

UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA

Faculté des Sciences appliquées
Département de Génie des Procédés

Année Universitaire:
2022-2023



N° d'enregistrement :
/.../.../.../.../

THESE

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat LMD en Génie des Procédés

Biosynthèse et application des nanoparticules (Ag, CuO et ZnO) à partir des plantes sahariennes

Présentée et soutenue publiquement

Par

MAHBOUB Sara

Le 08/06/2023

Devant le jury composé de :

SEKIRIFA M. Lamine	Professeur	U.K.M. Ouargla	Président
ZERROUKI Djamel	Professeur	U.K.M. Ouargla	Directeur de thèse
HENNI Abdellah	Professeur	U.K.M. Ouargla	Examineur
KHANE Yasmina	M.C.A.	Univ. Ghardaia	Examineur
GOUDJIL Bilal	M.C.A.	U.K.M. Ouargla	Examineur
CHENNOUF Nassreddine	Professeur	U.K.M. Ouargla	Examineur

Année universitaire : 2022/2023

Remerciement

Je tiens en premier lieu à remercier le bon dieu tout puissant de m'avoir aidés à surmonter toutes les difficultés lors de ma étude et ce ne sont pas ces quelques mots qui exprimer mes sentiments les plus sincères.

*Je tiens à exprimer ma sincère remerciement à mon encadreur de thèse **Pr. D.ZERROUKI**; maitre à l'Université Kasdi Merbah de Ouargla, pour les conseils pertinents l'aide précieuse, sa disponibilité et surtout sa patience.*

*J'adresse mon sincère remerciement à **Dr.A.HENNI** maitre à l'Université Kasdi Merbah de Ouargla Faculté de la nature et des sciences de la vie, pour son aide, ses encouragements continus et ses conseils tout le long de la réalisation de ce travail.*

*J'adresse mon sincère remerciement aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : **Pr.M. Lamine Sekirifa** ; maitre à l'Université Kasdi Merbah de Ouargla qui me fait l'honneur de présider le jury de thèse.*



Mme. Khan Yasmin maitre assistant de l'Université Ghardaia d'avoir pris la peine de voyager, *Pr. Nassreddine Chennouf*, *Mr. Bilal Goudjil* qui ont eu l'amabilité d'examiner ce travail.

J'adresse ma sincères remerciements aux tous les enseignants du département génie des procédés de l'Université Kasdi Merbah; laboratoire de Dynamique interaction et réactivité des systèmes

Enfin je voudrai remercier ma famille: mes parents pour leur soutien sans faille, parfois inquiets mais toujours compréhensifs, tout au long de ces années, Mon précieux mari est mon partenaire de vie, ainsi que mon frère et mes sœurs pour leur soutien affectif et moral.

Pour tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse d'une manière directe ou indirecte.

Dédicace

À la lumière de nos jours, la source de nos efforts, la flamme de nos cœurs, nos vies et nos bonheurs ; ma maman que j'adore

À mon exemple éternels, mon soutiens moraux et source de joie et de bonheur, qui se est toujours sacrifié pour nous voir réussir, à vous mon père.

Je dis que ma réussites et tous ma vie pour vous, que dieu vous garde, tout les mots du monde ne peuvent pas représentés mes sentiments

Je le dédie :

À Mon précieux mari est mon partenaire de vie;

À Mon frère, et mes sœurs ;

À ma deuxième famille;

À toute ma famille ; pour leur soutien affectif et moral.

Pour tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse d'une manière directe ou indirecte.

SARA
SARA



Abstract

Nanotechnology is an interdisciplinary field of research and development based on unlimited knowledge and mastery of small things. In green nanotechnology, the nanoparticles are synthesized by an environment friendly method. The main objective of the present work is to synthesize silver, zinc oxide and copper oxide nanoparticles in an aqueous medium using a simple, fast, and inexpensive synthetic approach. The phytochemicals extracted from three medicinal plants, namely *Juniperus communis L.*, *Tilia L.*, and *Ephedra L.* are used as both reducing and capping agents for the formation of nanoparticles. The formation of nanoparticles is confirmed by using UV-vis., FTIR, XRD, SEM, and EDX analysis. The catalytic potentials of synthesized silver nanoparticles are evaluated by methylene blue. Subsequently, we studied the effect of different concentrations of solution containing ZnO nanoparticles on the germinating power of the seeds of three weeds.

The UV-Vis spectrum of aqueous medium containing silver (Ag), zinc oxide (ZnO) and copper oxide (CuO) nanoparticles showed surface Plasmon resonance peak intensity at 450 nm, 374nm and 261 nm, respectively. X-ray diffraction (XRD) studies revealed the calculated size of AgNPs was 25 nm; CuO NPs was 56 nm and ZnO NPs was 18.6 nm using Scherrer equation. Using the diffusion method, the antimicrobial properties of the nanoparticles are examined and found that they are highly toxic against all the tested microbial strains. The AgNPs exhibited an excellent photocatalytic activity toward the degradation of methylene blue both indoor and under sunlight; an efficiency of 95% was achieved. As an easy and environmentally friendly process, the green synthesized NPs could be applied for in the medical industry.

KEYWORDS

Juniperus communis, *Tilia L.*, *Ephedra L.*, Biosynthesis, photocatalytic, antibacterial, nanoparticles (Ag, CuO and ZnO).

Résumé

La nanotechnologie est un domaine interdisciplinaire de recherche et de développement basé sur la connaissance illimitée et la maîtrise des petites choses. En nanotechnologie verte, les nanoparticules sont synthétisées par une méthode respectueuse de l'environnement. L'objectif principal de ces travaux est de synthétiser les nanoparticules d'argent, d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre dans un milieu aqueux en utilisant une approche synthétique simple, rapide et peu coûteuse. Les produits phytochimiques extraits de trois plantes médicinales, à savoir *Juniperus communis L.*, *Tilia L.*, et *Ephedra L.* sont utilisés comme agents réducteurs et capsulant pour la formation de nanoparticules. La formation de nanoparticules est confirmée en utilisant UV-vis., FTIR, XRD, SEM, et EDX analyse. Les potentiels catalytiques des nanoparticules d'argent synthétisées sont évalués par le bleu de méthylène. Ensuite, nous avons étudié l'effet de différentes concentrations de solution contenant des nanoparticules de ZnO sur le pouvoir germinatif des graines de trois mauvaises herbes.

Le spectre UV-Vis du milieu aqueux contenant de l'argent (Ag), de l'oxyde de zinc (ZnO) et des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) a montré une intensité maximale de résonance plasmonique en surface à 450 nm, 374 nm et 261 nm, respectivement. Les études de diffraction des rayons X (XRD) ont révélé que la taille calculée des AgNPs était de 25 nm, les CuONPs de 56 nm et les ZnONPs de 18,6 nm à l'aide de l'équation de Scherrer. En utilisant la méthode de diffusion, les propriétés antimicrobiennes des nanoparticules sont examinées et trouvées qu'elles sont hautement toxiques contre toutes les souches microbiennes testées. Les AgNPs ont montré une excellente activité photocatalytique vers la dégradation du bleu de méthylène à l'intérieur et sous la lumière du soleil; une efficacité de 95 % a été atteinte. Comme un processus facile et écologique, les NPs synthétiques écologiques pourraient être appliqués dans l'industrie médicale.

MOTS-CLÉS

Juniperus communis, *Tilia L.*, *Ephedra L.*, Biosynthèse, photocatalytique, antibactérien, nanoparticules (Ag, CuO et ZnO).



تكنولوجيا النانو هي مجال متعدد التخصصات للبحث والتطوير قائم على المعرفة غير المحدودة وإتقان الأشياء الصغيرة. في العقود الماضية. في التكنولوجيا النانوية الخضراء، يتم تصنيع الجسيمات النانوية بطريقة صديقة للبيئة. الهدف الرئيسي من العمل الحالي هو تصنيع جسيمات الفضة وأكسيد الزنك وأكسيد النحاس النانوية في وسط مائي باستخدام نهج اصطناعي بسيط وسريع وغير مكلف. تُستخدم المواد الكيميائية النباتية المستخرجة من ثلاثة نباتات طبية، وهي *Juniperus communis L*، *Tilia L* و *Ephedra L* كعوامل تقليص وتغطية لتكوين الجسيمات النانوية. يتم تأكيد تكوين الجسيمات النانوية باستخدام تحليل الأشعة فوق البنفسجية و FTIR و XRD و SEM و EDX. يتم تقييم الإمكانيات التحفيزية لجسيمات الفضة النانوية المصنعة بواسطة أزرق الميثيلين. بعد ذلك، درسنا تأثير التركيزات المختلفة للمحلول المحتوي على جسيمات ZnO النانوية على القوة الإنباتية لبذور ثلاث أعشاب.

أظهر الطيف فوق البنفسجي من الجسيمات النانوية المحتوية على الفضة (Ag) وأكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد النحاس (CuO) شدة ذروة رنين البلازمون السطحي عند 450 ، 374 و 261 نانومتر على التوالي. كشفت دراسات حيود الأشعة السينية (XRD) أن الحجم المحسوب لـ AgNPs كان 25 نانومتر، و CuO NPs كان 56 نانومتر و ZnO NPs كان 18.6 نانومتر باستخدام معادلة Scherrer. باستخدام طريقة الانتشار، يتم فحص الخصائص المضادة للميكروبات للجسيمات النانوية ووجدت أنها شديدة السمية ضد جميع السلالات الميكروبية التي تم اختبارها. أظهرت AgNPs نشاطاً تحفيزياً ضوئياً ممتازاً نحو تحلل الميثيلين الأزرق سواء داخل المنزل أو تحت ضوء الشمس ؛ وبلغت الكفاءة 95 في المائة. كعملية سهلة وصديقة للبيئة، يمكن تطبيق الجسيمات النانوية الخضراء المصنعة في الصناعة الطبية.

الكلمات الرئيسية

Juniperus communis، *Tilia L*، *Ephedra L*، التخليق الحيوي، محفز ضوئي، مضاد للبكتيريا، جسيمات نانوية (ZnO، CuO، Ag).

Liste des Abréviations

A : Absorbance

ADN : Acide désoxyribonucléique

AFM : Microscopie à force atomique

Ag-NPs : nanoparticules d'argent

CR : Congo rouge

DLS : diffusion dynamique de la lumière

DPPH : 2-diphényl-1-picrylhydrazyl

EDAX : analyse des rayons X à dispersion d'énergie

fcc : Face centrée en cubes

FT-IR : Infrarouge à transformée de Fourier

HR-TEM : Microscopie électronique à haute résolution

JCPDS : Comité mixte sur les normes de diffraction des poudres

keV : Kilo électronvolt

MB: bleu de méthylène

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique à transmission

MHA : agar Mueller Hinton

ppm : parties par million

MO : Orange méthyle

MR : Rouge de méthyle

NADPH : phosphate dinucléotidique de l'adénine nicotinamide

nm : nanomètre

NPs : nanoparticules

pH : hydrogène puissant

RhB : Rhodamine B

ROS : Espèces réactives d'oxygène

rpm : Tours par minute

SPR : Résonance plasmonique de surface

UFC : unité formant colonies

UV-vis. : Ultraviolet-visible

XRD : diffraction des rayons X

Liste des tableaux

Chapitre IV. Matériels et Méthodes

Tableau IV. 1: La classification du <i>genévrier commun</i>	83
Tableau IV .2: La classification du <i>tilleul commun</i>	85
Tableau IV .3: La classification de l' <i>Ephedra</i>	88
Tableau IV .4. Propriétés chimiques et physiques de nitrate d'argent	94
Tableau IV .5. Propriétés chimiques et physiques d'Acétate de zinc.....	94
Tableau IV .6. Propriétés chimiques et physiques de sulfate de cuivre.....	95

Chapitre V. Résultats et discussions

Tableau V. 1: Zones d'inhibitions des nanoparticules d'argent de <i>Juniperus Communis</i> .	119
Tableau V. 2: Dépistage antibactérien des CuO nanoparticules	123

Chapitre VI : Effets des nanoparticules de ZnO sur La germination de quelques mauvaises herbes

Tableau VI. 1: Données sur les espèces de mauvaises herbes retenues pour l'essai	134
--	-----

Liste des figures

Chapitre I: procédés de synthèse des nanoparticules

Figure I. 1:Approches de synthèse des nanoparticules	14
Figure I.2 .: La synthèse verte de nanoparticules	25

Chapitre II: Caractérisations des nanoparticules

Figure II 1: a) Principe de spectroscopie UV-Visible b) spectres d'absorption de (AgNPs) de fleurs de <i>Moringa oleifera</i> (MOF)	36
Figure II. 2:a) Principe de spectroscopie FT-IR b) Spectre FT-IR de ZnONPs biosynthétiques par extrait de plante <i>P. somniferum</i>	38
Figure II.3 :Le principe de la diffusion dynamique de la lumière	39
Figure II.4 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX)	41
Figure II.5: Schéma de principe d'une Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	44
Figure II.6. a) Diagramme du microscope électronique à transmission b) Images FE-TEM des nanoparticules sb-ZnO et EDX images.....	45

Chapitre IV. Matériels et Méthodes

Figure IV.1 .:Images de <i>Juniperus communis L.</i> plant.....	83
Figure IV .2:Images de <i>Tilia L.</i> plant.....	86
Figure IV .3:Images de l' <i>Ephedra alata</i> plant.....	88
Figure IV .4. Représentation schématique du mécanisme de formation de nanoparticules.....	92
Figure IV.5 : le protocole de la synthèse verte des AgNPs en utilisant de <i>Juniperus Communis L.</i>	96
Figure IV.6. Les mécanismes d'action supposés des nanoparticules.....	98
Figure IV.7. Mécanisme d'activité photocatalytique.....	99

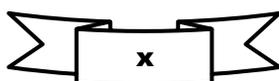


Figure IV .8.: Représentation schématique d'une cellule électrochimique 100

Chapitre V. Résultats et discussions

Figure V. 1: Biosynthèse des nanoparticules d'argent par extrait *Juniperus Communis. L*
..... 103

Figure V. 2: Spectre UV-visible de nanoparticules d'argent par *Juniperus Communis.* 105

Figure V. 3: Le Spectre UV- visible des CuO nanoparticules 106

Figure V. 4: : Le Spectre UV- visible des ZnO nanoparticules..... 107

Figure V. 5: : Le spectre infrarouge à transformée de fourrier des AgNPs synthétisées par
Juniperus Communis..... 109

Figure V. 6: Le spectre FTIR des CuONPs synthétisées par d'*Ephédra* 110

Figure V. 7: Le spectre FTIR des ZnONPs synthétisées par d'*Talia* 111

Figure V. 8: Diagramme de DRX de synthèse AgNPs en utilisant l'extrait de *Juniperus
Communis*..... 113

Figure V. 9: Schéma de diffraction des rayons X de CuONPs 114

Figure V. 10: Schéma de diffraction des rayons X de ZnONPs..... 115

Figure V. 11: Image MEB de poudres d'AgNPs synthétisées par *Juniperus Communis*.. 116

Figure V. 12: Spectre EDX d'argent nanoparticules 116

Figure V. 13: MEB de CuO nanoparticules synthétisées par d'extrait d'*Ephedra. L* 117

Figure V. 14: EDX des CuO nanoparticules 117

Figure V. 15: Résultats quantitatifs des CuO nanoparticules..... 118

Figure V. 16.: Activité antibactérienne des nanoparticules d'argent sur *Pseudomonas
aeruginosa* 120

Figure V. 17:.. Activité antibactérienne des nanoparticules d'argent sur *Staphylococcus aureus*..... 121

Figure V.18: Activité antibactérienne des nanoparticules d'argent sur *Escherichia coli*121

Figure V. 19: Images antibactériennes de CuO nanoparticules..... 123

Figure V. 20:.. Le protocole d'activité photo-catalytique a) sous UV b) sous soleil 126

Figure V. 21. Activité photocatalytique sous UV..... 127

Figure V. 22. Activité photocatalytique sous soleil..... 127

Figure V. 23:(a) L'absorbance en fonction du temps change à 663 nm d'AgNPs. (b) le taux de dégradation et (c) la photodégradation efficacité du photocatalyseur AgNPs pour la dégradation de la solution de MB sous irradiation solaire (SL), sous obscurité (D) et référence (RF)..... 128

Figure V. 24:.. (a) Voltammogramme cyclique enregistré pour l'électrode FTO/AgNPs dans une solution tampon d'acétate 0,05 M à une vitesse de balayage de 50 mV/s. (b) Le tracé linéaire entre la vitesse de balayage et le courant de crête anodique (ia). (c) Nyquist tracé des AgNPs synthétisés sur FTO..... 129

Table des Matières

Remerciements et dédicace	i
Résumé en anglais	iv
Résumé en français	v
Résumé en arabe	vi

Liste des Abréviations

vii

Liste des tableaux

ix

Liste des figures	x
-------------------	---

Table des Matières

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Revue de la littérature

Chapitre I : procédés de synthèse des nanoparticules 6

Introduction	6
---------------------	----------

I-Méthodes de synthèse des nanoparticules	8
--	----------

I.1. Méthodes physiques	8
-------------------------	---

I.1.1. Méthode Moulin à billes	8
--------------------------------	---

I.1.2. Méthode d'ablation laser	9
---------------------------------	---

I.1.3. Méthode de décomposition thermique	10
---	----

I.1.4. Méthode lithographique	11
-------------------------------	----

I.1.5. Méthode d'évaporation physique	11
---------------------------------------	----

I.1.6. Méthode Pulvérisation	11
------------------------------	----

I.1.7. Méthode de l'ultra-sonication	12
--------------------------------------	----

I.1.8. Méthode pyrolyse	13
-------------------------	----

I.1.9. Dépôt physique de vapeur (PVD)	13
---------------------------------------	----

I.1.10. Dépôt d'arc électrique	14
--------------------------------	----

I.2. Méthodes chimiques	15
-------------------------	----

I.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	15
---	----

I.2.2. Méthode sol-gel	16
------------------------	----

I.2.3. Procède hydrothermale et solvothermale	17
---	----

I.2.4. Méthode polyol	18
-----------------------	----

I.3. Méthodes biologiques	19
I.3.1. Synthèse des nanoparticules par Micro-organisme	19
I.3.1.1. Synthèse des nanoparticules par les bactéries	20
I.3.1.2. Synthèse des nanoparticules par les champignons	22
I.3.1.3. Synthèse des nanoparticules par les algues	23
I.3.2. Synthèse des nanoparticules par les plantes	25
Conclusion	29
Chapitre II: Caractérisations des nanoparticules	31
Introduction	31
II. Les techniques de caractérisation des nanoparticules	33
II.1. Généralité	33
II.2. Techniques de spectroscopie	33
II.2.1. Spectroscopie UV/visible	33
II.2.2. la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	36
II.2.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	38
II.2.4. La diffraction des rayons X (XRD)	39
II.2.5. La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	41
II.3. Techniques de microscopie	42
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	42
II.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET)	44
Conclusion	46
Chapitre III : Applications des nanoparticules	48
Introduction	48
III. Applications des nanoparticules	49
III.1. Applications des nanoparticules d'argent (AgNPs)	49
III.1.1. Activité antimicrobienne	50
III.1.2. Activités antifongique	51
III.1.3. Activité antivirale	52
III.1.4. Activité anti-inflammatoire	52
III.1.5. Anticancéreux	52
III.1.6. Textiles	53
III.1.7. l'industrie alimentaire	54

III.1.8. Traitements environnementaux	56
III.1.9. Activité catalytique	57
III.2. Applications des nanoparticules d'Or (AuNPs)	58
III.2.1. Application biomédicale des AuNPs	59
III.2.1.1. Activité antimicrobienne	59
III.2.1.2. Activité antifongique	61
III.2.1.3. Activité anticancéreuse	62
III.2.2. Activité photocatalyse	63
III.2.3. Activité antidiabétique	64
III.3. Applications des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnONPs)	66
III.3.1. Applications biomédicales	66
III.3.2. Applications agricoles	68
III.3.3. Cosmétiques	69
III.3.4. Emballage des aliments	69
III.3.5. Électronique	70
III.3.6. Construction	71
III.3.7. Textile	71
III.4. Applications des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO ₂ NPs)	72
III.4.1. Applications dans l'environnement	72
III.4.2. Applications dans le domaine de l'énergie	74
III.4.3. Autres applications	74
Conclusion	76
Partie expérimental	80
Chapitre IV : Matériels et Méthodes	80
IV.1. Les plantes médicinales étudiées	80
IV.1.1. <i>Juniperus communis L.</i>	80
IV.1.2. <i>Tilia L.</i>	80
IV.1.3. <i>Ephedra L.</i>	80
IV.1.1. <i>Juniperus communis L.</i>	81
IV.1.2. <i>Tilia L.</i>	84
IV.1.3. <i>Ephedra L.</i>	86
IV.2. Matériels	88
IV.3. Méthodes de caractérisations	89

IV.3.1. Spectromètre UV-visible (UV-vis)	89
IV.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	89
IV.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)	90
V.3.4. La microscopie électronique à balayage (MEB)	90
IV.4. Synthèse des nanoparticules métalliques par voie verte	91
IV.4.1. Mécanisme de biosynthèse verte des nanoparticules	91
IV.4. 2. Préparation des extraits de plantes	92
IV.4. 3. Biosynthèse des nanoparticules	93
IV.5. Activité antibactérienne	97
IV.5.1. Préparation de l'inoculum	97
IV.5.2. Préparation des solutions d'essai	97
IV.5.3. Mécanismes d'activité antibactérienne	97
IV.6. Evaluation de l'activité photocatalytique	98
IV.7. Etude Voltamétrique Cyclique (CV)	99
Chapitre V. Résultats et discussions	102
V.1. biosynthèse de nanoparticules	102
V.2. Caractérisations des nanoparticules	104
V.2.1. Spectroscopie UV-visible	104
V.2.3. Diffractomètre à rayons X (DRX)	111
V.2.4. La microscopie électronique à balayage (MEB)	115
V.3. Études antibactériennes	118
V.3.1. Activités antibactériennes des nanoparticules d'argent	118
V.3.2. Activités antibactériennes des nanoparticules d'oxyde de cuivre	122
V.4. Evaluation de l'activité photocatalytique	124
V.4.1. Activité photocatalytique sous UV	124
V.4.2. Activité photocatalytique sous soleil	124
V.5. Comportement électrochimique des FTO/AgNPs modifiés	128
Chapitre VI : Effets des nanoparticules de ZnO surLa germination de quelques mauvaises herbes	131
VI.1. Introduction	131
VI. 2. Matériel et Méthodes	133

VI. 2.1. Objectif	133
VI. 2. 2. Matériels	133
VI. 2.3. Mise en place de l'essai	134
VI.3. Résultats et interprétation	136
VI.3.1. Évolution du taux de germination	136
VI.3.2. Taux de germination final	137
Conclusion	138
Conclusion générale	141
Perspectives	143
Références	146
Annexes	191

Introduction générale

Introduction générale

Les nanoparticules sont généralement synthétisées en utilisant deux stratégies, à savoir les approches top-down et bottom-up. Dans les approches top-down, les matériaux en vrac sont progressivement décomposés en matériaux de niveau nano tandis que dans les approches bottom-up, les atomes, ou molécules sont assemblés à des structures moléculaires dans la gamme nanomètre. La méthode ascendante est normalement utilisée pour la synthèse biologique et chimique des nanoparticules.

Les nanomatériaux ont de nombreuses applications dans les domaines industriel, biomédical et électronique. Par conséquent, la synthèse de nanoparticules de tailles et de formes différentes a suscité un intérêt pour la recherche. Les nanoparticules de métaux nobles comme l'or et l'argent ont gagné beaucoup d'attention en raison de leur inertie et leurs propriétés électroniques, chimiques et optiques extraordinaires [1]. Il existe diverses méthodes physiques et chimiques telles que l'ablation au laser, la réduction chimique, la réduction photochimique, et l'irradiation aux ultrasons sont largement utilisées pour la synthèse des nanoparticules. Toutes ces méthodes sont très coûteuses, nécessitant des produits chimiques dangereux, de l'équipement lourd, une énorme quantité d'énergie, des températures élevées et des conditions de pression [2]. Par conséquent, il y a un besoin croissant de développer des méthodes simples, rentables et écologiques.

La synthèse biologique des nanoparticules est une approche de chimie verte et ne nécessite pas d'agents toxiques réducteurs et stabilisateurs; cette méthode est donc largement acceptée [3]. Ainsi, la méthode biologique a été développée comme alternative pour vaincre les insuffisances des approches de synthèse conventionnelles telles que les méthodes physiques et chimiques. Les nanoparticules métalliques ont été préparées au moyen de différentes approches biologiques utilisant des microorganismes [4][5], des enzymes [6] et des matériaux végétaux [7]. Ainsi les micro-organismes, les enzymes et les matériaux végétaux sont considérés comme des nano-usines vertes puissantes. Les interactions entre les métaux et les microbes ou les extraits de plantes ont été utilisées pour diverses applications biologiques. Ainsi, la synthèse biologique des nanoparticules est apparue comme un domaine de recherche prometteur comme la nano-biotechnologie, l'interconnexion des biotechnologies et la nanotechnologie.

Parmi ces méthodes biologiques, la synthèse à médiation végétale est très simple, fiable,

rentable et non toxique. Cette méthode surmonte l'inconvénient de maintenir des cultures microbiennes pures requises dans les méthodes microbiennes et aussi facilement mises à l'échelle pour la synthèse à grande échelle [8]. Les différentes parties des matériaux végétaux comme les feuilles, les racines, les callosités, les tiges, les graines, les écorces, les fruits et les écorces ont été utilisées pour la synthèse des nanoparticules métalliques. La variété des biomolécules comme les phénols, les protéines, les acides aminés, les flavonoïdes, les enzymes et les terpénoïdes présents dans les extraits végétaux peut agir à la fois comme des agents réducteurs et stabilisateurs pour la formation de nanoparticules [9].

Contrairement aux méthodes chimiques, les méthodes biologiques nécessitent plus de temps pour la production de nanoparticules.

➤ Objectifs du présent travail

Le but principal de la présente étude est de synthétiser les nanoparticules d'argent, d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre par des extraits de trois plantes d'importance médicale, et d'évaluer leurs potentiels catalytiques, antimicrobiens et électrochimiques. Les plantes médicinales utilisées pour la synthèse sont *Juniperus communis L.*, *Tilia L.*, et *Ephedra L.* Les composés phytochimiques extraits de ces plantes peuvent agir à la fois comme des agents réducteurs et stabilisateurs pour la formation de nanoparticules. Cette méthode synthétique est très facile, rapide, rentable et écologique. Les études spectroscopiques UV-vis sont menées pour confirmer la formation de nanoparticules d'argent, d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre. Pour assurer l'implication des phytochimiques dans la réduction et la stabilisation des nanoparticules, les études FTIR sont réalisées. Les études de diffraction des rayons X sont utilisées pour étudier la nature cristalline des nanoparticules d'argent, d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre synthétisées. L'analyse MEB est utilisée pour analyser la taille et la morphologie des nanoparticules. Les caractérisations élémentaires des nanoparticules sont réalisées par analyse aux rayons X (EDX).

➤ Organisation de la thèse

La thèse est divisée en six chapitres. Le chapitre I est une revue de la littérature qui traite d'un bref rapport sur les diverses méthodes de synthèse des nanoparticules. Le chapitre II

présente différentes techniques de caractérisation des nanoparticules. Le chapitre III présente les différentes applications des nanoparticules en bref. Le chapitre IV est la partie expérimentale. Il décrit la synthèse des nanoparticules d'argent et de cuivre et d'oxyde de zinc à l'aide de divers extraits de plantes et de leurs études catalytiques, électrochimiques et biologiques. Il décrit également les diverses techniques de caractérisation utilisées dans l'étude. Les résultats et les discussions sont résumés au chapitre V. On y décrit la synthèse, la caractérisation, les activités catalytiques et biologiques des nanoparticules synthétisées à l'aide de chaque matériau végétal. Le chapitre VI détermine de l'effet de différentes concentrations de solution contenant des nanoparticules de ZnO sur le pouvoir germinatif des graines de trois mauvaises herbes.

Enfin ce manuscrit donnera une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse, ainsi que les perspectives relatives à la poursuite de cette étude.

Revue de la littérature

Résumé : Ce chapitre présente un examen détaillé de la littérature dans le domaine de la synthèse des nanoparticules d'argent, d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre et de leurs applications. Il décrit également les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des nanoparticules métalliques

Chapitre I

Procèdes de synthèse des nanoparticules

Chapitre I : procédés de synthèse des nanoparticules

Introduction

Dans la science moderne, la nanotechnologie est l'un des domaines les plus importants traitant de la synthèse de nanoparticules de tailles comprises entre 1 et 100 nm. La nanotechnologie prend rapidement de l'importance dans divers secteurs tels que l'alimentation, la santé environnementale, les sciences biomédicales, les cosmétiques, les soins de santé, la mécanique, l'optique, l'électronique, les industries chimiques, l'optoélectronique, l'approvisionnement en médicaments génétiques et la science de l'énergie [10], [11]. Des développements rapides ont eu lieu dans ce domaine fantastique au cours des dernières décennies, où un important effort de recherche sur les nanomatériaux est consacré au développement et à l'amélioration des méthodes de synthèse. Le choix des techniques à utiliser repose sur plusieurs critères y compris la taille, la forme et les effets structurels. Cette dépendance a conduit au développement des méthodes variées de synthèse des NPs de tailles et de formes variées et contrôlées[12].

Les nanoparticules sont généralement synthétisées en utilisant deux stratégies, soit des approches d'ascendantes nommée« Bottom-Up » et de descendante« Top-Down».L'approche Bottom-Up concerne les méthodes chimiques. Ces méthodes partent plutôt de l'atome pour aller vers le nanomatériau et sont généralement assez faciles à mettre en œuvre. Ces méthodes sont également moins exigeantes en énergie et permettent un meilleur contrôle de la taille, de la composition et de la forme. L'approche Top-Down : est les méthodes physiques, qui consiste à décomposer les matériaux massifs en nanoparticules grâce à des techniques telles que l'ablation au laser [13]. Les particules ainsi synthétisées présentent généralement une grande disparité en tailles et en formes[14]. Voir figure I.1

Parmi les avantages d'une approche ascendante par exemple le processus de nucléation et de croissance des cristaux de la formation de nanoparticules peuvent être soigneusement contrôlé, ce qui réduit la polydispersée dans le produit final, propriétés qui ne sont pas facilement contrôlées par des approches descendantes.

Il existe de nombreuses méthodes permettant de synthétiser des nanoparticules métalliques, par exemple les Méthodes chimiques [15], techniques électrochimiques [16], méthodes de radiolyse[17], méthode photochimique[18], réduction assistée par micro-ondes [19],

procédé de micelles inversées [20], synthèse solvothermique [21], irradiation par ultrasons [22], etc. Cependant, ces méthodes sont coûteuses, produisent des produits chimiques toxiques et nécessitent une température élevée, pression et énergie pour la synthèse des nanoparticules. Par conséquent, il y a un intérêt considérable pour le développement d'une procédure respectueuse de l'environnement pour la synthèse de nanoparticules qui évite l'utilisation de produits chimiques toxiques et de solvants. La synthèse biologique des nanoparticules métalliques est considérée comme simple, rapide, écologique, à haut rendement, non toxique et rentable [23]. Les voies biologiques de synthèse des nanoparticules consistent à utiliser divers extraits de plantes [24], [25], des microorganismes comme les bactéries[26], les champignons [27]et les algues[28], [29] et ils se sont avérés être des écosystèmes potentiels des alternatives conviviales aux méthodes chimiques et physiques. Cependant, l'utilisation de micro-organismes pour la synthèse de nanoparticules nécessite un processus élaboré de maintien des cultures cellulaires, de multiples étapes de purification et de conditions stériles. D'autre part, la synthèse végétale ou la synthèse verte des nanoparticules métalliques présente un avantage par rapport aux autres méthodes en raison de leur disponibilité facile, simple, non toxique, en une étape et sans coût [30].

I-Méthodes de synthèse des nanoparticules

Les nanoparticules ont été produites physiquement et chimiquement pendant de nombreuses années, mais des modifications et des améliorations du processus de synthèse ont connu récemment une avancée considérable en introduisant par exemple les micro-organismes et plusieurs systèmes biologiques dans la synthèse et la production de nanoparticules métalliques.

I.1. Méthodes physiques

Diverses méthodes physiques sont employées pour synthétiser des nanoparticules. Parmi ces méthodes l'ablation laser, broyeur à billes, la pyrolyse, les techniques lithographiques, le dépôt physique de vapeur, le dépôt par pulvérisation, le dépôt d'arc électrique, l'implantation d'ions, la méthode laser à impulsions, le dépôt chimique en phase vapeur, méthode sonochimique, méthode radiolytique, etc.

