscopie infrarouge.....	35
IV.1.3. Analyse par diffraction des rayons X.....	38
IV.1.4. Caractérisation par spectroscopie électronique à balayage MEB.....	44
IV.2. Evaluation de l'activité antioxydant.....	44
IV.2.1. Evaluation de l'activité anti-radicalaire par la méthode du DPPH.....	44
IV.2.2. Pouvoir réduction du fer.....	47
IV.2.3. Pouvoir réduction de TCA.....	48
Conclusion générale.....	50
Références bibliographiques.....	51
Annexes	

Introduction générale

Introduction générale:

Le mot « nano » est dérivé du mot grec « Nanos » qui signifie « nain » et que l'échelle nanométrique représente une partie d'un milliard, un nanomètre équivaut donc 10^{-9} mètres[1] soit à peu près la longueur de trois atomes côte à côte[2]. Les nanomatériaux sont des matériaux avec un ou plusieurs composants qui ont au moins une dimension dans la plage de 1 à 100 nm et comprennent des nanoparticules, des nanofibres, des nanotubes, des matériaux composites et des surfaces nanostructurées [3, 4].

Le terme «nanotechnologie» a été défini pour la première fois par l'Université des sciences de Tokyo, Norio Taniguchi dans un article de 1974 comme suit: «La nanotechnologie » consiste principalement en la transformation de séparation, consolidation et déformation des matériaux par un atome ou une molécule[5]. La nanotechnologie fait référence à une technologie mise en oeuvre à l'échelle nanométrique et ayant des applications dans le monde réel. Les propriétés physiques et chimiques uniques des nanomatériaux peuvent être exploitées pour les applications qui profitent à la société[6] . La nanoscience est un domaine scientifique moderne bien connu qui comprend l'étude des propriétés de base des objets de taille nanométrique[7, 8]

Les nanoparticules métalliques en général et les nanoparticules d'argent (AgNPs) en particulier ont attiré beaucoup d'attention dans les recherches en raison de leurs propriétés physiques, chimiques, mécaniques et la polyvalence dans différents domaines comme l'électronique, l'électricité, biotechnologie, bio-ingénierie, génie textile, l'environnement , des produits pharmaceutiques, ingénierie et médecine [9, 10] qui ont été apparue comme une approche prompte et simple de synthèse, peu coûteuse, respectueuse de l'environnement et rentables[11].

Par conséquent les chercheurs s'orientent vers la biosynthèse des nanoparticules métalliques, en particulier les nanoparticules d'argent et surtout à l'aide des végétaux qui ont des propriétés physico-chimiques distinctives comme des armes puissantes pour résoudre le problème de l'émergence des bactéries multirésistantes[12, 13]. De plus, grâce à l'utilisation d'AgNPs, les cellules bactériennes sont moins susceptibles de développer une résistance antibactérienne [14].

Les plantes (leurs extraits) sont considérées comme un système hautement souhaitable pour la synthèse de NPs en raison de leur grande capacité à produire une large gamme de métabolites secondaires bioactifs à fort potentiel de réduction [14].

Parmi les plantes à potentialités pharmacologiques importantes, *Mentha Piperita* et *Thymus Capitatus* qui sont largement répandues et utilisées en Algérie. Leurs activités biologiques sont étroitement liées à leur richesse en substances actives, qu'elles renferment telles que les composés phénoliques.

Pour mieux comprendre l'intérêt des substances bioactives de *Mentha Piperita* et *Thymus Capitatus*, il nous a paru utile d'entreprendre ce présent travail qui porte sur la synthèse de nanoparticules d'argent en utilisant les extraits de ces deux plantes et l'évaluation de leurs activités biologiques notamment l'activité antioxydants.

Ce travail est constitué des chapitres suivants :

- **Le premier chapitre** : est consacré à la description et généralité de nanoparticules ou recherche bibliographique touchant les principales propriétés de nanoparticules et les méthodes physique, chimique et biologique de synthèse des nanoparticules d'argent.
- **Le deuxième chapitre** : comporte une présentation générale sur les plantes étudiées (*Mentha Piperita* et *Thymus Capitatus*) avec leurs propriétés et compositions phytochimique qui aidée à la synthèse des nanoparticules.
- **Troisième chapitre** : est constitué des méthodes de synthèse et matériel utilisé pour l'élaboration des nanoparticules d'argent ainsi les tests antioxydants
- **Le dernier chapitre** : est réservé sur la discussion des résultats.

Le travail est clôturé par une conclusion générale.

Chapitre I :

Généralités sur les nanoparticules

I. Introduction :

Les nanosciences et les nanotechnologies représentent aujourd'hui un champ de recherches les plus prometteurs en sciences de la matière. Ils constituent un domaine de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir d'objets de taille nanométrique. Ces développements scientifiques qui ont donné naissance aux nanosciences.

Au cours des dernières années, les matériaux de taille nanométrique ont été attirés les attentions grâce à leurs propriétés physiques et chimiques spécifiques différentes de celles du matériau à l'état massif correspondant. Ces nouvelles propriétés qui rend le monde des nanoparticules un domaine de recherche en évolution continue en développant de nouvelles stratégies de synthèse de ces nanomatériaux de taille et de forme contrôlées[15].

I.1. Nanotechnologies :

« Nanotechnologie » est un terme générique qui décrit des applications dans de nombreux domaines scientifiques mais recouvre d'une manière générale la recherche sur les principes et propriétés existant à l'échelle nanométrique.

L'objectif des nanotechnologies consiste à produire des objets ou matériaux inférieurs à 100 nanomètres. C'est-à-dire regroupent tout ce qui touche à la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, dispositifs et systèmes par contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique. Les nanotechnologies relèvent de la recherche appliquée. Les applications concernées présentent un potentiel économique important dans de nombreux domaines tels que la médecine, la chimie, l'énergie, l'économie des ressources ou encore l'environnement[16].

I.2. Nanosciences :

Elles concernent l'étude des phénomènes observés dans des objets, des structures, des systèmes dont la taille est de quelques nanomètres (inférieur à 100 nm) dans au moins une des dimensions de l'espace et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique (elles sont différentes de celles d'un objet, système ou d'une structure similaire de taille plus importante)[17].

I.3. Nanomatériaux :

Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins

50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes[18].

I.3.1. Classification des nanomatériaux :[19]

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 nanoporeux) 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.

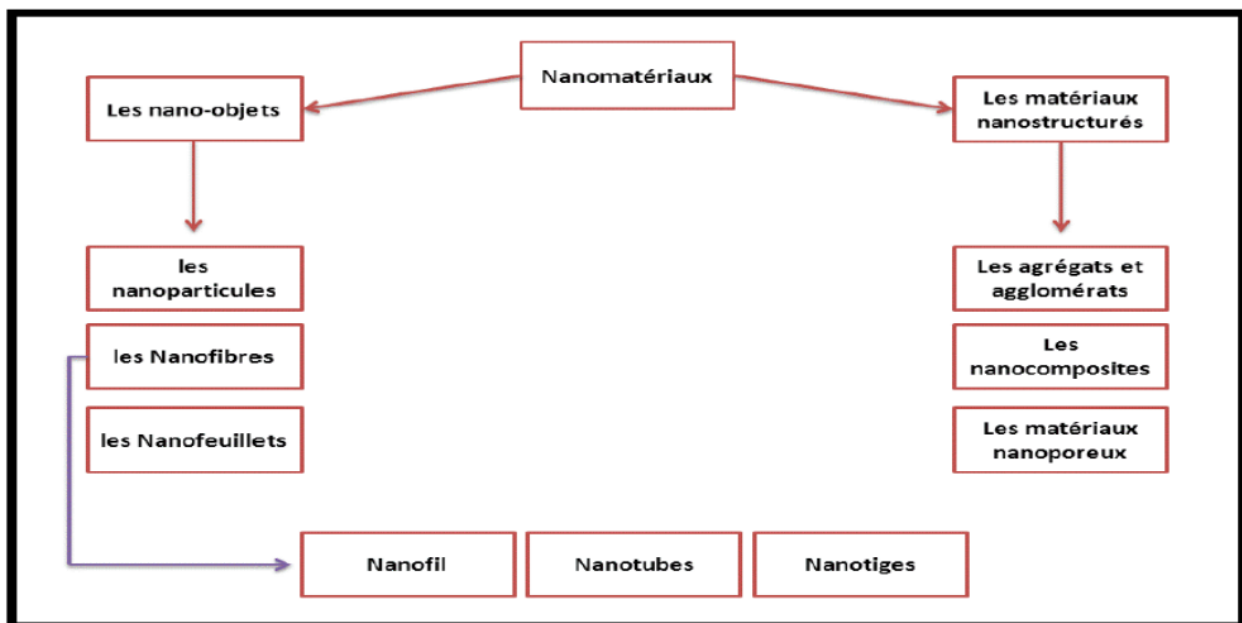


Figure I.1: Schéma récapitulatif des différents types des nanomatériaux[20].

I.4. Nanoparticule :

I.4.1. Définition des nanoparticules :

Une nanoparticule est un assemblage d'atome dont au moins une des dimensions est dans le domaine nanométrique où $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$. La limite admise est inférieure à 100 nm [21]. Cette définition exclut donc les organismes dont les plus petites dimensions sont comprises entre 100 et 1000 nanomètres. Ces particules, malgré leur taille nanométrique, sont appelées micromètres. Ils se situent principalement dans la gamme de taille correspondante des protéines [22].

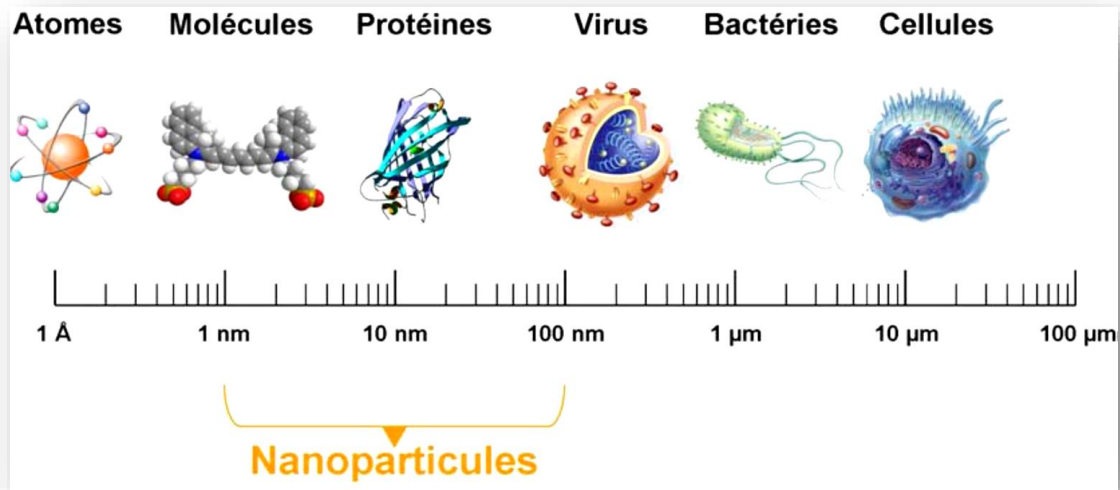


Figure I.2: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales Structures chimiques et biologiques[23].

I.4.2. Classification des nanoparticules :

I.4.2.1. Classification de nanomatériaux selon leurs formes d'utilisation :

I.4.2.1.1. Matériaux de dimension 0 : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.

I.4.2.1.2. Matériaux de dimension 1 : matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.

I.4.2.1.3. Matériaux de dimension 2 : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.

I.4.2.1.4. Matériaux de dimension 3 : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures[24]

I.4.2.2. Classification des nanoparticules en fonction de leur composition chimique :

Tableau I-01: Classification des nanoparticules en fonction de leurs compositions chimiques[25] :

	Matériaux à base de carbone	Dendrimères	Matériaux composites	Matériaux à base de métaux
Définition	Matériaux à base de carbone qui ont soit une forme sphérique ou tubulaire.	Matériaux ayant un élément chimique métallique.	Polymères assemblés de façon ramifiée et aux cavités intérieures vides.	Matériaux résultant d'une combinaison entre des NP et un autre matériau à la nano-échelle.
Exemples parmi les plus connus	-Fullerènes -Nanotubes de carbone à simple paroi -Nanotubes de carbone à parois multiples.	Points quantiques -NP d'or / d'argent -NP de type « oxyde métal » (dioxyde de zinc ou cérium ou titane).	On trouvera des dendrimères dont le nombre de générations varie en fonction des couches d'unités répétées. Chaque dendrimère peut être couplé à des molécules de surface lui donnant ainsi de nouvelles propriétés	NP de silice méso poreuse jumelées à du Gadolinium ou Manganèse (pour application liée à imagerie à résonance magnétique). - couplées à des agents thérapeutiques pour être utilisées dans le traitement contre le VIH

I.4.3. Les méthodes de synthèse des nanoparticules :

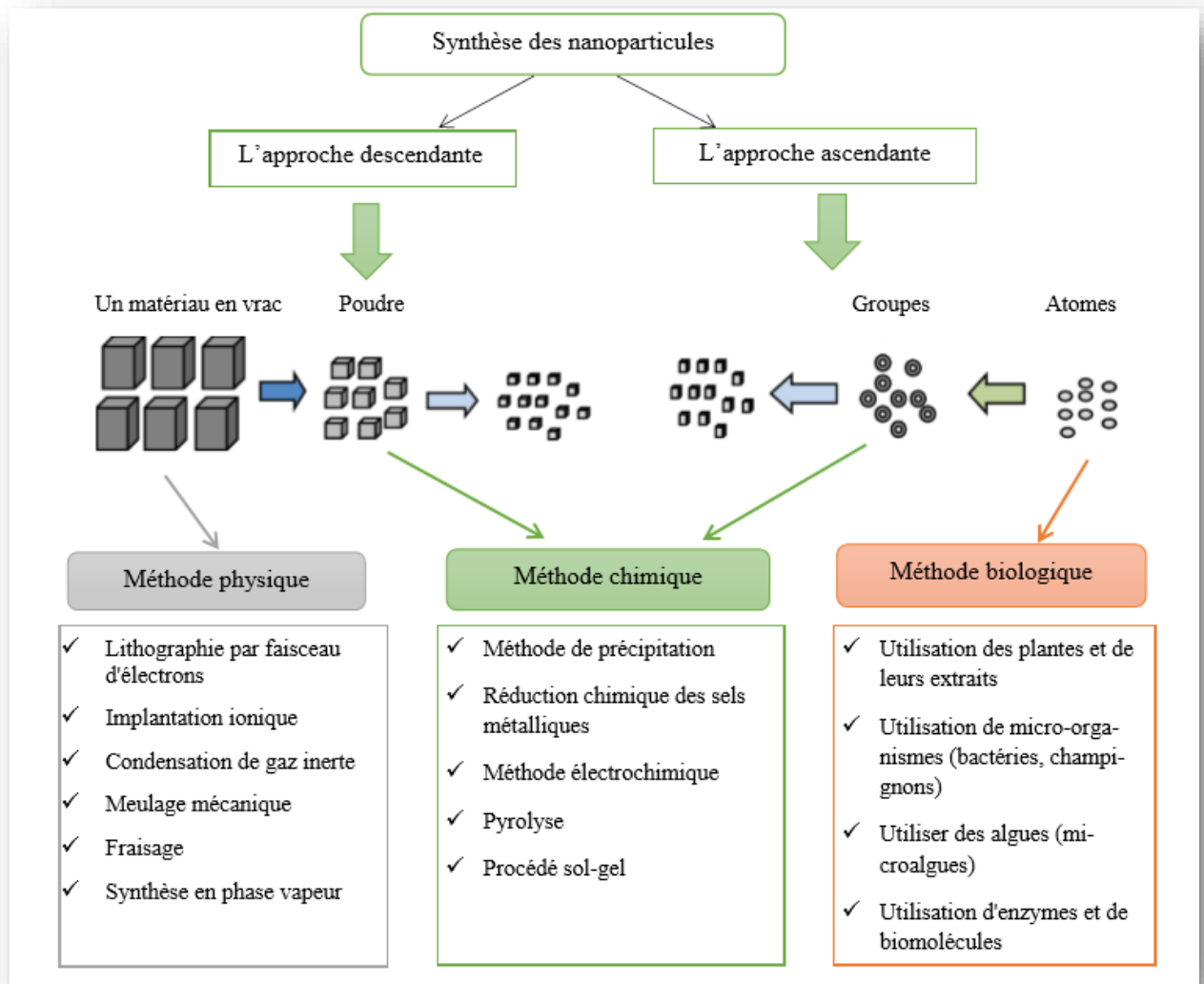


Figure I.3 : Représentation schématique des différentes méthodes de synthèse des NPs[26]

I.5. Les nanoparticules d'argent :

I.5.1. Généralité :

L'argent est un métal brillant, ductile et malléable, trouvé à l'état natif sous forme de pépite. Du latin *Argentum*, qui a donné les initiales de son symbole chimique "Ag" et du grec ancien *argos* (argos), qui signifie : blanc, ou brillant, il a donné son nom durant l'antiquité à la cité *Argentoratum*, l'actuelle ville de Strasbourg[27].

L'argent (Ag) a deux isotopes stables, ^{107}Ag et ^{109}Ag , avec abondance de 51,8% et 48,2% [28].