I.1.1. Méthode Moulin à billes

Le broyeur à billes est utilisé pour décomposer les structures en une gamme nanocristalline. Il s'agit d'une méthode privilégiée pour la préparation de l'oxyde nanométral [31]. Bello et al., ont utilisé une méthode de broyeur à billes pour synthétiser les nanoparticules de noix de coco. La coquille de noix de coco crue est finement broyée pour les différents intervalles de temps en utilisant le moulin planétaire et la boule de céramique. Ils n'ont observé que la taille globale des nanoparticules affectées par le temps de broyage par diverses techniques de caractérisation. On n'a observé que la taille cristalline des nanoparticules diminuée avec une augmentation du temps de broyage calculé à l'aide de l'équation de Scherrer. Les rayons X indiquent que la taille des particules diminue avec le temps [32]. Dans une autre étude, Salah et al., [33] la technique du broyeur à billes à haute énergie (HEBM) a été utilisée pour produire des nanoparticules de ZnO à partir de sa poudre microcristalline. Quatre échantillons ont été broyés en boule pendant 2, 10, 20 et 50 heures, respectivement. Les résultats SEM et TEM montrent une diminution progressive de la taille des particules d'environ 600 à 30 nm, avec un temps de broyage accru, suggérant que la technique HEBM est tout à fait appropriée pour produire ces nanoparticules. Yang et Chen., [34] ont réussi à synthétiser des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) via broyage à billes assisté par ultrasons à basse température en utilisant

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ comme matière première.

I.1.2. Méthode d'ablation laser

Dans la technique d'ablation laser, un laser pulsé de haute puissance est utilisé pour évaporer les matériaux de la surface du matériau source conservé dans une chambre à gaz inerte. L'énergie du faisceau laser incident doit être sélectionnée pour chaque matériau. Cette technique est générale et polyvalente. La synthèse par ablation laser en solution est une technique simple pour la synthèse de nanoparticules à partir de différents solvants. L'irradiation de différents métaux immergés en solution par faisceau laser condense un plasma pour produire des nanoparticules [35]. Les nanoparticules stables synthétisent en utilisant des techniques d'ablation laser et ne nécessitent aucun agent stabilisant ou chimique. Différents types de nanoparticules synthétisés avec succès en utilisant l'ablation laser. En 2017, Kim et al.,[36] ont résumé, le mécanisme de formation des nanoparticules par ablation laser .Ensuite, ils ont discuté les progrès récents sur le contrôle de la taille des nanoparticules et les défis pour la synthèse fonctionnelle des nanoparticules par la technologie avancée d'ablation laser. De la même manière, Marina et Maria [37]présenter un aperçu via l'ablation au laser synthétisé nanomatériaux à base de silicium, et l'effet de ces nanoparticules sur l'activité antibactérienne.

L'ablation laser peut également être utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'argent et d'or des matériaux métalliques massif en solution. Noor et al.,[38]ont préparé de nanoparticules d'or dans le tétrahydrofurane à l'aide de la technique d'ablation laser pulsée. Le temps d'ablation et l'effet d'agitation de la solution ont été étudiés. À un temps d'ablation de 30 minutes, la taille moyenne des nanoparticules d'or synthétisées a considérablement diminué de 11 nm à 6 nm. En outre, le pourcentage de nanoparticules d'or supérieures à 15 nm a également diminué, de 20% à 0,47%. Ces observations ont été causées par le flux de convection forcée et les ondes de choc de l'impulsion laser rapide qui fragmenté les nanoparticules d'or ables plus en plus petites tailles. Mohammad et al.,[39] Le AgNPs a été utilisé pour synthétiser 99,95 % d'argent pur en nanoparticules en utilisant des lasers à impulsions dans un milieu aquatique. Quand un laser a été tiré sur l'argent une augmentation très significative de la température a entraîné une explosion dans la zone autour de l'argent. Dans l'explosion il y a des particules qui sont produites par le pelage des particules d'argent en raison d'un coup de laser. L'explosion a formé une bulle de chaleur élevée. La bulle chaude obtient alors haute pression et basse température

de l'état normal du milieu. Ainsi, les bulles disparaissent et les particules d'argent de taille nanométrique restante/se propagent uniformément dans le milieu. Dans d'autres rapports, une comparaison a été faite entre la synthèse de nanoparticules d'argent et d'or par technique L'ablation laser[40][41].

L'efficacité de l'ablation et les caractéristiques des nanoparticules d'argent qui sont synthétisées dépendent de plusieurs facteurs c.-à-d. le laser impactant la longueur d'onde sur la cible métallique, la durée des impulsions laser (en pico-, femto-, plus l'administration nanoseconde), la durée de l'ablation, l'influence laser et le milieu liquide opératoire, avec ou sans la présence de surfactants [42][43], [44]. La technique d'ablation laser est meilleure en comparaison avec d'autres techniques en raison de la production de colloïdes métalliques en l'absence de solutions contenant des réactifs chimiques. Par conséquent, les colloïdes métalliques purs et non contaminés peuvent être synthétisés pour diverses applications en utilisant ce système [45].

I.1.3. Méthode de décomposition thermique

Méthode de décomposition thermique c'est un processus endothermique dans lequel la décomposition chimique est produite par la chaleur. La liaison chimique dans le composé est brisée par cette chaleur [46]. La température de décomposition peut être définie comme la température spécifique à laquelle l'élément est décomposé chimiquement. Les nanoparticules sont des conséquences de la décomposition des métaux à une température précise. Ahab et al.,[47] ont utilisé la méthode de décomposition thermique pour synthétiser des Nanoparticules d'oxyde de gadolinium fonctionnalisés par polyéthylène glycol. Ayodele Temidayo., [48] a démontré que la décomposition thermique est la plus appropriée pour synthétiser des nanoparticules monodispersées stables afin d'atteindre l'objectif de traitement du cancer dans le secteur de la santé. La décomposition thermique est facile et économique. La méthode instrumentale d'analyse thermogravimétrique a soutenu la mesure du taux de décomposition tandis que la stabilité appliquée à l'application biologique est faite en utilisant le potentiel de zêta. Asma et al.,[49] ont synthétisé nanoparticules ZnO et CO_3O_4 par décomposition thermique des complexes Zn(II) et Co(II). D'autre part, Reen et P.Jeevanandam.,[50] ont été effectués à l'aide d'une nouvelle méthode de décomposition thermique pour la synthèse nanoparticules Zn^{2+} dopées S_nS_2 . Les résultats XRD indiquent la formation d'une seule phase jusqu'à $x \leq 0,5$ et la séparation de phase se produit lorsque $x \geq 0,60$.

I.1.4. Méthode lithographique

Les méthodes lithographiques sont utilisées pour faire des circuits imprimés et des ordinateurs depuis plusieurs décennies maintenant. La lithographie nanoimprimée est un type de lithographie qui est différent de la lithographie typique. Elle est similaire à la synthèse de modèle. Tout d'abord, un matériau de gabarit est fabriqué, puis un matériau polymère souple est estampé pour former un motif. La sphère de latex est utilisée par la lithographie de nanosphère pour former le modèle de matrice. Il existe différents types de techniques de lithographie, par exemple, photolithographie, lithographie à faisceaux d'électrons, lithographie douce, lithographie à ions focalisés, lithographie nano-empainte et lithographie à pince plongeante[51]. En étude de Jan et al. ;[52] ont présenté un aperçu des méthodes de synthèse uniforme des nanotubes de carbone (NTC) alignés verticalement utilisant des techniques lithographiques pour le dépôt de catalyseur. D'autre part, Zhanget al.,[53] ont résumé les récentes avancées dans la fabrication de nanoparticules de taille variable à l'aide de la lithographie nanosphérique (NSL). La lithographie nanosphérique (NSL) est une technique de nanofabrication générale de matériaux peu coûteuse et à haut débit, capable de produire une grande variété de structures nanométriques, y compris des réseaux de nanoparticules bidimensionnelles bien ordonnés.

I.1.5. Méthode d'évaporation physique

Dans les techniques d'évaporation physique, les atomes de métal ou les matériaux sont évaporés avec un gaz inerte ou un gaz réactif dans une chambre d'évaporation par des techniques d'évaporation conventionnelles à partir d'un bateau approprié. Les particules évaporées sont ensuite transférées dans une autre chambre (chambre de dépôt) par un tuyau de transfert. Lorsque les atomes ou les matériaux évaporés ont tendance à entrer en collision avec des molécules de gaz, un amas ou des nanoparticules sont formés et condensés sur un doigt froid qui peut être mis au rebut à l'intérieur du système de vide. Le processus d'évaporation et de condensation peut être répété plusieurs fois jusqu'à ce qu'une quantité suffisante de matériau tombe dans un entonnoir dans lequel un dispositif d'enclume à piston a été prévu[31].

I.1.6. Méthode Pulvérisation

Pulvérisation est le phénomène de dépôt de nanoparticules par l'éjection de particules [54]. Le recuit est très utile pour le dépôt de nanoparticules en couche mince. La taille et la

forme des nanoparticules sont déterminées à partir de la température, de l'épaisseur de la couche, de la durée du recuit, du substrat, etc.[55] .

C'est une très bonne technique pour déposer des films multicouches pour les miroirs ou des films magnétiques pour les applications spintroniques. Trois types de pulvérisation ont été signalés, à savoir la pulvérisation par courant continu (CC), la pulvérisation par radiofréquence (RF) et la pulvérisation par magnétron (MS). En recherche Verma et al.,[56] ont réalisé les nanoparticules CuO ont été synthétisées avec succès en utilisant la technique de pulvérisation de magnétron réactif à diverses pressions de pulvérisation. Les résultats XRD ont montré que les nanoparticules sont purement cristallines ayant une phase monoclinique et la taille cristalline moyenne a été trouvée pour augmenter de 6 nm à ~ 13 nm avec l'augmentation de la pression de pulvérisation de 10 mTorr à 50 mTorr. Les résultats UV-DRS ont indiqué que l'énergie de l'écart de bande diminuait avec l'augmentation de la pression de pulvérisation due à l'augmentation de la taille des particules. Dans une autre recherche pour Verma et al.,[57] ont réussi la synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre par pulvérisation par magnétron réactif et ses propriétés d'adsorption des ions Pb (II) de la solution aqueuse. Le résultat XRD présente une phase monoclinique avec une taille cristalline moyenne d'environ 9 nm. L'analyse Raman confirme les données XRD.

I.1.7. Méthode de l'ultra-sonication

La méthode de l'ultra-sonication est utilisée pour réduire les ions métalliques afin de synthétiser les nanomatériaux en vrac [58][59]. Zhang et al.,[60] ont utilisé une méthode descendante pour synthétiser des particules sphériques de carbone colloïdal ayant une taille comprise entre 20 et 50 nm. La méthode de synthèse dépendait de l'adsorption chimique à la surface du carbone. Le noir de carbone se transforme en particules plus petites ayant une forme sphérique par adsorption. La micrographie a montré que la taille des particules de carbone diminue avec le temps de sonication. Par la combinaison entre techniques de rectification de sonication et une série de nano point de dichalcogénide métallique transitoire (TMD-ND, s) de leur matériau massif. Il a montré que toute la taille du nano point de dichalcogénide métallique de transition (TMD-ND,s) était inférieure à 10 nm. Le nano point de dichalcogénide métallique de transition (TMD-ND,s) représente une excellente dispersion en raison de la distribution étroite de la taille .

I.1.8. Méthode pyrolyse

En pyrolyse, la solution précurseur est atomisée en une série de « réacteurs » à gouttelettes. Ces très petites gouttelettes sont introduites par un gaz aérien porteur dans une région de paroi chaude dans des conditions de pression atmosphérique. Le solvant contenu dans les gouttelettes s'évapore à l'intérieur du four, et les solutés restants provoquent la précipitation, la décomposition thermique et les réactions intra-particule pour former des particules de produit [61]. Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, encore appelé « spray pyrolysis », part de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc et les vaporisent sous pression atmosphérique pour déposer des couches de ZnO. En 2013, Ortel et al.[62] ont préparé des couches minces de ZnO par pyrolyse pulsée en utilisant une solution aqueuse d'acétate de zinc comme précurseur. Ils ont montré qu'il faut dépasser la température de Leidenfrost pour former des couches minces de hautes qualités.

I.1.9. Dépôt physique de vapeur (PVD)

Le dépôt physique de vapeur (PVD) Zia et al.,[63] ont comparé la capacité des différentes techniques de PVD et des ressources en carbone correspondantes à produire des particules graphitiques de tailles et de formes variées. Ils ont conclu que les particules de carbone isolées peuvent être produites avec une taille, une forme et des distributions spécifiques, quelle que soit la méthode PVD utilisée, en maintenant un contrôle précis sur les combinaisons de propriétés du système de dépôt et de paramètres de processus. Kumar et Wang, [64] ont utilisé une méthode de dépôt de vapeur physique assisté par plasma à faible vide (PAPVD) pour déposer une pellicule mince d'or nanoparticules (NPs) sur le poly(3,4-éthylènedioxythiophène). Une amélioration d'environ 50 à 90 % de la densité du courant de court-circuit et de l'efficacité des conventions de puissance a été obtenue par rapport aux dispositifs de VPO sans l'amélioration de l'absorption de la lumière plasmonique. Cette technique peut être adoptée et s'intégrer facilement dans la plupart des processus de fabrication des dispositifs de VPO sans changer les méthodes de traitement, les morphologies et les propriétés des autres couches. Pang et al., [65] ont présenté une nouvelle méthode facile appelée dépôt physique en phase vapeur par force mécanique (MFPVD), pour préparer des hydrures complexes à l'échelle nanométrique sans échafaudage ni support. Les nanotiges d'alliage de magnésium mesurant de 20 à 40 nm de diamètre et les nanobandes de borohydrure de lithium mesurant de 10 à 40 nm de largeur sont synthétisées avec succès sur la base de la structure unidimensionnelle des polymères

de coordination organique correspondants.

I.1.10. Dépôt d'arc électrique

Le dépôt d'arc électrique est une méthode simple et utile pour la production de fullerène et de nanotubes de carbone. La décharge d'arc de carbone est utilisée pour la synthèse de fullerènes C_{60} et pour la production de nanotubes de carbone. Deux tiges de carbone placées l'une face à l'autre avec un espace d'environ 1 mm, dans une enceinte remplie d'hélium ou d'argon gazeux. La vaporisation du carbone crée des nanotubes. Décharge d'arc électrique peut facilement produire SWNT, MWNT et n'est pas trop cher, mais les tubes sont courts et de tailles aléatoires[58].

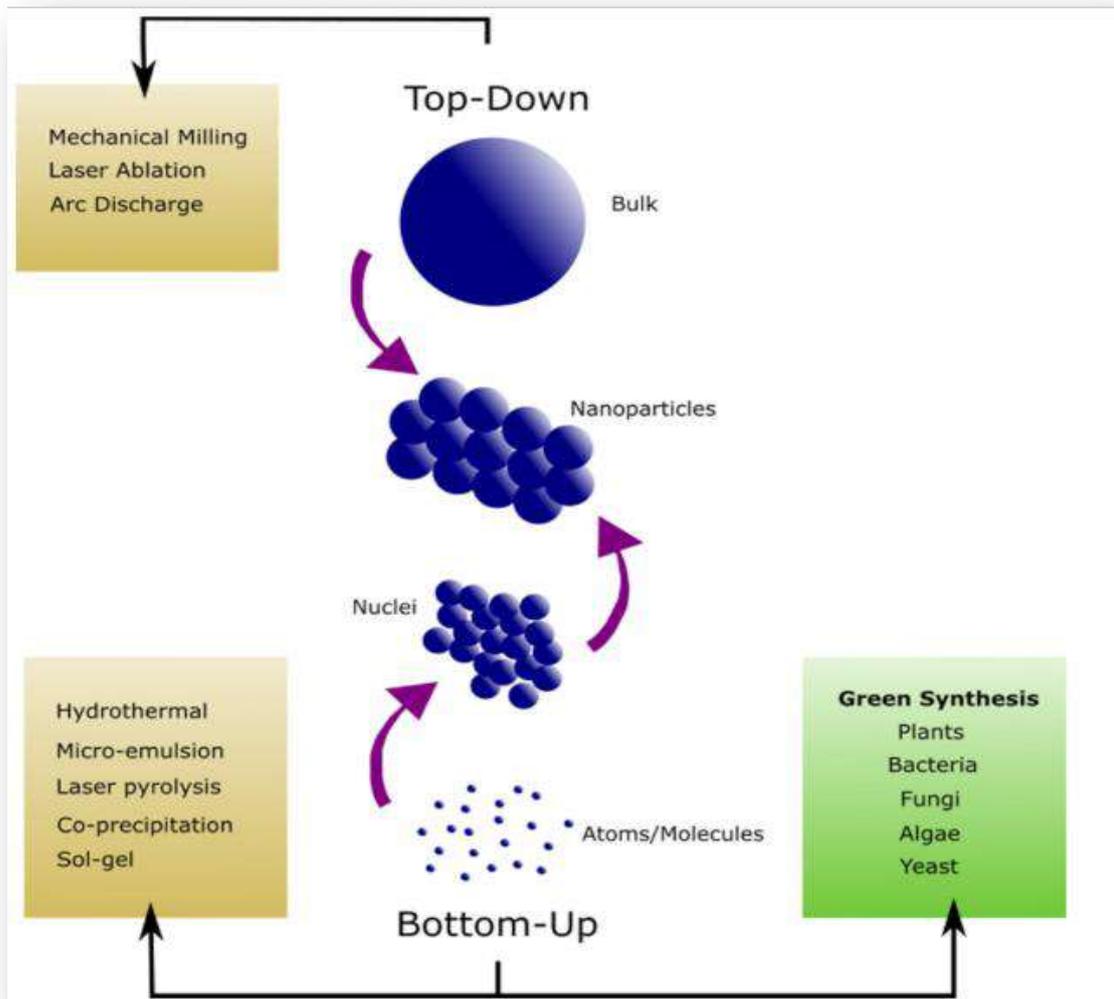


Figure I.1. Approches de synthèse des nanoparticules

I.2. Méthodes chimiques

Dans de nombreuses méthodes chimiques, les particules sont créées par nucléation et la croissance des particules des précurseurs atomiques ou moléculaires normalement dans la phase liquide ou vapeur d'une réaction chimique, une approche dite ascendante. Les méthodes chimiques de synthèse des nanoparticules comprennent la microémulsion, les procédés hydrothermaux, la méthode par précipitation, pyrolyses et sol-gel. Le contrôle précis de la taille, de la distribution de taille, de la forme et de la composition des nanoparticules passe par le contrôle et l'ajustement des divers paramètres de réaction. La température, la nature et la concentration des réactifs et des agents stabilisants sont autant de paramètres modulables. Les systèmes pouvant être obtenus sont donc très variés.

La synthèse chimique des nanoparticules produit des nanostructures avec moins de défauts, donne accès à des compositions chimiques plus complexes et homogènes, et est facilement évolutive pour une fabrication rapide et peu coûteuse.

I.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé chimique utilisé pour produire des matériaux solides de haute pureté et de haute performance[66]. Le procédé est souvent utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour produire de la pellicule mince. Dans un procédé typique de CVD, le matériau précurseur est volatilisé et la plaquette (substrat) est exposée à un ou plusieurs de ces précurseurs volatils, qui réagissent ou se décomposent sur la surface du substrat et se déposent. Fréquemment, des sous-produits volatils sont également produits, qui sont éliminés par le flux de gaz à travers la chambre de réaction. La méthode CVD est largement utilisée dans les processus de micro-fabrication pour déposer des matériaux sous diverses formes, y compris non cristalline, amorphe et épitaxiale. Les deux technologies CVD les plus importantes sont le CVD basse pression (LPCVD) et le PECVD (Plasma Enhanced CVD). Le procédé LPCVD produit des couches avec une excellente uniformité d'épaisseur et de caractéristiques du matériau. Les systèmes de dépôt PECVD ne peuvent déposer le matériau que sur un côté de 1 à 4 plaquettes à la fois, tandis que les systèmes LPCVD déposent des films sur les deux côtés d'au moins 25 plaquettes à la fois[67].

Les nanoparticules dures, fortes, uniformes et très pures sont les avantages de la méthode CVD. Le besoin d'appareils spéciaux et la formation de gaz hautement toxiques en tant

que sous-produits sont des inconvénients de la méthode CVD [68]. Différents types de nanoparticules synthétisés avec succès en utilisant la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Lee Heejin et al., [69] ont utilisé le procédé de dépôt de vapeur chimique (CVD) avec un appareil de jonction en T pour enduire un photocatalyseur TiO_2 sur une perle de verre. La quantité de revêtement a été contrôlée en utilisant le temps de revêtement. La technique CVD a été comparée à la méthode de revêtement par immersion utilisant le catalyseur commercial P-25. La perle revêtue de CVD avait une surface relativement uniforme et régulière, tandis que la perle revêtue par immersion montrait une surface partiellement non revêtue. Dans le travail de Lina Marcela et al., [70] les nanotubes de carbone à parois multiples (MTCNT) ont été synthétisés par dépôt de vapeur chimique et décoré de nanoparticules d'argent sur place. Les résultats obtenus par TEM, XRD et Raman ont confirmé que les nanoparticules d'argent ont été déposées dans les couches superficielles des CNTs. L'obtention de composés CNTs-Ag décorés via In-Situ dans le processus CVD réduit les coûts de production. Avec cette méthode, il est possible d'obtenir des nanoparticules d'argent homogènes sans agglomérations qui éviteraient des processus supplémentaires pour réaliser la décoration des NTC. Ali Zulfiqar et al., [71] ont réalisé la synthèse de NiCo-MWCNTs et les oignons de carbone par la méthode CVD à 650 °C et 750 °C, respectivement, en utilisant de nouveaux modèles de catalyseur d'électrolyse d'alcool. On a vérifié le rendement en OER des MTCNT et des oignons de carbone en chargeant le matériau électro-catalyseur sur de la mousse de nickel dans des milieux alcalins. Il a été constaté que les NiCo-MWCNTs présentaient de meilleures performances OER en raison de l'effet synergique fourni par des tubes défectueux, des nanoparticules NiCo-alliages bien encapsulées par des couches de graphène et des groupes fonctionnels oxygénés dans la catalyse OER. Dans un autre rapport, Raji Atchudan et al., [72] ont réussi à synthétiser les nanoparticules d'oxyde de fer (IONP) remplies de nanotubes de carbone à parois multiples (hybrides IONP-MWCNTs) directement au moyen d'une méthode de dépôt chimique en phase vapeur avec de l'acétylène comme source de carbone. Les résultats montrent que les nanotubes de carbone ont été générés avec succès sur les IONP à haut rendement en raison des interactions uniques carbone-fer métal. Le diamètre moyen des IONP synthétisées et des NMCTM est d'environ 9 et 50 nm, respectivement.

I.2.2. Méthode sol-gel

La méthode « sol gel » est la méthode la plus utilisée pour la préparation des composés

inorganiques et notamment les oxydes nanostructurés par hydrolyse de précurseurs métalliques, généralement des alcoxydes en solution alcoolique ou des sels métalliques en solution aqueuse. [73]

La littérature fournit un grand nombre de publications pour produire les nanoparticules par la méthode « sol gel ». Ainsi, kayani et al., [74] ont utilisé cette méthode pour obtenir de l'oxyde de cuivre nanoparticules. Pour cela une solution aqueuse de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et d'acide acétique a été utilisée comme précurseur. En ajoutant de l'hydroxyde de sodium (NaOH), un précipité d'oxyde de cuivre s'est immédiatement formé. Le schéma XRD contenait des pics de nanoparticules d'oxyde de cuivre avec des phases de cuprite et de ténorite mélangées. Les micrographes MEB des nanoparticules ont révélé la présence de nanoparticules sphériques de la phase ténorite alors que la phase cuprite était sous forme de dépôt compact. Par extension, Hasnidawani et al., [75] ont élaboré le ZnO en utilisant l'acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme précurseur métallique et l'éthanol (CH_2COOH) a été utilisé comme solvant, de l'hydroxyde de sodium (NaOH) et de l'eau distillée comme milieu. Les micrographes de MEB montrent que ZnO synthétisé ont une structure en forme de tige. Les particules de ZnO obtenues ont tailles comprises entre 81,28 nm et 84,98 nm. Mohammad et al., [76] ont préparé avec succès par la méthode sol-gel Les nanoparticules d'argent en présence de CH_3COONa et d'hydrazine comme agent réducteur dans l'eau à température ambiante. A partir du modèle XRD, nous avons obtenu la cristallite et la position du plan cristallin des particules préparées était similaire au modèle nano-argent standard et la taille moyenne des particules était de 11 nm. Raguram et Rajni [77] ont aussi synthétisé Ni et Cu- dopées de nanoparticules de TiO_2 par la technique sol-gel. Les études XRD ont indiqué l'incorporation de Ni et de Cu dans la matrice TiO_2 et la taille cristalline à 22 nm. Mritunjaya et al., [78] ont exploré un protocole de synthèse stable et efficace de quatre MONPs en particulier : dioxyde de titane (TiO_2), oxyde d'étain (SnO_2), oxyde de tungstène (WO_3) et oxyde de zinc (ZnO) pour obtenir la composition chimique souhaitée, nanostructure, et propriétés de surface.

I.2.3. Procède hydrothermale et solvothermale

Le procédé hydrothermal et solvothermale est l'une des techniques importantes qui impliquent la croissance de matériaux dans un autoclave à haute température et pression [79] . La technique hydrothermale est largement utilisée pour la préparation de divers composés inorganiques et nanomatériaux. Liang et al. [80] ont synthétisé le nanocomposite

GO-TiO₂ en utilisant la méthode hydrothermale et ont constaté l'excellente performance photocatalytique des nanoparticules TiO₂. Yang et al., [81] ont appliqué la méthode solvothermale pour synthétiser les nanocomposites de graphène-Ag. Le résultat a montré que les nanocomposites de graphène-Ag présentaient une électroconductibilité exceptionnelle. L'hydrazine a été utilisée comme agent réducteur, qui peut être largement utilisé pour contrôler la taille et la morphologie des NP Ag. Srivastava et al., [82] ont fabriqué le nanocomposite graphène-CeO₂ à l'aide de la méthode hydrothermique à forte activité catalytique. Zhang et al., [83] ont utilisé une méthode hydrothermique à pot unique pour synthétiser le nanocomposite RGO-Fe₃O₄ et ont étudié l'application potentielle du nanocomposite comme matériau anodique des batteries au lithium-ion. Chella et al., [84] ont étudié les propriétés absorbantes et antimicrobiennes du nanocomposite de graphène-MnFe₂O₄ synthétisé par la méthode solvothermale. Le résultat a démontré que le nanocomposite synthétisé a montré une efficacité d'adsorption exceptionnelle pour éliminer les ions toxiques de métaux lourds et peut également servir d'agent antimicrobien potentiel. Sagadevan et al. [85] ont utilisé la méthode hydrothermale pour synthétiser le graphène-SnO₂ nanocomposite. Le résultat a montré une activité photocatalytique élevée et pourrait éventuellement être utilisé pour la gestion des eaux usées industrielles. Liang et al., [86] ont synthétisé le nanocomposite GO-MnO₂ en utilisant une méthode hydrothermale en une étape. Ces nanocomposites ont montré une efficacité d'adsorption exceptionnelle pour l'élimination des ions de métaux lourds tels que Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺.

Bien que la méthode hydrothermale présente les avantages d'un rendement élevé, d'un contrôle facile de la taille, d'une morphologie uniforme et d'une excellente dispersion du produit, elle présente également les lacunes suivantes : (1) même la méthode est relativement simple, elle a besoin d'une durée de réaction plus longue. (2) Il n'est pas possible d'observer directement le processus de réaction à l'intérieur d'un système fermé. (3) Les recherches actuelles sur la synthèse hydrothermique se limitent généralement à la préparation de poudres d'oxyde. (4) La synthèse hydrothermique doit être effectuée dans des récipients sous pression qui peuvent soulever des problèmes de sécurité et nuire à ses applications à grande échelle.

I.2.4. Méthode polyol

Méthode polyol, Ce procédé fût développé dans les années 1980 pour produire des particules microniques de métaux facilement réductibles comme le cuivre, l'or, le

palladium, l'argent et leurs alliages par réduction en milieu liquide polyol. D'autres métaux moins facilement réductibles comme le cobalt, le nickel et le fer ont par la suite été élaborés par ce même procédé [87]. Dong et al., [88] ont résumé l'état et les perspectives des métaux élémentaires nanogradués, des oxydes métalliques, des chalcogéninides métalliques et des éléments non métalliques qui ont été préparés par synthèse de polyol.

Les avantages d'une approche ascendante sont que les stades de nucléation et de croissance des cristaux de la formation de nanoparticules peuvent être soigneusement contrôlés, ce qui réduit la polydispersée dans le produit final, propriétés qui ne sont pas facilement contrôlées par des approches descendantes.

I.3. Méthodes biologiques

La biosynthèse des nanométaux est une approche de "chimie verte". La nature a conféré aux systèmes vivants des processus performants. La synthèse verte a suscité un intérêt considérable, car il s'agit d'une méthode rentable et écologique pour produire des nanoparticules en réduisant ou en éliminant l'utilisation des précurseurs de réaction toxiques. Il s'agit d'une technique émergente d'atténuation de la toxicité des nanoparticules habituellement associée aux méthodes chimiques et physiques classiques de synthèse. Cette technique est basée sur la réaction redox, dans laquelle les ions métalliques sont réduits en nanoparticule.

La synthèse biologique implique la synthèse de nanoparticules en utilisant des extraits de plantes et des micro-organismes tels que les bactéries et les champignons. Voir figure I.2

I.3.1. Synthèse des nanoparticules par Micro-organisme

Le micro-organisme est considéré comme des nanousines qui ont un grand potentiel comme outil rentable, écologique, éviter les produits chimiques toxiques et difficiles et la demande d'énergie pour la synthèse des nanoparticules. Diverses enzymes réductases présentes dans le micro-organisme en raison de laquelle le micro-organisme a la capacité d'accumuler et de détoxifier les métaux lourds. Ces enzymes de réductase jouent le rôle important dans la réduction du sel métallique dans les nanoparticules. Au cours des dernières années, divers micro-organismes comme la levure, les champignons et les bactéries. Les protéines, le cofacteur réducteur, le gène résistant aux métaux, les enzymes et les matières organiques jouent un rôle important dans la synthèse des nanoparticules en tant qu'agent réducteur.

Les protocoles biosynthétiques dans la préparation des nanoparticules sont basés sur les 12 principes de la chimie verte [89]. La préparation de nanoparticules à l'aide de réducteurs et de tensioactifs verts durables en suivant les voies écologiques est un développement récent [90]. L'utilisation d'entités biologiques unicellulaires comme les bactéries, les champignons, les virus et les algues apportent des nanoparticules ultrapures des précurseurs des ions métalliques [91].

I.3.1.1. Synthèse des nanoparticules par les bactéries

La première preuve de bactéries synthétisant d'argent nanoparticules a été établie en utilisant la souche de *Pseudomonas stutzeri* AG259 qui a été isolé de la mine d'argent [92].

Les différentes bactéries possèdent une capacité à réduire les métaux lourds et peuvent être considérées comme des candidats potentiels pour la synthèse des nanoparticules. Cette réduction est une combinaison entre de nombreux facteurs nanoparticules et quelques groupes fonctionnels organiques présents au niveau de la paroi cellulaire bactérienne, ce qui fait de ces micro-organismes des bio-usines efficaces[93]. Dans cette approche, les espèces bactériennes utilisées à la synthèse de nanoparticules métalliques sont *Escherichia coli*, *Bacillus cereus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Actinobactersp*, *Lactobacillus spp.*, *Corynebacterium sp.*, *Pseudomonas sp*, *Bacillus Methylophilus*, *Streptomyces sp*, *Bhargavaeaindicastain DC1* et *Rhodococcuspetc*.

De nombreux auteurs ont étudié la production des nanoparticules par des bactéries. Initialement, Klaus et al., [94] ont signalé que les Ag-NPs ont été synthétisés à l'aide des souches bactériennes résistantes d'Ag *Pseudomonas stutzeri* AG259. Ces cellules accumulent des Ag-NPs en grandes quantités jusqu'à 200 nm. Samadi et al., [95] ont étudié la synthèse des Ag-NPs à l'aide de la bactérie *Proteus mirabilis* PTCC 1710. Singh et al., [96] ont présenté une méthode biologique facile pour la synthèse extracellulaire des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuNPs) à l'aide d'*Escherichia coli* (E. coli). Ils ont rapporté que l'acide trichloroacétique (TCA) a précipité la fraction protéique d'*E. coli* a synthétiser des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuNPs), dans des conditions expérimentales simples comme l'environnement aérobie, le pH neutre et la température ambiante.