Parmi les différentes nanoparticules métalliques, les nanoparticules d'argent (AgNPs) sont l'un des nanomatériaux les plus essentiels et les plus fascinant[29]. Ces caractéristiques qualifient les AgNPs comme l'un des matériaux les plus prometteurs en catalyse, médecine, pharmacologie, biotechnologie, l'électronique, l'ingénierie, l'énergie, les champs magnétiques, ainsi que la traitement environnementale .

I.5.2. Les propriétés des nanoparticules d'argent :

Les AgNPs ont des propriétés physico-chimiques distinctives, notamment une conductivité électrique et thermique élevée, une stabilité chimique, une activité catalytique et un comportement optique non linéaire. Plus des propriétés mécaniques et magnétiques.

Tableau I-02 : Propriétés physiques de l'argent[30].

Propriétés	Ag
Configuration électronique	[31] 4d ¹⁰ 5s ¹
Numéro atomique – poids	47 – 107.87
Structure cristalline	CFC
Densité (g/cm ³)	10.5
Rayon atomique (nm)	0.153
Première énergie d'ionisation (KJ mol ⁻¹)	758
Vitesse de fermi (m/s)	1.39 10 ⁶
Energie de fermi (eV)	5.49
Résistivité électrique (μΩcm)	1.59 (20 °C)
Température de fusion (K)	1235.43
Température d'ébullition (K)	2485
Conductivité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)	429
Conductivité électrique (S m ⁻¹)	63 10 ⁶
Potentiel standard (V)	0.779 (Ag ⁺ /Ag)
Electronégativité	1.93

I.5.3. Les méthodes de synthèses d'AgNPs :

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

I.5.3.1. L'Approche descendant Top-Down (méthode physique) :

L'approche descendante, ou top-down, regroupant des méthodes physiques, consiste à la diminution graduelle de la taille des systèmes actuels jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques et ce en optimisant les procédés technologiques[32]

I.5.3.2. L'approche ascendante Bottom-Up (méthode chimique) :

L'approche ascendante fait référence à la construction d'une structure atome par atome, molécule par molécule. Un avantage de l'approche ascendante est la de meilleures possibilités pour obtenir des nanostructures avec moins de défauts et plus des compositions chimiques homogènes[33]

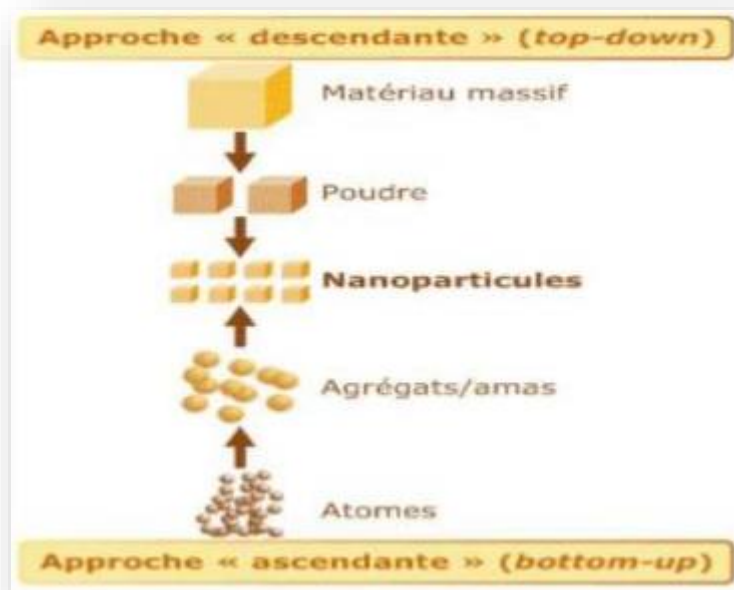


Figure I.4 : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse des nanoparticules[30]

I.5.4. Production des nanoparticules d'argents :**I.5.4.1. Sources des nanoparticules d'argents :**

Les nanoparticules d'argents, sont des objets relativement fréquents produites soit à partir du métal naturel, soit à partir de l'argent ionique [31].

Ils existent en effet différentes sources de production des nanoparticules d'argent :

- ❖ Les sources naturelles de l'argent est son extraction des gisements miniers contenant de l'argentite (Ag_2S) ou en association avec d'autres éléments sulfurés (ex. nickel, cuivre).
- ❖ Les sources accidentelles (feux de bois, gaz de véhicule, freinage...).
- ❖ Sources industrielles : ex. émissions et rejets industriels.

I.5.4.2. Stabilisation des nanoparticules d'argent :

Les agents stabilisants sont diversifiés, en plus de protéger les colloïdes de la coalescence et de l'agglomération, ces agents chimiques définissent la solubilité des nanoparticules et leur confèrent une fonction à la surface. Dans la stabilisation des colloïdes comme les nanoparticules, deux mécanismes distincts sont utilisés :

- ❖ La stabilisation stérique : les dispersions stabilisées stériquement sont stables au cisaillement dans une large gamme de tailles de particules. Elles peuvent flocculer en changeant la solvabilité du milieu ou par la désorption du stabilisant.
- ❖ La stabilisation électrostatique : les particules peuvent aussi être stabilisées par des forces électrostatiques générées par l'ionisation de la surface de la particule entraînant l'apparition d'une charge de surface et la formation d'une double couche électrochimique. Cette dernière est due à une répartition des ions près de la surface différente de celles du cœur de la solution [34].

I.6. Applications des nanoparticules :

Tableau I-03 : Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [20]

SECTEURS D'ACTIVITÉ	EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ...
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, antiagglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; textiles et revêtements antibactériens et ultra-résistants...
Construction	Ciments autonettoyants et anti-pollutions, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...

I.7. Caractérisations des AgNPs :

La partie la plus importante de la recherche sur les NPs est la caractérisation qui est généralement basée sur la taille, la morphologie, la structure ; la cristallinité, la forme ; la charge et la composition des NPs. Les techniques les plus utilisées pour la caractérisation des NPs comprennent généralement la spectroscopie ultraviolette visible (UV-Vis), Microscopie électronique à balayage (MEB), la Diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Conclusion :

Après ce chapitre, on peut dire que les nanoparticules sont des particules infiniment petites de 10^{-7} m à 10^{-9} m qui sont classées selon leurs dimensions (0D, 1D, 2D ou 3D) et leurs compositions chimiques (Matériaux à base de métaux, Dendrimères, Matériaux composites et Matériaux à base de carbone). Les nanoparticules sont utilisées dans différents secteurs industriels (construction, cosmétique, énergie, santé.....) comme par exemples les nanomatériaux suivantes : oxyde zinc, argent et oxyde ferrique...etc.

Chapitre II :

Présentation des plantes étudiées

II.1. Les plantes aromatiques :

Les plantes aromatiques sont à la fois un produit fini destiné à la consommation et une matière première pour l'obtention des substances bioactives qui sont à l'origine de plusieurs médecines modernes grâce à leur richesse en métabolites secondaires, notamment en composés phénoliques

dotés de propriétés biologiques bénéfiques.[34]

Les produits végétaux trouvent une utilisation impérative dans la synthèse des nanoparticules (NPs)[34], donc, dans le cadre de la valorisation de la flore algérienne on s'est intéressé aux deux espèces de la famille des Lamiacées (*Thymus Capitatus* et *Mentha Piperita*).

II.2. Etude botanique :

II.2.1. *Mentha piperita*:

II.2.1.1. Le genre *Mentha piperita*:

Le genre *Mentha* appartient à la famille des lamiacées et comprend 61 espèces divisées en quatre sections, à savoir *Pulegium*, *Tubulosae*, *Eriodontes* et *Mentha* qui sont répandues à travers le monde, spécialement des les régions tempérées. Des hybridations interspécifiques naturelle sont observées avec une haute fréquence tant chez les populations cultivées que chez les espèces sauvages du genre *Mentha* [34, 35].

II.2.1.2. Présentation de la plante :

Les menthes, du nom latin *Mentha*, ce sont des plantes vivaces, herbacées indigènes et très odorantes appartenant à la famille des lamiacée ou labiacées qui forment, avec près de 3500 espèces et 8 sous-familles[36]. C'est une plante herbacées issus d'une hybridation entre la *Mentha aquatique* (*M. aquatique*) et la *menthe verte* (*M. spicata*)[37, 38].

La *menthe* est une plante herbacée rustique. Les principales caractéristiques des espèces de *menthe* impliquent une tige quadrangulaire et très ramifiées, les feuilles simples et opposées. Les fleurs rosées violacée ou blanches de petite taille sont disposées en épis ou en capitules terminaux ou en verticilles axillaires [38].



Figure.II.1.Menthe poivrée (*Mentha Piperita*)

II.2.1.3.Origine:

Originnaire d'Asie et de l'Europe médiévale mais elle s'est répandue à travers le monde entier. La *menthe* est un aromate connu pour sa prolifération rapide. Libérant un parfum très fort et agréable, elle embaumait les temples grecs et les demeures des Hébreux.[39]

II.2.1.4.Classification botanique de la plante:

Tableau.II .01 :classification de la *Mentha Piperita*

Taxonomie	Description
Règne	Plante
Embranchement	Spermaphytes
Sous embranchement	Angiospermes
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida(Dicotylédones)
Sous-classe	Dialypétales
Ordre	Lamiales(Labiales)
Familles	Lamiaceae (Labiacées)

Genres	<i>Mentha</i>
Espèce	<i>Mentha piperita</i>

II.2.1.5. Noms vernaculaires :

Nom italien : *Mentha piperita*.

Nom Français : *Menthe poivrée*.

Nom anglais : *Mint*. [40]

Nom arabe : النعناع

II.2.1.6. Substances bioactives :

Il est constitué d'acide férulique, d'acide caféique, d'acide chlorogénique et d'acide fumarique les composés phénoliques (Activité antioxydante), des enzymes (oxydase et peroxydase) Triterpènes et les huiles essentielles.[40]

II.2.2.7. Compositions phytochimiques de *Mentha Piperita* :

Tableau II.02: Composants phytochimiques des extraits aqueux pour feuilles de *Mentha Piperita*[40]

Composition phytochimique actifs	Extrait aqueux de feuille de <i>Mentha Piperita</i>
Huile essentielle	+
Acide férulique, acide caféique, acide chlorogénique et acide fumarique	+
Enzymes	+
Alcaloïdes	+
Tanins (polyphénols)	+
Acides-phénols	+
Triterpènes	+

<i>Huiles volatiles</i>	+
<i>Flavonoïdes</i>	+

(+) = la substance est présente dans l'extrait

II.2.1.8. Usages traditionnels :

La menthe poivrée est très largement utilisée en cuisine mais on l'utilise également en herboristerie [41]. Comme à toutes les menthes, la tradition lui attribue des propriétés aromatiques (toniques, fortifiantes) et des propriétés digestives (combattre les lourdeurs, les ballonnements, les gaz).

II.2.2. *Thymus Capitatus* :

II.2.2.1. Le genre *Thymus Capitatus*:

Le genre *thymus* regroupe un grand nombre d'espèces, sous-espèces et variétés de plantes sauvages. Qu'inclut environ 300 espèces à travers le monde dont 11 sont localisées en Algérie [42] qui sont : *Thymus fontanesii*, *Thymus commutatus*, *Thymus dreatensis*, *Thymus numidicus*, *Thymus guyonii*, *Thymus pallidus*, *Thymus glandulosus*, *Thymus hirtus*, *Thymus algeriensis*, *Thymus ciliauset* *Thymus capitatus(L)*[43].

II.2.2.2. Présentation de la plante :

C'est un arbrisseau nain à odeur fortement aromatique de 20-50cm de haut, à rameaux dressés à érigés, ligneux, clairs, jeunes blancs feutrés, souvent seules les touffes des aisselles feuillues. Feuilles des longues pousses caduques si sécheresse, sessiles, presque triangulaires, linéaires, pointues, 6-12 cm de long, 1-1,8 mm de large, bord ± plat, ± nu, ciliées à la base, les 2 faces vert-gris ponctués de glandes. Pseudo verticilles en inflorescences denses, Calice 1 mm de long, lèvre supérieure à 3 dents, plus courte qu'inférieure à 2 dents, toutes les dents ciliées, Tube calice, au contraire de toutes les autres espèces de *Thymus*. A 20-22 nervures, aplaties au dos. Corolle rose-pourpre, jusqu'à 1 cm de long, bilabée. Lèvre supérieure à 2 fentes, 4 étamines (Figure II.2) [44].



Figure II.2 : Représentation schématique en photo de *T. Capitatus*

II.2.2.3. Origine :

Il pousse spontanément dans le Nord de l'Afrique (Maroc, Tunisie, Algérie, et Libye), l'Egypte, l'Espagne ainsi qu'en Sibérie et en Europe Nordique [45].

II.2.1.4. Classification botanique de la plante :

Tableau II.03 : Classification de la *Thymus capitatus*

Taxonomie	Description
Règne	Plante
Embranchement	Angéosperme
Sous embranchement	Eudicots
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida(Dicotylédones)
Sous-classe	Asteridae
Ordre	Lamiales(Labiales)
Familles	Lamiaceae (Labiacées)
Genres	<i>Thymus</i>
Espèce	<i>T. capitatus</i>

II.2.2.5.Noms vernaculaires :

Nom italien : *Thymus capitatus*.

Nom Français : *Thym à têtes*.

Nom anglais : *Thym*.

Nom arabe : الزعتر

II.2.2.6.Substances bioactives :

Il constituée les acides phénoliques : acide caféique [46].Acide coumarinique [47]. Les flavonoïdes : hespéridine, eriotrécine, narirutine lutéoline. Les polyphénols : tanins. Et les huiles essentielles[48].

II.2.2.7. Compositions phytochimiques de *Thymus Capitatus*:

Tableau II.04: Composants phytochimiques des extraits aqueux pour feuilles de *Thymus Capitatus*[49]

Composition phytochimique actifs	Extrait aqueux de feuille de <i>Thymus Capitatus</i>
Huile essentielle	+
Acide férulique, acide caféique, acide chlorogénique et acide fumarique	+
Enzymes	+
Stéroles	+
Tanins (polyphénols)	+
Acides-phénols	+
Triterpènes	+
<i>Huiles volatiles</i>	+
<i>Flavonoïdes</i>	+
<i>Alcaloïdes</i>	+
<i>Mucilages</i>	+
<i>Saponosides</i>	+

(+) = la substance est présente dans l'extrait

II.2.2.8. Usages traditionnels :

T. capitatus est très utilisé en médecine traditionnelle sous plusieurs formes : les feuilles sont utilisées en infusion contre la toux, en décoction pour guérir les maux de tête, hypertension et gastrites, en usage externe comme cicatrisants et antiseptiques.

Chapitre III :

Matériels et méthodes

Ce présent travail a pour objectif de développer de nouveaux biomatériaux jouissant d'activités biologiques notamment l'activité antioxydant à base des plantes aromatiques et médicinales. Les thématiques de ce travail ont été réalisées au Centre de Recherche de l'Université d'Ouargla et le Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques Ouargla (**C.R.A.P.C**).

Dans cette partie expérimentale nous avons présenté les trois axes de recherche :

- **Le premier axe** est consacré à l'extraction et l'analyse des plantes étudiées (qui a été effectué au niveau de laboratoire de recherche de génie des procédés).
- **Dans le deuxième axe qui consiste à** la caractérisation des nanoparticules d'Argent par :
 - 1- Analyse par spectroscopie UV-visible : pratiqué au niveau de Laboratoire de Génie de l'eau et de l'environnement en milieu saharien
 - 2- Analyse par diffractométrie de rayons X (DRX) : effectué au niveau de Laboratoire de Géologie du Sahara
 - 3- Analyse par FT-IR et MEB : réalisé au niveau de Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques Ouargla (**C.R.A.P.C**) et laboratoire de Dynamique, interaction et réactivité des systèmes
- **Dans le troisième axe destiné à** l'évaluation d'activité biologique notamment l'activité antioxydants qui a été évalué par la méthode du radical DPPH (2,2diphényl-1-picrylhydrazyl), la méthode totale capacité antioxydants (TCA) et la méthode de réduction de fer (FRAP).

Ce chapitre est consacré à la description des différents matériaux et produits chimiques expérimentales utilisés, détaillent les méthodes et techniques expérimentales employés tout au long de ce travail.

III.1. Les différentes étapes de ce chapitre :

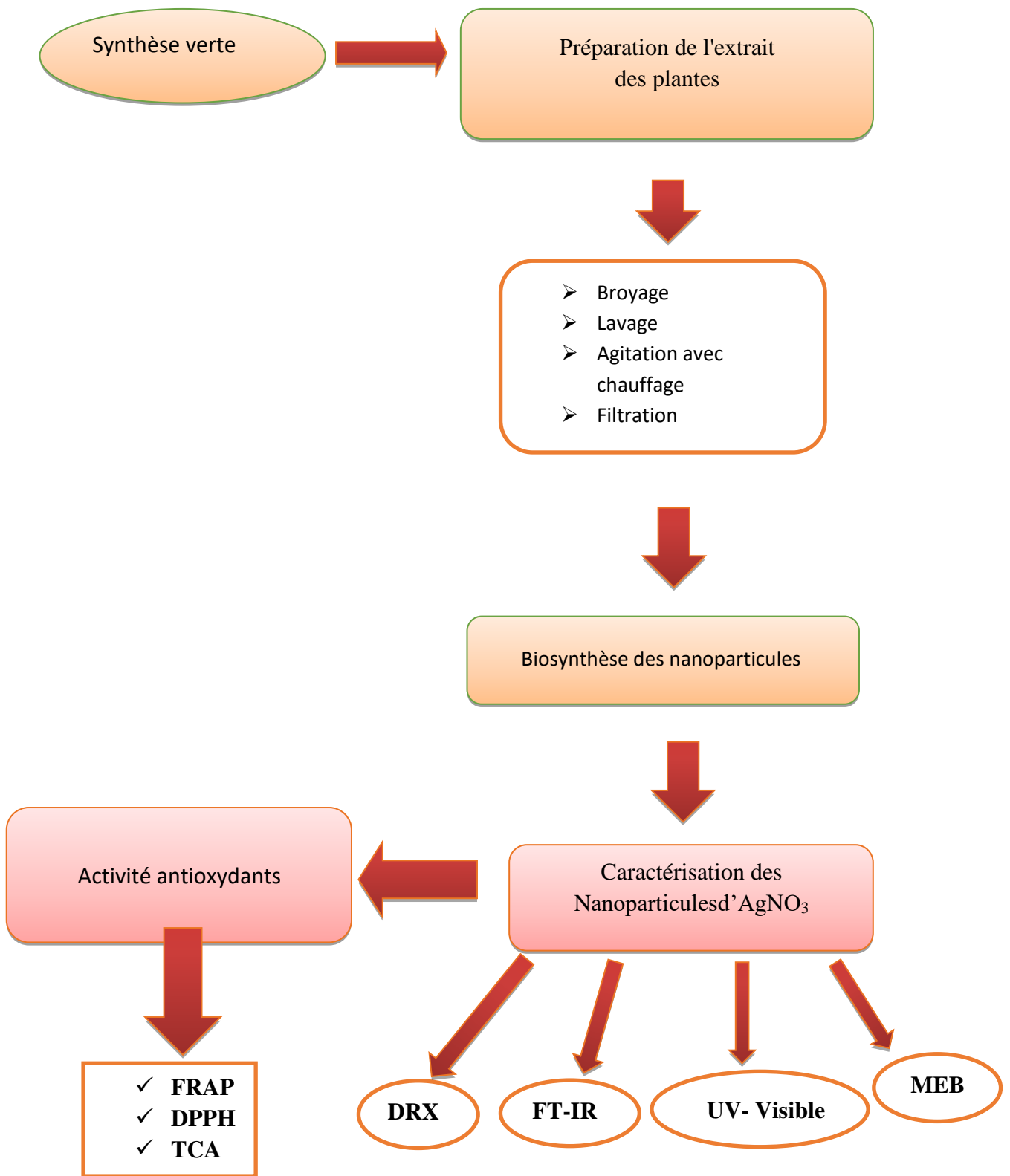


Figure III-1: Organigramme de procédure expérimentale

III.2 MATERIEL ET METHODE :

III.2.1. Matériel végétal : Les matériels végétal utilisés dans cette étude sont les plantes de :
Thymus Capitatus et *Mentha piperita*

III.2.2. Appareillages :

- Balance électrique
- Agitateur magnétique
- L'étuve statique
- Bain- marie agitation.
- Centrifugeuse
- Spectroscopie Ultra-violet UV
- diffractométrie de rayons X
- Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FT-IR).
- Microscopie électronique de balayage (MEB)

III.2.3. Matériel de laboratoire :

- Béchers.
- Verre de montre.
- Spatule
- Entonnoir
- Erlenmeyer
- Barreau magnétique.
- Papier filtre.
- Eprouvette graduées
- Papier aluminium

III.3. Synthèse verte :

a- Préparation des extraits aqueux des plantes :

Les feuilles de deux plantes sont bien lavées à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée, puis laissez bien sécher pendant quelques jours à température ambiante.

Après le séchage le matériel végétal a été broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.

L'extrait aqueux a été préparée en chauffant avec agitation de 30g de matériel végétal (*Mentha piperita* et *Thymus capitatus*) dans 400ml de l'eau distillée à une température (70-90

Chapitre III Matériels et méthodes

°C) à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 1 heures. Le mélange est ensuite filtré en utilisant du papier filtre pour éliminer tous les déchets[50].

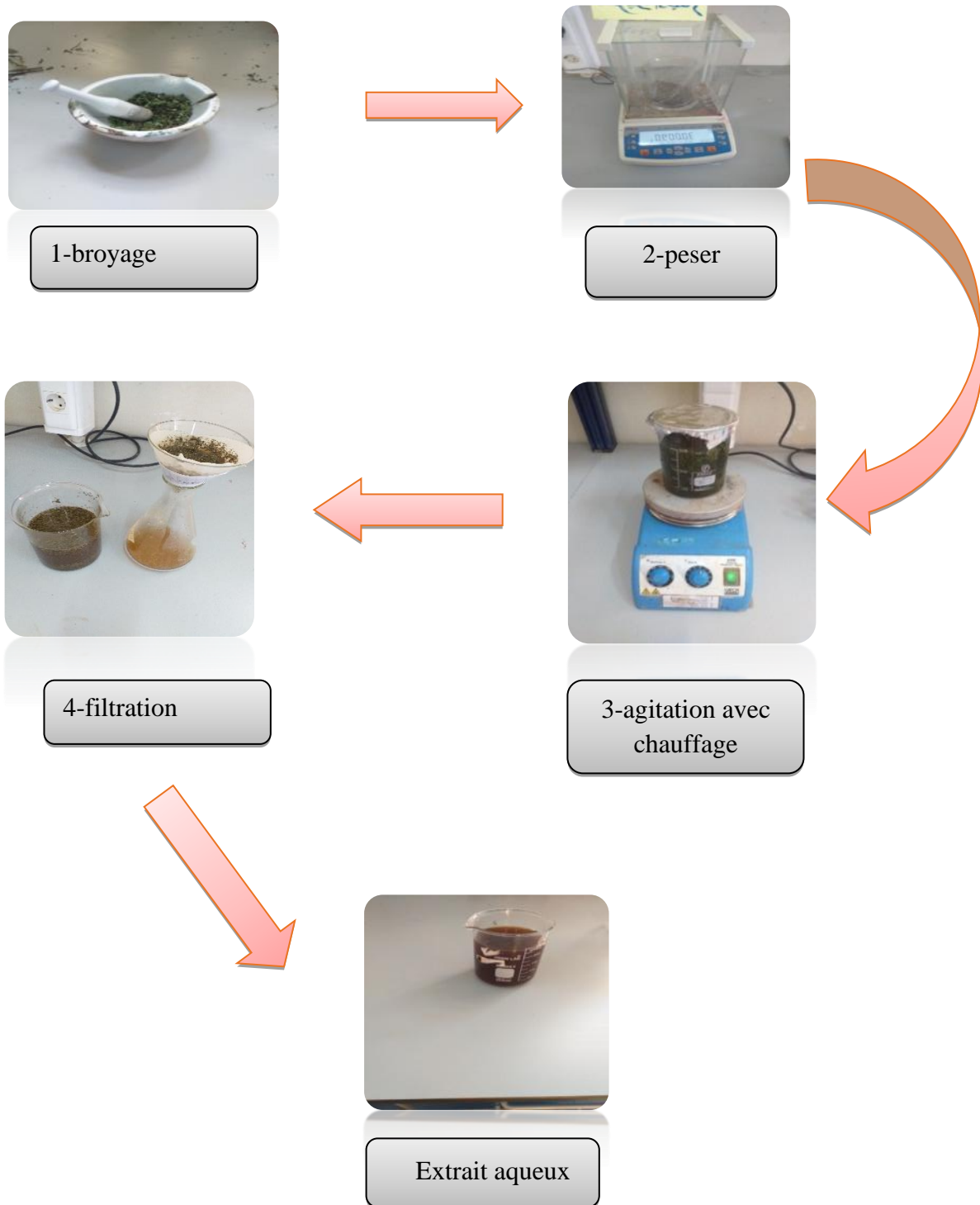


Figure III.2. Extraction de l'extrait aqueux des plantes

b- Biosynthèse des nanoparticules d'argent :

L'extrait aqueux des plantes a été utilisé pour la synthèse des AgNPs, on ajoute 1 g de poudre de nitrate d'argent pour chaque 100ml d'extrait à 92°C avec une agitation pendant 1 heure.

Après, on met l'extrait obtenu dans une étuve à (105°C) pendant un jour (obtention d'une poudre sèche).

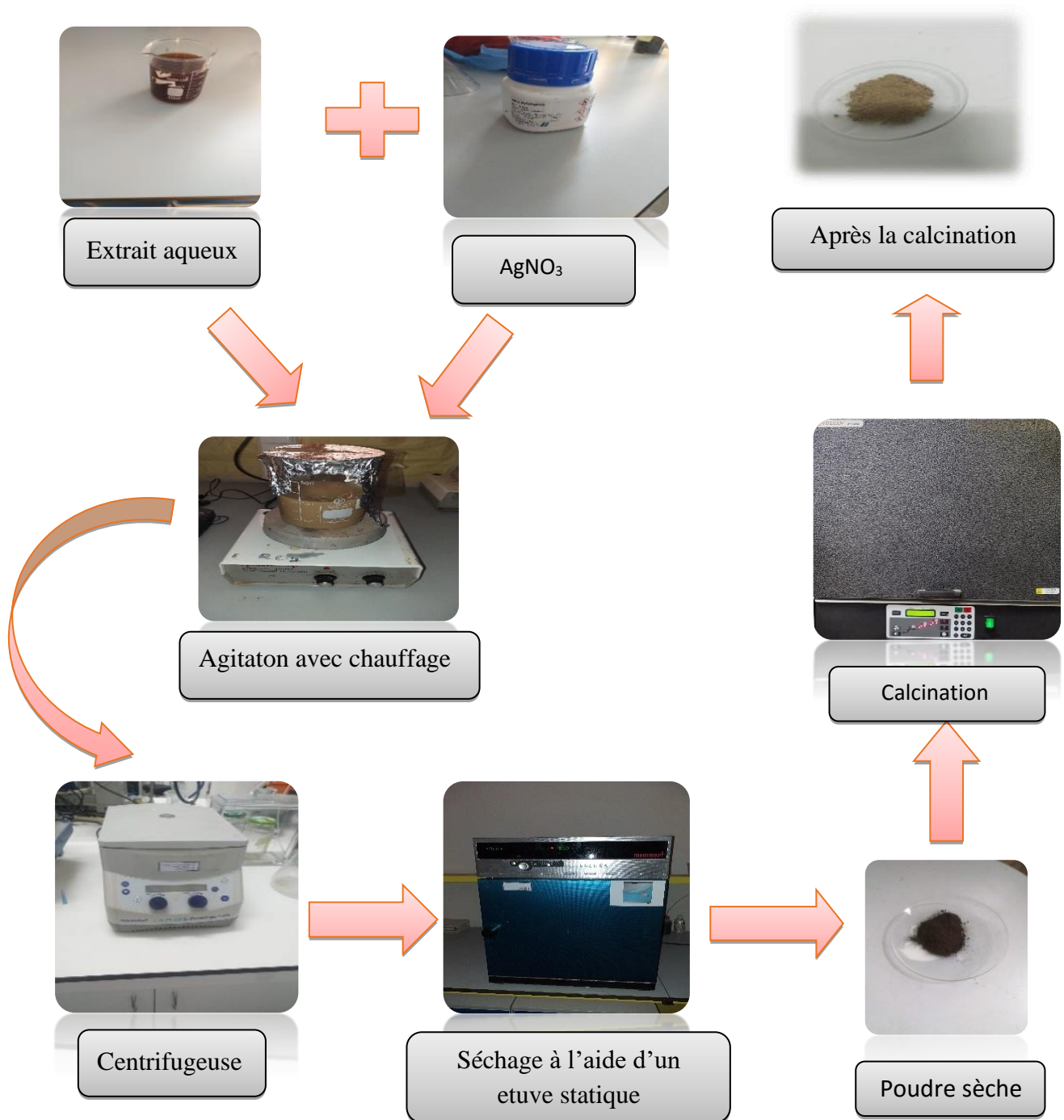


Figure III.3 : Schéma illustrant le protocole de préparation de nanoparticule d'argent

III.4. Caractérisation des nanoparticules d'argent

III.4.1-Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent :

Le processus de formation des nanoparticules en solution est très complexe que la formation de nanoparticules métalliques. Dans les plantes et les extraits des plantes se déroule en trois étapes principales et de nombreux paramètres peuvent interférer avec la formation des nanoparticules tel-que : la Température, la concentration, la nature des réactifs et l'agent réducteur[51].

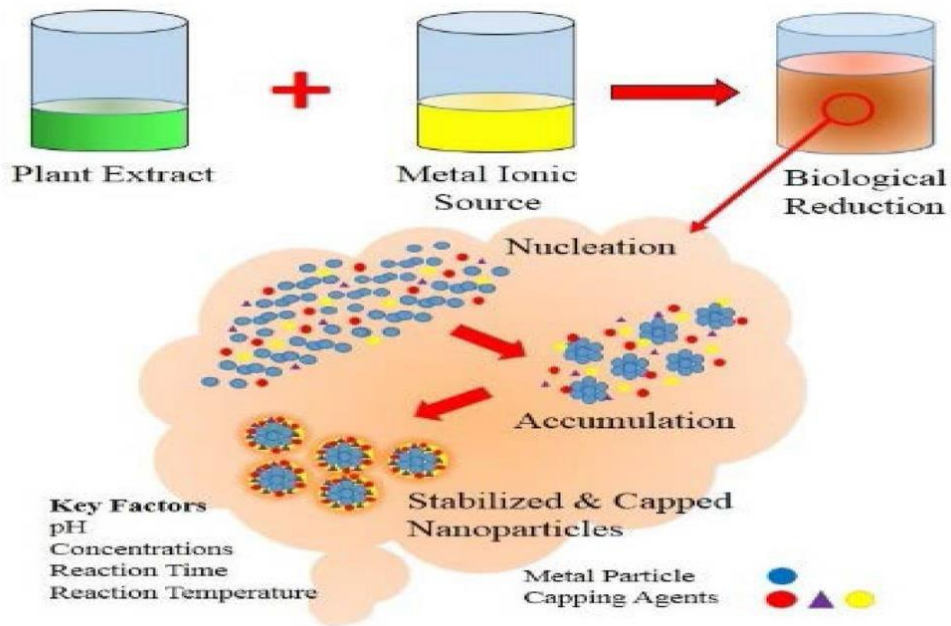
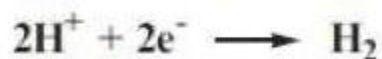


Figure III.4: Synthèse verte des nanoparticules à partir d'extrait de plante[52]

Le mécanisme de formation des nanoparticules est tiré de la littérature en tenant compte du fait que l'extrait de la plante est très riche en polyphénols. La présence de Ag^+ provoque l'oxydation des groupement hydroxyles pour former un complexe d'argent intermédiaire puis une quinone et des ions Ag^+ , ces derniers sont réduits en Ag métallique en présence d'électrons libres.



Ou



Réaction de mécanisme de formation des AgNPs[53].

Chapitre III Matériels et méthodes

La stabilité colloïdale des nanoparticules est assurée par l'interaction entre les hydrogènes du groupement phénolique de l'extrait aqueux et les nanoparticules d'argent chargées négativement. A la fin de la formation et stabilisant, les AgNPs prennent une forme sphérique.

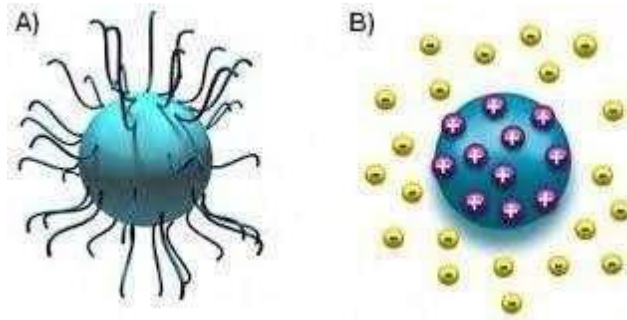


Figure III.5: stabilisation des AgNPs[53].