Kirthiet al., [97] ont synthétisé les nanoparticules de dioxyde de titane TiO₂ à l'aide de la

bactérie *Bacillus subtilis*. Les caractéristiques morphologiques se sont révélées être sphérique, ovales en forme, nanoparticules individuelles ainsi que quelques agrégats ayant la taille de 66-77 nm. Rajeshkumar et Annadurai[98] ont obtenu des nanoparticules d'argent en utilisant la réduction du nitrate d'argent avec la culture bactérienne de *Vibrio alginolyticus*. Ils ont utilisé les deux méthodes intracellulaire et extracellulaire pour la biosynthèse des nanoparticules d'argent. La forme sphérique et les nanoparticules de 50 à 100 nm ont été vues au microscope électronique à balayage (MEB). Pour la première fois, Selvarajan et Mohanasrinivasan[99] ont utilisé une bactérie probiotique *Lactobacillus plantarum* VITES07 pour la biosynthèse des nanoparticules ZnO. Les résultats ont montré que les nanoparticules synthétisées sont modérément stables et forme hexagonale et sphérique de diamètre 7 à 19 nm .

Dans le rapport Fouad et al, [100] ont utilisé deux types de bactéries pour synthétiser les nanoparticules d'argent afin d'examiner l'effet toxique sur les larves et les pupes de *Cx. Pipiens* pallens . Les nanoparticules d'argent à médiation bactérienne ont un effet rapide sur les moustiques vecteurs et les pathogènes microbiens suggérant des économies d'énergie et de ressources. Par conséquent, les bactéries-AgNPs peuvent être utilisées à l'avenir comme une arme efficace pour contrôler les moustiques vecteurs et les bactéries nuisibles.

En 2018, LV et al., [101] ont décrit la synthèse microbienne de nanoparticules de cuivre (Cu-NPs) par *Shewanella loihica* PV-4. Les NP-Cu ont synthétisé avec succès et la plupart d'entre eux se fixant sur les surfaces cellulaires bactériennes ont suggéré une bioréduction extracellulaire de Cu(II) principalement contribué à cette biosynthèse. Dans la même année, Al-zahrani et al., [102] ont réalisé la biosynthèse des nanoparticules (NP) TiO₂ et ZnO à l'aide de *Lactobacillus johnsonii* isolé de l'intestin humain. Les résultats montrent des formes irrégulières de TiO₂NPs mais, ZnONPs sphériques, et la taille moyenne entre 4-9 nm dans les deux cas. Nadhimet al., [103] ont utilisé *Pseudomonas* bactérie surnageant pour préparer des nanoparticules d'or et utiliser ce surnageant pour réduire le sel d'or (HauCl₄.4H₂O) et converti en AuNPs. Les résultats ont montré la taille cristalline moyenne de 9,2 à 11,4 nm et la formation de particules sous forme d'amas, de formes sphériques et hexagonales.

Le principal inconvénient de l'utilisation des bactéries comme nanousines est la vitesse de synthèse lente et le nombre limité de tailles et de formes obtenues par rapport aux méthodes conventionnelles.

I.3.1.2. Synthèse des nanoparticules par les champignons

Récemment, la mycogénèse des nanoparticules a attiré beaucoup d'attention des chercheurs ; cependant, le mécanisme exact lié à la synthèse n'a pas encore été compris. Les champignons sont un royaume d'organismes eucaryotes habituellement multicellulaires qui sont hétérotrophes et ont un rôle important dans le cycle des nutriments dans un écosystème. Les champignons se reproduisent à la fois sexuellement et asexuellement, et ils ont également des associations symbiotiques avec les plantes et les bactéries[104].

La synthèse biologique de nanoparticules de métal ou d'oxyde métallique à l'aide de champignons est également une méthode très efficace avec une morphologie bien définie. Les champignons produisent de plus grandes quantités de nanoparticules en comparaison avec les bactéries. Ils contiennent et sécrètent efficacement plusieurs enzymes et différentes protéines qui peuvent réduire les ions métalliques en nanoparticules et également stabiliser les nanoparticules résultantes[105].

Le mécanisme de production de nanoparticules par les champignons suit les étapes suivantes : piégeage des ions de métal (par exemple : Ag⁺) à la surface des cellules fongiques et réduction subséquente des ions de métal par les enzymes présentes dans le système fongique.

Plusieurs rapports sont disponibles sur la synthèse de nanoparticules à l'aide de champignons comme *Aspergillus terreus*, *Aspergillus oryzae*, *Alternaria alternata*, *Agaricus bisporus*, *Acremonium diospyri*, *Amylomyces rouxii*, *Colletotrichum sp.*, *Chlamydomucor rouxii*, *Candida utilis*, *Cryptococcus humicola*, *Chrysosporium*, *Epicoccum nigrum*, *Fusarium semitectum*, *Gloeophyllum abietinum*, *Ganoderma sp.*, *Neurospora intermedia*, *Phomopsis sp.*, *Pleurotus sajor-caju*, *Penicillium janthinellum*, *Phoma glomerata*, *P. nodosatum*, *Phytophthora*, *Pestalotia sp.*, *Pycnoporus sanguineus*, *Shigella dysenteriae*, *Trichothecium*, *Verticillium sp.*, etc.[106]

Husseiny et al.,[107] en utilisant le champignon *Fusarium oxysporum*, ont constaté que le taux de synthèse des nanoparticules diminuait à mesure que le pH augmentait, ce qui serait attribuable à une activité plus faible des réductases responsables de la synthèse à un pH plus élevé. Nayak et al.,[108] ont réalisé la biosynthèse extracellulaire des nanoparticules d'argent par des champignons *Penicillium italicum* isolé de sol du nid de guêpes et testée

efficacement contre les pathogènes de la résistance aux médicaments multiples (MDR). Les nanoparticules d'argent ont été synthétisées en ajoutant du nitrate d'argent à l'extrait de culture de *Penicillium italicum* et la microscopie électronique à balayage a montré la taille des particules de 33 nm.

Alghuthaymi et al.,[109] ont découvert que le champignon *Verticillium sp.* A été utilisé pour la réduction des ions $AuCl_4$ aqueux conduisant à la synthèse d'une structure assez bien désirable et une bonne monodispersité des nanoparticules d'or. Mukherjee et al.,[110] et Devi et Joshi.,[111] ont signalé l'utilisation de systèmes fongiques entiers pour la synthèse de nanoparticules d'or et d'argent. Ils ont travaillé sur *Verticillium sp.* Pour la synthèse intracellulaire de nanoparticules d'or et d'argent dans la taille entre 2 et 20 nm.

En 2018, nanoparticule d'argent biologique a été synthétisée extra-cellulairement en utilisant le champignon *Trichoderma longibrachiatum*, où le filtrat cellulaire du champignon a été utilisé comme agent réducteur et stabilisant dans le processus de synthèse de nanoparticules. Différents paramètres physiques ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales pour la biosynthèse des nanoparticules[112]. En 2020, Abdelhakim et al., [113]ont synthétisé avec succès des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnONPs) en utilisant le filtrat de culture du champignon endophyte *Alternariatenuissima*. La synthèse rapide des ZnONPs a été effectuée après 20 minutes. Le microscope électronique à transmission a révélé la forme sphérique et la taille moyenne des particules était de 15.45 nm. Les ZnONPs synthétisés ont montré des activités prometteuses qui peuvent être mieux explorées dans un avenir proche pour de nombreuses applications médicales, agricoles et industrielles.

I.3.1.3. Synthèse des nanoparticules par les algues

Les algues appartiennent au règne végétal regroupant un ensemble d'organismes très varié, toutes possèdent de la chlorophylle. Elles vivent en milieu aquatique ou dans des milieux humides. Leur taille varie de moins d'un micromètre (ex ; *prochlorococcus*) à plusieurs dizaines de mètres (ex ; *macrocystis*), n'ayant ni feuilles, ni racines, ni vaisseaux, ni fleurs, ni graines, libres ou fixées sur un support. Elles sont uni-ou pluricellulaires et vivent seules ou en colonies et on dénombre plus de 30000 espèces [21]. En fonction de la taille, elles sont subdivisées en deux groupes :

- Les macro-algues : qui sont toutes des eucaryotes (comportant un noyau, entouré

d'une membrane, qui contient leur matériel génétique) issus de trois catégories différentes les chlorophycées (algues vertes), les Rhodophycées (algues rouges) et les phéophycées (algues brunes).

- Les micro-algues : elles sont non visibles, qui constituent le phytoplancton. Dans ce groupe, on y trouve des eucaryotes et des procaryotes (dépourvus de noyau) et qui font partie d'un groupe connu sous le nom d'eubactéries, contrairement à d'autres bactéries, elles contiennent de la chlorophylle [22] appelée aussi algues bleues ou cyanobactéries

Pour l'amélioration de la production de nanomatériaux d'argent, Rajeshkumar et al., [114] ont synthétisé des nanoparticules d'argent à l'aide d'extrait de *Sargassum longifolium* et ont étudié les facteurs cinétiques tels que l'incubation de temps et le pH. Mandal et al., [115] ont préparé des nanoparticules de sulfure de cadmium (CdS) à l'aide d'algues bleues qui sont couramment utilisées comme complément alimentaire. Les nanoparticules CdS sont synthétisées in situ dans le milieu algal. Ils ont montré que les nanoparticules CdS synthétisées sont photoluminescentes et peuvent agir comme photocatalyseurs très efficaces pour la dégradation de la verte malachite polluant. Ainsi, les nanoparticules CdS synthétisées in situ dans les algues sont conformes aux critères souhaités de traitement des eaux usées.

Dans un autre rapport Bhattacharya et al., [116] ont concentré sur l'application de nanoparticules biogéniquement dérivées pour l'élimination des contaminants de l'eau. Par conséquent, ils ont synthétisé de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO NPs) par extrait d'algues a entraîné la formation de nanoparticules de taille de particules de 3,6 nm. Balaraman et al., [117] ont produire des nanoparticules d'argent (Ag-NPs) plus stables avec un extrait aqueux de *myriocystum* de Sargasse. Les résultats de la microscopie électronique à transmission et de la microscopie électronique à balayage ont démontré que les Ag-NPs synthétisés étaient de forme hexagonale bien dispersée avec une taille moyenne de $20 \pm 2,2$ nm.

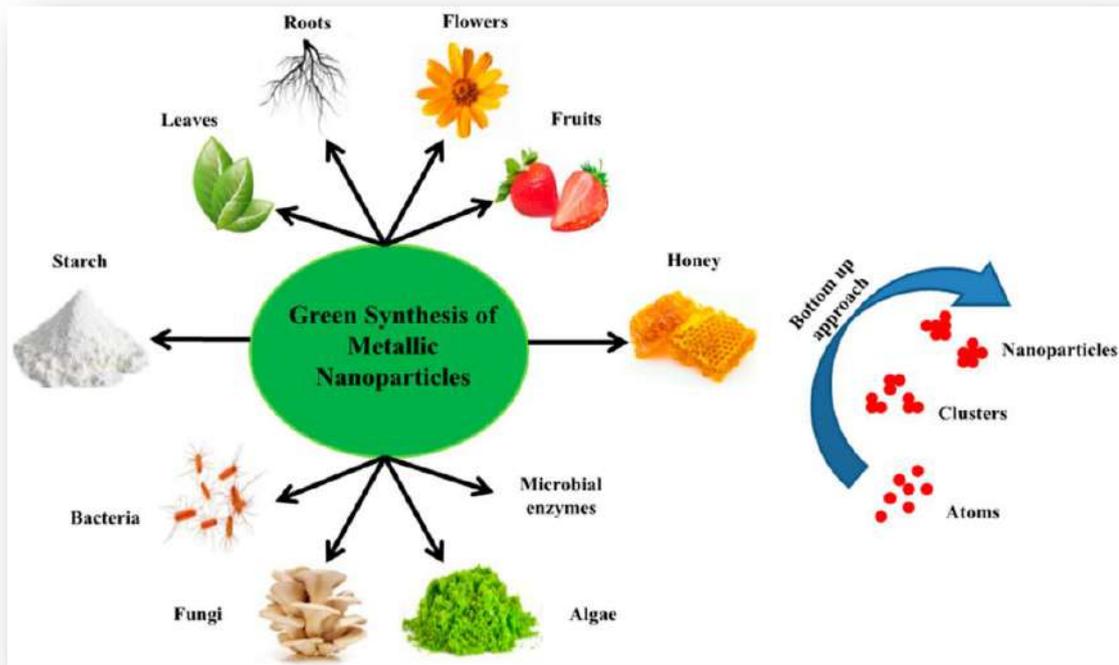


Figure I. 1 La synthèse verte de nanoparticules

I.3.2. Synthèse des nanoparticules par les plantes

La synthèse verte de nanoparticules par des extraits de plantes a été début par l'*alfalfa* en 2002- 2003. Elles sont efficaces, rapides et not sont pathogènes. En plus, elles ont un potentiel de bio-réduction plus élevé.

Le mécanisme principal de ce processus est la réduction assistée par extraits végétaux en raison des composés phytochimiques. Les principaux composés phytochimiques qui sont impliqués sont les terpénoïdes, flavones, cétones, aldéhydes, amides et des acides carboxyliques. Les flavonoïdes, les acides organiques et les quinones des plantes sont solubles dans l'eau et sont responsables de la réduction immédiate des ions métalliques[92].

Différentes plantes peuvent être utilisées pour réduire et stabiliser les nanoparticules. De nombreux chercheurs ont utilisé la méthode biologique pour la synthèse de nanoparticules de métal ou d'oxyde métallique en utilisant différentes parties de la plante comme la feuille, la tige, la racine et le fruit. Diverses bio-molécules telles que les protéines, les co-enzymes et les glucides sont présentées dans les plantes qui réduisent le sel métallique en nanoparticules.

Plusieurs rapports disponibles utilisent de différentes plantes pour la synthèse des

nanoparticules métalliques. Gardea-Torresdey et al., [118] ont illustré que la première approche de l'utilisation de plantes pour la synthèse de nanoparticules métalliques a été faite en utilisant des germes de luzerne, qui était la première description de la synthèse d'Ag-NPs utilisant un système végétal vivant. Les racines de luzerne ont la capacité d'absorber Ag du milieu agar et de les transporter dans les pousses de la plante dans le même état d'oxydation. Dans les pousses, ces atomes Ag se sont arrangés pour produire Ag-NPs. Gopinath et al., [119] ont synthétisé des nanoparticules d'argent provenant de la plante médicinale *Tribulusterrestris L.* et ont signalé des NP sphériques de taille comprise entre 16 et 28 nm.

Les nanoparticules d'argent de la feuille de *Tribulus terrestris* portant des propriétés médicinales ont également affiché une activité antibactérienne [120]. Des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂NPs) ont été synthétisées à partir de l'extrait de *Cissusquadrangularis* et on a signalé une activité bactéricide importante contre *E. coli* et *Staphylococcus* [121]. Rashmi et al., [122] ont adopté une première méthode de combustion écologique facile pour synthétiser les NPs-Ag₂O à l'aide de poudre végétale *Centella Asiatica et Tridax*. Vidovix et al., [123] ont proposé une méthode d'obtention de nanoparticules d'oxyde de cuivre par synthèse verte utilisant la feuille de grenade pour application dans l'adsorption du bleu de méthylène. Les résultats ont montré une efficacité élevée de l'adsorbant proposé, obtenant jusqu'à 96,91% de l'élimination. Al-Zahrani et al., [124] ont rapporté un processus écologique de synthèse verte d'AgNPs à partir d'extraits de tige de *gileadensis Commiphora* et avons évalué leur potentiel anticancéreux contre les lignées de cellules cancéreuses du côlon HCT-116, HT 29, et SW620. La taille moyenne enregistrée par les images TEM était de 13 nm.

La cannelle a été utilisée comme réducteur et stabilisateur dans la synthèse verte des nanoparticules argentés et une activité antibactérienne a été observée [125]. Eltaweil et al., [126] ont synthétisé les nanoparticules vertes de platine (Pt NPs) à l'aide d'un extrait aqueux de feuilles *d'halimus d'Atriplex* comme réducteur. Les nanoparticules de platine *Atriplex* (At-PtNPs) ont été stables jusqu'à trois mois. Les PtNPs étaient de couleur noire et sphérique avec de très petites tailles (1 à 3 nm). D'autre part, Kapoor et al., [127] ont présenté d'un processus de production durable de nanoparticules d'argent (AgNPs) d'extrait de racine aqueuse de *Rhodiola imbricata* (RI) et *Withania somnifera* (WS) pour atténuer la pollution de l'environnement et étudier leurs applications potentielles dans l'agriculture et l'industrie biomédicale.

En 2022, Anbumani et al., [128] ont employé l'extrait foliaire de *Luffa acutangula* pour la synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) et ils explorent le potentiel antimicrobien des nanoparticules synthétisées. Les résultats ont révélé que les TiO_2 NPs avaient une structure cristalline et une forme hexagonale d'environ 10-59 nm. En l'année même, La synthèse biologique des nanoparticules d'or (AuNPs) et d'argent (AgNPs) utilisant des extraits aqueux de racine, de tige et de feuille de *Capsicum chinense* a été évaluée par Lomelí-Rosales et al., [129].

La synthèse phytomédiée de nanoparticules d'oxyde de zinc a été décrite par Chandra et al., [130] dans laquelle des feuilles de *Berberis aristata* ont été utilisées pour la synthèse de ZnONPs. Rafique et al., [131] ont synthétisé des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnONPs) issues de l'extrait de feuilles de la plante *Syzygium cumini*. La technique de diffraction des rayons X et le MEB ont exploré la formation de NP hexagonaux et sphériques cristallins purs. Les ZnONPs ont été analysés pour l'activité de germination des graines qui a montré une amélioration de la germination des graines de *Pennisetum glaucum*. Les NP synthétisés ont également été utilisés comme nanocatalyseur pour la dégradation et l'élimination du colorant Rhodamine B (RhB).

Une plante médicinale, *Cissus quadrangularis* a été utilisée pour la biosynthèse facile des nanoparticules d'oxyde de cuivre qui ont été utilisées comme agents antifongiques potentiels contre *Aspergillus niger* et *Aspergillus flavus* [132]. Buarki et al., [133] ont utilisé un extrait de fleur d'*Hibiscus rosa-sinensis* (nom commun, rose de Chine) comme agent réducteur et stabilisateur pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer (α - Fe_2O_3). Nieto-Maldonado et al., [134] ont présenté la synthèse de nanoparticules de cuivre (CuNPs), en utilisant un extrait aqueux de pétales frais de *Rosa 'Andeli' double delight* (RAFE) ou de feuilles fraîches de *Gardenia jasminoides Ellis* (GJLE), comme agents stabilisants. Ils ont déterminé l'activité antibactérienne contre *S. aureus* et *E. coli*. Les CuNPs synthétiques vertes ont une morphologie sphérique, les CuNPs synthétisés avec RAFE ont une taille de 11,7 nm. Chakravarty et al., [135] ont utilisé les extraits de fruits du *Syzygium cumini* comme agent réducteur pour synthétiser les nanoparticules d'argent (AgNPs) et les propriétés antioxydantes, antibactériennes et anti-inflammatoires des nanoparticules synthétisées ont été évaluées.

La biosynthèse facile des nanoparticules en utilisant des plantes, en particulier des plantes médicinales, est sûre, moins nécessaire et économiquement viable par rapport à d'autres

organismes biologiques comme les microbes, etc. L'évolutivité, la biocompatibilité et la synthèse des nanoparticules par solvant universel (eau) en tant qu'agents réducteurs sont les avantages de la phytonanotechnologie.

Conclusion

Les nanoparticules sont très intéressantes pour leurs propriétés physiques et chimiques améliorées. La nanotechnologie est donc considérée comme un nouveau domaine intéressant dans le domaine prometteur de la recherche. Le mot nano provient de nanos, un mot grec signifiant nain. Les nanoparticules sont classées comme des particules ayant au moins une dimension de 1 à 100 nm. La synthèse des nanomatériaux et la fabrication des nanostructures peuvent être largement divisées en deux approches descendantes et ascendantes.

Les approches descendantes des NP produisent des nanomatériaux par taille en les réduisant à partir d'un matériau de départ approprié. Essentiellement, l'approche descendante comprend les méthodes de synthèse physique comme la solvothermale, l'ablation laser, la méthode de pulvérisation et de microémulsion, les méthodes de pulvérisation. D'autre part, l'approche ascendante comprend la construction de NP à partir de petites entités telles que l'assemblage d'atomes ou de molécules via des voies biologiques et chimiques comme la méthode sol gel, les méthodes biologiques utilisant des plantes et des microorganismes comme les bactéries .

Les méthodes chimiques et physiques de synthèse des nanoparticules sont exécutées dans des conditions éco-dangereuses et énergivores et les produits chimiques toxiques sont utilisés, tandis que les méthodes biologiques sont exécutées dans des conditions éco-écologiques et consomment beaucoup moins d'énergie. Bien que le temps nécessaire à la synthèse des nanoparticules métalliques soit plus long dans les méthodes biologiques que dans les méthodes chimiques, le temps a été réduit avec les micro-organismes ou organismes appropriés de verdict . Par conséquent, les avantages des méthodes biologiques par rapport aux méthodes chimiques et physiques sont rentables, respectueux de l'environnement, processus en une seule étape pour la synthèse à grande échelle des nanoparticules, et pas besoin de haute pression, l'énergie, la température et les produits chimiques toxiques qui sont nocifs pour la santé des entités vivantes.

Chapitre II

Caractérisations des nanoparticules

Chapitre II: Caractérisations des nanoparticules

Introduction

Les nanoparticules sont soumises à diverses techniques de caractérisation pour déterminer leur taille, leur forme, leur distribution, leur morphologie de surface et leur superficie. Les techniques spectroscopiques et diffractographiques impliquées dans la caractérisation comprennent la spectroscopie UV-visible (UV-vis) est utilisé pour mesure l'absorbance maximale de la nanoparticule synthétisée, la diffusion dynamique de la lumière (DLS) qui est utilisé pour mesurer la distribution de taille des nanoparticules synthétisées. La méthode DLS dépend de l'interaction des nanoparticules avec la lumière et s'appuie sur la diffusion de Rayleigh, la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et les compositions élémentaires de la nanoparticule qui est analysée à l'aide de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), la diffraction des rayons X (XRD)des nanoparticules synthétiques est effectuée et qui est permis le calcul la taille cristalline moyenne des nanocristaux à l'aide de l'équation de Scherrer[136], la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)aide à identifier les groupes fonctionnels concernés, Xray photoélectron spectroscopie (XPS) and Raman spectroscopie [137], [138]. Ce sont les méthodes indirectes utilisées pour analyser la composition, la structure et la phase cristalline. la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-MET) [139], [140]et la microscopie à force atomique (MFA) sont utilisées pour déterminer la taille et les caractéristiques morphologiques des NPs.

Ces techniques ont été utilisées pour caractériser les nanoparticules synthétisées provenant de sources différentes, par exemple, nanoparticules d'argent provenant de la cannelle [125],*Capsicumchinense*[129],*Caesalpinia pulcherrima*[141]. nanoparticules d'oxyde de zinc de *Justicia wynaadensis*[142], *Berberis aristata*[130], *Nyctanthes arbor-tristis*[143], Ramesh et al., ont étudié la fonctionnalisation des particules ZnO par l'extraction de feuilles de *Solanumnigrum*grâce à la bioréduction de ZnO par UV-Vis DRS, photoluminescence (PL), DRX, FTIR, MEB, TEM, analyse thermique gravimétrique-différentielle (TG-DTA) et spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) [144], nanoparticules d'or et d'argent de *Mussaendaglabrata*[145], *Mentha piperita*[146], nanoparticules d'oxyde de cuivre de *Cissus quadrangularis*[132]et nanoparticules de fer et d'oxyde de fer de *Rosmarinus officinalis*[147], *Hibiscus rosa sinensis* [133]

respectivement.

Les matériaux nanométriques présentent souvent des propriétés différentes de celles des matériaux en vrac, car leur rapport surface-volume élevé entraîne une augmentation exponentielle de la réactivité au niveau moléculaire. Ces propriétés comprennent les propriétés électroniques, optiques et chimiques, tandis que les caractéristiques mécaniques des nanoparticules (NP) peuvent également différer considérablement.

II. Les techniques de caractérisation des nanoparticules

II.1. Généralité

Les nanoparticules peuvent être classées en catégories quantitatives et qualitatives. Les différentes propriétés des nanoparticules telles que la taille, la géométrie, la forme, la cristallite et la surface peuvent être déterminées à l'aide de ces techniques. Par exemple, la technique de spectroscopie UV-vis est utilisée pour confirmer la formation de nanoparticules en montrant le pic de résonance plasmonique. La détermination de la cristallite est effectuée en utilisant la diffraction des rayons X. À l'aide de l'analyse TEM, AFM et SEM, la morphologie, la forme et la taille des particules des nanoparticules peuvent être trouvées. De plus, la hauteur et le volume des particules peuvent être mesurés à l'aide d'images AFM tridimensionnelles. De plus, la technique de diffusion dynamique de la lumière est utilisée pour déterminer la distribution granulométrique. La spectroscopie des restes de surface (SERS), champ noir annulaire à grand angle (HAADF), spectroscopie d'absorption atomique (AAS) et spectroscopie photoélectronique à rayons (XPS) et analyse thermogravimétrique (TGA).

II.2. Techniques de spectroscopie

II.2.1. Spectroscopie UV/visible

Le spectrophotomètre ultraviolet-visible est une technique de caractérisation spectrale quantitative et non destructive, utilisée pour quantifier la lumière absorbée et dispersée par un échantillon. Elle s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement de l'UV (200 – 400 nm) et le visible (400 – 800 nm) du spectre électromagnétique. Cette technique fournit des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser : la transmission (T), l'absorption (A) et la réflexion (R) de la lumière. Un échantillon est placé entre une source de lumière et un photodétecteur, et l'intensité d'un faisceau de lumière UV/visible est mesurée avant et après le passage à travers l'échantillon. Ces mesures sont comparées à chaque longueur d'onde pour quantifier le spectre d'extinction dépendant de la longueur d'onde de l'échantillon. Les données sont généralement tracées comme extinction en fonction de la longueur d'onde. Chaque spectre est corrigé en arrière-plan à l'aide d'un blanc de tampon pour garantir que les caractéristiques spectrales du tampon ne sont pas incluses dans le spectre d'extinction de l'échantillon. L'absorption est principalement mesurée par la loi Beer-Lambert (figure II.1.a). La valeur d'absorption (A) dépend principalement de la concentration des nanoparticules, de la longueur du trajet (l)

de la cellule de mesure et du coefficient d'extinction des nanoparticules (ϵ) :

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

Généralement, les nanoparticules métalliques ont des propriétés optiques frappantes en raison de la résonance plasmonique de surface (SPR), qui est surveillée par spectroscopie UV-Vis. Ces rayonnements interagissent avec les métaux et favorisent la transition électronique du base à l'état énergétique supérieur, et une bande SPR spécifique est obtenue qui peut aider à obtenir la taille et la forme des NP jusqu'à une certaine limite (2–100 nm) [148]. Le spectre d'absorption pour différents matériaux est différent, par exemple, pour les Ag-NPs, il est de 400 à 450 nm [149], [150], pour les AuNPs, il est compris entre 500 et 550 nm et pour les ZnONPs, il se situe entre 350 et 390 nm [148], [151]. Nous citons maintenant quelques exemples tirés de la littérature récente pour mettre en évidence les applications de la spectroscopie UV-visible dans la caractérisation des nanoparticules.

Gur et al., [152] ont signalé une caractérisation UV-visible des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnONPs) obtenues de *Thymbra Spicata L.* en utilisant la méthode de synthèse verte de diverses façons. Les spectres des Ts -ZnONPs ont été enregistrés avec le temps, et les échantillons de Ts -ZnONPs ont des pics à environ 360 nm. Dans une étude similaire, des nanoparticules d'oxyde de zinc ont été synthétisées par une méthode de synthèse verte utilisant un extrait aqueux de feuilles d'artichaut (*Cynarascolymus*). ils ont observé une augmentation de l'absorbance dans la gamme de 320 à 335 nm [153]. Sathiyaraj et al., [154] ont rapporté la synthèse verte de nanoparticules d'or par extrait de *pancha gavya* (PG). Ils ont utilisé le spectre d'absorption UV-visible dans la gamme de longueurs d'onde 300 nm à 800 nm pour confirmer la formation et la stabilité des nanoparticules d'or synthétisées par synthèse verte. Les AuNPs synthétisés sont indiqués par une bande de résonance plasmonique (SPR) de surface unique proéminente à 527 nm en ultra-visible. La bande SPR a été développée lorsque les électrons libres des PG-AuNPs étaient excités tout en absorbant la lumière visible.

Das et al. [155] ont fait état de la synthèse et de la caractérisation verte de nanoparticules d'or synthétisées à partir d'extraits de *thé noir* (BTE). Ils ont pu mesurer le pic d'absorbance du BTE-GNP à 529 nm, indiquant la formation de nanoparticules d'or. D'autre part, La synthèse et la caractérisation vertes de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées par des extraits de feuilles aqueuses de feuilles de *Cassia auriculata* ont été

signalées par Ramesh et al., [156]. Ils ont conclu que la longueur d'onde d'absorption maximale des nanoparticules de ZnO est de 376 nm.

Rolim et al., [157] ont décrit la synthèse biogénique d'AgNPs avec un extrait de thé vert commercial (*Camellia sinensis*). Les polyphénols de thé ont agi comme agents réducteurs et stabilisateurs pour les nanoparticules. La surface des AgNPs biogènes a été recouverte de polyéthylène glycol (PEG) afin d'améliorer leur dispersion et leur biocompatibilité. La réduction d'Ag⁺ à Ag⁰ par le thé vert peut être observée par un changement de couleur. La formation des AgNPs a été confirmée par la détection de la bande d'absorption par résonance plasmonique de surface (SPR) à 410 nm dans la région UV-vis.

D'un autre côté, Mariadoss et al., [158] ont signalé pour fabrication les nanoparticules de sélénium à l'aide d'un extrait aqueux d'*Artemisia annua* (AaSeNPs) et encapsuler l'amidon (StAaSeNPs) pour une activité antibactérienne accrue. Les spectres UV-vis affichaient des maximums d'absorption à 278 nm correspondant à la résonance plasmonique de surface des SeNPs. La synthèse verte et la stabilisation des nanoparticules de cuivre (CuNPs) à l'aide d'un extrait aqueux de fruits Citrus limon à température ambiante a été signalée par Amer et Awwad [159]. La formation de CuNPs est surveillée en enregistrant les spectres d'absorption UV vis pour le pic de résonance plasmonique de surface (SPR). Les résultats ont révélé la conversion des ions cuivre en nanoparticules de cuivre avec presque 100% de bioréduction des ions métalliques. Ils ont observé un pic d'absorbance autour de 579 nm.

Bindhu et al., [160] ont exploré la biosynthèse et la caractérisation des nanoparticules d'argent (AgNPs) de l'extrait de fleur *d'oléifère de Moringa* (MOF). Dans leur étude d'absorption UV-visible, ils ont trouvé les AgNPs préparés authentifiés la résonance de plasmonique de surface (SPR) à 429 nm et stable pendant six mois (figure II.1.b). Ruíz-Baltazar et al., [161] ont présenté la synthèse verte des nanoparticules de Fe₃O₄ par l'extrait de feuilles de *cynaracardunculus*. Dans le spectre UV-vis de l'extrait de *cynaracardunculus*, nous pouvons apprécier le SPR typique des flavonoïdes, qui sont identifiés par deux bandes principales. La bande (I) est associée aux flavonols avec le groupe hydroxyle dans le cercle C3. D'autre part, la bande (II) est associée aux flavones. Cependant, le spectre UV-Vis du NPs-Fe₃O₄ ne présente qu'une faible intensité à 230 nm.

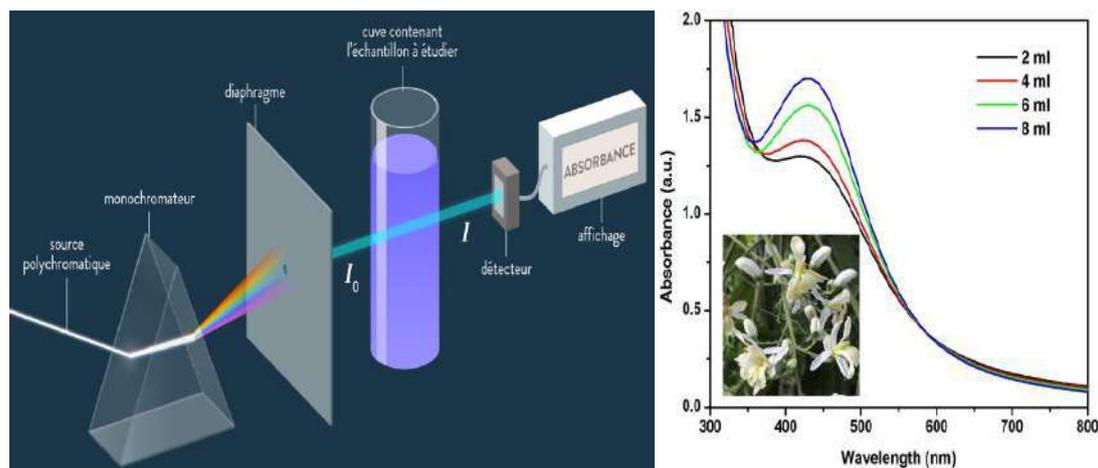


Figure II 1:a) Principe de spectroscopie UV-Visible b) spectres d'absorption de (AgNPs) de fleurs de *Moringaoleifera* (MOF)[160]

II.2.2. la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie FT-IR est appliquée pour obtenir des informations sur les différents groupes fonctionnels à partir des positions de crête dans le spectre. Habituellement, il varie entre 4000 et 400 cm^{-1} . L'information sur le recouvrement et la stabilisation des nanoparticules peut également être déduite de cette analyse. Nous citons maintenant quelques exemples tirés de la littérature récente pour mettre en évidence les applications de la spectroscopie FT-IR dans la caractérisation des nanoparticules. (Figure II.2.a)

L'analyse FT-IR effectuée pour caractériser les nanoparticules de cuivre (CuNPs) de la solution de sel de cuivre (CuCl) en utilisant l'extrait de feuilles de *Cameliasinensis* a été rapportée par Ahmed et al.,[162]. Les spectres FTIR ont montré la présence de différents pics à une longueur d'onde différente liée à la nature des groupes fonctionnels. Le pic de vibration du groupe OH présent dans les polyphénols est à 3306 cm^{-1} , tandis que la largeur du pic est due aux interactions intermoléculaires et intramoléculaires des groupes OH. Le pic apparu à 1621 cm^{-1} est dû aux vibrations d'étirement des phénols aromatiques, tandis qu'un pic à 1041 cm^{-1} est dû aux vibrations d'étirement des liaisons C et O parmi les alcools et les groupes carboxyliques. Ces pics ont confirmé la présence de biomolécules dans l'extrait de feuilles de *C. sinensis* qui est responsable de la réduction et de la stabilisation des CuNPs.