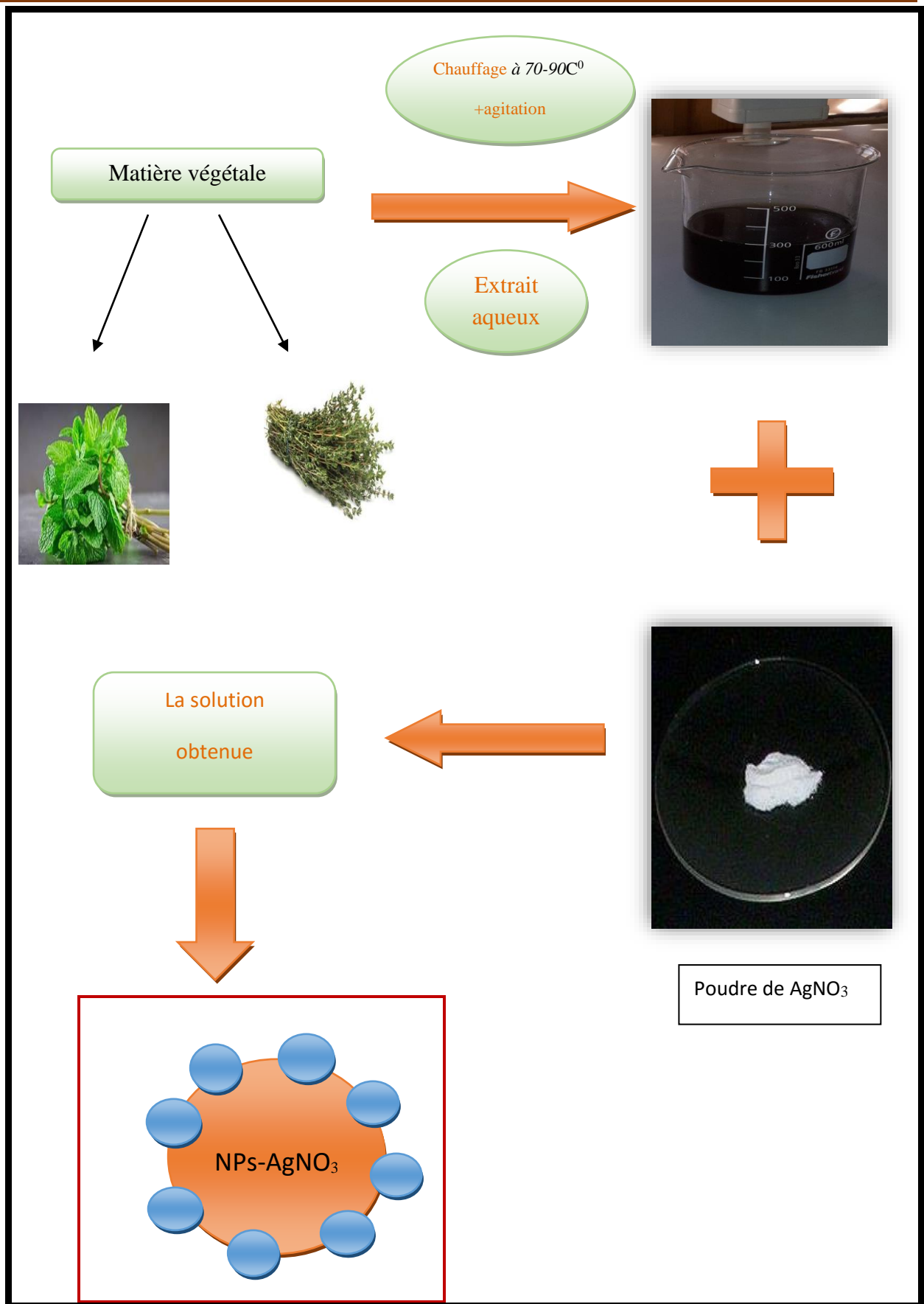


Figure III.6: Mécanisme de formation des nanoparticules AgNO₃ par l'extrait des plantes étudiées (*menthe piperita* et *thymus capitatus*)

III.4.2. Techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent :

L'ensemble des Techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent sont regroupés dans la figure (III.9)

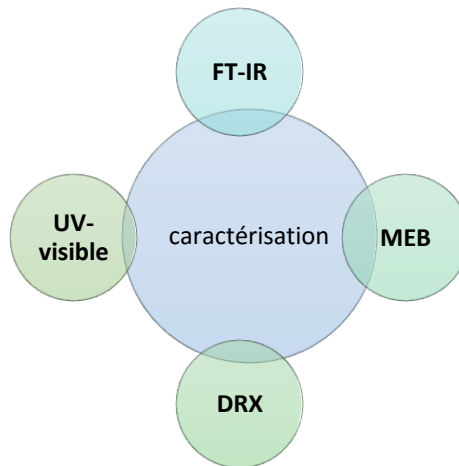


Figure III.7: Techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent

III.4.2.1. Spectroscopie UV-visible

a. Principe

La spectroscopie UV-Visible est une technique très utilisée pour les substances organiques et minérales, elle repose sur la transition d'électrons de valence qui passent de l'état fondamental à l'état excité grâce à une onde électromagnétique. Cette transition s'accompagne des propriétés rotationnelles et vibrationnelles des molécules qui requiert une énergie assez forte qui correspond à la longueur d'onde de l'UV-visible[54].

b-Mode d'opérateur :

Les mesures spectrophotométriques ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-visible (Thermo) pour les deux extraits préparés (AgNPs et extrait) en utilisant une cuve en quartz de 10 mm de trajet optique. L'enceinte du spectrophotomètre est thermostatée à 25°C. L'analyse est effectuée entre 190 et 700 nm.



Figure III.8: Spectrophotomètre ultraviolet (DR 6000)

III.4.2.2. Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FT-IR) :

a. Principe :

L'infrarouge est une méthode très utilisée pour la caractérisation et l'identification des composés ou de leurs groupements fonctionnels (liaisons chimiques) dans un mélange d'extraits. L'identification des liaisons se fait à l'aide du nombre d'onde correspondant et la détermination de groupe caractéristique par un spectre d'un composé inconnu qui sera identifié par comparaison à la bibliothèque des composés connus [55].

b. Mode opératoire :

Cette technique a été utilisée afin d'identifier les groupements fonctionnels présentes dans un échantillon ainsi que les liaisons développées après la formation des nanoparticules d'argent. La poudre des nanoparticules d'argent préparées à base d'extraits de plantes a été déposée dans l'ATR (Réflectance totale atténuée) de spectroscopie et les spectres sont enregistrés dans l'intervalle de 4000 à 400 cm^{-1} .



Figure III.9: Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FT-IR) :

III.4.2.3. Diffraction des Rayons X (DRX) :

a. Principe

La technique de diffraction des rayons X est une méthode qui permet de déterminer les phases cristallisées d'un échantillon et d'identifier l'arrangement de ces atomes ainsi que leur distance interatomique. Cette technique consiste à observer l'interaction des rayons X avec la matière, lorsque la matière est bombardée par des rayons X un rayonnement émis dans toutes les directions avec des ondes de même phase, de la même longueur d'onde, cette diffusion entraîne l'interférence entre les ondes diffusées par chaque plan atomique formant ainsi une onde diffractée dont les caractéristiques dépendent de la structure cristalline de la matière, le diffractogramme est enregistré sous forme d'un spectre. Les spectres peuvent être obtenus à partir d'un fragment solide ou de petite quantité de poudre [56].

b. Mode opératoire

Les poudres obtenues des nanoparticules préparées à base d'extraits des deux plantes (*Mentha piperita* et *Thymus capitatus*) ont été tamisées par un tamis de diamètre 150 μm afin



d'homogénéiser les échantillons puis les ont mis dans l'appareil de Diffraction des Rayons X

Figure III.10: Tamis de diamètre 150 μm (METRIC 150 μm)



Figure III.11 : Diffraction des Rayons X (BTX-716)

III.4.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

A-principe :

Le microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'imagerie de surface, entièrement capable de résolution de différentes tailles des particules, distributions de tailles,

Chapitre III Matériels et méthodes

formes de nanomatériaux et morphologie de surface des particules synthétisées aux échelles micro et nanométrique[57].

B-mode d'opérateur :

La microscopie électronique à balayage permet de balayer une partie de la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau électronique d'un diamètre de quelques nanomètres.

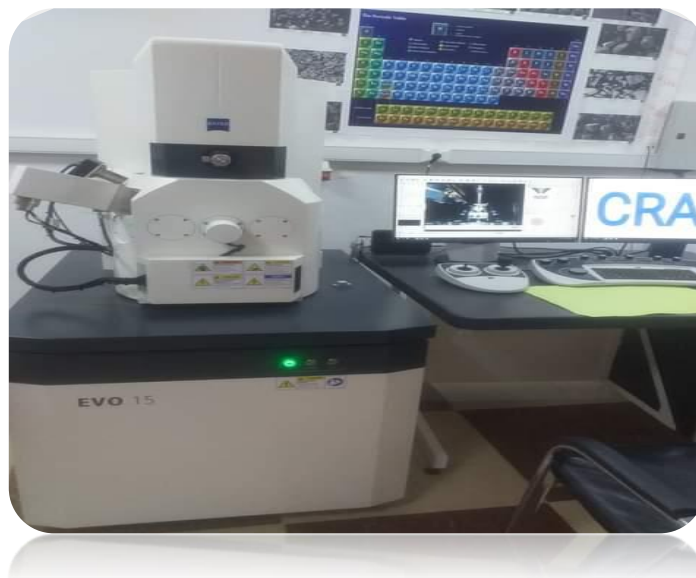


Figure III.12: Microscopie électronique à balayage (MEB)

III.5. Activité antioxydants :

III.5.1. Méthode de DPPH :

La méthode utilisée pour l'évaluation de l'effet scavenger d'extrait des plantes contre le radical DPPH est celle de Guemari, Fathi, et al...[58, 59], avec quelques modifications (l'extraire des plantes diluées dans de l'éthanol absolu) ; 1 ml d'extrait de chaque plante à différentes concentrations diluées dans l'éthanol sont ajoutées à un 1 ml de la solution DPPH préparée à 0,004 mM dans l'éthanol. Après 30 min d'incubation à l'obscurité, la lecture de l'absorbance à 517 nm ; le mélange de 1 ml de la solution de DPPH et de 1 ml d'éthanol[60] est pris comme témoin.

Le taux réduit du DPPH par ces molécules est exprimé en pourcentage suivant la formule suivante :

$$I \% = \left(\frac{A_0 - A_e}{A_0} \right) \times 100$$

Où :

A_0 : Absorbance du témoin.

Chapitre III Matériels et méthodes

A_e : Absorbance de l'échantillon.

A titre d'indication, les concentrations inhibitrices (IC_{50}), elles sont calculées à partir des courbes de régression linéaire.

III.5.2. - Méthode de réduction du Fer (FRAP) :

L'activité réductrice du Fer de nos a été déterminée selon la méthode décrite par Oyaizu [61], Un volume de 2.5 ml de tampon phosphate (0,2 M, pH 7) est ajouté à un 1 ml d'extrait de chaque plante à différentes concentrations, suivi de 2.5 ml de ferricyanure de potassium (1%) et après agitation, le mélange est incubé à 50°C pendant 20 min. Un volume de 2.5ml d'acide trichloracétique à 10% est additionné au mélange avant d'être centrifugé à 3000 tours/min. A partir de ces tubes, 2,5 ml sont prélevés, aux quels sont ajoutés 2.5 ml d'eau distillée et 0,5 ml de chlorure ferrique (0,1%).

La lecture de l'absorbance du milieu réactionnel à 700nm contre un blanc semblablement préparé, en remplaçant l'extrait par de l'éthanol qui permet de calibrer le spectrophotomètre (UV- Visible). La valeur EC_{50} est la concentration efficace qui permet de réduire le Fer dans une absorbance de 0,5. Elle est obtenue par interpolation à partir de l'analyse de la régression linéaire[62]. Cependant, une augmentation de l'absorbance correspond à une augmentation du pouvoir réducteur des extraits testés [63].

III.5.3-Activité antioxydants totale (TAC) :

La capacité antioxydants totale (TAC) des extraits est évaluée par la méthode de phosphomolybdène[64]. Il repose sur la réduction des molybdates en Molybdène en présence des extraits en donnant une coloration verte détectable par l'UV-visible à une longueur d'onde de 695nm.

Un volume de 0.2ml de chaque extrait éthanoïque est mélangé avec 2ml de solution du réactif (0.6M acide sulfurique, 28mM phosphate de sodium et 4 mM molybdate d'ammonium). Les tubes sont vissés et incubés à 95 ° C pendant 90 min. Après refroidissement, l'absorbance des solutions est mesurée à 695 nm contre le blanc qui contient 2 ml de la solution du réactif et 0.2 ml de l'éthanol et il est incubé dans les mêmes conditions que l'échantillon. La valeur EC_{50} est la concentration efficace qui permet de réduire le molybdène dans une absorbance de 0,5. Elle est obtenue par interpolation à partir de l'analyse de la régression linéaire.

CHAPITRE IV :

Résultats et discussions

IV.1. Caractérisation des nanoparticules d'argent :

IV.1.1. UV –Visible :

La formation des nanoparticules d'argent (NPs) a été suivie en mesurant le spectre UV-Visible du milieu réactionnel dans la gamme de longueur d'onde de 190 à 800 nm, les propriétés optiques de NPs synthétisées ont été étudiées en utilisant la spectroscopie UV-Visible et les spectres enregistrés sont montrés dans les figures suivants :

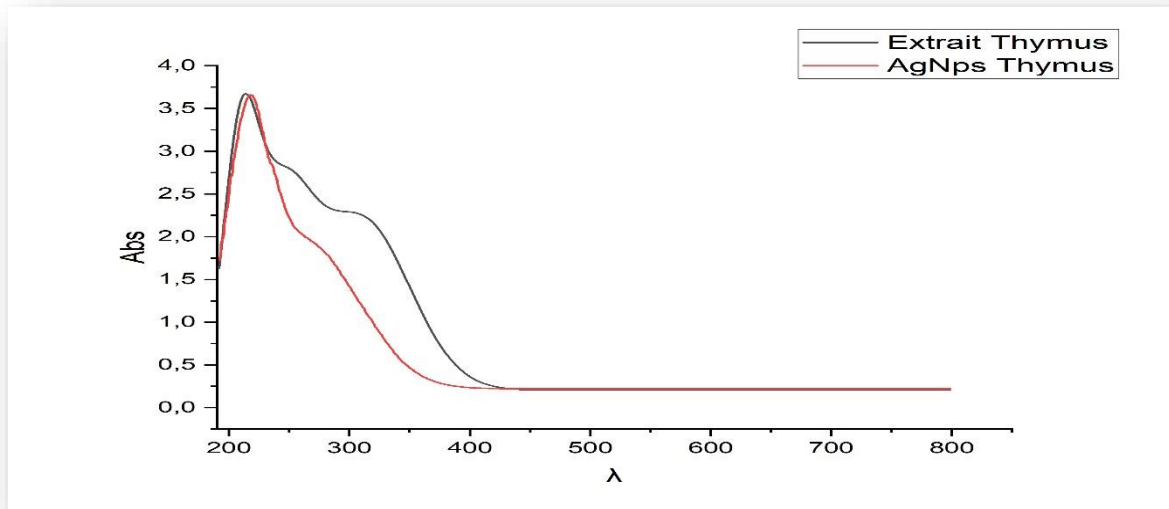


Figure IV.1: Spectre UV-visible d'échantillon synthétisée et l'extrait en utilisant les feuilles de *Thymus Capitatus*.

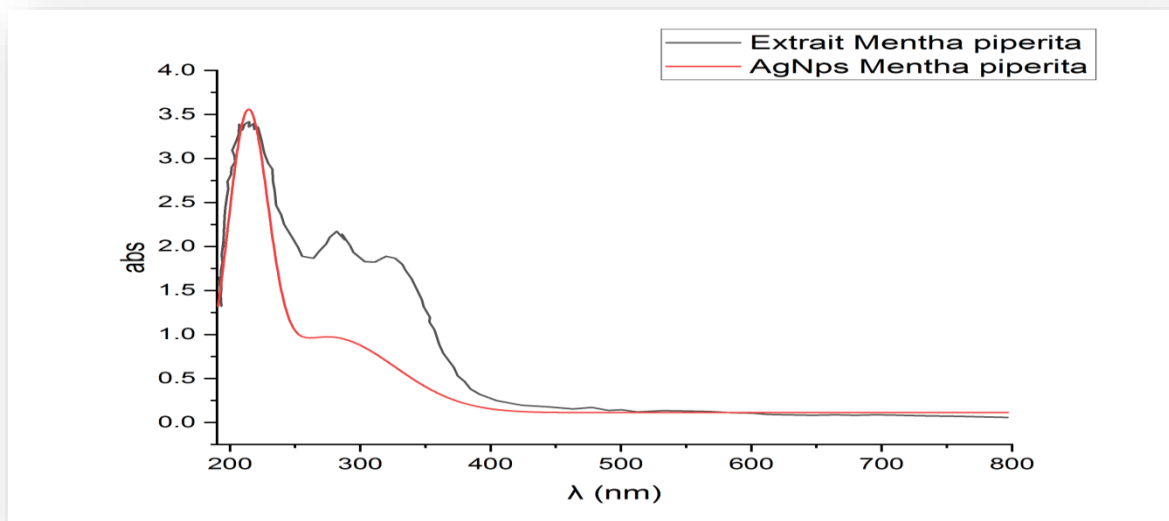


Figure IV.2: Spectre UV-visible d'échantillon synthétisée et l'extrait en utilisant les feuilles de *Mentha Piperita* (extrait et AgNps)

- ✓ Dans la figure IV.1, on constate l'apparition d'un seul bond et sa disparition les autres bondes après l'ajoute de nitrate d'argent (AgNO_3)
- ✓ Dans la figure IV.2, on remarque l'apparition d'un seul bond dans l'intrvalle 190 à 300 et la disparition les trois autres bondes après l'ajoute de nitrate d'argent (AgNO_3)

IV.1.1.1. Discussions des résultats (UV-VIS)

Après la comparaison des résultats avec d'autres études[65]. On peut dire que la spectroscopie UV-visible approuvé la possibilité de formation des nanoparticules d'argent dans nos échantillons (*Thymus capitatus* et *Mentha piprita*).

IV.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

L'analyse FT-IR a été utilisée à la fois pour l'extrait des plantes (Les feuilles de *Thymus capitatus* et *Mentha piperita*) et les poudres de nanoparticules de nitrate d'argent synthétisées afin d'identifier les biomolécules possibles responsables de la synthèse de AgNps.