Rajeshkumar et Rinitha[163] ont rapporté l'étude FT-IR de nanoparticules de cuivre en utilisant *Persea americana* d'extrait de graines pour étudier les groupes fonctionnels. L'analyse FTIR a permis d'identifier les biomolécules pour le recouvrement et la

stabilisation efficace des nanoparticules métalliques synthétisées par l'extrait de graines de *P.americana*. Le spectre FTIR de l'extrait de graines est montré, Les pics à 3250 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 1618 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} correspondent à un tronçon O-H d'acide carboxylique, à un tronçon symétrique H-C-H d'alcane, à un tronçon symétrique C-C-C d'alcènes respectivement. Des spectres similaires sont obtenus pour les nanoparticules de cuivre synthétisées par extrait de graine d'avocat la bande observée à $3356,14\text{ cm}^{-1}$, $1604,77\text{ cm}^{-1}$, $1442,75\text{ cm}^{-1}$, $1282,66\text{ cm}^{-1}$ et ont été dénommés tronçon O-H d'acide carboxylique, tronçon C-C-C d'Alcènes, bande H-C-H d'Alcane et C-O tronçon d'Esters respectivement.

Dans l'étude de Muhammad et al.,[164] , L'analyse FT-IR de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnONPs) biosynthèses à l'aide d'un extrait aqueux de *Papaver somniferum* L. a été rapportée récemment (Figure II.2.b). Le pic large à 3380 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement O-H du groupe amide. Les pics à 2370 cm^{-1} sont les vibrations H-O-H d'un amas de molécules d'eau de cristallisation. Les pics à 1652 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} , 1387 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} et 885 cm^{-1} correspondent à l'étirement C=C d'un groupe alcalin, l'étirement C=C dans un anneau aromatique et l'étirement en polyphénols (C=O), la vibration de flexion C-H d'un groupe alcalin, l'étirement du C-N et les vibrations de flexion du C-H, respectivement. L'ignoble petit pic à 664 cm^{-1} révèle la présence de chlorure d'alkyle et de phase hexagonale ZnO.

L'analyse FT-IR effectuée pour caractériser les nanoparticules d'argent (AgNPs) obtenues à partir d'extraits d'*Ageratum conyzoides* et de *Mikania micrantha* a été rapportée par Aini et al., [165]. Dans les deux cas, les spectres d'AgNPs synthétisés par *A. conyzoides* et les extraits de *M. micrantha* ont des pointes à 2960 , 2330 , 1612 et 1180 cm^{-1} . Le pic à 2960 cm^{-1} indique la présence de groupes fonctionnels de C=C appartenant au composant aromatique. Le pic à 1180 cm^{-1} peut être lié à C-O-C ou C-OH, qui sont des composants de l'éther ou de l'alcool. Le pic à 1612 cm^{-1} peut être assigné à l'étirement C=O. En outre, le pic à 2330 cm^{-1} peut être associé aux composants en nitrile du groupe fonctionnel -C N. Les groupes fonctionnels d'AgNPs dépendent fortement des agents réducteurs, des agents stabilisants et des procédures de synthèse.

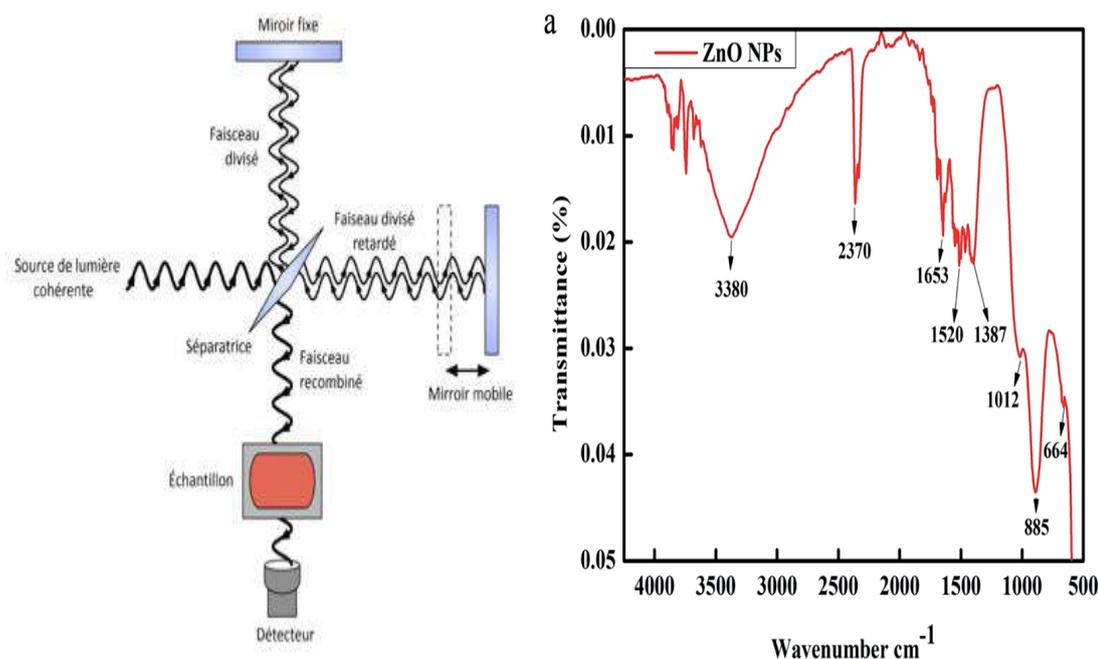


Figure II. 2:a) Principe de spectroscopie FT-IR b) Spectre FT-IR de ZnONPs biosynthétiques par extrait de plante *P. somniferum* [164]

II.2.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Dans cette technique, une solution de particules en mouvement provoque un décalage Doppler lorsqu'elle est exposée à une lumière monochromatique brillante (lumière laser). Cet éclairage de lumière monochromatique frappe les particules en mouvement, modifiant la longueur d'onde de la lumière incidente. L'ampleur de ce changement de longueur d'onde détermine la taille des particules. Ce paramètre permet d'évaluer la distribution granulométrique, le mouvement des particules dans le milieu, de mesurer le coefficient de diffusion des particules et d'utiliser les fonctions d'auto-corrélation. La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est la technique la plus couramment utilisée pour estimer avec précision la taille et la distribution des particules [166]. (Figure II.3)

Analyse DLS effectuée pour caractériser les nanoparticules d'argent obtenues en utilisant le champignon, *Trichoderma longibrachiatum*, où le filtrat cellulaire du champignon a été utilisé comme agent réducteur et stabilisant dans le processus de synthèse de nanoparticules a été signalé par Elamawi et al., [112]. Les résultats obtenus indiquent que la valeur de la PdI, avec 10 g de biomasse fongique, était de 0,2 et 0,4 à une dilution de 20 et 100 %, avant et après la filtration, respectivement.

Chandra et al., [130] ont déterminée la taille des nanoparticules ZnO de synthèse verte utilisant l'extrait aqueux de *Berberis aristata* par la technique DLS à partir de la

suspension de nanoparticules ZnO dispersées. Ils ont découvert que La distribution granulométrique des nanoparticules de ZnO synthétiques verts est 96 nm. Khane et al.,[167] ont publié une étude exposant la synthèse verte des nanoparticules d'argent (AgNPs) par l'utilisation de l'extrait aqueux de zeste de limon d'agrumes. Les résultats de DLS a indiqué la distribution de taille moyenne des AgNPs dans la solution est 82,51 nm, et l'indice de polydispersité (PDI) est 0,248. Ils ont observé que les AgNPs ont une valeur PDI inférieure à 0,7, ce qui indique la bonne qualité de ces nanoparticules d'argent synthétisées en utilisant l'extrait de citron Citrus et les dimensions relativement bien définies, avec une forte monodispersité (PDI de 0,248).

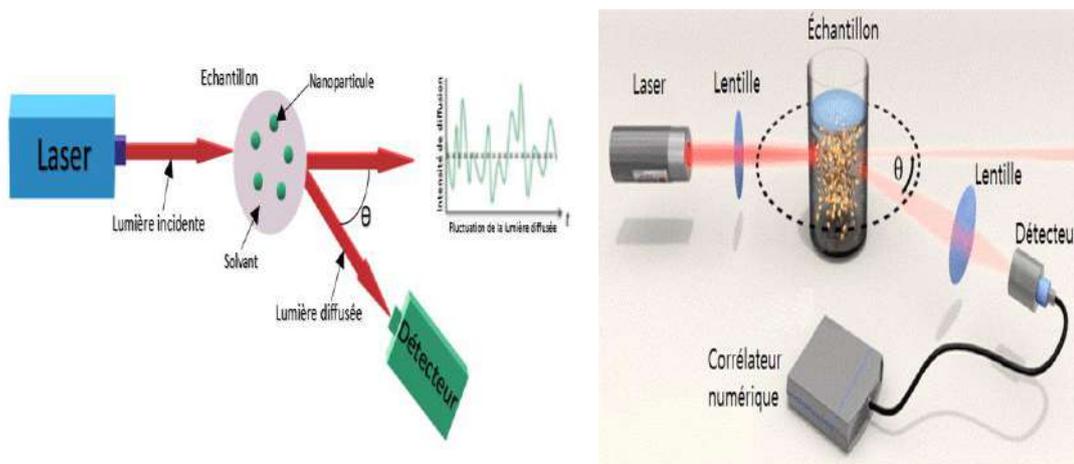


Figure II.3 : Le principe de la diffusion dynamique de la lumière

II.2.4. La diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X (XRD) est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation des nanoparticules. Typiquement, XRD fournit des informations concernant la structure cristalline, la nature de la phase, les paramètres de réseau et la taille du grain cristallin. Ce dernier paramètre est estimé à l'aide de l'équation de Scherrer en utilisant l'élargissement du pic le plus intense d'une mesure XRD pour un échantillon spécifique. Un avantage des techniques XRD, couramment utilisées dans les échantillons de poudre, généralement après séchage des solutions colloïdales correspondantes, est qu'elles donnent des valeurs statistiquement représentatives et volumétriques moyennes. La composition des particules peut être déterminée en comparant la position et l'intensité des pics avec les modèles de référence disponibles dans la base de données du Centre international de données de diffraction (ICDD, précédemment connu sous le nom de Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS). Cependant, il ne convient pas aux matériaux amorphes et les pics XRD sont trop larges pour les particules de taille inférieure à 3 nm.

L'échantillon cristallin ou en poudre est placé sur un porte-échantillon, puis illustré avec des rayons X d'une longueur d'onde fixée et l'intensité du rayonnement reconquis est enregistrée à l'aide d'un goniomètre [168]. Les données sont ensuite analysées par l'équation de Bragg, pour calculer l'espacement atomique pour l'angle de réfection :

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (2)$$

Où n est un entier, λ est la longueur d'onde, d est la distance entre les plans atomiques et θ est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X et des plans atomiques.

Les nanoparticules métalliques donnent de larges pics sur XRD. L'élargissement fournit des informations sur la nature cristalline et la taille par l'équation de Debye-Scherrer :

$$d = k\lambda/\beta \cos \Theta \quad (3)$$

Dans cette équation, k est le facteur de forme, λ est la longueur d'onde des rayons X, β est l'élargissement de la ligne à la moitié de l'intensité maximale (FWHM) dans le rayon et θ est l'angle de Bragg.(Figure II.4)

Par exemple, Iqbal et al., [169]une analyse XRD a été effectuée pour confirmer la nature cristalline des IONPs bio-inspirées utilisant l'extrait de feuilles de *Rhamnella gilgitica* comme agent réducteur et stabilisateur. Les pics de diffraction distincts XRD des IONPs synthétisés par agitation magnétique sont indexés à 2θ valeurs de 20.456, 25.8, 30.22, 33.14, 34.86, 39.14, 44.22, 54.37, 58.02 et 63.59 représentant (105), (203), (206), (216), (119), (209), (0012), (500), (1115) et (4012) plans cristallographiques respectivement. La taille moyenne des IONPs a été calculée comme ~21 nm en utilisant l'approximation de Scherer.

Dans le travail de Lima et al.,[170] ont été signalés *Ilex paraguariensis* extrait aqueux dans la biosynthèse en AgNPs. La synthèse a été effectuée à température ambiante. Les pics caractéristiques trouvés à 38° , 44° , $64,4^\circ$ et leurs valeurs correspondantes (hkl) étaient (111), (200), (220) ce qui correspond à une structure cubique centrée sur la face (fcc) et confirme la nature cristalline des AgNPs. Puis, ils n'ont constaté que les diamètres moyens allant de 34 à 144 nm. Prabhu et al., [171]ont déterminé la taille cristalline moyenne des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiONPs) à l'aide de la diffraction des rayons X, en utilisant un extrait de fleur médicinale de *Clitoriaternatea*. Ils ont observé les pics XRD à d'angle de 2θ de $37,4^\circ$, $43,5^\circ$, $63,08^\circ$ et $75,6^\circ$ représentant (111), (200), (220) et (311)

plans, respectivement, de la structure cristalline cubique correspondant à la JCP.DS No 47-1049. Ils ont calculé la taille cristalline moyenne du NiONPs à 9,62 nm.

La nature cristalline des nanoparticules d'oxyde de cuivre préparées à l'aide de l'extrait biologique de feuilles de *laurier rose Nerium de Sebeiaet al.*, [172]. A été étudiée à l'aide des analyses XRD. De nombreux pics ont été observés à $2\theta = 21,8^{\circ}$, $29,2^{\circ}$, $35,4^{\circ}$, $38,6^{\circ}$, $53,3^{\circ}$, $56,1^{\circ}$ et 66° . En effet, les caractéristiques des pics de $35,4^{\circ}$ (002) et de $38,6^{\circ}$ (111) étaient révélatrices de la formation de nanoparticules CuO. La taille cristalline moyenne des nanoparticules de cuivre préparées a été calculée à environ 21 nm. Dans une autre étude, Le schéma de diffraction des rayons X (XRD) des nanoparticules d'argent préparées à partir des fruits de *l'album Santalum* (Family *Santalaceae*) a été enregistré par Mehta et al.,[173]. L'analyse XRD a montré Quatre pics à 2θ valeurs de $38,29^{\circ}$, $44,55^{\circ}$, $64,81^{\circ}$ et $77,43^{\circ}$ degrés dans le diffractogramme expérimental ont été identifiés pour être dus à l'argent métal et correspondant à (hkl) valeurs - (111), (200), (220) et (311) plans d'argent. L'étude XRD a ainsi confirmé que les particules résultantes dans l'échantillon préparé sont des nanoparticules d'argent ayant une structure cubique centrée face.

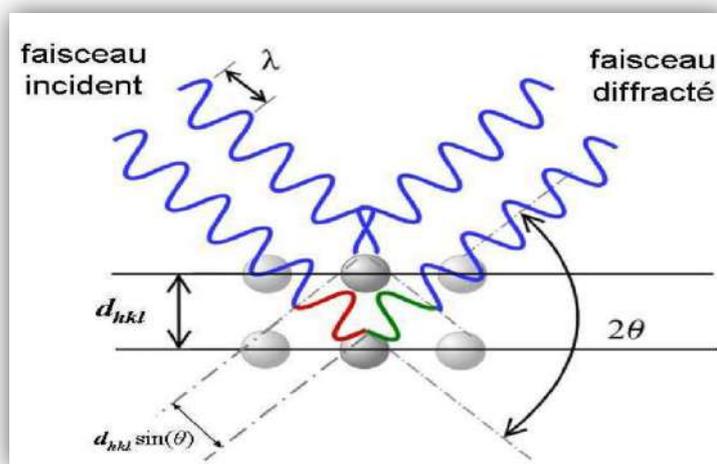


Figure II.4: Principe de la diffraction de rayons X (DRX)

II.2.5. La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX) est un outil analytique dédié à la caractérisation chimique des nanoparticules. La technique est basée sur la propriété fondamentale que chaque élément du tableau périodique a une structure électronique unique et donc une réponse unique aux ondes électromagnétiques. Sa fonction

repose sur l'étude de l'échantillon par l'interaction entre la matière et la lumière, et l'analyse par la pénétration des rayons X.

Ces techniques EDS ou EDX, ainsi que des mesures complémentaires ont facilité la compréhension de l'évolution structurale, à partir des précurseurs métalliques à la réduction atomique subséquente, la formation et l'agrégation de NP, et enfin la formation de mésostructure. Plusieurs idées ont été acquises, par exemple, en le rapport de Rautela et al. [174] ont également récemment signalé pour les nanoparticules d'argent synthétisées par extrait de graines utilisé de *Tectona grandis*. La cartographie élémentaire des AgNPs par EDX montre la présence de 94 % d'Ag et de 6 % d'oxydes.

Par Prerna et al., [175] les nanoparticules de ZnO dopées par Ni ont été synthétisées avec succès par la méthode sol-gel. Une spectroscopie à rayons X (EDS) à dispersion d'énergie a été réalisée pour l'analyse élémentaire de l'échantillon. À partir du spectre EDS, ils ont vu que les pics dominés appartiennent au zinc, au nickel et à l'oxygène, qui révèlent que les nanoparticules synthétisées étaient constituées de ces trois éléments. Le pourcentage de poids respectif de O, Ni et Zn est de 8,27%, 21,45% et 70,28%, respectivement. Les analyses EDX ont été étudiées pour confirmer les compositions élémentaires d'IONPs par Iqbal et al., [169] . Les pics EDX ont indiqué des signaux forts pour le fer et l'oxygène. L'absence d'autres éléments dans les spectres EDX confirme la pureté de l'IONPs biogénique.

II.3. Techniques de microscopie

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Actuellement, le domaine de la nanoscience et de la nanotechnologie a fourni des techniques de microscopie à très haute résolution pour apprendre et illustrer les nanomatériaux très profondément par un rayon d'électrons à haute énergie à sonder. Le MEB est utilisé pour identifier la morphologie et la topologie des nanoparticules métalliques. Dans MEB, l'image de la surface de l'échantillon est obtenue en balayant la surface par faisceau d'électrons de tension accélérée. La rétrodiffusion et les électrons secondaires sont collectés par le détecteur et analysés pour obtenir les images ou l'image.

La MEB est essentiellement une méthode d'imagerie de surface, entièrement capable de

résoudre différentes tailles de particules, distributions de taille, formes de nanomatériaux et la topologie de surface des particules à l'échelle micro- ou nanométrique. La limitation de MEB est que, il ne fournit que des informations précieuses concernant la pureté et le degré d'agrégation des particules et il n'est pas en mesure de résoudre la structure interne. Le MEB est applicable pour identifier la morphologie des nanoparticules en dessous du niveau de 10 nm. (Figure II.5)

Dans l'étude vise à produire de nouveaux matériaux réparateurs GIC en incorporant des nanoparticules TiO_2 synthétisées par *Bacillus subtilis* pour le traitement des caries dentaires par Mansoor et al [176]. La microscopie électronique à balayage des nanoparticules TiO_2 a révélé des amas de forme sphérique avec une dispersion adéquate à 1000 X. En outre, ces nanoparticules ont montré une structure régulière lisse avec des particules uniformément réparties à un grossissement supérieur de 5000 X. De plus, la structure des particules présentait un mélange de particules principalement sphériques avec quelques particules de forme ovale qui ont été trouvées individuellement et en agrégats d'une taille de 70,17 nm.

Sebeia et al., [172] ont présenté la synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre utilisant l'extrait biologique de feuilles de *laurier rose Nerium*. Les images MEB ont révélé que les nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées étaient groupées et que la surface des agrégats était rugueuse. Comme il a également été observé, les images ont indiqué que les particules étaient présentes sous forme mono-dispersée et agglomérée avec des morphologies approximativement sphériques. Cette variation dans la taille des particules et la distribution de forme pourrait s'expliquer par les structures chimiques des différents constituants contenus dans l'extrait de feuilles.

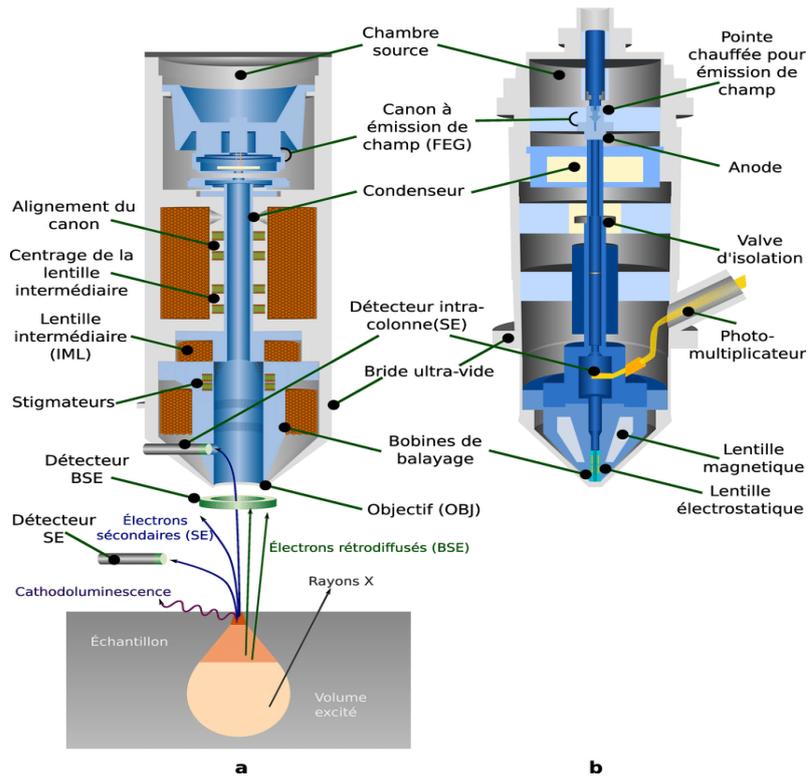


Figure II.5: Schéma de principe d'une Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

II.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est utilisée pour identifier la forme, la taille et la dispersion des nanoparticules métalliques. Les molécules de taille inférieure à 1 μm ne peuvent pas être observées par microscopie optique en raison des effets de diffraction. Les informations sur une monographie dépendent de la résolution appliquée et la résolution dépend principalement de la longueur d'onde du faisceau de rayonnement sélectionné sur l'imagerie. La haute résolution est obtenue par un faisceau de longueur d'onde courte. TEM est la technique la plus largement utilisée pour caractériser les nanoparticules métalliques. L'instrument est comme un projecteur de diapositives, sauf qu'ils font briller un faisceau d'électrons (environ 100-300 kV) et le faisceau transmis est projeté sur un écran phosphorescent pour la formation de l'image finale (Figure II.6.a). Il fournit généralement des informations sur la topographie, la monodispersion, la composition et la cristallite l'échantillon.

L'étude de Biao et al., [177] pour l'analyse les nanoparticules d'or (AuNPs) par MET a révélé que la plupart des nanoparticules d'or étaient de forme sphérique avec une

distribution de taille étroite. Le diamètre moyen des nanoparticules d'or est de 14,5 nm. Les mesures de MET et les analyses de distribution de taille des CUR-AuNPs synthétisés ont indiqué par Muniyappan et al., [178]ont montré que les particules sont de forme sphérique avec un diamètre moyen de 20 nm et dans les 10% de la distribution de taille, ils ont confirmé que les particules sont homogènes en termes de taille et de forme en raison des charges de surface élevées du groupe hydroxyle présent dans la curcumine avec de fortes forces répulsives qui ont empêché l'agglomération des AuNPs.

Divers facteurs tels que le pH, le temps d'incubation, la température, la concentration des précurseurs, la concentration de l'agent réducteur, ainsi que la méthode de préparation affectent la taille et la forme des nanoparticules métalliques. Ravichandran et al., [179]ont confirmé cette vision par l'analyse MET. La synthèse verte des nanoparticules d'argent (AgNPs) a été obtenue par l'extrait aqueux de feuilles de *Parkia speciosa*. L'image MET des AgNPs a montré que les particules étaient de forme sphérique et polydispersée avec une taille moyenne de 35 nm.

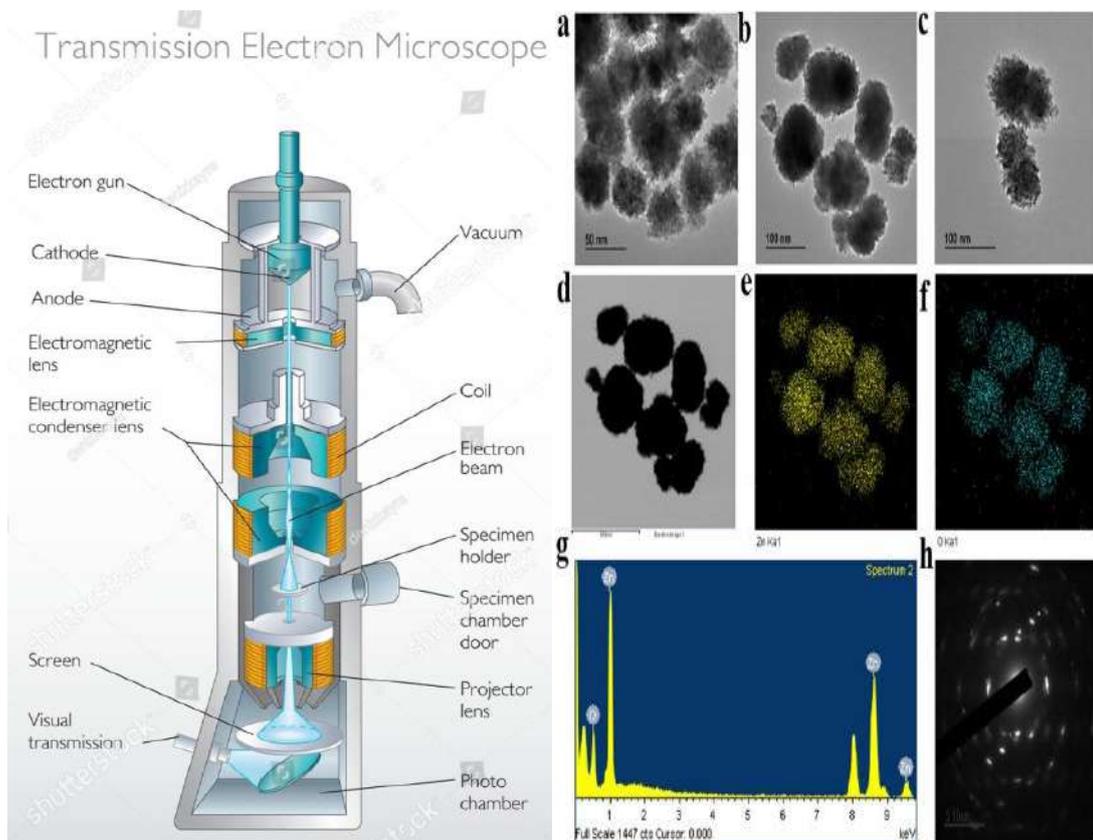


Figure II.16. a)Diagramme du microscope électronique à transmission b)Images FE-TEM des nanoparticules sb-ZnO et EDX images.[180]

Conclusion

Depuis une vingtaine d'années, les efforts se sont en partie portés sur le développement des nanomatériaux, qu'ils prennent la forme de particules, de films minces ou d'échantillons massifs. Comparés aux matériaux dits conventionnels, les nanomatériaux présentent des propriétés physiques nouvelles qui ouvrent des perspectives prometteuses en termes d'application.

Les différentes analyses structurales, morphologiques et optiques ont permis l'obtention de résultats très intéressants, et c'est ce qui a fait que les nanostructures révèlent une bonne qualité structurale et une aptitude optique répondant favorablement à toutes les aspirations pour l'application de ces nanostructures dans différents domaines. Les nanomatériaux (MNPs) sont caractérisés par différents instruments pour examiner leurs propriétés physicochimiques. La taille et la morphologie des NP jouent un rôle clé dans la démonstration de différentes propriétés physicochimiques. Même une petite variation dans leur dimension nanométrique peut changer leurs propriétés.

Chapitre III

Applications des nanoparticules

Chapitre III : Applications des nanoparticules

Introduction

Les nanoparticules ont plusieurs applications dans différents domaines tels que la médecine, l'environnement, la conception de médicaments, l'administration de médicaments, les cosmétiques, les textiles, l'industrie alimentaire, les catalyseurs, l'électronique, l'optique et les dispositifs optiques et plus encore. Les nanoparticules présentent également une activité antimicrobienne significative une gamme variée de pathogènes et suscitent un intérêt considérable des chercheurs en raison de la résistance accrue des microbes aux antibiotiques disponibles et du développement de souches microbiennes résistantes. Il a été constaté que les médicaments à base de nanoparticules sont facilement en suspension dans les liquides et sont capables de pénétrer dans la cellule, les tissus ou les organes plus spécifiquement. Récemment, les nanoparticules sont synthétisées avec différentes compositions chimiques et une monodispersion contrôlée[181]. Les nanoparticules ont été utilisées pendant des milliers d'années à de nombreuses fins, par exemple, les nanoparticules d'or qui ont été utilisées pour le polissage des verres ont également guéri diverses maladies [182]. Les nanoparticules d'argent ont été utilisées dans la technologie des capteurs, l'étiquetage, la guérison des blessures, la stérilisation des agents et plusieurs autres applications biomédicales. Les nanoparticules de platine sont également largement applicables en tant que catalyseurs pour de nombreuses applications médicales en combinaison avec d'autres nanoparticules comme dans les structures en alliage, noyau et bimétalliques [183]. La synthèse de nanoparticules par des processus biologiques a plusieurs applications dans les domaines biologiques comme le séquençage de l'ADN et la pharmacie, les biocapteurs, la détection et le diagnostic biomoléculaires, la catalyse, l'optique et l'optoélectronique, etc

III. Applications des nanoparticules

III.1. Applications des nanoparticules d'argent (AgNPs)

L'argent est un élément de base, rare et naturel, légèrement plus dur que l'or, très ductile et malléable, ayant la conductivité électrique et thermique la plus élevée avec une résistance de contact minimale dans tous les métaux [184]. Depuis les temps primitifs, l'argent est utilisé pour fabriquer des ustensiles, des bijoux, des alliages dentaires, de la photographie, de la monnaie, des explosifs, etc. [185]. Avant le début de la thérapie aux antibiotiques, l'argent était utilisé pour son activité antiseptique, en particulier pour le traitement des plaies ouvertes et des brûlures [186]. Les peuples anciens étaient très conscients des propriétés bactéricides de l'argent [184].

Les ions argent sont très réactifs, et ils se lient aux protéines suivies par des changements structuraux dans la paroi cellulaire bactérienne et la membrane nucléaire, ce qui conduit à la distorsion cellulaire et la mort. Les ions argent ont la capacité d'inhiber la réplication bactérienne, en liant et en dénaturant l'ADN bactérien [187], [188]. Les ions argent réagissent avec le groupe thiol de protéines, suivi par la condensation de l'ADN entraînant la mort cellulaire [189].

Divers types de composés d'argent qui sont utilisés comme antimicrobiens des temps anciens comprennent le nitrate d'argent, sulfadiazine d'argent, zéolite d'argent, poudre d'argent, oxyde d'argent, chlorure d'argent et poudre de cadmium d'argent.

Les nanoparticules d'argent ont un large gamme d'applications, telles qu'elles sont utilisées dans les appareils de filtrage de l'eau, la catalyse, le récepteur optique pour le bio-étiquetage, les activités anticancéreuses, les antioxydants, les activités hypotensives hépato-protectrices, cytotoxiques et immun modulatrices, anti-VIH (virus de l'immunodéficience humaine), antidiabétiques, pansements, masques chirurgicaux, emballages alimentaires, peintures, additifs dans le ciment osseux [190]. Les AgNPs sont généralement applicables en tant qu'agents antibactériens pour le stockage des aliments, l'industrie de la santé, les revêtements textiles et une variété d'applications environnementales. En tant qu'agents antibactériens, les AgNPs ont été mis en œuvre dans de nombreuses applications impliquant la désinfection des appareils médicaux, des appareils électroménagers et le traitement de l'eau. De plus, cela a incité l'industrie textile à utiliser des AgNPs dans de nombreux produits textiles.

III.1.1. Activité antimicrobienne

L'efficacité bactéricide des nanoparticules d'argent a été étudiée par de nombreux chercheurs et leur potentiel efficace contre un large éventail de microbes a été prouvé, y compris les bactéries résistantes aux antibiotiques.

Verma et al., [149] ont signalé l'activité antimicrobienne des nanoparticules d'argent contre *Candida albicans*, *Pseudomonas fluorescens* et *Escherichia coli*. Les résultats ont montré que le film composite intégré à AgNPs présentait une forte inhibition lorsqu'il était ciblé contre les plaquesensemencées de *C. albicans*, par rapport aux témoins (films composites de solution aqueuse d'AgNPs). Une zone d'inhibition maximale de 16 mm a été observée chez *Candida albicans* par rapport à 9 mm chez les témoins. La MIC était de l'ordre de 5,8 $\mu\text{g ml}^{-1}$ pour *C. albicans*, alors que la CMF était d'environ 9,7 $\mu\text{g ml}^{-1}$. L'AgNPs ont également constaté que les S étaient efficaces contre *P. fluorescens* et *E. coli* avec des zones d'inhibition de 14 et 10 mm, respectivement. Ainsi, l'activité antimicrobienne des AgNPs contre ces microorganismes d'essai semble très prometteuse.

En 2019, Adebayo-Tayo et al., ont réalisé une étude sur l'activité antibactérienne des nanoparticules d'argent des OSNPs biosynthétiques a été testée contre sept bactéries pathogènes cliniques. À 24 et 48 h, *Bacillus cereus* et *Citrobacter sp.* avaient la plus grande sensibilité avec une zone d'inhibition de 16,0 mm et 18,0 mm respectivement. À 72 h, *Escherichia coli* ATCC 35218 avait la plus grande sensibilité aux OSNPs avec une zone d'inhibition de 20,00 mm, tandis que *Bacillus cereus* était le moins sensible aux OSNP avec la zone d'inhibition la plus basse (6,00 mm). Ils ont conclu que la réduction de la zone d'inhibition après 48 h peut être due à la production d'enzymes par *Escherichia coli* ATCC 35218. L'extrait avait une activité antibactérienne contre l'agent pathogène, l'activité antibactérienne variait de 13,0 à 24,0 mm. L'activité la plus élevée était contre *P. aeruginosa*. L'extrait a montré une activité antibactérienne plus élevée contre certains des pathogènes par rapport aux nanoparticules et la solution AgNO_3 avait une activité antibactérienne contre les pathogènes d'essai. L'activité antibactérienne allait de 6,0 à 12,0 mm, l'activité la plus élevée contre *E. coli* ATCC 35218[191].

De plus, on a évalué l'efficacité de divers antibiotiques, tel que la *pénicilline G*, l'*amoxicilline*, l'*érythromycine*, et la *clindamycine* et la *vancomycine* contre *Staphylococcus aureus* et *E. coli* ont été augmentés avec des AgNPs[192]. Les bio-films ne conduisent pas seulement à la résistance aux antimicrobiens, mais sont impliqués dans le

développement de maladies infectieuses oculaires, telles que la kératite microbienne [193]. Les AgNPs montrent la possibilité d'une activité anti-biofilm alignée avec « *Pseudomonas aeruginosa* » et « *Staphylococcus epidermidis* ». De même, l'extrait de feuille de goyave a réduit les AgNPs (Gr-Ag-NPs) et a montré une activité antibactérienne et une stabilité importantes contre *E. coli* contrairement aux AgNPs synthétisés chimiquement; la raison pourrait être une activité plus élevée pour l'adsorption des biomolécules à la surface du Gr-Ag-NPs par Kalishwaralal et ses collaborateurs [193].

III.1.2. Activités antifongique

Pour surmonter le problème des patients atteints d'immunosuppression et de maladies à médiation fongique, il faut prévoir et insister pour mettre au point un agent antifongique qui devrait être biocompatible, non toxique et respectueux de l'environnement. Par conséquent, les AgNPs jouent un rôle important en tant qu'agents antifongiques contre diverses maladies causées par les champignons.

Les activités antifongiques dépendent de la taille des différents AgNPs exécutés à côté des biofilms matures « *Candida albicans* » et « *Candida glabrata* ». Les AgNPs biologiquement synthétisés ont montré une activité antifongique contre de nombreux champignons phytopathogènes, ainsi qu'*Alternaria alternata*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Macrophomina phaseolina*, *Rhizoctonia solani*, *Botrytis cinerea* et *Curvularia lunata* à la concentration de quinze mg [194][195]. De même, les AgNPs synthétisés par les espèces de *Bacillus* présentaient une forte activité antifongique contre le champignon phytopathogène *Fusarium oxysporum* à la concentration de 8 µg/mL [196]. L'efficacité antifongique des AgNPs a été estimée en combinaison avec la « nystatine » (NYT) ou la « chlorhexidine » (CHX) contre les biofilms de *Candida albicans* et de *Candida glabrata*. Les résultats de cette étude suggèrent que les NP associés à la nystatine (NYT) ou au digluconate de chlorhexidine (CHG) ont montré une meilleure activité anti-biofilm synergique; toutefois, l'activité dépend de l'espèce et des concentrations du médicament [197]. Fait intéressant, les AgNPs inhibent non seulement les champignons humains et phytopathogènes, mais ils sont également efficaces contre les espèces fongiques intérieures comme *Penicillium brevicompactum*, *Aspergillus fumigatus*, *Cladosporium cladosporoides*, *Chaetomium globosum*, *Stachybotrys archarum*, et *Mortierella alpina* cultivée sur agar media [198].

III.1.3. Activité antivirale

Les maladies à médiation virale sont courantes et de plus en plus répandues dans le monde; par conséquent, le développement d'agents antiviraux est essentiel. Les mécanismes de l'activité antivirale des AgNPs sont un aspect important de la thérapie antivirale. Les AgNPs ont des interactions uniques avec les bactéries et les virus en fonction de certaines tailles et formes. Les AgNPs ont démontré des activités inhibitrices efficaces contre le virus de l'immunodéficience humaine (VIH) et le virus de l'hépatite B (VHB) [199]. L'étude de l'organisation des AgNPs intra-nasaux chez les souris a considérablement amélioré la survie, abaissé les niveaux de titre viral pulmonaire, lésions pathologiques mineures dans les tissus pulmonaires, et remarquable avantage de survie après l'infection par le virus grippal H₃N₂, suggérant que les NP jouent un rôle important dans la survie des souris [200].

III.1.4. Activité anti-inflammatoire

Pour vaincre l'action inflammatoire, nous devrions trouver des agents anti-inflammatoires efficaces. Parmi plusieurs agents anti-inflammatoires, les AgNPs ont récemment joué un rôle important dans le domaine anti-inflammatoire. On sait que les NP sont antimicrobiens, mais les réponses anti-inflammatoires des NP sont encore limitées. Bhol et Schechter., [201] ont signalé l'activité anti-inflammatoire chez le rat. Les rats traités intracoloniement avec 4 mg/kg ou par voie orale avec 40 mg/kg d'argent nanocristallin, ont montré une inflammation du côlon significativement réduite. Le rata traité par AgNPs a montré une guérison rapide et une amélioration de l'apparence cosmétique, se produisant de manière dépendante de la dose. Un modèle de dermatite de contact porcine a montré que le traitement au nano-argent augmente significativement l'apoptose dans les cellules inflammatoires et diminue les niveaux de cytokines pro-inflammatoires [202].

III.1.5. Anticancéreux

En raison de leur cytotoxicité intrinsèque, les AgNPs ont été largement utilisés comme agents anticancéreux et pour une application biomédicale dans l'industrie de la santé. Le degré de toxicité contre les cellules est déterminé par les charges de surface des AgNPs. Une charge de surface positive d'AgNPs les rend plus aptes à rester plus longtemps à la surface des tissus ou du côté luminal du vaisseau sanguin, ce qui est une voie majeure pour administrer des agents anticancéreux [203]. La propriété cytotoxique intrinsèque des

AgNPs a été appliquée contre divers types de cellules cancéreuses, comme le carcinome hépatocellulaire, le cancer du poumon et du sein et le carcinome cervical. Les petits AgNPs agricoles étaient plus efficaces dans la production de ROS. Outre ces mécanismes cellulaires, les AgNPs ont également montré des propriétés anti-angiogènes et antiprolifératives. Propriété anti-reproductive par médiation des AgNPs agricoles dans les cellules cancéreuses est due à leur capacité à endommager l'ADN, briser le chromosome, produire l'instabilité génomique, et perturber le calcium (Ca^{2+}) homéostasie qui induit apoptose et provoque l'instabilité cytosquelettique. Le cytosquelette bloque le cycle et la division cellulaire, favorisant l'activité antiproliférative des cellules cancéreuses [204].

Comme autre exemple, Azizi et ses collègues ont développé un nouveau nanocomposite dans le but de développer des AgNPs comme un nouvel agent anticancéreux qui ciblent spécifiquement les cellules tumorales. Les AgNPs enrobés d'albumine ont été synthétisés, et leurs effets anticancéreux ont été évalués contre la MDA-MB 231, une cellule cancéreuse du sein humaine. La cellule cancéreuse a montré des changements morphologiques, et son modèle de gel d'agarose d'ADN sur l'électrophorèse de gel a révélé un processus de mort cellulaire par apoptose. Il a été constaté que les AgNPs avec une taille de 90 nm et avec une charge négative d'un potentiel zêta d'environ 20 mV pourraient être spécifiquement prises par les cellules tumorales. La DL50 des AgNPs contre MDA-MB 231 (5 μM) suggère que les AgNPs sont un bon candidat comme médicament chimio-thérapeutique [205].

III.1.6. Textiles

Les nano matériaux sont maintenant utilisés commercialement dans les industries textiles en incorporant dans la fibre ou enduit de fibre, par exemple nanoparticules d'argent sont utilisés dans T-shirt, vêtements de sport, sous-vêtements, chaussettes, etc[206]. De nombreuses recherches mettent en avant l'application du traitement de blocage UV au tissu à l'aide de la nanotechnologie.

Onitsuka et al., également le test de tissu antimicrobien des tissus teints a été effectué contre *S. aureus* et *K. pneumoniae* sous forme de bactéries Gram positives et Gram négatives, respectivement. Ils ont observé que dans le test contre *S. aureus* et *K. pneumoniae*, tous les échantillons présentaient une activité antimicrobienne élevée pour AgNPs avec du thé noir. Comme l'activité antimicrobienne des NPs dépend fortement de la taille, les plus petites dimensions des AgNPs (< 30 nm) confèrent une activité élevée

contre *S. aureus* et *K. pneumoniae*[207]. Les AgNPs synthétisés à l'aide d'*A. dubius* fabriqués sur du coton et des échantillons de tampons de transpiration expriment une résistance élevée envers le *corynebacterium*, un micro-organisme sudoripares [208]. L'activité antibactérienne des disques en tissu de gaze incorporés avec des AgNPs, fabriqués à partir des thalles matures inexpérimentés d'*Anthoceros* présentent une activité antimicrobienne contre *Pseudomonas aeruginosa*[209]. Les nanoparticules d'argent enveloppées de poussière de tubercules de *Curcuma longa* présentaient une concentration bactéricide minimale (MBC) pour *Escherichia coli* BL-21 souche à 50 mg/L. L'immobilisation sur le tissu au moyen d'eau stérile est signalée pour spécifier une activité antiseptique plus élevée sur un tissu immobilisé au fluorure de polyvinylidène[210].

Les tissus en contact avec le corps humain offrent un climat humide et chaud aux microbes. Par conséquent, le développement de tissus antimicrobiens à base d'argent pour les bandages et vêtements cliniques thérapeutiques est une solution prometteuse pour les applications biomédicales. De plus, les textiles nanofabriqués ont des propriétés hydrofuges et/ou oléofuges [211], contribuant ainsi à prévenir la prolifération microbienne sur les tissus traités. Othman et al. [212] ont signalé l'application efficace d'Ag-NPs bio-fabriqués pour fonctionnaliser des tissus nano-finis ayant des propriétés antimicrobiennes; leur spectre EDX a montré un fort pic autour de 3,0 keV, démontrant ainsi le dépôt d'argent nanométrique sur la surface textile. les résultats ont montré que les nanoparticules d'argent bio efficacement intégré dans la surface des tissus traités et formé une couche de surface renforcée; ainsi, ils peuvent être utilisés comme matériaux de finition pour les tissus multifonctionnels.

III.1.7. l'industrie alimentaire

AgNPs est largement utilisé dans l'industrie alimentaire et produit quotidien rapporté par Cushen et ses collègues [213] principalement en raison de l'activité antibactérienne et sans agent de conservation. La moindre quantité d'AgNPs est sans danger pour l'homme, mais mortelle pour la majorité des virus et des bactéries, ce qui les rend utiles pour la désinfection des aliments et de l'eau dans le mode de vie quotidien et une résistance aux infections en médecine. Les nanocomposites pour l'emballage et le revêtement des matériaux peuvent également être utilisés pour améliorer l'emballage alimentaire [214].

L'effet cytotoxique des AgNPs a été largement utilisé dans les industries alimentaires et de soins de santé, comme le stockage des aliments, le textile, le revêtement des dispositifs

médicaux et la détection environnementale [215]. La toxicité spécifique pour les bactéries a mené à l'intégration de l'argent dans une grande variété de produits, y compris les pansements, les matériaux d'emballage et les revêtements de surface antisalissure. Une autre approche intéressante est les bandages enrobés d'AgNPs, car ils peuvent tuer les microbes nuisibles et permettre une meilleure guérison des tissus blessés. De plus, les ions argent comme agent antimicrobien ont été utilisés comme composites dans la résine dentaire et dans les revêtements d'instruments médicaux [216]. Les AgNPs ont également été utilisés dans les emballages alimentaires afin que les aliments puissent durer plus longtemps sans contamination.

Fernández et al., [217] ont entreposé des coupes fraîches de melon dans des pellicules de plastique à base de cellulose incorporée à l'AgNPs sphérique (5 et 35 nm de diamètre), et ont obtenu de faibles quantités de levures, de bactéries mésophiles et psychrophiles, par rapport aux pellicules témoins (sans AgNPs).

Emamifar et al., [218] ont évalué l'effet inhibiteur des emballages imprégnés de nanoparticules d'Ag sur *Lactobacillus plantarum* dans le jus d'orange et ont observé que la bactérie était inhibée dans le produit entreposé à 4 °C. Toutefois, la nanoparticule d'argent présentait la plus grande activité antimicrobienne dans les jus entreposés jusqu'à 112 jours.

Azlin-Hasim et al., [219] ont étudié l'effet de la combinaison d'un emballage de film de LDPE avec des AgNPs et d'une atmosphère modifiée pendant la durée de conservation des filets de poitrine de poulet. Deux films ont été développés avec l'incorporation d'AgNPs dans le polymère (poids du polymère de 0,5 et 1 %, p/p), et testés pour leur activité antimicrobienne contre plusieurs espèces bactériennes. Par rapport au film témoin (sans AgNPs), la croissance bactérienne dans le film nanocomposite Ag/LDPE a été significativement inhibée jusqu'au jour 6 (jusqu'à une réduction de 22,5 %), ce qui a considérablement augmenté la durée de conservation du filet de poitrine de poulet.

Kuuliala et al., [220] ont également mis au point des pellicules d'emballage de PEBD contenant des AgNPs pour protéger la surlonge de porc frais entreposé à 6 °C pendant 28 jours. L'effet antimicrobien des films contre les bactéries associées à la détérioration de la viande a été déterminé, y compris *Leuconostoc gelidum subsp. gasicomitatum* (LMG 18811T), *Lactobacillus sakei* (23K), *Lactococcus piscium* (MKFS47), *Carnobacterium divergens* (DSMZ 20623T) et *Hafnia alvei* (DSMZ 30163). Dans l'étude in

vitro des films, ils ont été efficaces contre *L. piscium*, *B. thermosphacta*, *H. alvei*, *L. sakei* et *C. divergens*. Cependant, les films d'AgNPs n'ont pas affecté la croissance microbienne dans les échantillons emballés de surlonge de porc pendant l'entreposage, comparativement au témoin. Ce résultat a été attribué à la dynamique différente de la libération d'ions d'argent sur les surfaces de viande, ou à l'interaction entre l'argent et les acides aminés.

III.1.8. Traitements environnementaux

Les bioaérosols sont des particules d'origine biologique en suspension dans l'air, notamment des virus, des bactéries et des champignons, qui peuvent provoquer des maladies infectieuses, allergiques ou toxiques. En particulier, on a constaté que les bioaérosols d'air intérieur s'accumulaient en grande quantité sur les filtres des systèmes de chauffage, de ventilation et de climatisation [221]. Il est bien connu que la pollution de l'air extérieur et un mauvais assainissement dans les installations (HVAC) entraînent souvent une mauvaise qualité de l'air intérieur. De plus, les substances organiques ou inorganiques déposées sur les médias filtrants après la filtration de l'air contribuent à la croissance microbienne.

L'Organisation mondiale de la santé estime que 50 % de la contamination biologique de l'air intérieur provient des systèmes de traitement de l'air, et la formation de micro-organismes inoffensifs tels que des agents pathogènes bactériens et fongiques a été constatée dans les filtres à air. La plupart de ces agents pathogènes produisent des mycotoxines qui nuisent à la santé humaine, réduisant ainsi la croissance microbienne dans les filtres à air en incorporant des nanoparticules antimicrobiennes dans les filtres à air. L'effet antimicrobien des Ag-NPs sur la contamination bactérienne des filtres à carbone activé (FCA) a été étudié par Yoon et al., [221]. Les résultats ont montré que les « filtres ACF » déposés par Ag éliminent efficacement les bioaérosols. L'analyse de l'activité antibactérienne des « filtres ACF » enrobés d'Ag indique que deux bactéries de « *Bacillus subtilis* » et d'*E. Coli* ont été complètement inhibées dans les 10 et 60 minutes, respectivement. Il a été constaté que les dépôts d'argent n'avaient pas d'influence sur les propriétés physiques des filtres ACF tels que la chute de pression et l'efficacité de filtration, mais l'efficacité adsorptive a été réduite par les dépôts d'argent. Par conséquent, les auteurs ont en outre suggéré que la quantité d'Ag-NPs sur les « filtres ACF » doit être

optimisée pour éviter une réduction excessive de leurs caractéristiques adsorptives et pour démontrer une activité antimicrobienne efficace.

Plus récemment, Jung et al. [222] ont produit des nanoparticules hybrides de CNT (Ag/CNT) à enrobage agricole en utilisant des procédés d'atomisation par aérosol et d'évaporation/condensation thermique et ont étudié leur aptitude à la filtration antimicrobienne de l'air. Les NTC et les aérosols Ag-NPs ont été mélangés et collés les uns aux autres pour former des Ag/NTC. L'activité antibactérienne du filtre recouvert d'Ag/CNT a été testée contre *Staphylococcus epidermidis* Gram positif et *Escherichia coli* Gram négatif. Ont constaté que lorsque les NTC/Ag étaient déposés à la surface du média filtrant, l'activité antibactérienne contre les bioaérosols bactériens testés augmentait par rapport au dépôt de NTC ou d'Ag-NPs seuls, alors que la chute de pression du filtre et l'efficacité de la filtration par bioaérosol étaient à peine similaires à ceux des dépôts de CNT.

Selon l'Organisation mondiale de la santé, la contamination de l'eau potable et l'apparition subséquente de maladies d'origine hydrique sont la principale cause de décès dans de nombreux pays en développement [223]. De plus, le spectre et l'incidence de certaines maladies infectieuses augmentent à l'échelle mondiale, de sorte qu'il y a un besoin énorme de traitements pour contrôler la contamination microbienne de l'eau et réduire le nombre de maladies d'origine hydrique. L'utilisation d'Ag-NPs pour la désinfection de l'eau a suscité un intérêt important. De nouveaux matériaux filtrants rentables recouverts d'AgNPs chimiques ont été mis au point pour la désinfection des eaux souterraines [224], ce qui a révélé que les AgNPs chimiques ont été déposés avec succès sur des substrats de zéolite, de sable, de fibre de verre, d'anion et de résine cation. La performance de ces substrats en tant que système de filtration d'eau antibactérienne a été testée pour l'élimination des bactéries pathogènes *d'E. coli*, de *S. typhimurium*, de *S. dysenteriae* et de *V. cholera* dans les eaux souterraines. Les résultats ont révélé l'efficacité maximale d'exclusion des bactéries du filtre à résine Ag/cation, avec une élimination complète (100 %) de toutes les bactéries ciblées, et la plus faible par le filtre Ag/zéolite, avec un taux d'élimination de 8 à 67 %.

III.1.9. Activité catalytique

L'activité catalytique dépendante de la taille des AgNPs de synthèse utilisant *Kashayam*, *Guggulutiktham*, a été établie dans la réduction du bleu de méthylène (MB) par NaBH_4

[225]. La dégradation photocatalytique de l'orange méthylique a été mesurée par spectrophotométrie à l'aide d'*Ulva lactuca* et d'AgNPs synthétisés comme nanocatalyseur sous lumière visible [226]. Les AgNPs fabriqués à l'aide d'extrait de plante *Gloriosasuperba* agissent par l'effet de relais d'électrons et influencent la dégradation du bleu de méthylène à la fin des 30 min [227]. Balaraman et al., [117] ont examiné la dégradation des colorants photocatalytique du bleu de méthylène à l'aide d'Ag-NPs synthétisés au cours de la période d'incubation de 0 à 180 min. Les pics d'absorption distinctifs ont été observés à 660 nm de bleu de méthylène. Les résultats montrent que l'efficacité de décolonisation des colorants a été progressivement augmentée avec le temps d'irradiation. Toutefois, en comparaison avec la solution témoin (sans AgNPs), la solution aqueuse avec AgNPs a obtenu un pourcentage élevé (98,2 %) de dégradation dans les 60 minutes.

Récemment, Baruah et al. [228] ont également signalé que l'activité catalytique de la synthèse des AgNPs utilisant les fruits d'*Alpinianigra* a montré une capacité de dégradation des colorants sous la lumière du soleil. La dégradation de ces colorants en présence d'AgNPs-AFW a été surveillée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis. Les maximums d'absorption de Rhodamine B, Methyl Orange et Orange G étaient centrés autour de 553, 464 et 482 nm respectivement. Ils ont démontré qu'avec le temps il y a une diminution de la bande d'absorption de Rhodamine B, Methyl Orange et Orange G qui s'est finalement approché de la ligne de base indiquant la dégradation réussie des colorants en présence des nanoparticules. D'autre part, le pourcentage de dégradation du colorant calculé à partir des spectres d'absorbance est de 85,9 %, 83,4 % et 79,9 % pour RhB, MO et OG respectivement. Les AgNPs-AFW ont été récupérés après chaque ronde et réutilisés 5 fois pour observer leur efficacité après chaque ronde. Le catalyseur a été effectivement utilisé trois fois et par la suite ils ont enregistré un déclin de l'activité. Cela démontre que l'AgNPs-AFW peut être récupéré et réutilisé avec succès, ce qui le rend adapté à l'assainissement des eaux usées.

III.2. Applications des nanoparticules d'Or (AuNPs)

L'or a été utilisé à des fins thérapeutiques et esthétiques depuis les temps anciens. Le terme « or soluble » est apparu en Chine et en Égypte au 4e ou 5e siècle avant J.-C. [229]. L'exemple le plus célèbre est la coupe Lycurgus, qui montre une couleur différente en fonction de l'effet dichroïque obtenu en faisant le verre avec des proportions de

nanoparticules d'or et d'argent dispersées dans la forme colloïdale [230]. L'or a été utilisé dans le traitement des maladies rhumatismales et du lupus érythémateux discoïde, la dentisterie réparatrice et d'autres affections cutanées inflammatoires comme le pemphigus urticaire et le psoriasis, l'or et ses composés [231]. En raison de leur petite taille, les Nanoparticules or (Au NPs) ont une surface et une dispersion beaucoup plus élevées. En termes de qualités texturales, l'or a la surface spécifique la plus élevée de tout métal.

Les propriétés antibactériennes de l'or ont d'abord été décrites par le microbiologiste Robert Koch en 1890, qui a étudié l'effet de faibles concentrations de cyanure de potassium sur les bacilles de la tuberculose [232]. Le premier rapport sur les nanoparticules d'or - AuNPs - a été publié par Faraday en 1857, qui a étudié les nanoparticules d'or dans un système colloïdal (dispersé) et a décrit en détail leurs caractéristiques optiques, telles que les propriétés de diffusion de la lumière des microparticules d'or en suspension [233].

Les nanoparticules d'or ont des applications potentielles dans de nombreux domaines, y compris les industries chimiques/biochimiques, les textiles, l'énergie, la biorestauration, la bioimagerie, les biosensoriels, l'administration contrôlée d'agents thérapeutiques et l'agriculture en raison de leurs propriétés uniques [234]. En particulier, les propriétés chimiques, biologiques, optiques et électriques caractéristiques des nanoparticules d'or ont été utilisées pour la nanocatalyse et les nanothérapies, afin de fournir de nouvelles voies pour les réactions chimiques, et d'offrir une approche personnalisée pour le diagnostic et le traitement médical [235],[236]. Plus précisément, les nanoparticules d'or biocompatibles présentent des interactions de surface uniques et peuvent être fonctionnalisées grâce à l'attachement de nombreux composants (médicaments, ciblage des groupes, radio-isotopes, ADN, colorants fluorescents, liaisons, polyéthylène glycol, et autres) offrir des approches multimodales aux processus biomédicaux modernes [237].

III.2.1. Application biomédicale des AuNPs

III.2.1.1. Activité antimicrobienne

Les nanoparticules s'intéressent de plus en plus à chaque branche de la médecine pour leur capacité à administrer des médicaments dans la gamme dosage optimal, ce qui se traduit souvent par une efficacité thérapeutique accrue des médicaments, un affaiblissement des effets secondaires et une meilleure conformité des patients.

Les Au-NPs synthétisés à partir de *Spirulina platensis* ont montré une forte activité antibactérienne contre les bactéries Gram positives (*Bacillus subtilis* et *Staphylococcus aureus*) où la *vancomycine* a été prise comme témoin positif. Les protéines fonctionnalisées Au-NPs ont réussi à pénétrer à travers la couche épaisse de peptidoglycane et ont endommagé la cellule [238]. L'utilisation de l'algue brune (*Turbinaria conoides*) a été signalée pour la synthèse des AuNPs présentant une activité antibactérienne maximale contre *Streptococcus spp.* La bactérie *B. subtilis* a une portée minimale et la fièvre pneumonique causant la bactérie *Klebsiella pneumoniae* a une portée d'inhibition moyenne [239]. Les AuNPs synthétisés à l'aide de *Stoechospermum marginatum* ont été évalués pour leurs effets antibactériens contre *Enterobacter faecalis* et il était plus élevé que celui de la tétracycline témoin positive, et la zone minimale d'inhibition a été enregistrée contre *K. pneumoniae*. Toutefois, aucune inhibition n'a été observée contre *Escherichia coli* [240]. Sur la base de la nature de l'extrait dérivé de *Galaxaura elongate* (poudre, éthanol et extrait sans éthanol), différents types d'Au-NPs ont été synthétisés. Les AuNPs fabriqués ont été évalués pour leurs activités antibactériennes. L'inhibition maximale a été observée pour les Au-NPs de l'extrait éthanoïque contre *E. coli*, *K. pneumoniae* et le SARM (*Staphylococcus aureus* résistant à la *méthicilline*), suivi par les Au-NPs de l'extrait éthanolique libre qui n'a montré qu'une forte activité contre le SARM. Cependant, les AuNPs en poudre de *G. elongata* se sont avérés efficaces contre *E. coli* et *K. pneumoniae* [241].

L'activité antibactérienne des AuNPs a été évaluée par la méthode de diffusion du puits à l'aide de deux bactéries pathogènes cliniques différentes, à savoir *Klebsiella sp.* et *Staphylococcus sp.* à différentes concentrations. Les résultats obtenus ont indiqué que les AuNPs synthétisés à l'aide de déchets végétaux du marché rencontraient efficacement la croissance d'agents pathogènes testés [242]. Naimi-Shamel et al., ont produit des nanoparticules d'or (GNPs) par *Fusarium oxysporum* afin d'évaluer l'activité antibactérienne des GNPs conjugués à la tétracycline dans différentes conditions. Les résultats montrent que la tétracycline ne présentait aucune activité inhibitrice contre aucun des agents pathogènes. Dans toutes les dilutions, les GNPs ont affiché une activité antibactérienne modérée, allant de 12,5 à 100 mg/mL, contre toutes les souches bactériennes testées. Après 18 heures d'incubation, l'activité antibactérienne des GNPs conjugués contre tous les agents pathogènes était forte comparativement aux GNPs libres.

La tétracycline conjuguée GNPs n'a aucune activité contre les isolats MDR de *P. aeruginosa*. Cependant, elle était plus efficace contre les bactéries Gram-positives [243].

Pour s'assurer de l'activité antibactérienne de gold nanoparticules (GNPs), on l'a testée contre diverses souches bactériennes Gram-negative *Escherichia coli* (*E. coli*), *Salmonella abony* (*S. abony*) et *Klebsiellapneumonia* (*K. pneumonia*) et Gram-positive *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Les GNPs ont inhibé la croissance d'*E. coli*, de *S. abony*, de *K. pneumonia* et de *S. aureus* aux concentrations MIC50 21.6, 20.2, 13.8 et 26.9 µg/mL, respectivement. De plus, les valeurs de MBC des GNPs par rapport aux souches *E. coli*, *S. abony*, *K. pneumonia* et *S. aureus* ont été déterminées à 80.8, 84.5, 65,5 et 111.5 µg/mL, respectivement[244].

III.2.1.2. Activité antifongique

Les champignons pathogènes (*C. albicans*, *Aspergillus spp.*, *Penicillium spp.*, *Trichodermaviridae*, etc.) et les maladies qui leur sont associées représentent un grave problème pour la médecine clinique. L'émergence de nouvelles souches résistantes aux antibiotiques exige la recherche de nouvelles méthodes de lutte contre ces pathogènes. Parmi ces substances potentiellement applicables, les nanoparticules d'or sont soulignées. Les AuNPs interagissent avec les macromolécules de la paroi cellulaire, les endommagent et affectent les protéines membranaires [245]. L'inhibition de la β -glucanesynthèse de la paroi cellulaire entraîne des changements dans l'intégrité de la paroi cellulaire et d'autres dommages cellulaires. En outre, l'activité antifongique des nanoparticules d'or est possible en augmentant le ROS (par exemple, chez *C. albicans*) [246]. Une activité antifongique élevée a été observée contre *C. tropicalis*, *C. albicans* [247], *A. flavus* et *A. terreus*[248], *A. fumigatus*[249].

Une approche à faible coût des nanoparticules d'or (Au NPs) à température ambiante à l'aide d'un extrait aqueux de graines d'*Abelmoschusesculentus* a produit des particules sphériques, une gamme de taille étroite de 45 à 75 nm avec un effet antifongique élevé contre *Puccinia graminis* et *Candidaalbicans*[250]. L'activité antifongique des AuNPs synthétisés contre *A. flavus* et *A. terreus* a été évaluée au cours de l'incubation de 10 jours par Eskandari-Nojedehi et al[251]. Ils ont observé que les AuNPs modifiés dans le milieu PDA pourraient inhiber la croissance mycélienne d'*A. flavus*. Les résultats ont révélé que Les AuNPs conjugués avec la PDA avait un effet fongicide important sur *A. flavus*. Alors que les AuNPs synthétisés ont montré un faible effet fongicide sur *A. terreus*.

III.2.1.3. Activité anticancéreuse

Les dernières années ont été marquées par une augmentation spectaculaire du cancer, considéré comme l'une des principales causes de décès dans le monde. Malheureusement, la plupart des médicaments et des méthodes qui ont été développés ont de nombreux effets secondaires. Par conséquent, de nouveaux médicaments à faible toxicité et à synthèse "écologique" sont des médicaments anticancéreux prometteurs.