L'étude FTIR a été effectuée par spectrophotomètre FTIR (Cary 670) dans la gamme de fréquence 4000-500 cm^{-1} (Figure IV.3) et (Figure IV.4).

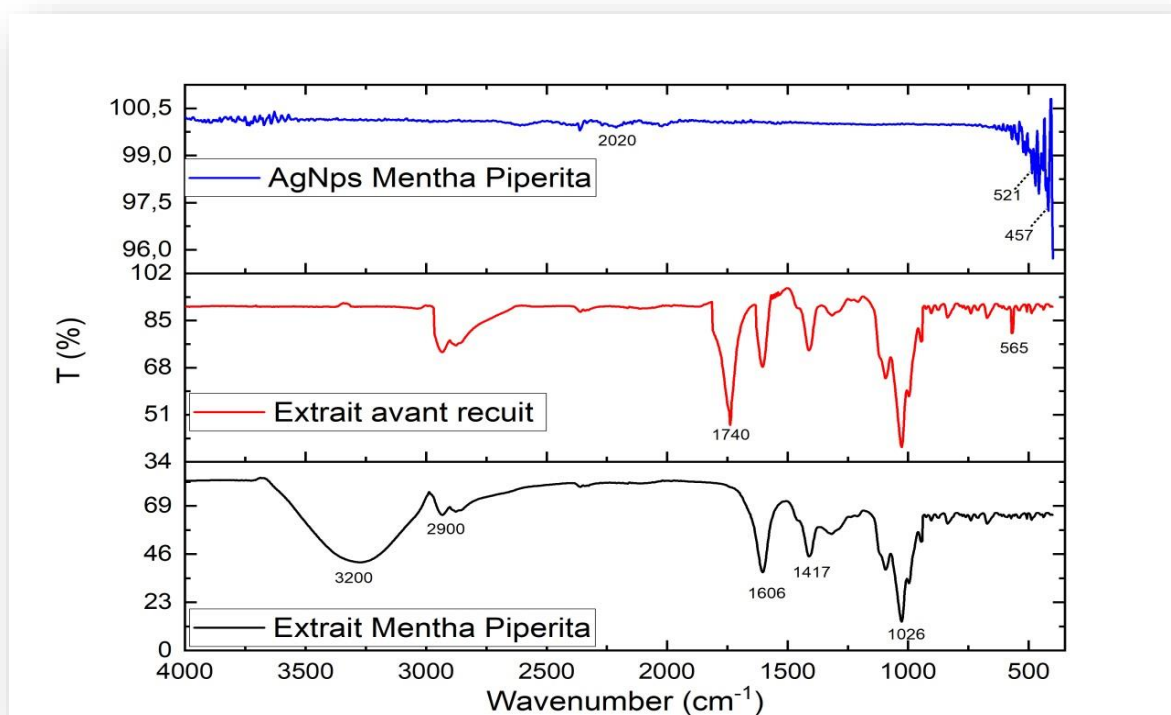


Figure IV.3: Spectre FT-IR de l'extrait *Mentha Piperita* et des nanoparticules de nitrate d'argent synthétisées à avant et après le recuit

Plusieurs bandes d'absorption ont été observées en analysant la poudre des NPs Ag synthétisées par l'extrait de *Mentha Piperita*. Il s'agit de bande à 3200, 2900, 1740, 606, 1417, 1026 et 565, 521, 457 cm⁻¹.

Selon le tableau des vibrations en infrarouge :

- ✓ La bande 3200 correspond à une vibration d'élongation des liaisons (O-H).
- ✓ La plage des vibrations d'élongation symétrique des liaisons (C-H) se trouve entre 2870 et 2960 cm⁻¹, donc on peut dire que la bande 2900 correspond au groupement (C-H).
- ✓ La plage des vibrations d'élongation symétrique des liaisons (C=O) se trouve entre 1600 et 1850 cm⁻¹, montre que les bandes 1606 et 1740 cm⁻¹ correspondent au groupement (C=O).
- ✓ La bande 1410 cm⁻¹ correspond au groupement (C=C), après d'autre étude la bande correspond à une vibration des liaisons (C=C).[66]
- ✓ La plage des vibrations d'élongation des liaisons (C-O) se trouve entre 1000 et 1300 cm⁻¹, donc le pic 1029 cm⁻¹ confirme la présence de groupement (C-O)
- ✓ Les bandes 457, 521 et 565 attribuées à la formation des sels (dans cette étude confirmer la formation d'AgNps).

La comparaison entre les spectres IR d'extrait de *Mentha Piperita* avant et après l'addition de nitrate d'argent montre que :

- ✓ Une diminution de l'intensité de la bande large de 3200 cm^{-1} à 2900 cm^{-1} qui représentent les groupements OH libre dans la molécule, cette groupement réagit de faire la réduction d' Ag^+ en milieu réactionnel ce qui mène à la formation des Nanoparticules d'argent selon le mécanisme réactionnel (**figure III.5**).
- ✓ On observe une apparition d'un pic 1740 cm^{-1} correspond au groupement (C=O).
- ✓ Un apparition trois pics sont observés à 565 , 521 et 457 cm^{-1} attribués à la liaison Ag-Nps de nitrate d'argent.

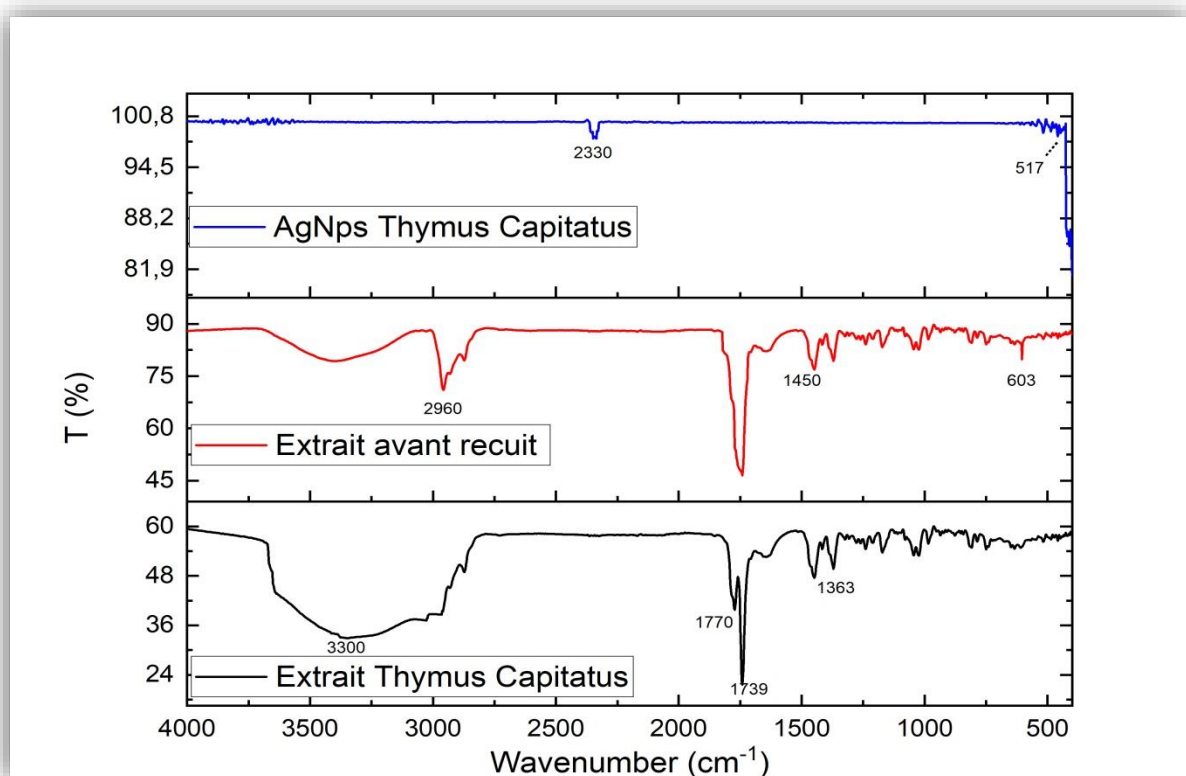


Figure IV.4: Spectre FTIR d'extrait de *thymus capitatus* et NPs d'argent.

❖ Interpretation:

Pour les NPs Ag synthétisées par *Thymus Capitatus*, les pics d'absorption sont observés à 3300 , 2960 , 1770 , 1739 , 1450 , 1363 et 603 , 517 cm^{-1} .

Selon le tableau des vibrations en infrarouge et l'interprétation de la figure précédente (figure IV.3) :

- ✓ La bande 3300 cm^{-1} correspond au groupement (O-H).
- ✓ La bande 2960 cm^{-1} correspond à une vibration d'élongation des liaisons (C-H).
- ✓ La bande 1770 et 1739 cm^{-1} correspond à une vibration d'élongation des liaisons (C=O).

Chapitre IV Résultats et discussions

- ✓ Les bandes 1450 et 1363 cm^{-1} correspondent à une vibration d'élongation des liaisons (C-H)
- ✓ Les bandes 603 et 517 attribuées à la formation des sels (dans cette étude confirmer la formation d' AgNO_3).

Après la comparaison entre les spectres IR d'extrait de *Thymus Capitatus* avant et après l'addition de nitrate d'argent. Nous remarquons que:

- ✓ Une diminution de l'intensité de la bande large de 3200 cm^{-1} à 2900 cm^{-1} qui représente les groupements OH libre dans la molécule, ce groupement réagit de façon à faire la réduction d' Ag^+ en milieu réactionnel ce qui mène à la formation des Nanoparticules d'argent selon le mécanisme réactionnel
- ✓ Apparition d'un pic 1450 cm^{-1} correspond à une vibration d'élongation des liaisons (C-H)
- ✓ Une apparition de deux pics sont à 603 et 517 cm^{-1} attribués à la liaison Ag-Nps de nitrate d'argent.

IV.1.2.1. Discussions des résultats de spectre infrarouge (FT-IR) :

La spectroscopie IR a permis de confirmer la formation des nanoparticules d'argent après la réduction des ions Ag^+ par OH et ces résultats sont similaires à celui observé par d'autre étude [65].

Après la calcination :

IV.1.3. Diffraction des rayons X :

L'objectif de cette technique est de la détermination de taille de poudre formée de nanoparticule de nitrate d'argent . La caractérisation DRX a été faite en utilisant un diffractomètre BTX-716, pendant 70 minutes de longueur d'ondes $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$

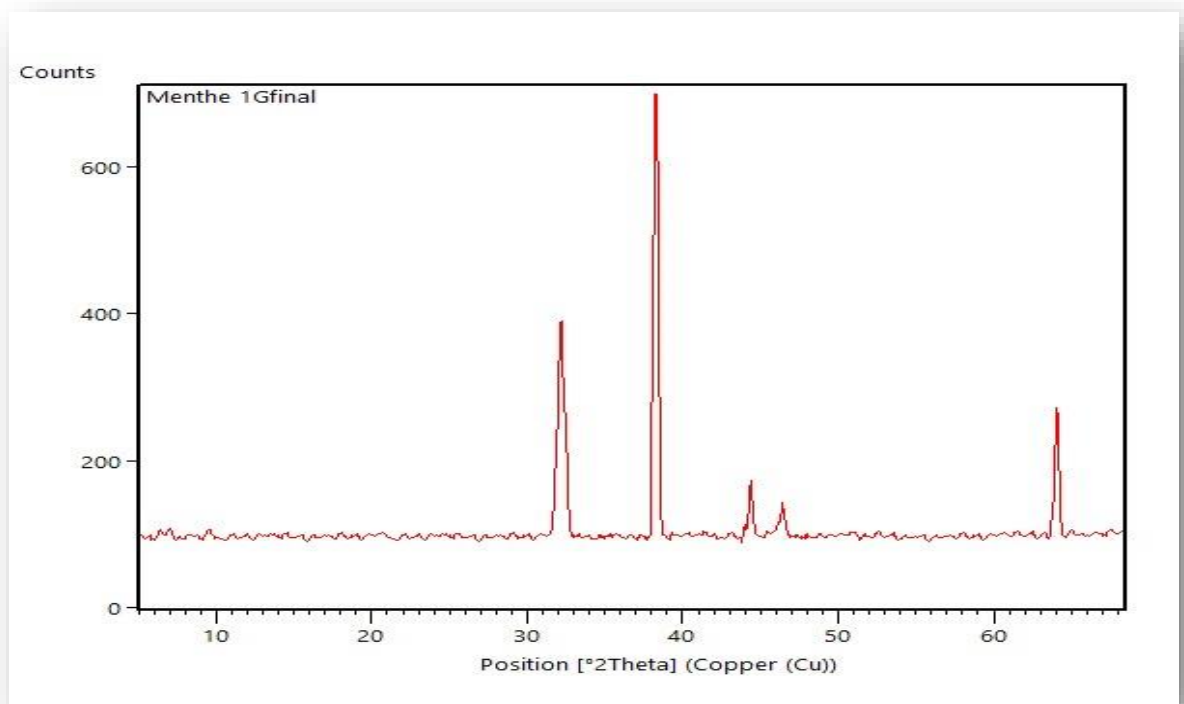


Figure IV.5: Diffractogramme XRD de nanoparticules de nitrate d'argent synthétisées par l'extrait de feuille de *Mentha Piperita*

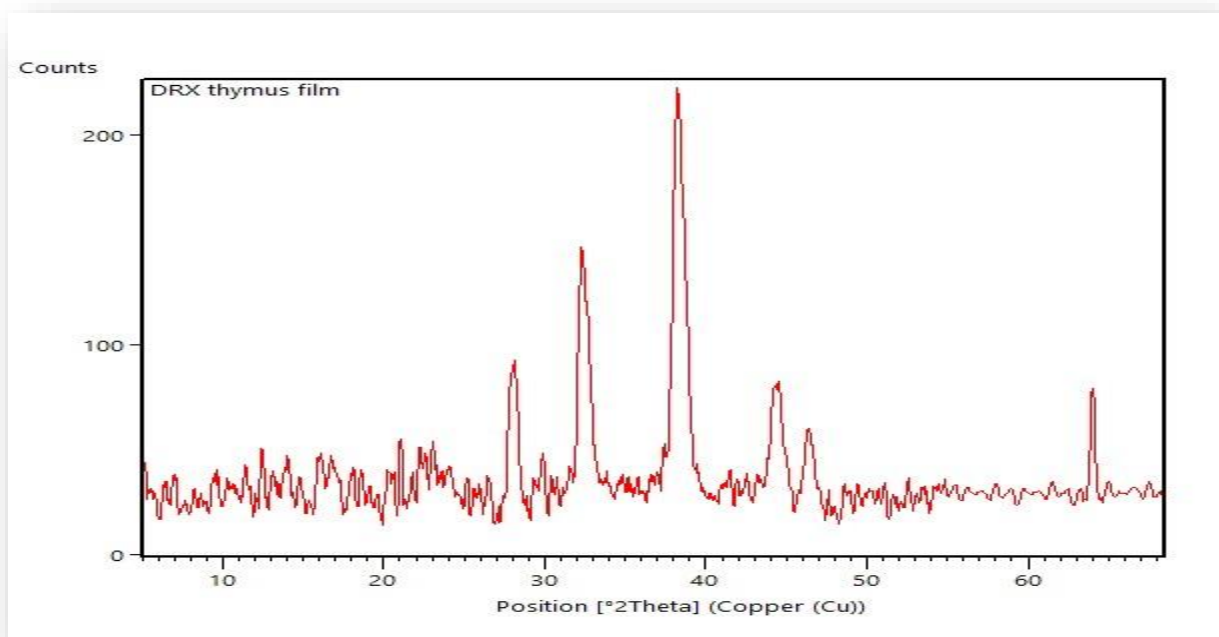


Figure IV.6: Diffractogramme XRD de nanoparticules de nitrate d'argent synthétisées par l'extrait de feuille de *Thymus Capitatus*

IV.1.3.1. Discussions des résultats DRX :

Pour calculer la taille des particules, en à utiliser le programme Origin Pro 2021 pour déterminer le diamètre de chaque pic et calcul de diamètre moyen de nos échantillons.