Wang et al., ont découvert la capacité des nanoparticules d'or pour intérieures Les cellules HL 7702 et HepG2, les cellules tumorales saines et hépatiques, . Après l'application de la photothérapie plasmonique, les AuNPs ont induit une cytotoxicité aux cellules HepG2, tandis que la plupart des cellules HL 7702 ont survécu. Ces résultats suggèrent que les AuNPs pourraient être efficaces pour le traitement des tumeurs hépatiques lorsqu'ils utilisent une thérapie photothermique ayant des effets moins toxiques sur les cellules saines[252]. Les effets antitumoraux des nanotiges d'or ont également été étudiés en utilisant la thérapie photothermique. La photothérapie combinée à l'acide ganoderique A, un médicament antitumoral, encapsulé dans de la lysolipide contenant des liposomes thermosensibles modifiés avec des nanotiges d'or, a favorisé la toxicité pour les cellules MCF 7 semblables au traitement au cisplatine[253].

Des Au NPs au capsulées à l'aide d'extrait de feuilles de *Camellia sinensis*[254] ont été employées pour guérir la leucémie myéloïde sévère dans des échantillons animaux tout au long de l'évaluation pro-apoptotique des cellules cancéreuses gastriques humaines, En outre, la cytotoxicité a été testée sur deux lignées de cellules cancéreuses humaines, HeLa (cancer du col de l'utérus humain) et MCF-7 (cancer du sein humain), et jugé non toxique . L'extrait foliaire de *Ficus benghalensis* utilisé comme agent de coiffage dans la synthèse donnant une forme sphérique d'Au NPs; l'analyse de TEM a montré la formation d'Au NPs bien dispersés de taille 17-50 nm [255]. Les Au NPs de l'extrait de *Ficus religiosa* ont montré une excellente stabilité et un recouvrement uniforme en raison de la présence de polyphénols, d'amines et de carboxylates et n'étaient pas toxiques pour les lignées cellulaires HEK293 à une concentration de 80 μ M [256].

Balasubramanian et al., [257] ont utilisé d'un extrait des feuilles de l'arbuste *Jasminum auriculatum* qui a servi d'agent réducteur et stabilisateur dans le développement

de AuNPs sphériques de diamètre de 8 à 37 nm, et qui a présenté une dose-effet inhibiteur dépendant de la prolifération cellulaire d'une lignée de cancer du col. Un extrait d'*Anacardium occidentale* ou de feuilles de cajou est utilisé pour synthétiser des AuNPs sphériques de 40 nm qui ont réduit la viabilité cellulaire des lignées MCF-7 (cancer du sein) et ont été sélectives pour les cellules sanguines mononucléaires [258]. Les AuNPs ont été synthétisés avec des extraits de feuilles de *Tasmannialanceolata* et de *Backhousiacitriodora* by Khandanlou et al. Pour les deux extraits, des particules sphériques de diamètre compris entre 7 et 14 nm ont été obtenues, les deux ont montré une activité cytotoxique dans les cellules cancéreuses du sein, du foie et de la peau; cependant, celles synthétisées avec *Tasmania lanceolata* ont été plus efficaces [259].

De même, Awad et al., [260] ont signalé l'influence des nanoparticules d'or « vertes » biosynthétiques à l'aide d'un mélange de deux extraits de plantes. L'activité anticancéreuse in vitro a été confirmée par l'essai MTT sur les lignées cellulaires des cellules de carcinome mammaire MCF-7, des cellules de carcinome du côlon TCT-116 et des cellules de carcinome hépatocellulaire HCepG-2, avec des valeurs CI50 de l'extrait supérieures à 100 mL pour toutes les lignées cellulaires et AuNPs. Les valeurs spécifiques étaient IC50 = 45,5 ml pour MCF-7, IC50 = 37,2 ml pour HCT-116 et IC50 = 40,6 ml pour HCepG-2. Ils ont conclu que les AuNPs au présentait une activité anticancéreuse profonde contre les différentes lignées cellulaires utilisées.

III.2.2. Activité photocatalyse

La taille et la morphologie des AuNPs sont considérées comme des facteurs les plus importants, qui définissent une partie indispensable de leur performance de dégradation photocatalytique. En effet, les AuNPs synthétisés par différentes approches synthétiques et présentant différentes caractéristiques de surface, qui définissent également leurs aptitudes spécifiques d'application, notamment en photocatalyse à température ambiante. Les AuNPs ont montré de grandes attractions dans diverses réactions de dégradation photocatalytique.

Il a été constaté que les nanomatériaux offrent une plate-forme merveilleuse pour remédier à la pollution causée par divers effluents industriels. Dans une étude réalisée par Ramakrishna et al., [261] des extraits aqueux d'algues brunes (*Turbinaria conoides* et *Sargassum tenerrimum*) ont été utilisés comme agent réducteur pour la synthèse des AuNPs. Les AuNPs biosynthétiques ont montré une activité catalytique efficace pour la réduction des composés nitro aromatiques (4-nitrophénol et 4-nitroaniline) et des

molécules de colorants organiques (rhodamine B et sulforhodamine 101). *T. conoides* présentait un potentiel catalytique plus élevé que *S. tenerrimum*.

L'activité catalytique des AuNPs a été démontrée par la conversion du 4-nitrophénol en 4-aminophénol par Hutchinson et al [262]. Les résultats montrent qu'au cours d'un intervalle de mesure de 30 minutes, le pic caractéristique du 4-nitrophénol a considérablement diminué, vérifiant la capacité catalytique. La catalyse a également été vérifiée par le changement de couleur du système de réaction du jaune vif au rose pâle (couleur des AuNPs). La réaction de réduction se produit à la surface des AuNPs. Où les ions borohydrures (BH₄) s'adsorbent à la surface et les espèces d'hydrogène se forment par transfert d'électrons. En même temps, le 4-nitrophénol s'adsorbe à la surface. Le 4-nitrophénol est ensuite réduit à 4-aminophénol en surface avant de se détacher du site catalyseur.

Par Ahmad et al. , [263] La performance de dégradation photocatalytique des AuNPs fabriqués à partir des feuilles d'*Elaeis guineensis* (EGL) a été évaluée en utilisant le bleu de méthylène comme contaminant modèle sous irradiation de lumière visible. Il est possible d'analyser que seulement 5 à 7 % de MB ont été éliminés dans l'obscurité, tandis que 10 à 12 % ont été obtenus par photolyse (sans catalyseur). Les AuNPs de plus petite taille (16,5 nm) ont montré une performance de dégradation photocatalytique supérieure de 92,55 %, par rapport aux AuNPs de plus grande taille. Qui facilite l'adsorption de MB sur la surface du photocatalyseur et favorise le comportement de réduction. Il est ainsi prouvé que la taille et la forme des particules ont joué un rôle clé dans l'activité photocatalytique. Une étude similaire a également été rapportée dans laquelle des AuNPs ont été préparés par des graines de *trigonellafoenumgraecum* et ont examiné son activité photocatalytique dépendante de la taille. Leurs résultats ont révélé que les AuNPs de plus petites tailles de particules comprises entre 15 et 25 nm présentaient une excellente activité photocatalytique pour la réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol [264].

III.2.3. Activité antidiabétique

Malgré le fait que l'Organisation mondiale de la Santé élabore régulièrement des normes pour le diagnostic, le traitement, le suivi et les facteurs de risque du diabète, le nombre de cas diagnostiqués augmente constamment d'année en année. Les expériences menées ont

démonstré que les AuNPs pouvaient avoir un effet antidiabétique. Ainsi, l'injection orale d'AuNPs aux animaux diabétiques régule le processus métabolique et rétablit les niveaux de cholestérol et de triglycérides à des niveaux presque normaux [265].

Les rats traités avec des nanoparticules d'or ont pu améliorer leur poids corporel en augmentant la sécrétion d'insuline et le contrôle glycémique, ainsi qu'en raison de leur croissance naturelle. La concentration de glucose dans le sérum sanguin a diminué, des changements favorables du poids corporel se sont produits, l'activité transaminase et le profil lipidique se sont améliorés chez les rats diabétiques induits par la streptozotocine à l'aide de nanoparticules d'or synthétisées par l'extrait d'écorce de tige de *fistule Cassia*[266]. Les résultats in vitro ont montré que les AuNPs ont non seulement amélioré la sécrétion d'insuline induite par le phtalate de di-(2-éthylhexyle) (DEHP) (le DEHP a joué le rôle d'agent diabétogène en augmentant les radicaux libres et en diminuant les niveaux d'insuline, ce qui a finalement entraîné une perte de masse des cellules pancréatiques) mais protégeait également les cellules RIN-5F (un clone dérivé de la lignée d'îlots de rats RIN-m) contre la toxicité causée par le DEHP en augmentant la viabilité cellulaire et la sécrétion d'insuline. Les AuNPs préviennent également les dommages aux cellules oxydatives et normalisent la régulation des protéines de famille Bcl-2 (Bcl-2 est une protéine régulatrice, est impliquée dans la régulation apoptotique) par une voie de signalisation d'insuline non régulée [267][268].

De plus, l'activité antidiabétique des AuNPs de *Fritillaria cirrhosa* a été démontrée dans des modèles précliniques [269]. Les nanoparticules d'or de *Ziziphusjuzuba* peuvent diminuer les complications du diabète par la peroxydation des lipides et le déclin du stress oxydatif [270]. L'utilisation de nanoparticules d'or peut devenir la base du traitement de néphropathie diabétique [271]. Toutes ces données caractérisent les AuNPs comme d'excellents agents hypoglycémiques dans la thérapie du diabète sucré et les complications connexes.

L'impact thérapeutique sur les rats diabétiques et obèses utilisant des Au NPs dérivées de *Smilax glabra* a été examiné [272], et un extrait de rhizome glabre de *Smilax* a été généré. Des études histopathologiques ont démontré les propriétés antidiabétiques et anti-obésité des Au NPs à base de plantes qui ont rétabli les noyaux, la membrane interne et le cytoplasme. En outre, *Vetex negundo* extrait stabilisé Au NPs[273].

III.3. Applications des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnONPs)

Les oxydes métalliques à nanostructure ont suscité un intérêt considérable dans de nombreux domaines technologiques. Ces dernières années, l'intérêt pour l'oxyde de zinc (ZnO) a augmenté. L'oxyde de zinc (ZnO) est une poudre solide amorphe jaune inorganique le plus prometteur, qui est largement utilisé pour la fabrication de dispositifs et d'autres applications. ZnO est prometteur pour les applications dans les dispositifs émettant de la lumière LED qui fonctionnent dans l'échelle de longueurs d'onde courtes, du bleu aux ultraviolets, et dans les cellules solaires comme un film conducteur transparent [274]. De plus, il est largement utilisé pour les cellules solaires à points quantiques (QDSC) et les nano-générateurs sensibilisés aux colorants.

Les Nanoparticules en oxyde de zinc hautement ionique sont uniques en ce sens qu'ils peuvent être fabriqués avec une grande surface et une structure et une taille de cristaux étranges [275]. Les nanoparticules d'oxyde de zinc ont reçu une attention considérable en raison de leurs propriétés antibactériennes, antifongiques, de filtrage UV, de forte activité catalytique et photochimique. En conséquence, la synthèse des nanostructures d'oxyde de zinc est d'un grand intérêt dans le monde entier.

La polyvalence des propriétés physiques et chimiques et la facilité de formation des nanostructures d'oxyde de zinc en font un candidat approprié et intéressant pour les chercheurs. Il joue un rôle important dans un large éventail d'applications; certaines d'entre elles sont discutées ci-dessous :

III.3.1. Applications biomédicales

Le principal objectif des nanoparticules est de gérer et d'influencer les constructions bio-macromoléculaires et les assemblages supramoléculaires qui jouent un rôle crucial dans les cellules vivantes, afin d'améliorer la qualité de la santé humaine.

Les nanostructures d'oxyde de zinc ont une position dominante dans la transformation thérapeutique de sorte que l'utilisation de nanostructures inorganiques avec des biomolécules piégées a des applications réalisables dans de nombreuses frontières de la science moderne des matériaux, y compris le système d'administration de médicaments. À l'ère de la pharmacothérapie, les nanostructures ont eu le plus grand impact sur les nouvelles modalités de traitement des maladies chroniques. FerialGhaemiet ses coauteurs

[276]ont très bien résumé le rôle des différents types de nanomatériaux contre, le diagnostic, la prévention et la thérapie de la COVID-19 .

Les nanoparticules d' ZnO, en tant que nouveau type de nanomatériau peu coûteux et peu toxique, ont suscité un intérêt considérable dans divers domaines biomédicaux, y compris les activités anticancéreuses, antibactériennes, antioxydantes, antidiabétiques et anti-inflammatoires, ainsi que pour les applications de bioimagerie. Nous avons résumé ici les récents progrès réalisés dans l'utilisation des ZnONPs en biomédecine, ce qui soutient leurs applications biomédicales et représente une puissante propriété dans la promotion de la recherche biomédicale.

Sharma et al.,[277] ont exploré les effets des ZnONPs sur les cellules HepG2 du cancer du foie humain et son mécanisme pharmacologique possible . Les cellules HepG2 exposées aux ZnONPs présentaient une cytotoxicité et une génotoxicité plus élevées, qui étaient associées à une apoptose cellulaire provoquée par la voie mitochondriale déclenchée par le ROS. La perte du potentiel de la membrane mitochondriale pourrait ouvrir les pores de la membrane externe, ce qui entraînerait la libération de certaines protéines apoptotiques connexes, y compris le cytochrome c dans le cytosol et activer la caspase. Ces résultats ont fourni de précieuses informations sur le mécanisme de l'apoptose induite par les ZnONPs dans les cellules hépatiques humaines HepG2.

Jiang et al.,[278]ont signalé les mécanismes antibactériens potentiels des ZnO NPs contre *E. coli* . Il a montré que les ZnO NPs de taille moyenne d'environ 30 nm causaient la mort cellulaire en entrant directement en contact avec le bilayer phospholipidique de la membrane, détruisant son intégrité. Reddy et al., ont préparé des ZnO NPs de taille 13 nm et a examiné leurs activités antibactériennes (*E. coli* et *S. aureus*) [279]. En résumé, les ZnO NPs ont complètement résisté à la croissance d'*E. coli* à des concentrations d'environ 3,4 mM, mais ont inhibé la croissance de *S. aureus* à des concentrations beaucoup plus faibles (1 mM). De plus, Ohira et Yamamoto ont également constaté que l'activité antibactérienne (*E. coli* et *S. aureus*) des ZnO NPs de petites tailles cristallines était plus forte que celle des ZnONPs de grandes tailles cristallines [280]. Selon les mesures de l'ICP-AES, la quantité de Zn²⁺ libérée par les petits ZnO NPs était beaucoup plus élevée que le grand échantillon de poudre ZnO et *E. coli* était plus sensible à Zn²⁺ que *S. aureus*. Nous pouvons donc croire que le Zn²⁺ élué des ZnO NPs joue également un rôle clé dans l'action antibactérienne.

Kitture et al., ont utilisé un extrait naturel de bois de *santal rouge* (RSW) comme agent antidiabétique efficace dans la conjugaison avec les ZnO NPs. L'activité antidiabétique a été évaluée à l'aide d'un test d'inhibition de α -amylase et de α -glucoside avec des extraits pancréatiques murins et intestinaux fins [281]. Les résultats ont montré que le conjugué ZnO-RSW présentait un pourcentage d'inhibition modérément plus élevé (20 %) contre la α -amylase pancréatique porcine et qu'il était plus efficace contre le glucoside pancréatique brute murine que n'importe lequel des deux éléments (RSW et ZnO NPs). Le ZnO-RSW conjugué affichait 61,93 % d'inhibition dans le glucoside, tandis que les ZnO NPs et RSW nus affichaient respectivement 21,48 % et 5,90 %.

Jiang et al., ont construit des nanofeuilles ZnO pour l'imagerie des cellules cultivées. Ils ont traité des cellules de leucémie K562 sensibles aux médicaments avec des nanofeuilles ZnO, et l'émission de lumière jaune-orange a été clairement observée autour ou à l'intérieur des cellules sous irradiation UV (365 nm) à température ambiante [282]. Les nanostructures ZnO ont été attachées ou pénétrées avec succès dans les cellules, ce qui suggère que les nanofeuilles ZnO avec une émission jaune-orange visible pourraient servir d'étiquette possible pour la bioimagerie.

III.3.2. Applications agricoles

Un large éventail de matériaux et de structures nanoparticulaires sont en cours de développement à des fins agricoles pour être utilisés comme engrais, herbicides, pesticides, capteurs et stimulants de qualité afin d'améliorer les pratiques agricoles traditionnelles [283]. En raison de facteurs comme la dérive, la photolyse, l'hydrolyse, la dégradation microbienne et le lessivage, les agrochimiques appliqués aux cultures sont perdus. Les nanoparticules et les nano-capsules sont utilisées pour réduire les dommages collatéraux et assurer une distribution efficace des engrais et des pesticides de manière contrôlée avec une spécificité de site élevée [284]. Les nano-capteurs peuvent détecter l'humidité et les nutriments du sol. Il a été signalé que les nanoparticules d'oxyde de zinc ont le potentiel d'augmenter le rendement et la croissance des cultures vivrières [285].

Pour évaluer le rôle du ZnO NPs, deux expériences sur le terrain ont été menées au cours des saisons 2018 et 2019 par Elshayb et al [286]. Les ZnO NPs ont été appliqués comme engrais à différentes concentrations, variant entre 20 et 60 mg/L comme pulvérisation foliaire. Le mélange de ZnSO₄ et de ZnO NP₄₀ a amélioré le rendement et l'absorption des nutriments (N, K, P et Zn) par rapport au traitement ZnSO₄ traditionnel. Néanmoins, le

traitement des ZnO NPs a nui à l'absorption de l'élément phosphoreux (P). Ainsi, le traitement en utilisant des ZnO NPs comme foliaire avec une très petite quantité (40 ppm) de ZnSO₄ basal a conduit à une bonne amélioration des caractéristiques agronomiques et physiologiques; finalement, un rendement plus élevé et des grains de riz enrichis en nutriments ont été obtenus.

III.3.3. Cosmétiques

Dans l'industrie cosmétique, nanomatériaux utilisés dans différents types et formes. Les principaux avantages de l'utilisation de nanomatériaux en cosmétique sont : pénétration efficace dans la peau pour une meilleure livraison des ingrédients des produits, transparence, nouveaux éléments de couleur et effets de longue durée. Le but derrière l'utilisation des nanomatériaux dans les cosmétiques est de fournir la quantité requise d'ingrédient à la partie désirée du corps et à long terme de stabilité[287]. Les produits cosmétiques à base de nanomatériaux sont des écrans solaires contenant des nanoparticules atténuant le rayonnement UV tout en supprimant les radicaux libres générés par les lampes UV, les produits de soins dentaires, les teintures capillaires durables avec des nanotubes de carbone offrant l'étouffement, Crèmes condensées et anti-âge avec des ingrédients actifs incorporés dans des nanoparticules de polymères synthétiques agissant comme exhausteurs de perméabilité cutanée [288]. Une bonne texture, une meilleure diffusion et un facteur de protection solaire amélioré (FPS) ont prouvé que les nanoparticules d'oxyde de zinc étaient souhaitables dans l'industrie cosmétique [289].

III.3.4. Emballage des aliments

Comme le zinc est un oligo-élément essentiel, l'oxyde de zinc est actuellement inscrit sur la liste des substances généralement reconnues comme sûres par la Food and Drug Administration des États-Unis et utilisé comme additif alimentaire. Les matériaux à l'échelle nanométrique peuvent être utilisés dans l'emballage des aliments sous forme de barrières et de propriétés mécaniques, de détection d'agents pathogènes, d'emballage intelligent et actif présentant des avantages pour la sécurité et la qualité des alimentaires[290]. Afin de fournir des propriétés antimicrobiennes au matériau d'emballage, des nanoparticules d'oxyde de zinc ont été incorporées dans des matrices polymères, ce qui conduit à une amélioration des propriétés d'emballage. Principalement par trois mécanismes c.-à-d. par la libération d'ions antimicrobiens, en endommageant l'intégrité des cellules bactériennes et par la formation de ROS par l'effet du rayonnement

léger; les nanomatériaux ont amélioré la qualité de l'emballage alimentaire[291]. Aswathy Jayakumar et al. ont mis au point des pellicules d'amidon PVA sensibles au pH fabriquées avec de l'huile de muscade, des nanoparticules d'oxyde de zinc et de l'extrait de *jamun* avec une barrière à l'eau améliorée, une barrière aux UV, des propriétés mécaniques et antimicrobiennes [292].

III.3.5. Électronique

La nanostructure d'oxyde de zinc permet d'accéder à une nouvelle génération de dispositifs, car elle s'avère un matériau attrayant pour les applications dans les dispositifs électroniques, photoniques et à base de spin [293]. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande passante et interagit donc avec la lumière UV. Il s'agit d'un excellent filtre UV inorganique qui est utilisé comme photo-détecteur UV, dans les affichages d'émissions de champ ainsi que les dispositifs électriques et optiques (diodes électroluminescentes, lasers pompés optiquement, transistors transparents à couches minces) et les cellules solaires [294][295]. Il est utilisé comme couche d'injection d'électrons pour les OLED, comme matériau de couche de transport d'électrons (ETL) ainsi que pour améliorer les propriétés de surface et électroniques des VPO directs et inversés.

Thomas R. Andersen et al.,[296] ont étudié la pertinence de différents matériaux inorganiques en tant que couches de transport d'électrons dans des cellules solaires organiques entièrement roll-to-roll (RTR). Ils ont trouvé la couche tampon d'électrons ZnO comme la plus prometteuse ETL pour les photovoltaïques imprimés roll-to-roll. En raison de la variété des morphologies de mésophase et de la réponse rapide aux stimuli externes tels que la température et les champs électriques ou magnétiques, font des cristaux liquides un candidat unique [297]. Des études montrent que le film mince ayant la plus faible densité aréale de nanofils ZnO présente de meilleures caractéristiques d'émission de champ que le nanotube de carbone [298]. Un nano-générateur piézoélectrique à base de nanofils d'oxyde de zinc à moteur sonore a obtenu une tension de sortie CA, rapportée par Seung Nam Cha et ses collaborateurs [299]. En utilisant les propriétés doubles piézoélectriques et semi-conductrices couplées de ZnO, X. Wang et al., [300] ont démontré un transistor à effet de champ piézoélectrique (PE-FET) qui était composé d'un nanofil d'oxyde de zinc ou d'une nano-ceinture.

III.3.6. Construction

L'utilisation de nanostructures dans la construction peut améliorer les processus de construction en les rendant plus rapides, peu coûteux et sûrs. Les produits nanoactifs sont le béton, le verre, les revêtements, les aciers, les briques et le bois. L'avantage des nanoparticules sur la microstructure et la performance des matériaux à base de ciment est dû au fait que les nanoparticules remplissent les vides entre les grains de ciment, entraînant l'immobilisation de l'eau libre; favoriser les cristaux de petite taille; améliorer la structure de la zone de contact des agrégats, ce qui se traduit par une meilleure liaison entre les agrégats et la pâte de ciment; et assurer l'arrêt des fissures et des effets d'enclenchement entre les plans de glissement, ce qui améliore la ténacité; résistance au cisaillement, à la traction et à la flexion du matériau à base de ciment [301]. Ali Nazari et ShadiRiahi ont étudié les effets des nanoparticules d'oxyde de zinc sur les évaluations de résistance et la perméabilité du béton dans différents milieux de durcissement. Ils ont constaté que les spécimens contenant des nanoparticules ZnO ont une résistance significativement plus élevée par rapport aux spécimens sans elle, à chaque âge de durcissement [302].

III.3.7. Textile

L'oxyde de zinc est l'un des matériaux les plus prometteurs pour le développement de produits textiles haute performance car il a antimicrobien, autonettoyant, ignifuge, thermo-isolant, UV-protecteur, hydrophobe, propriétés électriquement conductrices ainsi que textile présentant une gestion de l'humidité [303]. S. Kathirvelu et al., font état de la synthèse et de la caractérisation des nanoparticules ZnO et de leur application sur les tissus de coton et de polyester pour la protection contre les rayons UV [304]. Les tissus de coton autonettoyants ont été fabriqués en enduisant les nanoparticules d'oxyde de zinc photocatalytique sur les surfaces de coton au moyen d'un procédé traditionnel de revêtement par trempage à sec, Comme indiqué par Chunhong Zhu et al., La propriété d'auto-nettoyage des tissus dépend directement de la teneur en nanoparticules d'oxyde de zinc; cela signifie que le poids élevé des nanoparticules d'oxyde de zinc dans le tissu enduit a entraîné une dégradation photolytique plus accentuée[305]. Comme la solidité de lavage est corrélée avec l'adhésion de nanoparticules au tissu; Les nanoparticules peuvent donner une grande durabilité aux tissus traités car ils ont une grande surface et une grande énergie de surface qui le rend ont une meilleure affinité pour les tissus et conduisent à une augmentation de la durabilité des fonctions textiles désirées [306].

III.4. Applications des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂NPs)

Le dioxyde de titane appartient à la famille des oxydes métalliques de transition. Le dioxyde de titane (TiO₂) est l'un des meilleurs semi-conducteurs pour la réaction de sensibilisation. TiO₂ a une énergie d'écart de bande (E_g) = 3,2 eV, cela signifie qu'il absorbe le rayonnement en dessous de 390 nm, pour la photoexcitation. Il est biologiquement et chimiquement inerte; il est stable en ce qui concerne la photocorrosion et la corrosion chimique; et il est peu coûteux. De plus, lorsque le TiO₂ est en suspension dans l'eau, sa surface est hydroxylée et les groupes hydroxyles sont la source du puissant radical hydroxyle qui peut oxyder la plupart des composés organiques en CO₂ et en acides minéraux[307].

Le dioxyde de titane (TiO₂) fait désormais partie de notre quotidien. On le trouve dans divers biens de consommation et produits d'usage quotidien comme les cosmétiques, les peintures, les teintures et les vernis, les textiles, le papier et les plastiques, les aliments et les médicaments, et même les pavés. Au cours des dernières années, les semi-conducteurs, en particulier le dioxyde de titane, ont été largement utilisés comme photocatalyseurs. Il est bien connu que le processus de photocatalyse comporte trois étapes principales : (1) génération d'électrons et de trous après absorption des photons; (2) séparation et migration de la charge; (3) transition de la charge et de la réaction entre les porteurs et le réactif. Jusqu'à présent, le TiO₂ a été principalement appliqué dans les domaines de la conservation de l'environnement, des nouvelles ressources énergétiques, et ainsi de suite.[308]

La nanotechnologie a permis d'énormes percées dans le développement des matériaux et, de nos jours, est bien établie dans divers domaines économiques. Parmi les différents nanomatériaux, les nanoparticules TiO₂ (NP) occupent une position particulière, car ils se distinguent par leur haute disponibilité, une activité photocatalytique élevée, et un prix favorable, qui les rendent utiles dans la production de peintures, plastiques, papier, cosmétiques, aliments, meubles, textiles, etc.

III.4.1. Applications dans l'environnement

Le développement industriel s'accompagne souvent de la pollution de l'environnement, en particulier de l'eau. Le traitement photocatalytique de l'eau par semi-conducteurs hétérogènes sous lumière visible est considéré comme une technologie écologique. La

photocatalyse implique la génération d'un grand nombre d'électrons et de trous à la surface du TiO_2 après l'absorption des photons; les trous photogénérés ont une capacité d'oxydation considérable et peuvent dégrader presque tous les contaminants organiques, y compris le dioxyde de carbone (CO_2). Cependant, en raison de ses propres lacunes, telles qu'un large écart de bande et une recombinaison rapide des électrons et des trous, TiO_2 ne peut pas utiliser pleinement la lumière du soleil pour éliminer les polluants dans l'eau.

Wang et al.,[309]ont signalé une hydrogénation par nanofeuilles de TiO_2 avec des facettes exposées {001} maintenues par la formation de liaisons Ti-H . En reculant le produit hydrothermique vierge de taille fine sous atmosphère d'hydrogène à haute pression, l'hydrogénation des nanofeuilles d'anatase TiO_2 F-modifiée (avec des pourcentages élevés de {001} facettes exposées) a été réalisée. Sous UV-Vis et irradiation de la lumière visible, ce matériau a décomposé le bleu de méthylène (MB) plus rapidement que le P25 et le TiO_2 pur.

Ling et al.,[310]ont préparé des nanoparticules TiO_2 (d'un diamètre de 10 à 23 nm) qui présentaient une activité photocatalytique . Le taux de dégradation initial du phénol par un nanocatalyseur TiO_2 était 6 fois plus élevé que celui obtenu avec H_2O_2 seul, et l'ajout de H_2O_2 à TiO_2 peut augmenter la concentration initiale de radicaux hydroxyles et accélérer le taux de dégradation. Hao et al.,[311]ont mis au point un nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{GO}$ (par synthèse hydrothermique), qui présentait une excellente absorbance optique et une excellente activité photocatalytique pour la dégradation du bisphénol A.

Tout comme les développements industriels et technologiques peuvent entraîner une pollution de l'eau, l'atmosphère peut être affectée par les polluants toxiques émis par les usines de fabrication de produits chimiques, les centrales électriques, les installations industrielles, les technologies de transport, La pollution atmosphérique a des répercussions sur la santé de l'environnement mondial et sur l'éventail d'espèces qui y vivent, et de nouvelles techniques sont recherchées pour réduire les émissions atmosphériques nocives. Une oxydation et une réduction très efficaces pendant la photocatalyse sont considérées comme une méthode efficace pour dégrader les polluants atmosphériques inorganiques et organiques afin d'améliorer la qualité de l'air [312][313].Kakeru et al.,[314] ont préparé des nanoparticules TiO_2 avec des sous-nanograppes de palladium (<1 nm) en utilisant la technique des aérosols de flamme . Sous la lumière du soleil, ces matériaux peuvent éliminer les NO_x à environ 3 à 7 fois le taux de TiO_2 commercial (P25, Evonik) (sans Pd).

III.4.2. Applications dans le domaine de l'énergie

Puisque les semi-conducteurs absorbent les photons pour produire des porteurs photoniques et que les porteurs photoniques se déplacent et se séparent en même temps, l'énergie électrique peut être obtenue par transport de charge. Le TiO_2 peut également être appliqué aux cellules solaires sensibilisées aux colorants, aux batteries Li-ion, aux batteries Na-ion et aux super condensateurs. Liu et al.,[315] ont synthétisé un fil nanométrique Ti@TiO_2 semblable à un ressort qui pourrait être utilisé comme photo-anode dans les cellules solaires sensibilisées aux colorants; cette configuration a montré un taux de maintien de l'efficacité de conversion de plus de 95,95 % .

Une autre étude a rapporté l'utilisation de nanotubes d'anatase TiO_2 sur les réseaux de nano-barres de TiO_2 rutilés comme photo-anodes dans les cellules solaires quantiques sensibilisées par points, qui ont une petite épaisseur de 1 μm et une excellente efficacité de conversion d'énergie solaire d'environ 1,04%; c'est presque 2,7 fois plus élevé que les efficacités de conversion mesurées pour les cellules solaires à l'aide des photoanodes originales du réseau de nanobarres TiO_2 [316].

Kim et al.,[317] ont mis au point un réseau de nanotubes TiO_2 de couleur noire synthétisé par auto-dopage électrochimique d'un réseau de nanotubes TiO_2 amorphe et recuit N_2 ; le matériau présentait une bonne stabilité, une capacité élevée et une performance électrocatalytique, et est un excellent matériau pour les super condensateurs et les anodes à oxyde.

III.4.3. Autres applications

Les TiO_2 NPs à l'échelle nanométrique sont fabriqués à l'aide d'extraits végétaux de *Psidium guajava*. La teneur en phénolique présente dans les feuilles réduit l'acide métatitanique en dioxyde de titane. La détermination de l'activité antibactérienne contre les organismes d'essai a créé un grand conflit d'intérêts lorsqu'elle a montré une zone d'inhibition plus grande que l'antibiotique standard tétracycline [318].

L'échec du traitement est souvent causé par la résistance aux insecticides et le non-respect des directives d'application pour les pédiculicides topiques. Une étude a été menée pour déterminer l'activité larvicide et pédiculicide des TiO_2 NPs synthétisés contre les larves du quatrième stade du vecteur du paludisme, *Anopheles subpictus grassii*, le pou de tête, *Pediculus humanus capitis* (De Geer) (*Phthiraptera* : *Pediculidae*) ainsi que contre le vecteur filariasis, *Culex quinquefasciatus* Say (*Diptères* : *Culicidae*). Les chercheurs ont

découvert que les TiO_2NPs qu'ils ont créés ont des propriétés anti-poux et *larvicide moustique* exceptionnelles [319].

Le TiO_2 présente les avantages du non toxicité, de la stabilité, de la biocompatibilité et de l'abondance naturelle. La préparation de TiO_2 avec une surface spécifique élevée peut être avantageuse dans les applications de transporteur de médicaments. Biki et al.,[320]ont conçu des nanoparticules de titane mésoporeuses (MTN) recouvertes d'acide hyaluronique pour guérir le cancer du sein en administrant efficacement la doxorubicine (DOX) aux cellules cancéreuses.