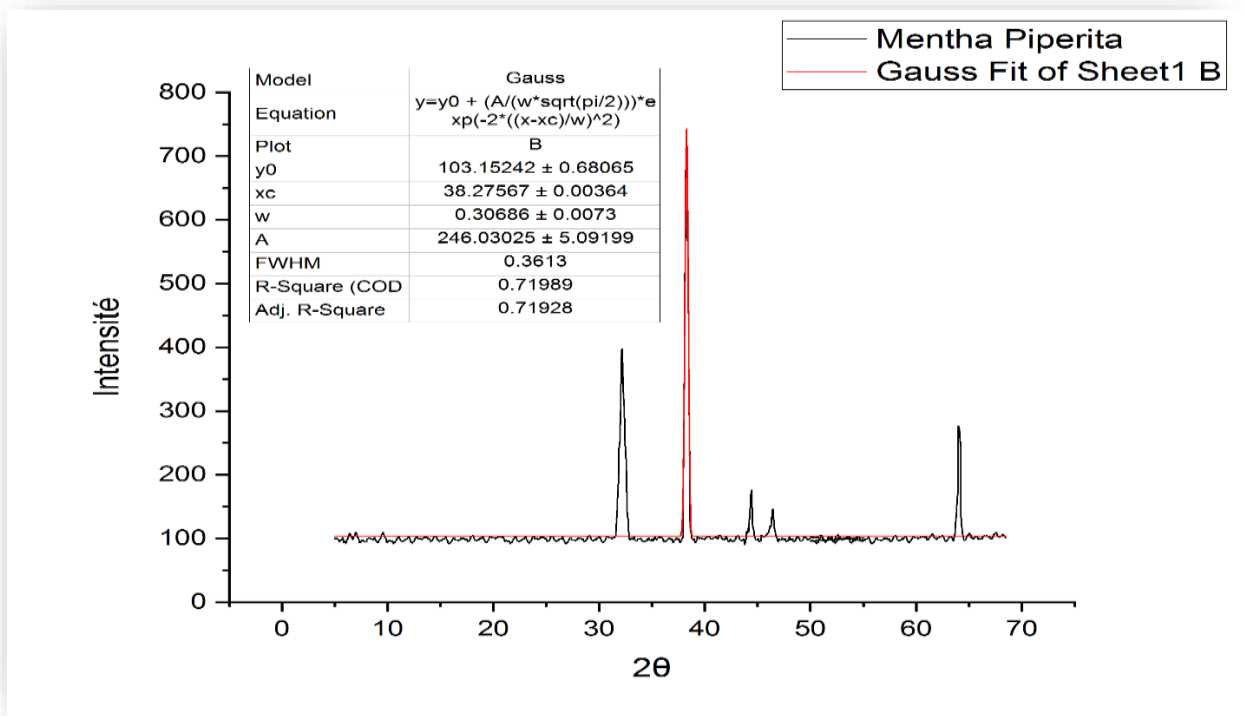


Figure IV.7: Illustration montrant les informations du pic le plus grand de *Mentha Piperita*

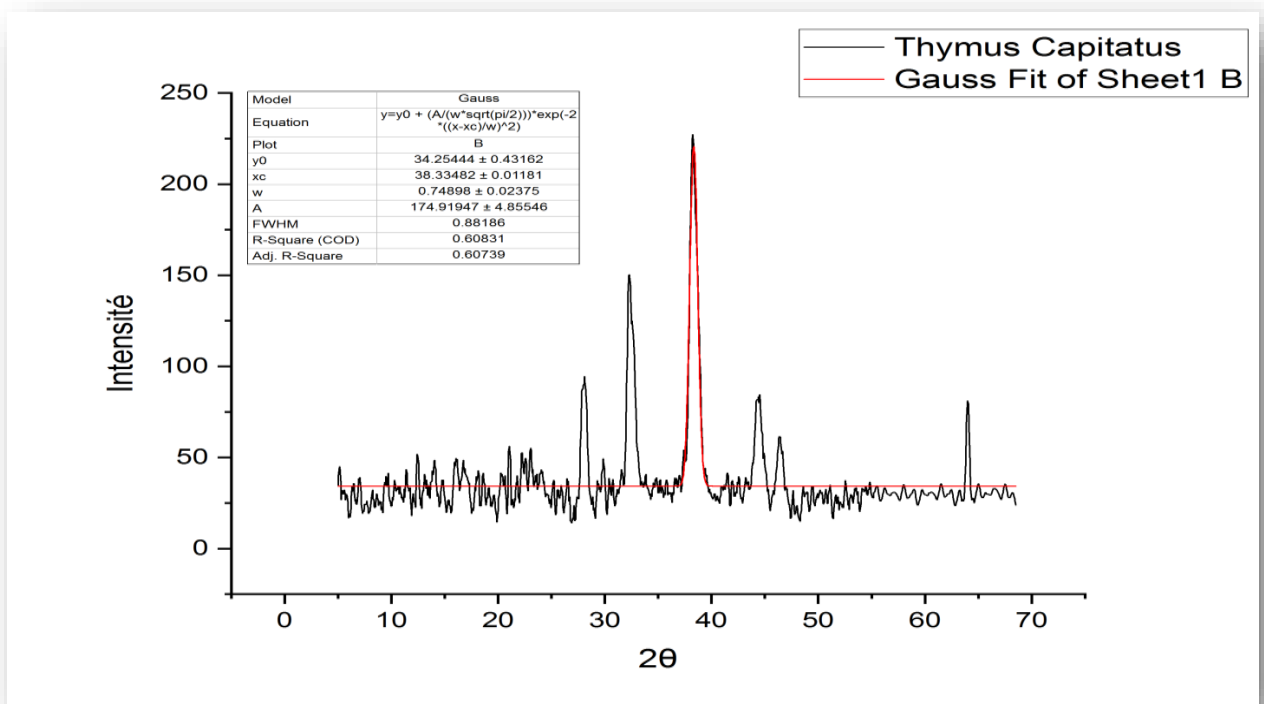


Figure IV.8: Illustration montrant les informations du pic le plus grand de *Thymus Capitatus*

Chapitre IV Résultats et discussions

A l'aide de ces spectres et la loi de Bragg et l'équation de Scherrer on a calculé le diamètre de nanoparticules d'argent :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où :

- **D** : La taille de la particule (nm).
- **K**: Constant sans dimension =0.9
- λ : Longueur d'onde des rayons X.
- β : FWHM (full width at half maximum) est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et on calcule par le programme origine (du pic XRD).
- θ : est la position du pic de diffraction considérée. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian (l'angle de Bragg). [67]

Calculer la taille de particule :

❖ *Mentha Piperita*:

D'après la figure IV.7, en regroupé les résultats des données obtenues dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.01 : Résultats de Calcule de la taille de particules synthétisées par l'extrait de feuille de *Mentha Piperita*

N°pic	$X_c = 2\theta$	θ (°)	θ (rad)	β (°)	β (rad)	λ (nm)	k	D	DMOY (nm)
1	32.1617	16.0809	0.2807	0.2460	0.0043	0.154060	0.9	32.2455	27.028
2	38.2757	19.1379	0.3340	0.3613	0.0063			21.9884	
3	44.3845	22.1923	0.3873	0.2952	0.0052			26.6648	
4	46.3660	23.183	0.4046	0.5904	0.0103			13.4619	
5	64.0996	32.0498	0.5594	0.1968	0.0034			40.7825	

Exemple de calcul :

$$2\theta = X_c = 38.2757^\circ \longrightarrow \theta = X_c = \frac{X_c}{2} = X_c = \frac{38.2757}{2} = 19.1379^\circ$$

$$(\beta) = FWHM = 0.3613^\circ$$

On a : $1(^{\circ}) = 0,0174533 \text{ rad.}$

$\theta (^{\circ}) = 19.1379^{\circ} = 0.3340 \text{ (rad)}$

$\beta (^{\circ}) = \text{FWHM} = 0.3613^{\circ} = 0.0063 \text{ (rad)}$

$\lambda = 1.54060 \text{ \AA} = 0.154060 \text{ (nm)}$

$k = 0.9$

Donc :

$$D = \frac{(0.9 * 0.154060)}{(0.0063 * \cos(0.3340))} = 21.9884 \text{ (nm)}$$

Alors la taille de particule en utilisant l'équation de Scherrer est égale à : **21.9884 (nm)**

Le diamètre moyen:

$$D = \frac{32.2455 + 21.9884 + 26.6648 + 13.4619 + 40.7825}{5} = 27.0286 \text{ (nm)}$$

❖ ***Thymus Capitatus:***

D'après la figure IV.8, nous avons procédé le même calcul précédent pour déterminer la taille de particule synthétisées par l'extrait de feuille de *Thymus Capitatus* :

Tableau IV.02 : Résultats de Calcul de la taille de particule synthétisées par l'extrait de feuille de *Thymus Capitatus*

N°pic	$Xc = 2\theta$	$\theta (^{\circ})$	$\theta \text{ (rad)}$	$\beta (^{\circ})$	$\beta \text{ (rad)}$	$\lambda \text{ (nm)}$	K	D	DMOY (nm)
1	28.0401	14.0201	0.2447	0.6101	0.0106	0.154060	0.9	13.0807	13.8943
2	32.4148	16.2074	0.2829	0.7051	0.0123			11.2728	
3	38.3348	19.1674	0.3345	0.8819	0.0154			9.0037	
4	44.3775	22.1886	0.3873	0.8306	0.0145			9.5663	
5	46.3942	23.1971	0.4049	0.6896	0.0120			11.5548	
6	63.9699	31.9849	0.5582	0.2773	0.0048			28.8876	

Exemple de calcul :

$$2\theta = Xc = 38.3348^\circ \longrightarrow \theta = \frac{Xc}{2} = \frac{38.3348}{2} = 19.1674^\circ$$

$$\beta (\text{°}) = \text{FWHM} = 0.8819^\circ = 0.0154(\text{rad})$$

$$\theta (\text{°}) = 19.1674^\circ = 0.3345 (\text{rad})$$

$$\lambda = 1.54060 \text{ \AA} = 0.1540(\text{nm})$$

$$K = 0.9$$

Donc :

$$D = \frac{(0.9 * 0.154060)}{(0.0154 * \cos(0.3345))} = 9.0037 (\text{nm})$$

Donc on a trouvé que la taille de particule est égale à : **9.0037 (nm)**

Le diamètre moyen:

$$D = \frac{13.0807 + 11.2728 + 9.0037 + 9.5663 + 11.5548 + 28.8876}{6} = 13.8943(\text{nm})$$

❖ Remarque:

Après la comparaison avec l'échelle nanométrique

On a remarqué que nos résultats sont dans le domaine nanométrique.

***Mentha Piperita:* 1 nm ≤ 27.0286 nm ≤ 100 nm**

***Thymus Capitatus:* 1 nm ≤ 13.8943 nm ≤ 100 nm**

❖ **Déduction:**

Ont déduits que les spectres obtenus dans les figures (IV.7 et IV.8) confirme la formation des nanoparticules d'AgNO₃.

IV.1.4. Microscopie Electronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'imagerie de surface, entièrement capable de résolution de différentes tailles des particules

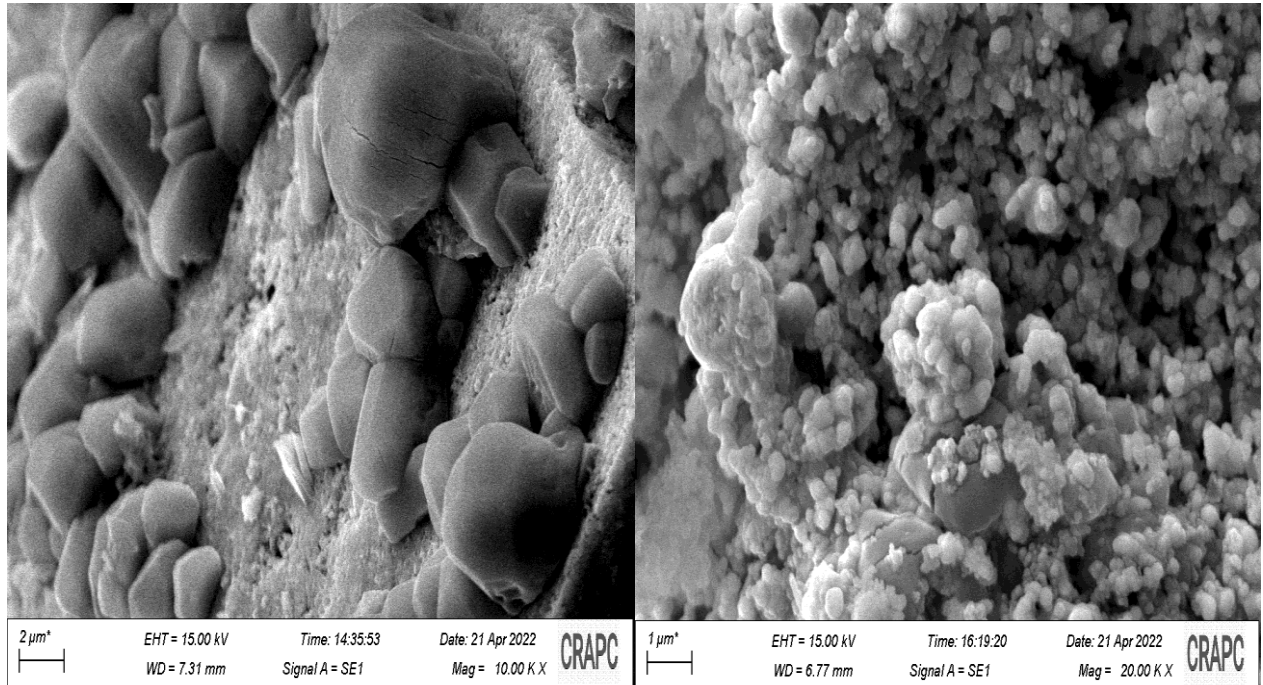


Figure IV.9: Image MEB des Nanoparticules Synthétisées.

IV.1.4.1. Discussions des résultats de MEB :

On observe dans la figure (IV.9) les résultats d'analyse MEB des AgNPs confirme la structure de nanoparticule de taille inférieure à 100 nm. Le même comportement a été signalé par d'autres chercheurs.[16, 65, 68]

IV.2. Evaluation de l'activité antioxydant :

L'activité antioxydants des extraits de *M. Piperita* et *T. Capitatus* et des nanoparticules fabriquées à base de ces extraits a été évaluée par trois méthodes : le test au DPPH et le test FRAP, le test TCA.

IV.2.1. Test d'évaluation d'activité antioxydant par la méthode de DPPH :

L'activité anti-radicalaire des échantillons est évaluée par la Méthode de DPPH. Dans l'essai du pouvoir anti-radicalaire une solution de DPPH Fraîchement préparée affiche une couleur pourpre ($\lambda_{max} = 517 \text{ nm}$) qui disparaît progressivement en présence d'un bon donneur d'hydrogène, c'est à dire, un puissant antioxydant.

Chapitre IV Résultats et discussions

L'activité DPPH est généralement présentée par la valeur IC₅₀ (Concentration de l'inhibiteur causant 50% d'inhibition) ; calculée pour chaque échantillon, elle permet de les classer entre eux. Plus la IC₅₀ est petite, plus l'échantillon a un bon pouvoir antioxydant.[69]

Le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazil (DPPH), un radical stable, violet en solution et présentant un maximum d'absorption caractéristique à 517 nm ($\lambda_{\max} = 517$ nm). Le protocole appliqué en routine repose sur la disparition de ce maximum lorsque le DPPH est réduit par un composé à propriété antiradicalaire, entraînant ainsi la décoloration vers la couleur jaune **figure IV.10**

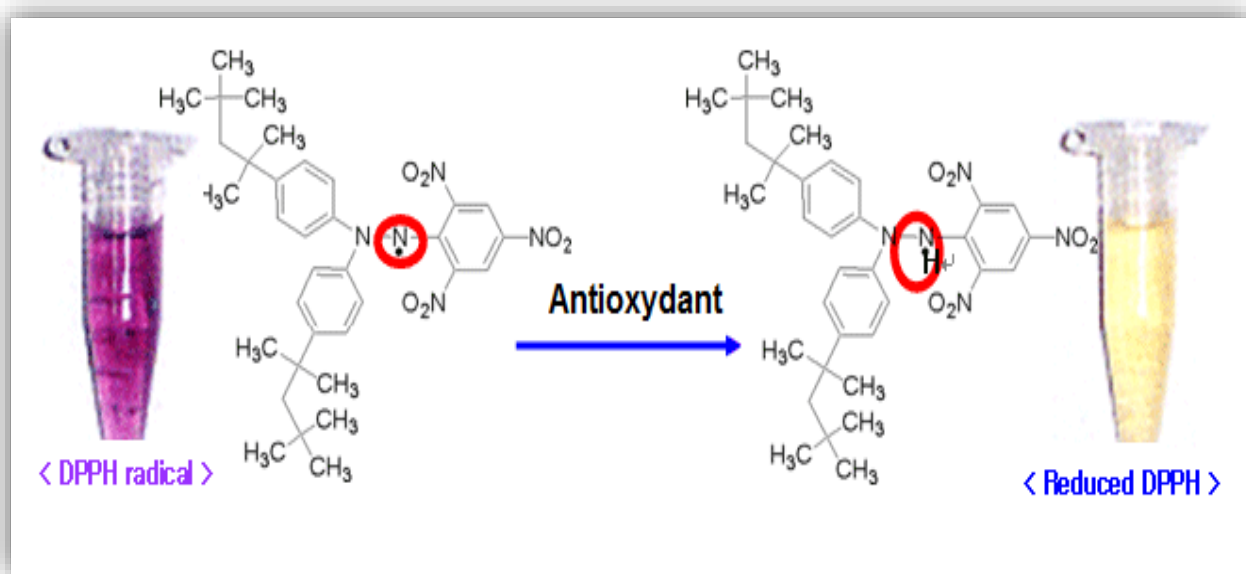


Figure IV.10 : Réaction de réduction du DPPH en présence d'un antioxydant[70]