Dai et al.,[321]ont conçu et synthétisé un nouveau système d'administration de nanomédicaments pour le traitement synergique du cancer du poumon. Ils ont chargé DOX sur des nanofeuilles de TiO_2 traitées au H_2O_2 . De cette façon, la chimiothérapie et la radiothérapie ont été combinées efficacement pour la thérapie synergique des cancers.

Conclusion

La nanotechnologie influe sur toutes les dimensions de la discipline scientifique, du système économique et de tous les horizons de la vie, qui consistent en la conception, la synthèse et la manipulation de nanomatériaux pour une gamme d'applications telles que la biologie, la médecine, la catalyse, l'électronique, les cosmétiques, les énergies renouvelables, l'assainissement de l'environnement et ainsi de suite.

La présence de nanoparticules a été jugée très utile dans de nombreux domaines et a été reconnue dans le monde entier. Les nanoparticules d'argent sont populaires pour leurs applications catalytiques, antibactériennes et d'élimination des micro-organismes. D'autres applications des nanoparticules d'argent comprennent leur utilisation comme matériau de revêtement sélectif pour l'absorption de l'énergie solaire et comme récepteurs optiques pour le biolabel. Les nanoparticules d'or ont trouvé leur application comme biocapteurs dans les cellules vivantes et peuvent mener au diagnostic du cancer en plus de leurs autres applications.

Le dioxyde de titane est un matériau d'une grande importance dans de nombreux domaines, par exemple, la photocatalyse, les dispositifs à cellules solaires, les capteurs de gaz et les biomatériaux. Les propriétés non toxiques et biocompatibles de TiO_2 trouvent ses applications dans les sciences biomédicales telles que l'ingénierie des tissus osseux ainsi que dans les industries pharmaceutiques. Il a été confirmé que les catalyseurs de dioxyde de titane sont excellents et efficaces pour la dégradation et l'inhibition de nombreux contaminants toxiques de l'environnement. Les différentes applications de TiO_2 comprennent le nettoyage de l'air et de l'eau et le nettoyage des surfaces. Parmi ces diverses applications, il conviendra de citer quelques-unes du domaine de la technologie de purification de l'eau, qui est sans doute la priorité absolue de nos jours. Les technologies en pratique pour le traitement des eaux usées comprennent l'échange d'ions, l'osmose inverse, l'ultrafiltration, l'ozonisation, l'oxydation et l'adsorption. Le coût de fonctionnement élevé, l'efficacité relativement faible et la production de produits toxiques sont les principales préoccupations de ces technologies qui ont conduit à la recherche de nouvelles alternatives. Les nanomatériaux ont été explorés pour proposer des approches alternatives dans ce domaine.

En termes simples nanoparticules fait notre vie facile et le confort. L'avenir de la nanotechnologie est brillant en raison de son application dans divers domaines de la science.

Partie expérimental

Chapitre IV

Matériels et méthodes



Résumé : Ce chapitre fournit des détails sur les matériaux et les méthodes expérimentales utilisés dans la présente étude. De brèves descriptions des procédures utilisées pour la synthèse des nanoparticules d'argent, d'oxyde de zinc et de cuivre et leurs techniques de caractérisation sont données. Les méthodologies utilisées pour les études antimicrobiennes, photo-catalytiques et électrochimiques sont également expliquées

Partie expérimental

Chapitre IV. Matériels et Méthodes

IV.1. Les plantes médicinales étudiées

IV.1.1. *Juniperus communis L.*

- i. Description botanique
- ii. Principaux constituants
- iii. Classification botanique



IV.1.2. *Tilia L.*

- i. Description botanique
- ii. Principaux constituants
- iii. Classification botanique



IV.1.3. *Ephedra L.*

- i. Description botanique
- ii. Principaux constituants
- iii. Classification botanique



IV.1.1. *Juniperus communis L.*

A. Description botanique du *genévrier*

Le *Genévrier* est un arbuste dont la taille peut varier de 50 cm à 15 m de hauteur. Son tronc est couvert d'une écorce grise rugueuse, les feuilles sont en aiguilles très acérées. Elles sont rigides, vertes, avec une ligne blanche légèrement bleutée. Des fleurs jaune pâle poussent à l'aisselle des feuilles et sur des plants différents. Elles sont très petites, groupées en chatons. La floraison a lieu entre avril et mai. Les fruits (ou baies de genièvre) sont des cônes charnus et globuleux de 4 à 8 mm de diamètre. Ils sont verts, puis deviennent bleu-noir, ce n'est qu'à ce moment-là qu'ils sont consommables. , en mettant deux années à mûrir et contiennent trois graines [322].

B. Principaux constituants

- Huile essentielle, avec plus de 60 composants dont les monoterpènes, le myrcène, la sabinène, le limonène. Terpinènes (action diurétique).
- Tanins et flavonoïdes, bioflavonoïdes.
- Acides essentiels (propriétés anti-inflammatoires). Sucres et résine [323].

C. Classification botanique

Le *genévrier commun* était connu et utilisé dès l'Antiquité gréco-romaine. Il pousse dans toute l'Europe, Afrique, Asie et en Amérique du Nord.

Cette espèce pionnière pousse dans les landes sableuses comme sur les sols calcaires. Elle est fréquente sur les stations arides et ensoleillées. Cet arbre atteint couramment 4 à 15 m de haut dans la nature, et même 25 à 30 m pour certaines espèces. Il supporte les sols pauvres, sablonneux et secs, jusqu'à 4 500 m d'altitude.

”Une légende prétend que celui qui croquera chaque jour une baie de genévrier sera épargné par la maladie !” [324].

D. Histoire de l'utilisation du *genévrier* en phytothérapie

Le *genièvre* était déjà utilisé dans l'Antiquité : on en brûlait les rameaux, lors des épidémies de peste. Discorde estimait que les baies de genévrier, en breuvage, étaient efficaces contre les enflures du ventre. Les Indiens d'Amérique utilisaient le genévrier commun pour lutter contre des troubles variés tels que les maux d'estomac, les affections respiratoires ou pour accélérer un accouchement [325].

E. Propriétés médicinales du genévrier

Utilisation interne :

- Tonique digestif et apéritif, stimule l'estomac et favorise l'élimination des gaz.
- Diurétique et dépuratif : favorise la destruction de l'acide urique.
- Antidiabétique par augmentation périphérique du glucose et potentialisation de la sécrétion d'insuline. Activité anti-micobactérienne.
- Le bourgeon du genévrier est un régénérateur hépatocellulaire, un détoxifiant, un anti-inflammatoire et un protecteur rénal.
- L'huile essentielle est un anti-inflammatoire et un antalgique, un antiputride de l'intestin et un draineur du tissu sous-cutané.

Utilisation externe:

- Antirhumatismal[326].

La classification du genévrier commun dans le règne végétal est présentée dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV- 1: La classification du *genévrier commun*

Classification	
Règne	<i>Plantae</i>
Division	<i>Pinophyta</i>
Classe	<i>Pinopsida</i>
Ordre	<i>Pinales</i>
Famille	<i>Cupressaceae</i>
Genre	<i>Juniperus</i>
Espèce	<i>JuniperuscommunisL.</i>

***Figure IV.1: Images de Juniperuscommunis L.***

***IV.1.2. Tilia*L.**

A. Description botanique du tilleul

Le tilleul est un arbre sauvage et ornemental d'environ 15 à 30 m de hauteur, à feuilles caduques, dont les fleurs sont de couleur jaune clair. Arbre très présent en Europe et en Asie Mineure, il pousse à l'état sauvage dans des espaces variés : forêts, champs, mais également dans les jardins. Le tronc est plutôt court et sa cime est très ramifiée. Sa floraison estivale permet la récolte de ses fleurs, regroupées en forme de grappes et particulièrement odorantes. Les feuilles, caduques, sont de couleur vert clair, dentées et en forme de cœur. L'intérieur des feuilles est recouvert d'un fin duvet, le long des nervures. Les fruits du tilleul se présentent sous forme de petites capsules. Les tilleuls peuvent vivre jusqu'à quatre cents ans.

B. Principaux constituants

Le tilleul est principalement constitué de flavonoïdes, le kaempférol et la quercétine, d'acide (acide caféique), de mucilage (3%), d'huile essentielle à base de farnésol (0,05 à 1%) et de tanins. L'aubier du tilleul renferme également des polyphénols (phloroglucinol) et des tanins.[327]

C. Classification botanique

Le mot français tilleul est issu du latin populaire *tiliolus, diminutif d'une probable forme masculine *tilius. Cette dernière forme est à l'origine de l'ancien français teil (teill chez Raynaud de Lage) ou til (thil), encore utilisé dans diverses régions pour désigner l'arbre. Le latin classique *tilia* désignait déjà le tilleul. *tilia* proviendrait du grec *tilos, désignant la fibre, le liber du tilleul.

D. Histoire de l'utilisation du tilleul en phytothérapie tilleul

On retrouve à travers les époques des témoignages de préparations à base de fleurs ou d'écorces cuites, broyées et mélangées aux préparations culinaires. Le tilleul a de tout temps été utilisé pour ses vertus sédatives et calmantes. La forme la plus connue reste la tisane, élaborée à partir des fleurs et feuilles séchées, qui sont utilisées depuis le XVI^e siècle. En 1709 déjà, le médecin du roi écrivait que ["la décoction du bois du tilleul, surtout des jeunes branches, soulage les hydropiques" (malades atteints d'œdème ou d'insuffisance cardiaque). Pendant la Seconde Guerre mondiale, les feuilles de tilleul séchées étaient

tamisées en farine, appréciée pour ses qualités nutritives et son apport en protéines. Avec 1 kg de feuilles fraîches, on obtenait 300 g de farine. Le tilleul fait aujourd'hui partie des plantes médicinales en vente libre en France. Depuis le XIXe siècle, il existe en France une production industrielle de fleurs de tilleul, destinée à la phytothérapie et commercialisée sous diverses formes[328].

E. Propriétés médicinales du tilleul

Utilisation interne :

Troubles nerveux : diminue les spasmes, les palpitations, les maux de tête, les tensions, les crises d'angoisse, l'anxiété, la fatigue.

Insomnie : favorise le sommeil et l'endormissement.

Troubles digestifs : diminue les spasmes et les troubles digestifs liés au stress.

Troubles ORL : traite le rhume, diminue les sécrétions nasales, recommandé pour faire baisser la fièvre.

Utilisation externe:

Dermatologie : indication apaisante dans le cas de démangeaisons cutanées, crevasses, gerçures[329].

La classification du tilleul commun dans le règne végétal est présentée dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV- 2: La classification du *tilleul commun*

Classification	
Règne	<i>Plantae</i>
Division	<u><i>Magnoliophyta</i></u>
Classe	<i>Magnoliopsida</i>
Ordre	<i>Malvales</i>
Famille	<i>Malvaceae</i>
Genre	<i>Tilia</i>
Espèce	<i>Tilia L.</i>



Figure IV .1. Images de Tilia L. plant

IV.1.3. Ephedra L.

A. Description botanique de l'Ephedra

L'éphédra est un arbuste de 50 cm à 1 mètre de hauteur et souvent plus large que haut. Les tiges fortes, fines, cylindriques et ramifiées confèrent un aspect touffu, vert glauque. Elles supportent des feuilles opposées, longues, brunes, mortes et membraneuses sur les pieds âgés. C'est un arbrisseau trapu et dioïque (il y a des mâles et des femelles). A chaque ramification, il présente une gaine (feuille modifiée) de forme allongée et bilobée. Les fleurs sont de couleur jaune et les fruits rouges sont des akènes (un fruit à graine unique) qui ressemblent à des baies ou à des grains de raisins. Certaines espèces d'*éphédra* ne contiennent pas d'éphédrine, la substance active que contiennent l'*éphédrasinica* et ses cousins.

Les espèces de ce genre peuvent pousser dans des conditions semi-arides et désertiques, ce qui rend les six continents appropriés pour la croissance de ce genre. Ce dernier se développe habituellement dans des sols sableux, des pentes sèches et des côtés secs de montagnes [330] et qui poussent surtout dans la Chine, l'Inde, l'Égypte, le Moyen-Orient, en Europe et dans les Amériques [331].

B. Principaux constituants

Deux constituants principaux font de l'*éphédra* une plante très prisée en phytothérapie: L'éphédrine et la pseudo-éphédrine. Ces deux substances sont des alcaloïdes qui stimulent

le système nerveux central. L'éphédrine est une substance proche de l'adrénaline, aux effets moins puissants mais dont la durée d'action est bien plus durable.

Les espèces du genre *Ephedra* contiennent les alcaloïdes éphédrine, pseudoéphédrine, noréphédrine, norpseudoéphédrine, méthyléphédrine et méthyle pseudoéphédrine[332].

La signification médicinale des *Ephedra* est principalement basée sur les propriétés sympathomimétiques de l'éphédrine. La quantité d'éphédrine dans *Ephedra alata* est généralement de 0,05 à 0,19 %, tandis que la quantité de pseudo éphédrine est supérieure à 0,5 % [333]. Des analyses phytochimiques d'*Ephedra alata* ont indiqué la présence d'autres substances telles que : glycosides cardiaques, sucres réducteurs, flavonoïdes, composés phénoliques.[334]; [335]

C. Classification botanique

L'origine de l'*Ephedra* a parfois été considérée comme ancienne, peut-être dès ou avant l'éclatement de la Pangée (environ 200 millions d'années passant dans le Trias moyen). La famille des Ephedraceae représentée par le seul genre *Ephedra* inclue environ 40 espèces dans le monde.

D. Propriétés

Diurétiques, sudorifiques, antiallergiques, hypertensives, stimulantes, diététiques, décongestionnantes nasale...

E. Usage Traditionnel et Courant

Les études effectuées ont montré que l'éphédrine contenue dans la tige présente d'intéressantes propriétés. Elle favorise la lipolyse, entraînant une fonte du tissu adipeux mise à profit dans les régimes amincissants. De plus, elle augmente le métabolisme de base, forçant ainsi l'organisme à brûler plus de calories.

Elle est utilisée comme dilatatrice des bronches et permet un traitement approprié de l'asthme et des bronchites chroniques. L'éphédrine a une action vasoconstrictrice, décongestionnante et anti-inflammatoire de la muqueuse nasale. Elle diminue les sécrétions et supprime la sensation désagréable du "nez bouché" au cours des rhinites, les rhumes des foins et les sinusites[336].

La classification de *Ephedra* dans le règne végétal est présentée dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV- 3: La classification de l'*Ephedra*

Classification	
Règne	<i>Plantae</i>
Classe	<i>Gnetopsida</i>
Ordre	<i>Ephedrales</i>
Famille	<i>Ephedraceae</i>
Genre	<i>Ephedra</i>
Espèce	<i>Ephedra alata</i>



Figure IV .2. Images de l'*Ephedra alata* plant

IV.2. Matériels

Notre travail a été réalisé au niveau de laboratoire de dynamique interaction et réactivités des systèmes (DIRS) d'université Kasdi Merbah Ouargla.

Le nitrate d'argent (AgNO_3) produit par Biochem Chemopharma (France). Sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), acétate de zinc ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$) grade sigma, bleu de méthylène. Des plantes comme *Juniperus communis*, *Tilia* et *Ephedra alata* ont été

collectées en Touggourt. Un bouillon Mueller-Hinton pour l'activité antimicrobienne a été utilisé. Les cultures bactériennes *d'Escherichia coli* (ATCC 26922), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) et *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) ont été obtenus auprès du Laboratoire de Microbiologie de l'Hôpital de Touggourt. L'eau distillée a été utilisée comme solvant tout au long de l'expérience.

IV.3. Méthodes de caractérisations

Les équipements suivants ont été utilisés pour la caractérisation analytique des nanoparticules métalliques.

IV.3.1. Spectromètre UV-visible (UV-vis)

La spectroscopie UV-vis était la technique la plus importante et la plus simple pour confirmer la formation de nanoparticules métalliques. Les spectres UV-vis des nanoparticules synthétisés ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Techcomp modèle UV 2300II dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm. La cuvette de quartz de 1 cm de longueur de trajet a été utilisée. Toutes les solutions ont été préparées dans le milieu aqueux. L'eau distillée est utilisée comme référence dans toutes les études spectroscopiques UV-vis.

Pour mesurer l'absorbance de la solution colloïdale des nanoparticules, 0,5 ml de chaque suspension a été dilué avec de l'eau distillé et son spectre UV-Visible a été mesuré à température ambiante. De la même manière, la cinétique de réduction des ions a été suivie en mesurant un échantillonnage périodique de composant aqueux et en mesurant l'intensité du pic d'absorption plasmonique de surface UV-Visible.

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

La spectroscopie ATR-FTIR a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans la forme colloïdale des nanoparticules, l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée à l'aide d'IR-Affinity 1, Shimadzu FTIR Spectrometer dans l'intervalle de nombre d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} .

La solution aqueuse de nanoparticules a été centrifugée à 2500 rpm pendant 30 minutes et le surnageant a été décanté. Le résidu (pastille) a été lavé trois fois avec de l'eau distillé pour se débarrasser des espèces qui ne sont pas responsables du coiffage des nanoparticules. Les échantillons ont été séchés et analysés sur spectrophotomètre FTIR en mode de Réflexion diffuse. Les fréquences d'étirement et de flexion des liaisons dans les molécules ont été obtenues à partir de l'interaction du rayonnement infrarouge avec la matière.

IV.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les informations cristallographiques des nanoparticules ont été obtenues à partir des données XRD de poudre obtenues à partir d'un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance. La source des rayons X était le rayonnement Cu α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les échantillons des nanoparticules ont été réalisés par une lame en verre pour les études DRX. Le balayage a été effectué sur 2θ dans l'intervalle de 20° à 80° . L'instrument fonctionnait à un courant de 30 mA et une tension de 40 kV. Les mesures de diffraction sont basées sur l'équation de Bragg,

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4)$$

Où d est l'espacement atomique et θ l'angle d'incidence.

Les informations concernant la nature cristalline, le type de cristal, la taille des cristaux, l'homogénéité et la pureté des échantillons et l'orientation des cristaux dans l'espace, etc. ont été recueillies à partir des schémas de diffraction cristallographique des rayons X. Les données XRD obtenues ont été comparées aux fichiers de la bibliothèque du Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) pour tenir compte de leur structure cristalline.

V.3.4. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de surface de la poudre des nanoparticules séchée a été étudiée en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) JSM-7001F. L'analyse élémentaire a été réalisée en utilisant la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) (PhenomProx X).

IV.4. Synthèse des nanoparticules métalliques par voie verte

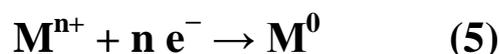
Le présent recherche est principalement axé sur la synthèse des nanoparticules de l'argent (AgNPs), de l'oxyde de zinc (ZnONPs) et de cuivre (CuONPs) à partir d'extraits des plantes de *Juniperus communis L.*, *Tilia L.* et *Ephedra alata* (des plantes à potentiel médical) respectivement, par une simple méthode de réduction verte. Les nanoparticules synthétisées sont caractérisées et appliquées pour des études d'activité biologique, photo-dégradation d'un colorant organique couramment trouvé, bleu de méthylène, et leur l'activité électrochimique.

IV.4.1. Mécanisme de biosynthèse verte des nanoparticules

En général, le mécanisme de synthèse des nanoparticules métalliques par l'extrait végétal comprend trois phases principales:

1. Nucléation (ou germination)

Les précurseurs métalliques sont dissous puis réduits pour donner des atomes métalliques de valence zéro. Selon l'équation :



Ou M désigne le métal.

La sursaturation élevée en atomes insolubles conduit à la formation de petits agrégats par collision. Cette étape est appelée la nucléation. Elle un modèle purement thermodynamique qui décrit la première étape dans la formation localisée d'une nouvelle phase solide thermodynamiquement stable au sein d'une phase liquide[337].

On peut qualitativement décrire la nucléation comme la succession de plusieurs étapes:

1. La première étape peut être dénommée étape d'incubation. La solution est alors métastable et des fluctuations de concentration apparaissent en son sein. Des petites particules apparaissent et disparaissent continuellement ;

2. Pendant cette période appelée nucléation à l'état quasi-stationnaire, des particules stables (i.e. dont le rayon est supérieur au rayon critique) sont produites à un taux constant;

3. Arrive à un certain point, le taux de nucléation diminue (souvent en raison d'une diminution de la sursaturation) et le nombre de particules dans le système devient constant;

4. Enfin le taux de nucléation devient négligeable et aucune nouvelle particule n'apparaît. Cependant, de nombreuses petites particules vont disparaître au profit de la croissance de plus grosses. Le nombre de particules diminue donc.

2. La croissance

La phase de croissance, se référant à la coalescence spontanée des nanoparticules dans laquelle des petites nanoparticules adjacentes s'unissent spontanément en particules de plus grande taille, qui s'accompagne d'une augmentation de la stabilité thermodynamique des nanoparticules [338].

3. Le murissement

Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le taux de sursaturation continue à diminuer. La croissance ne peut plus se poursuivre, et une dernière étape peut intervenir : c'est le phénomène de murissement d'Oswald. Dans la phase de terminaison, les nanoparticules acquièrent la conformation la plus énergétiquement favorable, ce processus étant fortement influencé par la capacité d'un extrait végétal à stabiliser les nanoparticules métalliques[339][340].

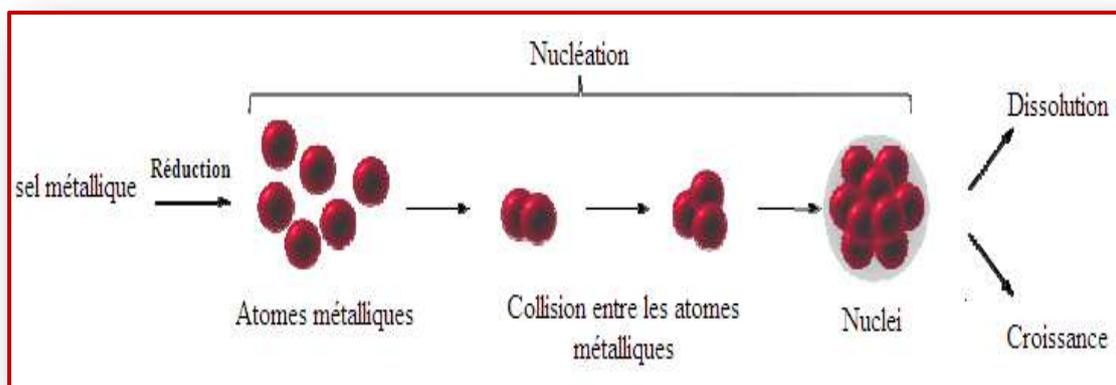


Figure IV. 4. Représentation schématique du mécanisme de formation de nanoparticules.

Le protocole de biosynthèse verte des nanoparticules est composé de deux étapes:

IV.4. 2. Préparation des extraits de plantes

Le matériel végétal utilisé dans le cadre de ce travail a été préparé suivant :

A. Préparation de l'extrait aqueux de *Juniperus Communis*

- ✓ Les feuilles fraîches de *Juniperus Communis* ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau du robinet puis de l'eau distillée pour éliminer toute particule de poussière.
- ✓ La plante a ensuite été séchée et broyée à une poudre fine.
- ✓ L'extrait de feuille a été préparé en ajoutant 30 g de poudre fine de plante à 100 ml d'eau distillée et chauffé à 60 °C pendant environ 10 minutes.
- ✓ Il a été conservé pendant 24 heures à température ambiante.

A la fin, L'extrait de feuille a été filtré à travers du papier filtre Whatman n°1 et stocké à 4 °C pour une étude plus approfondie.

B. Préparation de l'extrait aqueux de *Tilia L.* et d'*Ephedra alata*

Les feuilles fraîches de *Tilia L.* et les tiges d'*Ephedra alata* ont été recueillies. Ils ont été soigneusement lavés avec de l'eau courante et de l'eau distillée pour éliminer toute poussière et autres impuretés qui y adhéraient. Les feuilles et les tiges ont été séchées et broyées à une poudre fine. 20 g ont été bouillies avec 200 ml d'eau distillée pendant 15 minutes dans un ballon rond. L'extrait obtenu a été refroidi et filtré sur du papier filtre Whatman No. 1, et le filtrat a été recueilli et stocké à 4°C dans un réfrigérateur pour d'autres études.

IV.4. 3. Biosynthèse des nanoparticules

A. Nanoparticules d'argent (AgNPs)

- 50 ml de solution d'AgNO₃ (10 mM) ont été mélangés avec 10 ml d'extrait aqueux de feuilles de *Juniperus communis* sous agitation magnétique à température ambiante pendant 15 min.
- La couleur de la solution est devenue marron foncé, ce qui confirme la bioréduction des ions d'argent.
- Les nanoparticules obtenues ont été purifiées par centrifugation de la solution brunâtre foncée à 9000 rpm pendant 20 min, et les pastilles résultantes ont été rincées trois fois à l'aide d'eau distillée.

Tableau IV- 4. Propriétés chimiques et physiques de nitrate d'argent

Propriétés chimiques	
Formule	AgNO ₃ [Isomères]
Masse molaire	169,873 1 ± 0,001 3 g/mol Ag 63,5 %, N 8,25 %, O 28,26 %,
Propriétés physiques	
T° fusion	212 °C
T° ébullition	Se décompose au-dessous du point d'ébullition à 444 °C
Solubilité	35 g L ⁻¹ (méthanol) 2 340 g L ⁻¹ (eau, 25 °C) 104 g/L (eau, 100 °C) 3,95 g L ⁻¹ (acétone)
Masse volumique	4,352 g cm ⁻³

B. Nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnONPs)

Pour la synthèse biologique des nanoparticules ZnO, 30 ml d'extrait de *Tilia L* .chauffé à 60 °C et en agitation constante 0,1 M d'acétate de zinc dihydraté a été ajouté jusqu'à ce qu'il soit réduit à un précipité de couleur jaune foncé. La solution contenant le précipité a été centrifugée à 6 000 tr/min pendant 20 à 25 min pour obtenir les nanoparticules. Le précipité a été lavé plusieurs fois à l'aide d'eau distillée.

Tableau IV- 5. Propriétés chimiques et physiques d'Acétate de zinc

Propriétés chimiques	
Formule	C ₄ H ₆ O ₄ Zn
Masse molaire	183,47 ± 0,02 g/mol C 26,19 %, H 3,3 %, O 34,88 %, Zn 35,64 %,
Propriétés physiques	
T° fusion	237 °C2 (décomposition; le dihydrate perd son eau à 100 °C)
Solubilité	430 g·L ⁻¹
Masse volumique	1,84 g·cm ⁻³ (anhydre) 1,735 g·cm ⁻³ (dihydrate)

C. Nanoparticules de cuivre (CuONPs)

10 ml d'extrait de tiges d'*éphédra* sont ajoutés à 90 ml de solution de sulfate de cuivre 10 mmol et agités magnétiquement à température ambiante. La couleur de la solution passe du bleu au vert clair. Ce changement de couleur est attribué à l'interaction des groupes fonctionnels des composés phytochimiques, formant ainsi des complexes métalliques coiffés. Ensuite, le mélange est chauffé à 100°C pendant 20 minutes.

Puis le mélange est centrifugé pendant 30 minutes à 10000 rpm et Le précipité vert est ensuite retiré et lavé à plusieurs reprises pendant 3 fois avec de l'eau distillée suivie d'éthanol pour éliminer les impuretés.

Tableau IV- 6. Propriétés chimiques et physiques de sulfate de cuivre

Propriétés chimiques	
Formule	CuSO ₄ CuSO ₄ · 5 H ₂ O (hydraté)
Masse molaire	159,609 ± 0,009 g/mol Cu 39,81 %, O 40,1 %, S 20,09 %, 249,6 g/mol (pentahydrate)
Propriétés physiques	
T° fusion	(décomposition) : 110 °C (pentahydrate)
T° ébullition	Se décompose au-dessous du point d'ébullition à 650 °C (anhydre)
Solubilité	dans l'eau à 0 °C : 317 g·l ⁻¹ ; (pentahydrate) dans l'eau à 100 °C : 2 033 g·l ⁻¹
Masse volumique	3,6 g·cm ⁻³ (anhydre), 2,3 g·cm ⁻³ (pentahydrate)

Pour chaque synthèse, le précipité a été séché à 60 °C pendant 8 heures dans un four pour produire des nanoparticules. Ensuite calciné à 300⁰C pendant 2 heures. Enfin, En utilisant le mortier et le pilon, la poudre obtenue a été écrasée pour finalement obtenir les nanopoudres uniformes et stockées loin de la lumière, qui a ensuite été utilisé pour la caractérisation.



Figure IV- 5 : le protocole de la synthèse verte des AgNPs en utilisant de *Juniperus Communis L.*

IV.5. Activité antibactérienne

L'activité antimicrobienne des AgNPs, ZnONPs et CuONPs ont été étudiées contre trois types différents de bactéries pathogènes : *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa* (Gram-négatif), *Staphylococcus aureus* (Gram-positif) en utilisant la méthode de diffusion sur disque. Dans ces expériences, la Mueller-Hinton Agar pour bactéries a été utilisée. La solution d'extrait de feuille a été utilisée comme témoin, tout le matériel utilisé pour le test antibactérien a été stérilisé.

IV.5.1. Préparation de l'inoculum

Les souches bactériennes d'essai ont été transférées des cultures mères et étalées sur des plaques de gélose nutritive (NG) et incubées pendant 24 heures. Des colonies bactériennes bien séparées ont ensuite été utilisées comme inoculum. Les bactéries ont été transférées à l'aide d'une boucle bactériologique dans du NG autoclave qui a été refroidi à environ 37°C dans un bain d'eau et mélangé en remuant doucement les flacons. Le milieu a ensuite été versé sur des boîtes de pétri stériles, laissé se solidifier et utilisé pour le bio-test.

IV.5.2. Préparation des solutions d'essai

Les échantillons de la solution de nanoparticules d'argent synthétisée ont été préparés à une concentration de 20 mg/mL par dissolution dans de l'eau distillée. Les zones d'inhibition ont été mesurées après 24 heures d'incubation. L'ampleur de l'effet antimicrobien contre *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Staphylococcus aureus* a été déterminée sur la base de la zone d'inhibition mesurée dans les tests de diffusion sur disque.

Pour déterminer l'activité antibactérienne des CuONPs, ZnONPs on prépare respectivement 500 mg/ml, 250 mg/ml et 125 mg/ml d'eau distillée. Les boîtes de pétri sont incubées à 37 °C pendant 24 heures. Après incubation, la zone d'inhibition est mesurée avec une règle.

IV.5.3. Mécanismes d'activité antibactérienne

Les mécanismes cellulaires incriminés sont principalement [341]:

- **l'apoptose** : la mort cellulaire débute par une peroxydation des lipides membranaires. Cela activerait les caspases qui induisent l'apoptose.

- l'exposition aux nanoparticules pourrait provoquer de l'**inflammation** en pénétrant profondément dans les cellules en échappant aux macrophages alvéolaires.
- le **stress oxydant** à travers une production accrue d'espèces réactives à l'oxygène. Ces radicaux libres sont des molécules très instables qui peuvent provoquer des lésions dans la cellule.
- la **génotoxicité** et l'altération de l'ADN

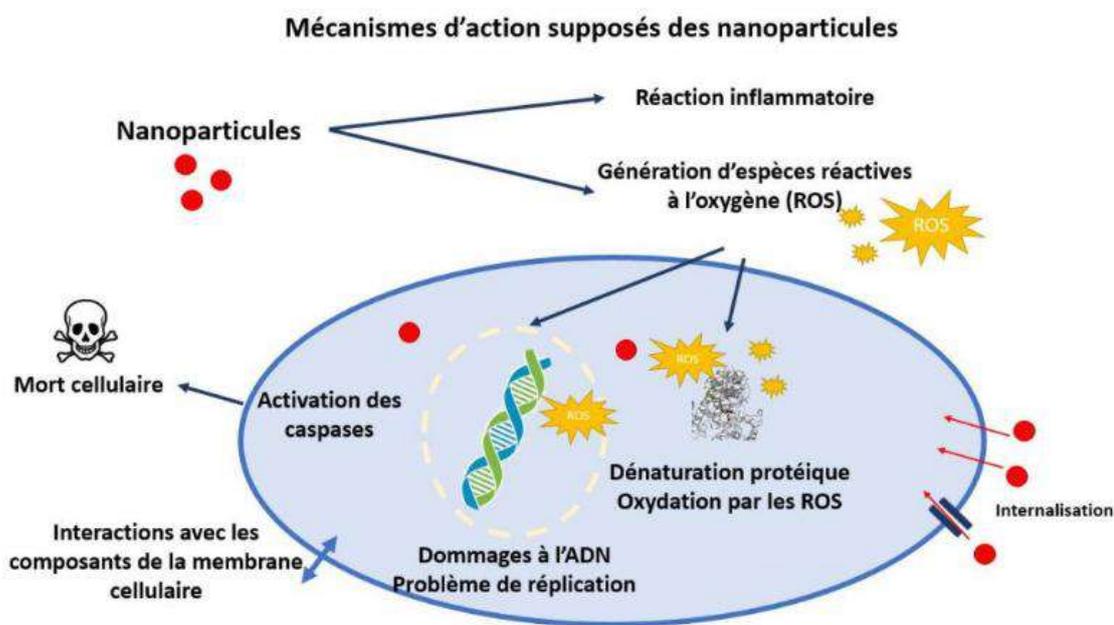


Figure IV- 6: *Les mécanismes d'action supposés des nanoparticules*

IV.6. Evaluation de l'activité photocatalytique

L'évaluation de l'activité photocatalytique consiste à suivre la dégradation d'un composé organique sous irradiation solaire ou UV en fonction du temps. Les solutions sont prélevées puis filtrées ou centrifugées pour suspendre l'effet des nanoparticules d'argent. Le polluant a été analysé par une méthode spécifique.