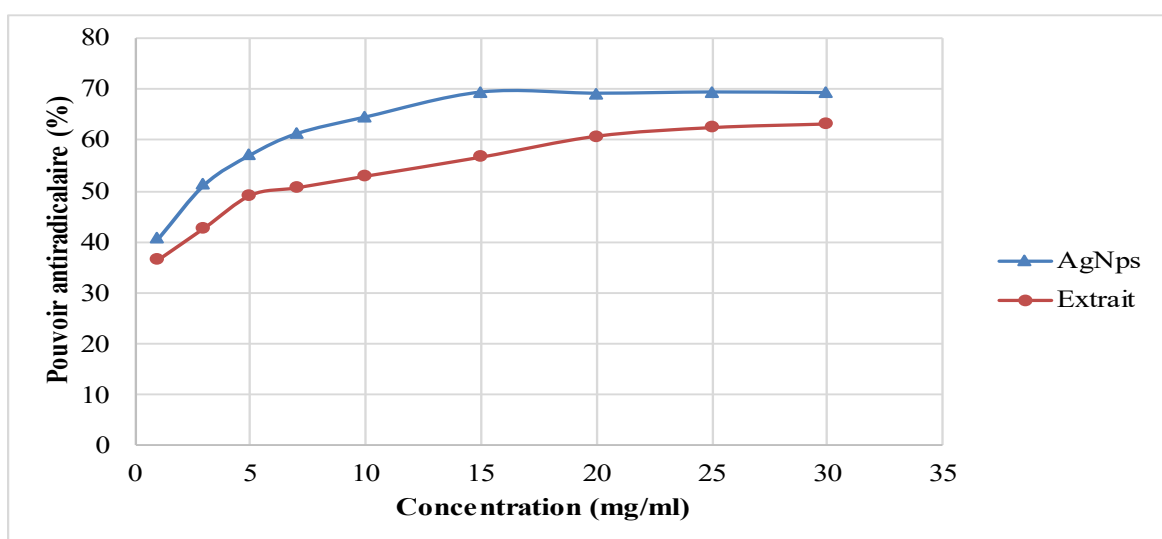


Figure IV.11: Pourcentages d'inhibition du DPPH• en fonction des concentrations des échantillons des nanoparticules de nitrate d'argent synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de *Mentha Piperita*

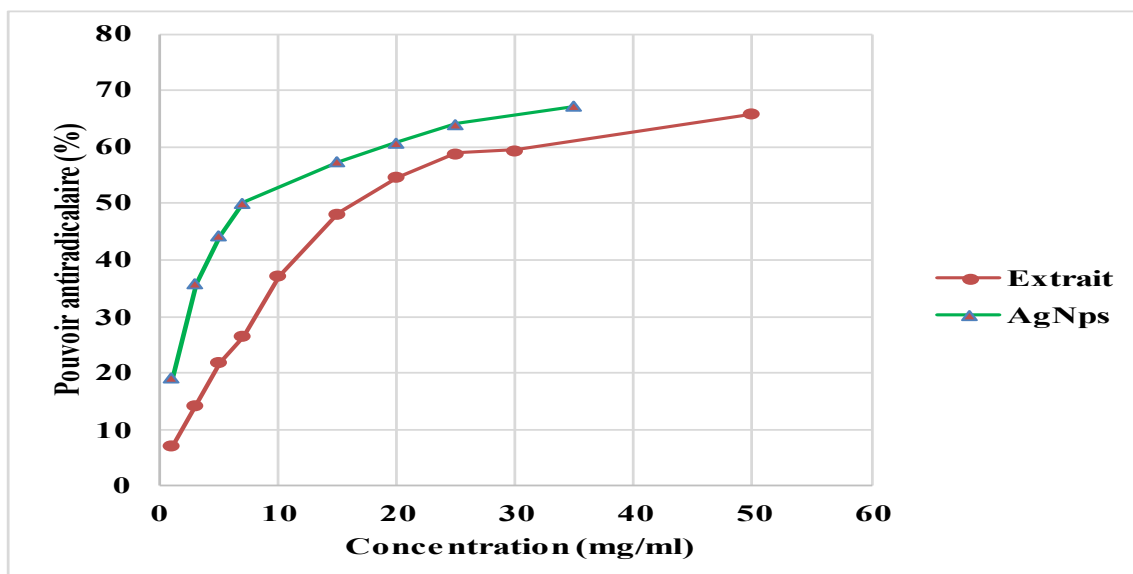


Figure IV.12: Pourcentages d'inhibition du DPPH• en fonction des concentrations des échantillons des nanoparticules de nitrate d'argent synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de *Thymus Capitatus*

La valeur IC50 (autrement appelée concentration inhibitrice à 50%) est déterminée et regroupée dans le tableau IV.03. pour notre extrait aqueux de deux plantes et de l'extrait contenant des nanoparticules d'argent. Elle est définie comme étant concentration de l'échantillon exigée pour donner une diminution de 50% de l'absorbance de la solution initiale du DPPH. Les IC50 sont inversement proportionnelles à l'effet scavenger dont les valeurs faibles reflètent un effet antiradicalaire important [71]

D'après les résultats, il semble que les nanoparticules de nitrate d'argent synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de deux plantes (*Mentha piperita* et *Thymus capitatus*) est antioxydant le plus efficace que l'extrait aqueux de deux plantes.

Tableau IV.03: concentration inhibitrice à 50% de l'extrait aqueux et nanoparticules synthétisés

	<i>Mentha piperita</i>		<i>Thymus capitatus</i>	
	Nano	Extrait	Nano	Extrait
IC50 (mg/ml)	3,21	6,105	6,487	16,583

IV.2.2 Pouvoir réduction du fer:

Plusieurs études antérieures ont montré que le pouvoir réducteur d'un composé peut servir comme un indicateur significatif de son activité antioxydante potentielle, son principe est basé sur la capacité à céder un électron. Le pouvoir de réduction du fer est basé sur la réduction de l'ion ferrique (Fe^{3+}), présent dans le complexe $[K_3Fe(CN)_6]$, en ion ferreux (Fe^{2+}), ce qui provoque de la transformation de la couleur jaune du ferricyanure de potassium en un couleur bleue dans un milieu réactionnel à 700 nm, dont l'intensité dépend du pouvoir réducteur d'extrait des plantes[72]

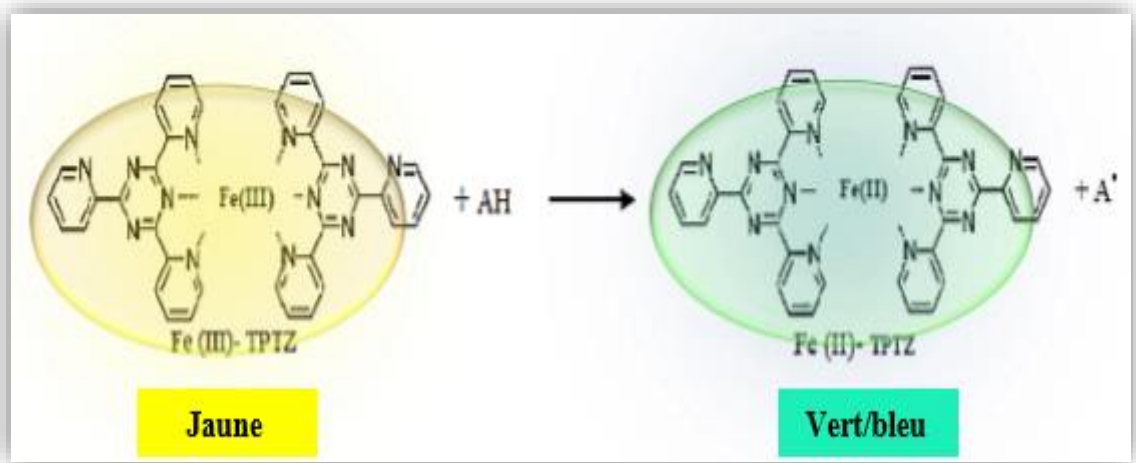


Figure IV.13 : pouvoir réducteur d'extrait des plantes et nanoparticules synthésisés [60]

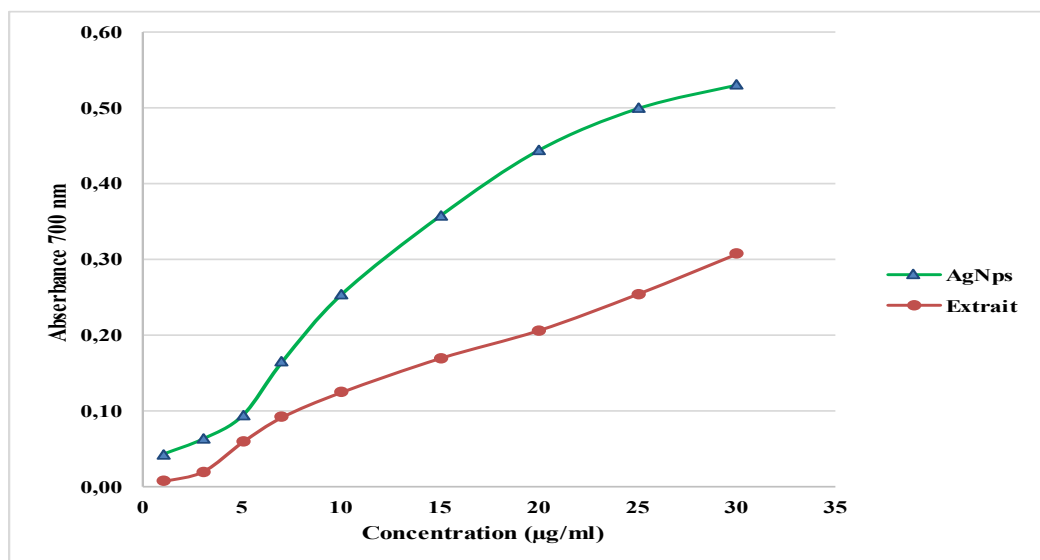


Figure IV.14 : Le pouvoir réducteur du fer (FRAP) des différents échantillons des nanoparticules de Nitrate d'argent synthésisés en utilisant l'extrait de plante de Mentha Piperita

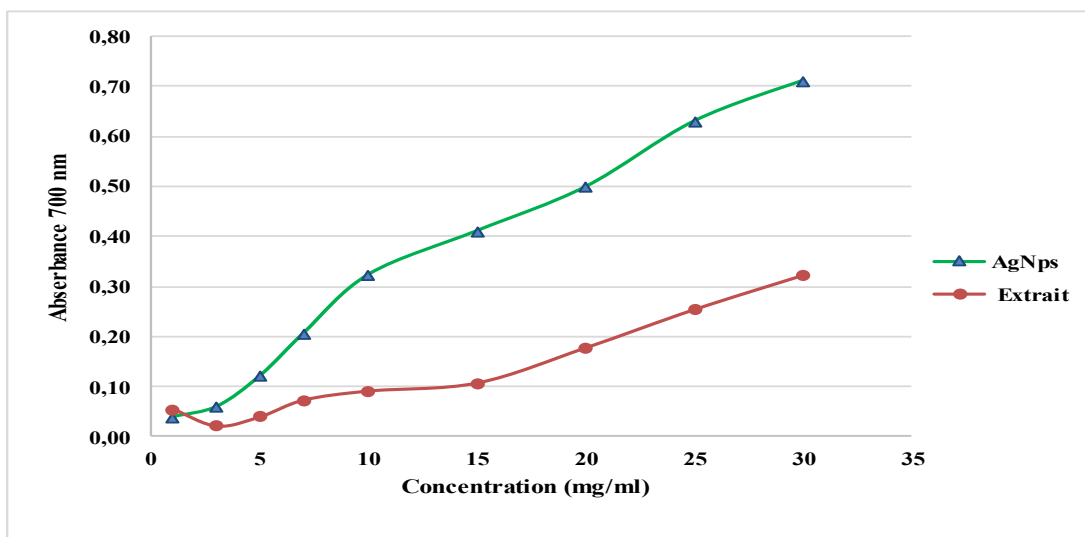


Figure IV.15 : Le pouvoir réducteur du fer (FRAP) des différents échantillons des nanoparticules de nitrate d'argent synthétisés en utilisant l'extrait de plante de Thymus Capitatus

Les figures au-dessus nous indique que les nanoparticules de nitrate d'argent synthétisés à partir d'extrait aqueux possède une activité antioxydante plus efficace que celle de l'extrait des plantes ou les valeurs de l'EC50 est déterminé et regroupée dans le tableau suivant :

Tableau IV.04 : concentration efficace à 50% de l'extrait aqueux et nanoparticules synthétisés

	<i>Mentha piperita</i>		<i>Thymus capitatus</i>	
	Nano	Extrait	Nano	Extrait
EC50(mg/ml)	25.9	48.722	20	50.85

IV.2.3. Pouvoir reduction de TCA:

Cette technique est basée sur la reduction de molybdène Mo (VI) présent sous la forme d'ion molybdate MoO_4^{2-} à molybdène Mo (V) MOO^{2+} en présence de l'extrait pour former un complexe vert de phosphate/Mo(V) à PH acide. [73]

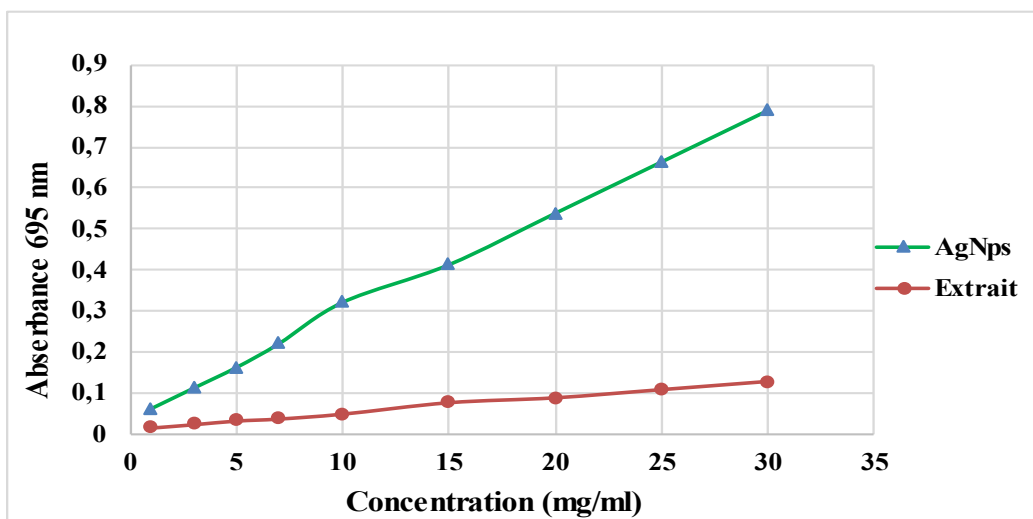


Figure IV.16: La capacité antioxydant totale des différents échantillons des nanoparticules de Nitrate d'argent synthétisés en utilisant l'extrait de plante de *Mentha Piperita*

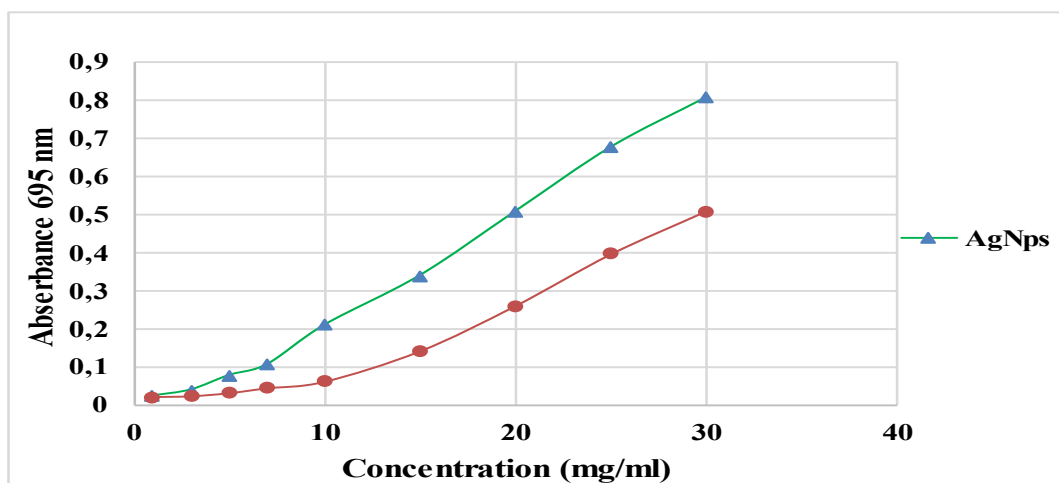


Figure IV.17 : La capacité antioxydant totale des différents échantillons des nanoparticules de Nitrate d'argent synthétisés en utilisant l'extrait de plante de *Thymus Capitatus*

D'après les résultats, on observe que les nanoparticules d'argent synthétisés à partir d'extrait des plantes possède une activité réductrice supérieure au l'extrait aqueux tableau IV.05

Tableau IV.05 : concentration efficace de réduire le molybdène dans une absorbance de 0.5 pour nanoparticule et extrait

	<i>Mentha piperita</i>		<i>Thymus capitatus</i>	
	Nano	Extrait	Nano	Extrait
EC50(mg/ml)	18,345	128.526	16.4	29.2

Conclusion générale

Conclusion générale :

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur le développement de nanoparticules d'argent en vue de remplacer l'utilisation des réducteurs chimiques. A cet effet, nous avons choisi deux plantes médicinales qui sont *Mentha Piperita* et *Thymus Capitatus* afin de mettre en oeuvre la fabrication de nanoparticules à effet biologiques.

Dans ce travail des nanoparticules d'argent ont été synthétisées à partir de la méthode de synthèse verte en utilisant l'extrait de feuille de deux plantes Aromatique et médicinale (*M. Piperita* et *T. Capitatus*). Les nanoparticules d'Argent (AgNPs) synthétisées ont été étudiées pour leurs propriétés optiques, structurales, morphologiques de surface et antioxydants.

Diverses techniques sont utilisées pour la caractérisation des échantillons aux divers stades de leur élaboration (UV-VIS, FTIR, DRX, MEB).

Grâce à ces propriétés qui sont caractérisées les résultats ont montré que ces particules être synthétisées aux conditions optimales qui conduisent à former des nanoparticules d'Argent.

Les activités antioxydantes des extraits aqueux et des nanoparticules élaborées ont été évaluées. L'activité anti-radical au DPPH• a révélé une grande activité chez l'extrait des nanoparticules de *Mentha Piperita* par rapport à l'extrait aqueux (3.21 ; 6.105 mg /ml) ; aussi, *Thymus Capitatus* montre une activité similaire que la menthe chez les deux extraits (6.487 ; 16.583 mg/ml) ; la capacité à réduire le fer (FRAP) ont révélé l'extrait content des nanoparticules a une meilleure pouvoir antioxydant que l'extrait aqueux de *Mentha Piperita* (25.9 ; 48.722 mg /ml) et l'extrait aqueux avec NPsAg a un meilleur pouvoir antioxydant que l'extrait sans des nanoparticules chez *Thymus Capitatus* (20 ; 50.85 mg /ml) et la totale capacité antioxydant (TCA) ont révélé l'extrait content des nanoparticules a une meilleure pouvoir antioxydant que l'extrait aqueux de *Mentha Piperita* (18.345 ; 128.526 mg /ml) et l'extrait aqueux avec NPsAg a un meilleur pouvoir antioxydant que l'extrait sans des nanoparticules chez *Thymus Capitatus* (16.4 ; 29.2 mg /ml)

En perspective, il serait souhaitable de confronter ces résultats de cette approche d'étude des effets chimiques et biologiques « dans la masse » par rapport à une approche moléculaire qui ciblerait tous les constituants majeurs et mineurs fractionnés afin d'étudier leur activité biologique individuellement.

Bibliographiques

Références bibliographiques :

- .1 Hulkoti, N.I., T.J.C. Taranath, and S.B. Bionterfaces, *Biosynthesis of nanoparticles using microbes—a review*.2014. **121**: p. 474-483.
- .2 Thakkar, K.N., et al., *Biological synthesis of metallic nanoparticles*. 2010. **6**(2): p. 257-262.
- .3 Borm, P.J., et al ., *The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC*. 2006. **3**(1): p. 1-35.
- .4 Jeevanandam, J., et al., *Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations*. 2018. **9**(1): p. 1050-1074.
- .5 Singh ,M., et al., *Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of silver nanoparticles*. 2008. **3**(3): p. 115-122.
- .6 Bhushan, B., *Introduction to nanotechnology*, in *Springer handbook of nanotechnology*. 2017, Springer. p. 1-19.
- .7 Ijaz, I., et al., *Greensynthesis of silver nanoparticles using different plants parts and biological organisms, characterization and antibacterial activity*. 2022. **18**: p. 100704.
- .8 Kawasaki, M. and N.J.A.S.S. Nishimura, *1064-nm laser fragmentation of thin Au and Ag flakes in acetone for highly productive pathway to stable metal nanoparticles*. 2006. **253**(4): p. 2208-2216.
- .9 Dos Santos, C.A., et al., *Silver nanoparticles: therapeutical uses, toxicity, and safety issues*. 2014. **103**(7): p. 1931-1944.
- .10 Thamilselvi, V. and K.J.I.J.P. Radha, *A review on the diverse application of silver nanoparticle*. 2017. **7**(01): p. 21-27.
- .11 Zargar, M., et al., *Green synthesis and antibacterial effect of silver nanoparticles using Vitex negundo L*. 2011. **16**(8): p. 6667-6676.
- .12 Rai, M.K., et al ., *Silver nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria*. 2012. **112**(5): p. 841-852.
- .13 Mishra, S., H.J.A.m. Singh, and biotechnology, *Biosynthesized silver nanoparticles as a nanoweapon against phytopathogens: exploring their scope and potential in agriculture*. 2015. **99**(3): p. 1097-1107.
- .14 Sharma, G., et al., *Antimicrobial potential of silver nanoparticles synthesized using medicinal herb coptidis rhizome*.2018. **23**(9): p. 2268.

- .15 Berra, D., *Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera L et leur activités biologiques*. 2020, University of Eloued. جامعة الوادي.
- .16 Metiaz, H.M. and A. Boudiba, *SYNTHESE, CARACTERISATION DES NANOPARTICULES D'ARGENT A BASE D'EXTRAIT DES FEUILLES DE PLANTES ET EVALUATION DE LEUR ACTIVITE ANTIOXYDANTE ET ANTIMICROBIENNE*. 2020. جامعة غرداية.
- .17 Ben Mbarek, W., *Synthèse, caractérisation et application des alliages à base de Mn-XY (X= Al; Y= Fe, Co) et Ca-Al dans la dégradation d'un colorant azoïque " Black 5" utilisé dans l'industrie de textile*. 2018.
- .18 Chami, K., et al., *Les nanomatériaux manufacturés dans l'environnement professionnel: un aperçu de l'état de l'art*. 2021. **82**(1): p. 51-68.
- .19 HARRAT, Z.R., *Analyse du comportement mécanique des poutres des ponts en béton armé renforcé par des nanoparticules de silice*. 2021.
- .20 Ricaud, M. and O. Witschger, *Les nanomatériaux: Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention*, 2012. Technical Report ED 6050, INRS.
- .21 Rahal, H. and S. Messoud, *l'Effet d'une Nanoparticule Sur des paramètres de toxicité Chez un indicateur de pollution " Helix aspersa"*. 2020, Université laarbi tebessi tebessa.
- .22 Roman, J., *Détection et analyse électrique de nanoparticules grâce à un nanopore solide et intégration microfluidique*. 2018, Université Paris-Saclay (ComUE).
- .23 BELFENACHE, D.E., *ELABORATION ET ETUDE DE NANOPARTICULES Au/TiO 2 ET Ag/TiO 2*. 2012, Université de Constantine 1.
- .24 NANOMATERIAUX, L., *Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*. 2006, AFSSET July.
- .25 التيجاني et al., *Synthèse de nanoparticules de ZnO par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera. L*. 2018.
- .26 Patra, J.K. and K.-H.J.J.o.N. Baek, *Green nanobiotechnology: factors affecting synthesis and characterization techniques*. 2014. **2014**.
- .27 Marchioni, M., *Ecoconception de nouveaux agents biocides à base de nanoparticules d'argent à enrobage bio-inspiré*. 2018, Université Grenoble Alpes.
- .28 Li, W., et al. , *Environmental applications of metal stable isotopes: Silver, mercury and zinc*. 2019. **252**: p. 1344-1356.

- .29 Nasrollahzadeh, M., et al., *Recent developments in the plant-mediated green synthesis of Ag-based nanoparticles for environmental and catalytic applications*.2019. **19**(12): p. 2436-2479.
- .30 Djeghboub, W., *Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation*.2010.
- .31 Tolaymat, T.M., et al., *An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: a systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers*.2010. **408**(5): p. 999-1006.
- .32 Andrieux-Ledier, A., *Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques: contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques*. 2012, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- .33 Landage, S., et al., *Synthesis of nanosilver using chemical reduction methods*. 2014. **3**(5): p. 14-22.
- .34 Cherief, F., A. Chebbi, and F.E .Brahmi, *Biosynthèse de nanoparticules a base d'extrait de plantes et la caractérisation de leurs activités biologiques*. 2018.
- .35 Sutour, S., *Etude de la composition chimique d'huiles essentielles et d'extraits de menthe de Corse et de Kumquats*. 2010, Université de Corse.
- .36 Benabdellah, A. and R. Chaabane, *Etude écophysiological, développement et importance des plantes médicinales du genre Mentha dans le Parc National d'El-Kala (Nord-Est Algérie)*. 2017. جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
- .37 Pal, R.S., et al., *A Review on the Recent Flavoring Herbal Medicines of Today*. 2020. **7**.(1)
- .38 Keltouma, M.B., *Effet de la fertilisation sur le rendement de l'espèce de la menthe verte*.
- .39 Souhila, K. and B. Imene, *Mémoire de fin d'études*.
- .40 Adimi, L.Z., *Contribution à l'étude des effets antimicrobiens et antioxydants d'une plante médicinale: la mélisse (Melissa officinalis)*. 2018.
- .41 Giacalone, F., *LES SAVOIRS DU CORPS ENTRE ISLAM ET SERVICES*. 2021.
- .42 Wafaa, R. and K. Zeyneb, *Initiation à l'Elaboration d'une carte de répartition du genre Thymus et l'étude de la composition chimique des huiles essentielles de Thymus Serpyllum L. récoltée du massif Dahra Zaccar région d'El Amra-wilaya de Ain Defla*. 2017.
- .43 Quezel, P. and S. Santa, *Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales*. 1963.

- .44 Amissah, F., T. Andey, and K.M.J.J.o.O.B. Ahlschwede, *Nanotechnology-based therapies for the prevention and treatment of Streptococcus mutans-derived dental caries*. 2021. **63**(4): p. 327-336.
- .45 Nassar ép Boulahneche, M. and S. Zerizer, *Activites biologiques des molecules bioactives extraites de quelques plantes medicinales*. جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
- .46 MOHAMMED, F.S., et al., *Antioxidant and Antimicrobial activity of Scorzonera papposa collected from Iraq and Turkey*. 2020. **23**(5): p. 1114-1118.
- .47 Takeuchi, H., et al., *New monoterpene glucoside from the aerial parts of thyme (Thymus vulgaris L.)*. 2004. **68**(5): p. 1131-1134.
- .48 NOUIOUA, F.E. and S. GHERABI, *Screening biologique et phytochimique du genre Thymus*. 2021, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
- .49 Nilavukkarasi, M., S. Vijayakumar, and S.P.J.M.S.f.E.T. Kumar, *Biological synthesis and characterization of silver nanoparticles with Capparis zeylanica L. leaf extract for potent antimicrobial and anti proliferation efficiency*. 2020. **3**: p. 371-376.
- .50 Srikar, S.K., et al., *Green synthesis of silver nanoparticles: a review*. 2016. **6**(1): p. 34-56.
- .51 Shah, M., et al., *Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities*. 2015. **8**(11): p. 7278-7308-
- .52 Wang, X., et al., *Preparation of silver nanoparticles by solid-state redox route from hydroxyethyl cellulose for antibacterial strain sensor hydrogel*. 2021. **257**: p. 117665.
- .53 Mollick, M.M.R., et al., *Studies on green synthesized silver nanoparticles using Abelmoschus esculentus (L.) pulp extract having anticancer (in vitro) and antimicrobial applications*. 2019. **12**(8): p. 2572-2584.
- .54 Stinson-Bagby, K.L., et al., *Silver nanoparticle pulsed synthesis and attachment to cellulose nanocrystals*. **2**:(4)2 .019p. 2317-2324.
- .55 Lin, P.-C., et al., *Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials*. 2014. **32**(4): p. 711-726.
- .56 Mighri, H., et al., *Antimicrobial and antioxidant activities of Artemisia herba-alba essential oil cultivated in Tunisian arid zone*. Comptes Rendus Chimie, 2010. **13**(3): p. 380-386.
- .57 Braca, A., et al., *Antioxidant activity of flavonoids from Licania licaniaeflora*. Journal of Ethnopharmacology, 2002. **79**(3): p. 379-381.
- .58 Boutlelis, D.A., *Etude phytochimique et activité antimicrobienne, antioxydante, antihépatotoxique du Marrube blanc ou Marrubium vulgare L.* 2014, Université Badji Mokhtar de Annaba, Département de Biologie.

- .59 Oyaizu, M., *Studies on products of browning reaction--antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine*. Eiyogaku zasshi= Japanese journal of nutrition, 1986.
- .60 Piaru, S.P., et al., *Antioxidant and antiangiogenic activities of the essential oils of Myristica fragrans and Morinda citrifolia*. Asian Pacific Journal of Tropical Medicine, 2012. **5**(4): p. 294-298.
- .61 Singh, R., M.A.M. Shushni, and A. Belkheir, *Antibacterial and antioxidant activities of Mentha piperita L*. Arabian Journal of Chemistry, 2011.
- .62 Chang, S.-T., et al., *Antifungal compounds in the ethyl acetate soluble fraction of the extractives of Taiwania (Taiwania cryptomerioides Hayata) heartwood*. 1999.
- .63 Mihoune, Y., *Biosynthèse des nanoparticules à base d'extrait de plante et la caractérisation des leurs activités biologiques*. 2021, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
- .64 TAŞKIRAN, F., et al., *Biosynthesis, characterisation and determination of adsorbent properties of silver nanoparticles with cyprus acacia (acacia cyanophylla) leaf extract*. 2017. **18**(3): p. 733-745.
- .65 Elkaiem, A., *Contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère étude structural et optique*. 2015.
- .66 Obeizi, Z., et al., *Évaluation de l'activité antibactérienne et anti-biofilm des nanoparticules de dioxyde d'étain (SnO₂)*. 2021. **7**(2): p.34-22 .
- .67 Piché, R., *Etude Phytochimique et Activité Antioxydante des extraits des composés phénoliques de Thymus ciliatus ssp coloratus et ssp euciliatus*.
- .68 Liang, N. and D.D.J.M. Kitts, *Antioxidant property of coffee components: assessment of methods that define mechanisms of action*. 2014. **19**(11): p. 19180-19208.
- .69 Villaño, D., et al., *Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical*. 2007. **71**(1): p. 230-235.
- .70 Merghit, A. and S. Chennouf, *Extraction des huiles essentielles et d'autres métabolites secondaires d'une plante médicinale algérienne*. 2021, Université jjjel.
- .71 Gomez-Zavaglia, A., et al., *The potential of seaweeds as a source of functional ingredients of prebiotic and antioxidant value*. 2019. **8**(9): p. 40.6

ANNEXE

Tables des vibrations en INFRAROUGE

Groupement	Liaison	Nombre d'Onde	Vibration	Bande
Alcools primaires	O-H	3640	Elongation	intense et large
Alcools secondaires	O-H	3630	Elongation	intense et large
Alcools tertiaires	O-H	3620	Elongation	intense et large
Acides	O-H	3550-3500	Elongation	Intense et très large
Amines primaires	N-H	3500	élongation asymétrique	Faible
		3410	élongation symétrique	faible
Amides primaires	N-H	3500	élongation asymétrique	faible
		3400	élongation symétrique	faible
Amines secondaires	N-H	3350-3310	Elongation	faible
Amides secondaires	N-H	3400-3300	Elongation	faible
\equiv C-H (alcynes)	C-H	3340-3300	Elongation	moyenne et fine
Aromatiques	C-H	3080-3030	Elongation	moyenne
=CH ₂ (alcènes)	C-H	3080	élongation asymétrique	moyenne
		2975	élongation symétrique	moyenne
-CH ₃ (alcanes)	C-H	2960	élongation asymétrique	Forte
		2870	élongation symétrique	moyenne

-CH ₂ -	C-H	2925 2850	élongation asymétrique élongation symétrique	forte forte
-C-H	C-H	2890	Elongation	faible
Aldéhydes	C-H	2830-2720 2650	élongation asymétrique élongation symétrique	faible moyenne
Nitrile	-C≡N	2260-2210	Elongation	moyenne à forte
C≡C	C≡C	2150-2100	Elongation	faible
Aromatiques	C-H	2000-1660 plusieurs bandes	harmonique des déformations C-H	faible
Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	Elongation	forte
Aldéhydes aromatiques	C=O	1715-1695	Elongation	forte
Cétones aliphatiques	C=O	1725-1705	Elongation	forte
Acides	C=O	1800-1740	Elongation	forte
Esters aliphatiques	C=O	1750-1730	Elongation	forte
Cétones aromatiques	C=O	1700-1670	Elongation	forte
Amides secondaires	C=O	1700-1630	Elongation	forte
Amides primaires	C=O	1690-1620	Elongation	forte
C=C	C=C	1645	Elongation	moyenne
Aromatiques	C=C	1600 et 1500	Élongation	variable
Amines primaires	N-H	1640-1560	déformation cisaillement	forte à moyenne

Amines secondaires	N-H	1580-1490	déformation	très faible
Amides primaires	N-H	1650-1590	déformation	moyenne
Amides secondaires	N-H	1570-1510	déformation	
-CH ₂ -	C-H	1470	déformation cisaillement	moyenne
-CH ₃ (alcanes)	C-H	1460 1380	déformation asymétrique déformation symétrique	moyenne
-CH	C-H	1340	déformation	faible
Alcools	O-H	1410-1330	déformation dans le plan	
Acides	O-H	1380-1280	déformation dans le plan	moyenne
Amines	C-N	1230-1030	élongation	moyenne
Amines aromatiques	C-N	1360-1180	élongation	moyenne à forte
Esters	C-O	1300-1050	élongation 2 bandes	
Acides	C-O	1190-1075	élongation	forte
Alcoolstertiaires	C-O	1150	élongation	variable
Ether	C-O	1150-1070	élongation	
Alcools secondaires	C-O	1100	élongation	variable
Alcoolsprimaires	C-O	1050	élongation	variable
Aromatiques	C-H	900-700	déformation dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution	variable
Amine	N-H	900-650	déformation	moyenne et

primaire			torsion	large
(CH ₂) _n	C-H	725-720	déformation balancement n>4	faible