Pour le bleu de méthylène, cet est de colorant qui absorbe dans le visible, le pic d'absorption est situé à 664 nm. Le mélange réactionnel, contenu dans un bécher en verre, est constitué de 10mL de solution du colorant de concentration 20 ppm dans lesquels ont été ajoutés 10 mg d'échantillon à tester. Le suivi de la concentration du colorant au sein du mélange réactionnel a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, par mesure

de l'absorbance à la longueur d'onde de le pic principale. Le échantillon a été centrifugé avant chaque mesure d'absorbance afin d'éliminer les résidus de poudre.

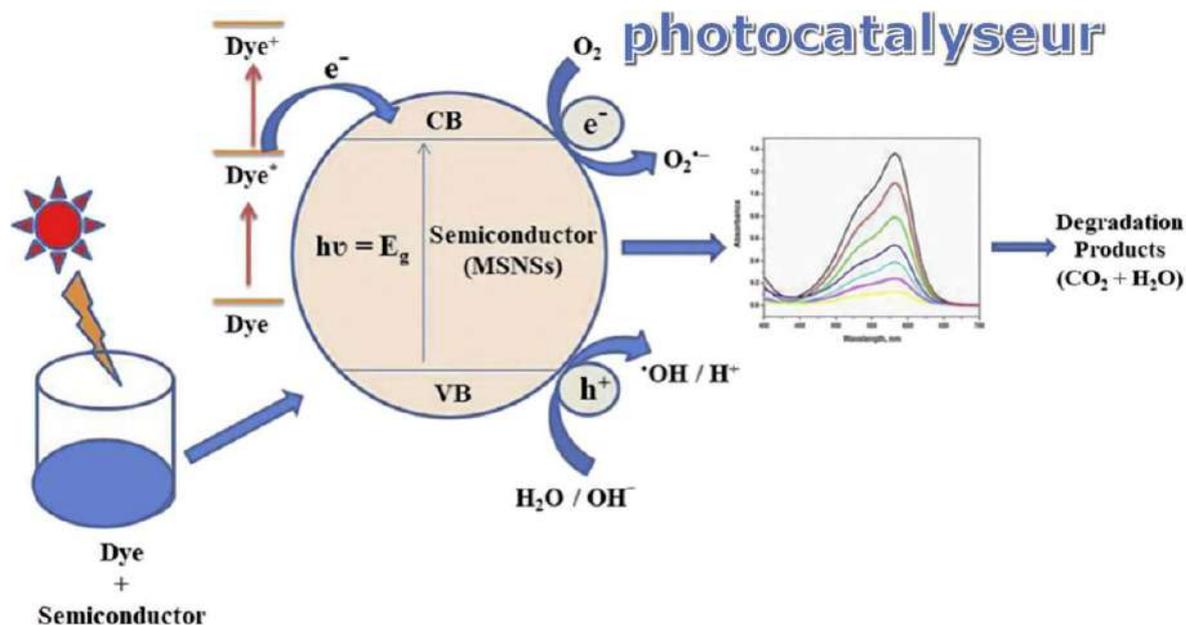


Figure IV- 7. Mécanisme d'activité photocatalytique

IV.7. Etude Voltamétrique Cyclique (CV)

Voltamétrie cyclique est une méthode analytique importante et commune en électrochimie. CV peut être utilisé pour trouver des informations sur l'électro-activité des composés, pour surveiller les réactions chimiques couplées, pour déterminer les mécanismes et les taux des réactions d'oxydation/réduction, pour étudier les surfaces des électrodes, etc.

La méthode consiste en un balayage vers l'avant du potentiel sur l'électrode de travail, suivi d'un balayage vers l'arrière pour décrire le cycle potentiel. Les courbes de retour ont été obtenues en inversant le sens du balayage potentiel. La courbe finale représentant la variation de l'intensité du courant avec le potentiel s'appelle un voltammogramme.

La cellule électrochimique pour C.V a généralement trois électrodes : électrodes de travail (WE), contre-électrode (CE), et électrode de référence (RE). Dans l'expérience CV, le potentiel appliqué est nécessaire pour désirer des niveaux en fonction des espèces électroactives. Le potentiel de WE est modifié linéairement à mesure que les potentiels appliqués vont et viennent avec le temps. Le courant passe par un WE et un CE dans une solution électrolytique, et le courant de l'électrode de travail est mesuré en fonction du

potentiel. Le potentiel du WE est mesuré par rapport au RE pendant l'acquisition potentielle.[342]

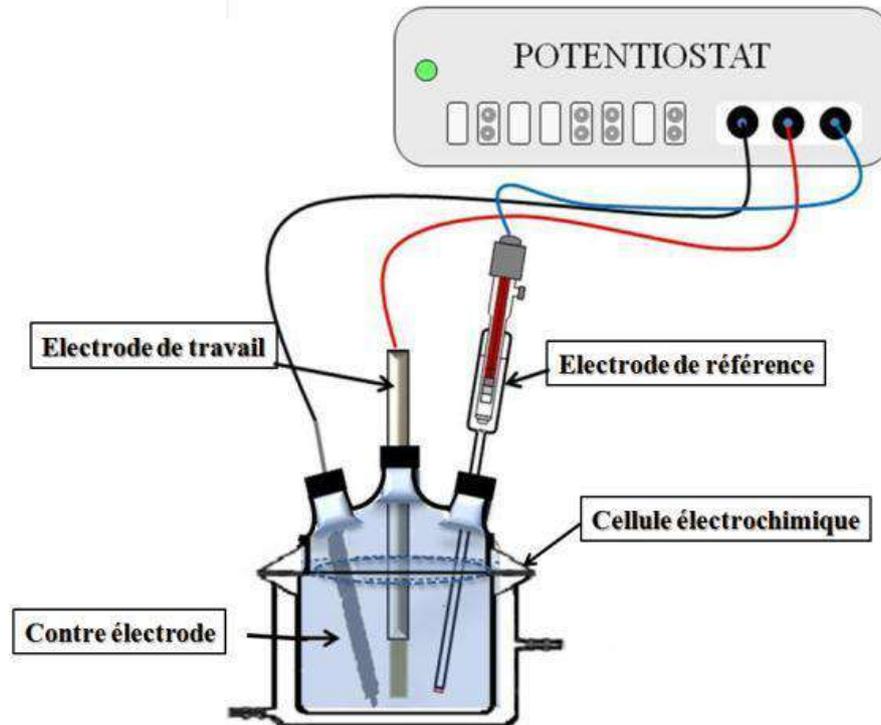
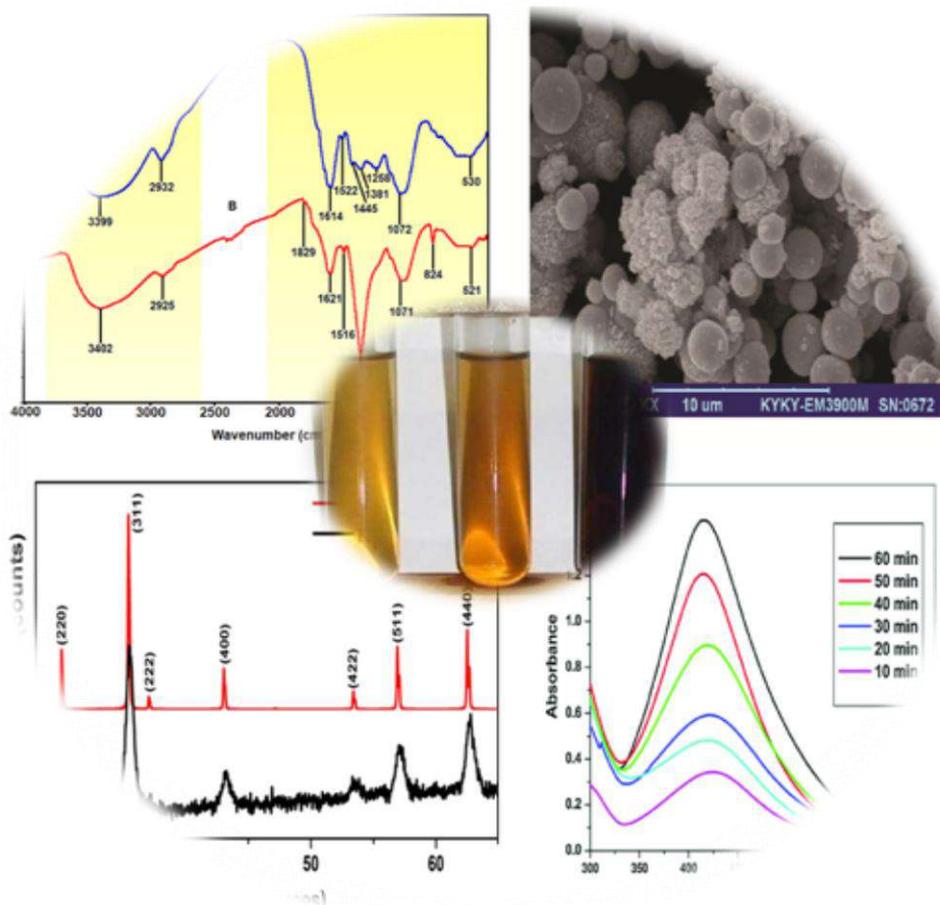


Figure IV- 8- 1. Représentation schématique d'une cellule électrochimique

Chapitre V

Résultats et discussion



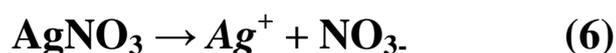
Chapitre V. Résultats et discussions

La présente étude rapporte la cinétique de formation des nanoparticules d'argent, oxyde de zinc et oxyde de cuivre par la réduction d'ions aqueux à l'aide trois d'extraits végétal *Juniperus Communis L.*, *TaliaL.* et *Ephedra* respectivement.

V.1. biosynthèse de nanoparticules

Les AgNPs, CuONPs et ZnONPs ont été synthétisés efficacement en utilisant les paramètres optimisés. La synthèse des nanoparticules a été vue visuellement par le changement de couleur dans le mélange de réaction indiquant la formation de nanoparticules par *Juniperus Communis. L.*, *Ephedra. L* et *Talia*. Les extraits, respectivement.

Des nanoparticules d'argent ont été synthétisées en utilisant l'extrait de *Juniperus Communis. L.* Biomolécules (phénoliques et flavonoïdes) contenus dans le *Juniperus Communis*. L'extrait joue un double rôle dans la réduction et la couverture des ions argentés (stabilisateurs) dans la synthèse des AgNPs. L'oxydation des groupes phénoliques entraîne la formation de radicaux phénoxy instables. Ces radicaux sont stabilisés par le déplacement continu des électrons dans le cycle aromatique et réduisent constamment les ions Ag^+ dans les noyaux Ag^0 [343][344]. C'est la première étape de la synthèse



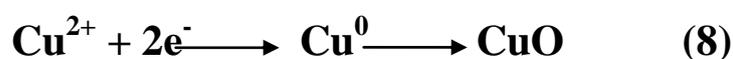
En ajoutant l'extrait de feuille à la solution de nitrate d'argent, la réaction de synthèse a commencé en quelques minutes et le changement de couleur s'est produit dans le mélange de réaction. La solution incolore de nitrate d'argent s'est transformée en solution de couleur brune dans les 5 min indiquant la formation d'AgNPs. Au fur et à mesure que le temps d'incubation augmentait, l'intensité des couleurs augmentait également en raison d'une plus grande synthèse d'AgNPs et finalement il est devenu brun foncé à 24 h (Fig. V.1).



Figure V. 1: Biosynthèse des nanoparticules d'argent par extrait *Juniperus Communis*.
L

En ajoutant de l'extrait de tiges d'*Ephedra* à la solution de Sulfate de cuivre pentahydraté, la réaction de synthèse a commencé en quelques minutes et un changement de couleur s'est produit dans le mélange de réaction. La solution de sulfate de cuivre pentahydraté bleu s'est transformée en solution de couleur verte dans les 10 min indiquant la formation de CuONPs. Comme le temps d'incubation a augmenté, l'intensité de la couleur a également augmenté en raison de plus de synthèse de CuONPs et finalement il est devenu la couleur vert foncé à 24 h.

Les CuONPs ont été effectuée en utilisant les tiges d'éphédra. Les phytochimiques agissent comme agent réducteur et agent de confinement et aident à minimiser l'agglomération des CuONPs en contrôlant la morphologie et en protégeant et stabilisant les NPs formés. Atome d'oxygène du groupe ester et groupement hydroxyle phénolique des composés phytochimiques se lient au métal par chélation pour former un complexe hydroxyle métalephénolé.



La synthèse des ZnONPs a été effectuée par addition d'acétate de zinc dihydraté à l'extrait d'*Talia L.* comme agent réducteur et stabilisant, mélange réactionnel transformé en jaunefoncé qui indique la formation de nanoparticules d'oxyde de zinc.

Le temps nécessaire pour réduire l'ion métallique et la formation de nanoparticules par divers extraits végétaux variait de 30 secondes à 7 jours [345] tandis que *Juniperus Communis. L*, *Ephedra. L* et *Talia. L* extrait requis moins de temps pour la formation de nanoparticules. Il est très rapide, simple, économique et écologique.

V.2. Caractérisations des nanoparticules

V.2.1. Spectroscopie UV-visible

La propriété optique est l'un des aspects importants pour la caractérisation des nanoparticules. L'analyse spectroscopique UV-Vis est une technique importante pour déterminer la formation cinétique de nanoparticules en milieu aqueux.

La formation des AgNPs a été confirmée par la détection de la bande d'absorption par résonance plasmonique de surface (SPR) à environ 450 nm dans la région UV-vis. La formation de SPR a été attribuée à l'oscillation résonante des électrons conducteurs présents à la surface de la nanoparticule, causée par une interaction avec les ondes électromagnétiques. De plus, la présence d'une seule bande SPR dans le spectre UV-vis associée à la formation de nanoparticules uniformément, Comme le montre la Fig. V.2, le maximum de la bande SPR est situé à 450 nm (longueur d'onde relative faible), ce qui suggère la formation de petites nanoparticules.

Les modèles de SPR, caractéristiques des nanoparticules métalliques, dépendent fortement de la taille des particules, des molécules stabilisantes ou des particules adsorbées à la surface et de la constante diélectrique du milieu. Les bandes SPR observées, avec une augmentation du temps de réaction, indiquent la formation de molécules anisotropiques qui se sont stabilisées plus tard dans le milieu [346]. En outre, Des rapports similaires ont également été observés par T. Rasheed et al., (2017); Rolim et al., (2018) ; Dubey et al., (2010) [157], [347], [348] sur l'absorption par résonance plasmonique de surface .

De nombreux facteurs tels que la taille des particules, la forme de la nanoparticule, la nature chimique du matériau métallique, la longueur d'onde de la lumière incidente, le type

de matériau et les milieux environnants pourraient influencer l'intensité d'absorption et les processus de dispersion des nanoparticules métalliques [349].

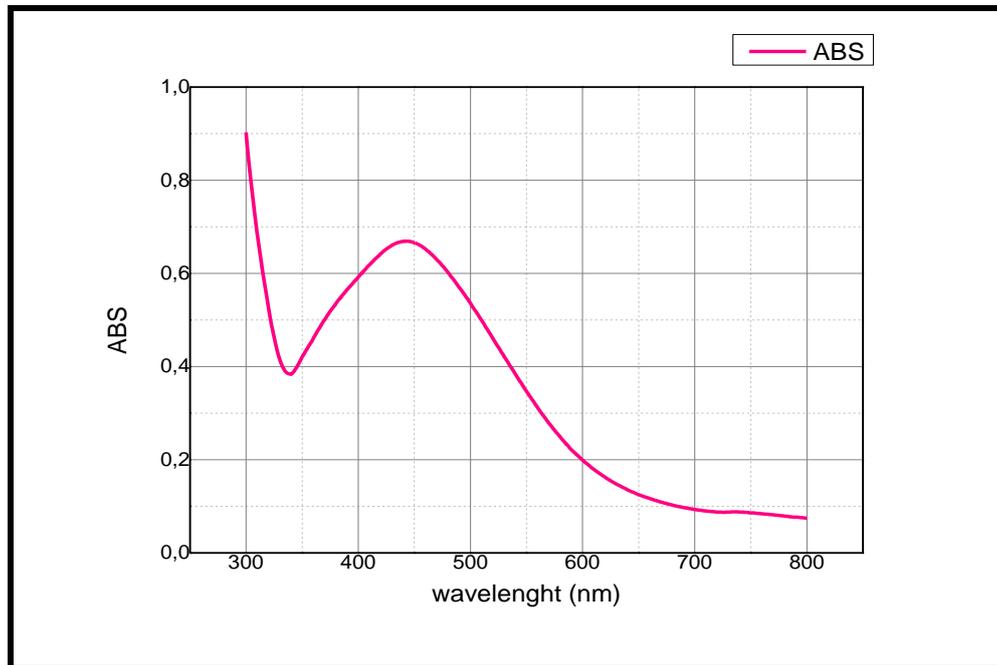


Figure V. 2: Spectre UV-visible de nanoparticules d'argent par *Juniperus Communis*.

Les CuONPs ont été synthétisés efficacement à partir de l'extrait d'*Ephédra* avec l'observation visuelle du changement de couleur. Le CuONPs synthétique vert a montré de spectre d'absorbance à 261 nm en spectroscopie UV-visible (figure V.3), qui sont attribués à la formation de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO). Le spectre UV visible n'a pas changé même après un stockage prolongé. Les spectres sont clairement d'accord avec le résultat qui éclaire que les nanoparticules synthétisées se sont avérées être symétriques, avec la nature sphérique [350][351][352].

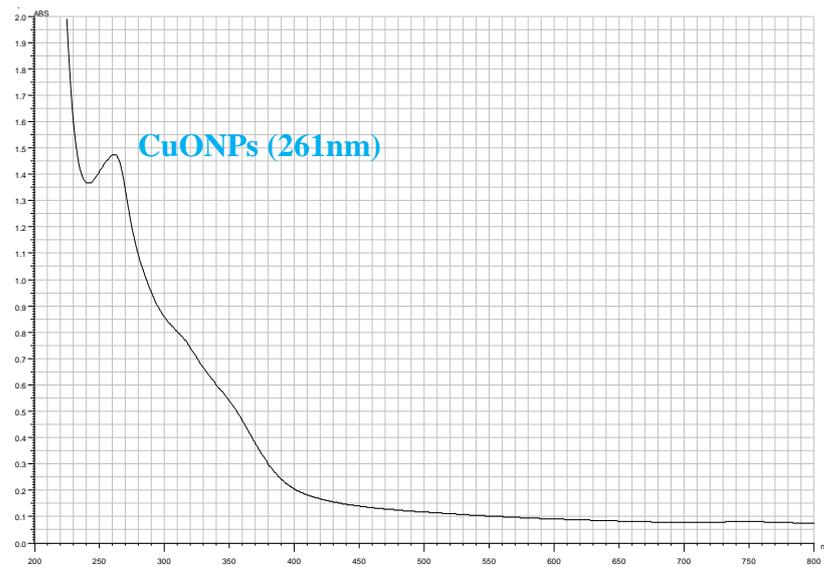


Figure V. 3: Le Spectre UV- visible des CuO nanoparticules

Le premier indicateur pour la formation de ZnONPs est l'observation visuelle suivie par la mesure de ce changement par UV à différentes longueurs d'onde (300 à 600 nm) pour détecter la résonance de plasmon de surface (SPR). La figure V. 4 montre que les spectres UV – Vis des ZnONPs synthétiques vertes ont affiché un pic important de 374 nm, qui se distingue principalement par les ZnONPs. Les résultats obtenus concordent entièrement avec ceux de Yedurkar et al. [353], qui ont signalé l'efficacité d'Extrait de *Cuminum cyminum* pour fabriquer des ZnONPs et présenter une SPR intense à 376 nm. Aussi, autre étude par Samy et al., [354] Le spectre d'absorption UV-Vis a montré une bande d'absorption à 376 nm en raison des nanoparticules ZnO.

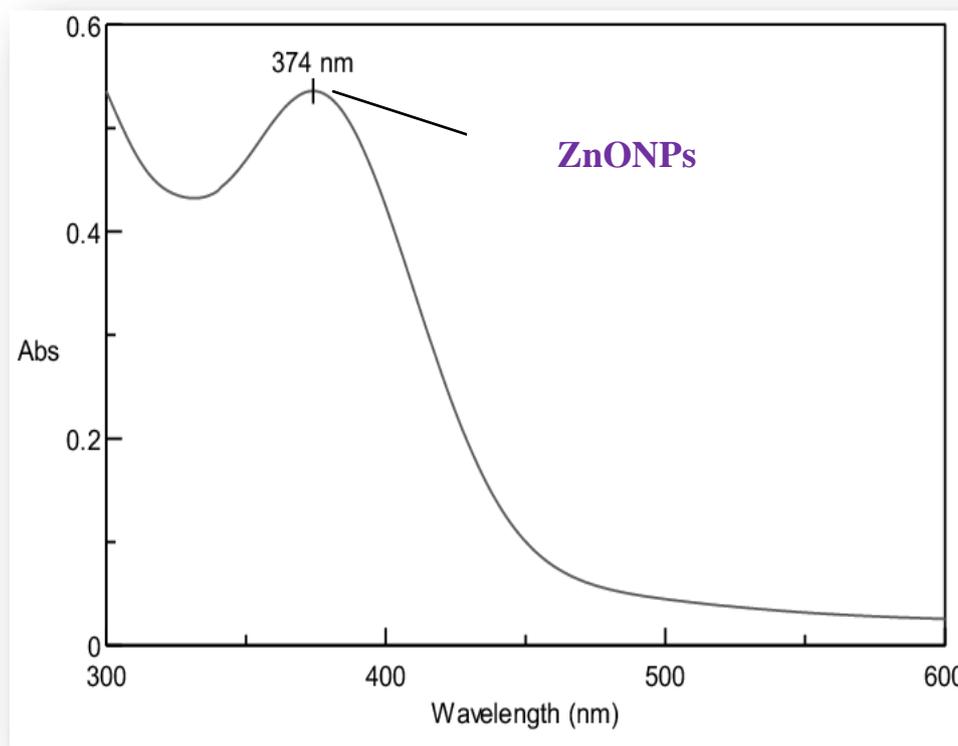


Figure V. 4. Le Spectre UV- visible des ZnO nanoparticules

V.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR est utilisée pour identifier les groupes fonctionnels en fonction de la valeur de crête dans la région infrarouge. La spectroscopie FTIR a été réalisée pour identifier les groupes fonctionnels possibles des biomolécules responsables de la réduction, du recouvrement et de la stabilisation des nanoparticules. Le spectre FTIR d'AgNPs, CuONPs et ZnONPs synthétisés a été enregistré dans la gamme de 400-4000 cm^{-1} est donné dans (Fig V. 5), (Fig V. 6) et (Fig V. 7) respectivement.

Les molécules bioactives présentes dans l'extrait d'*éphédra* réduisent le précurseur et la formation de nanoparticules d'oxyde de cuivre a été confirmée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).

Des mesures spectroscopiques IR ont été réalisées pour identifier les éventuelles biomolécules présentes dans les feuilles de *Juniperus Communis* qui sont responsables du coiffage des nanoparticules d'Ag conduisant à leur stabilisation efficace.

Les spectres IR des nanoparticules d'argent observés par la réduction des ions Ag^+ à l'aide d'extraits de feuilles sont présentés sur la figure V.5.

Plusieurs bandes d'absorption ont été observées en analysant la poudre des NPs Ag synthétisées par J.C. Il s'agit de bandes à 1602, 1596, 1384, 1350, et 1114 cm^{-1} .

Selon la littérature la bande 1602 cm^{-1} correspond au groupement (C=O) d'acide carboxylique et au groupement amine primaire (N-H) résultant de l'étirement du carbonyle dans les protéines, 1596 cm^{-1} représente respectivement à la double liaison carbone-carbone $\text{C}=\text{C}$ – ou aux groupes cycliques aromatiques[355], 1384 cm^{-1} est un groupement (C-H), 1350 correspondant à l'étirement -NO_3 de AgNO_3 , 1114 cm^{-1} indique la présence des carbonyles et alcool [356][138].

Cela suggère que les groupes carbonyle et NH_2 libres des résidus d'acides aminés et des protéines ont la capacité de se lier au métal, ce qui indique que les protéines pourraient éventuellement former une couche encapsulant les nanoparticules métalliques pour empêcher l'agglomération et ainsi stabiliser les nanoparticules.

Les molécules biologiques telles que les protéines remplissent une double fonction : réduction des ions Ag^+ en Ag^0 et stabilisation des nanoparticules d'argent en milieu aqueux [357]. Par conséquent, on peut supposer que ces biomolécules sont responsables du coiffage et de la stabilisation efficace des nanoparticules d'Ag. L'indication des hydroxydes [358], des protéines [359] et des fonctions amines est observée dans les spectres FTIR. Cela montre que c'est la molécule de protéine dans l'extrait de feuille qui provoque éventuellement la réduction des ions Ag^+ et stabilise les nanoparticules d'Ag conduisant à leur stabilisation.

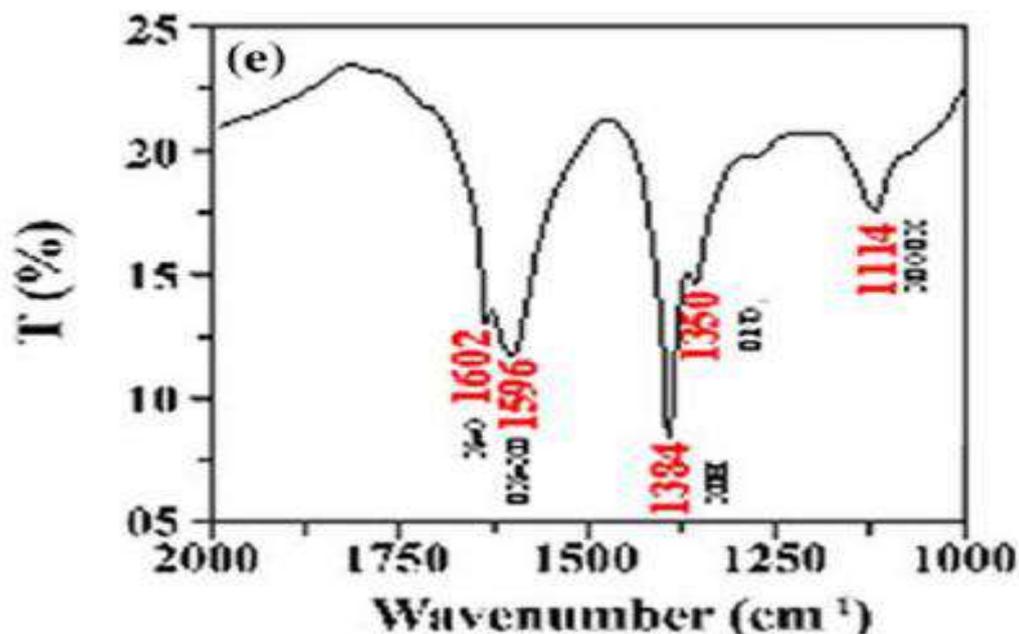


Figure V. 5. Le spectre infrarouge à transformée de fourrier des AgNPs synthétisées par Juniperus Communis

La figure V.6 montre les pics de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des CuO nanoparticules à 3442, 2897, 1633, 1060 et 559 à 476 cm^{-1} . Qui aide à identifier les biomolécules possibles qui agissent comme des agents. Le pic fort observé à 3442 cm^{-1} correspond principalement aux groupes -OH présents à la surface des CuO nanostructures. Le pic à 2897 cm^{-1} indiquait la présence de vibrations d'étirement alcanes C-H. Le pic à 1633 cm^{-1} représentait C=C. Le pic à 1060 cm^{-1} indiquait la présence d'un étirement C-O. L'existence de bandes à 559 à 473 cm^{-1} reconnu aux vibrations de CuO, confirmant la formation de nanoparticules d'oxyde de cuivre. En outre, Tous les pics observés confirment les pics caractéristiques des CuO nanoparticules selon les littératures précédentes [351], [352], [360] et les résultats FT-IR ont montré une grande pureté des CuONPs synthétisés.

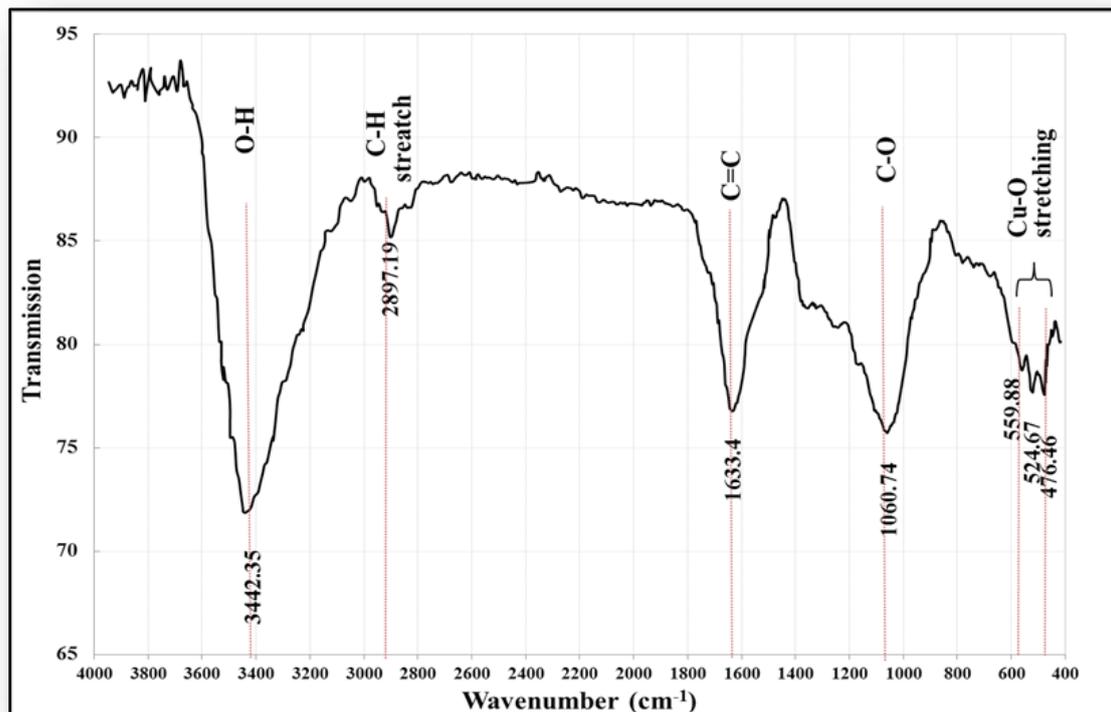


Figure V. 6: Le spectre FTIR des CuONPs synthétisées par d'Ephédra

La figure V.7 illustre les spectres d'absorption FTIR qui ont participé à la synthèse des nanoparticules et leur distribution sur les ZnONPs résultantes. De larges pics d'absorption se trouvent à 3437, 2925, 1595, 1383, 1355, 1118, 863, 776, 700 et 575 cm^{-1} pour les ZnONPs.

Ici, le spectre FTIR de ZnONPs montre une bande à 3437 cm^{-1} , qui est attribuée au tronçon O-H des groupes polyphénols d'extrait végétal [361]. Le pic 2925 cm^{-1} de correspond à C-H. Les pics à 1595 et 1383 cm^{-1} ont été attribués à la vibration de méthylène des protéines et à l'étirement de C-C dans les groupes aromatiques, respectivement [362]. Le pic aigu à 1355 cm^{-1} indique un étirement C-N des amines aromatiques et de l'acide carboxylique, tandis que le pic à 1118 cm^{-1} pourrait être attribué aux vibrations d'étirement C-O des alcools, des esters, des éthers, de l'étirement C-N des amines aliphatiques et des acides carboxyliques [363]. La bande inférieure et la crête à 863 et 776 cm^{-1} représentent le C-H des aromatiques, le N-H des amines primaires et secondaires, et l'étirement des halogénures alkyles du C-Br, respectivement [364]. Les oxydes métalliques présentaient également des pics d'absorption plus faibles, causés par

des vibrations interatomiques et représentant une empreinte des nanoparticules ZnO. La bande absorbée à 700 et 575 cm^{-1} est caractéristique de la liaison ZnO, qui confirme la formation d'oxyde de zinc. Ces données sont similaires aux résultats observés par d'autres [353].

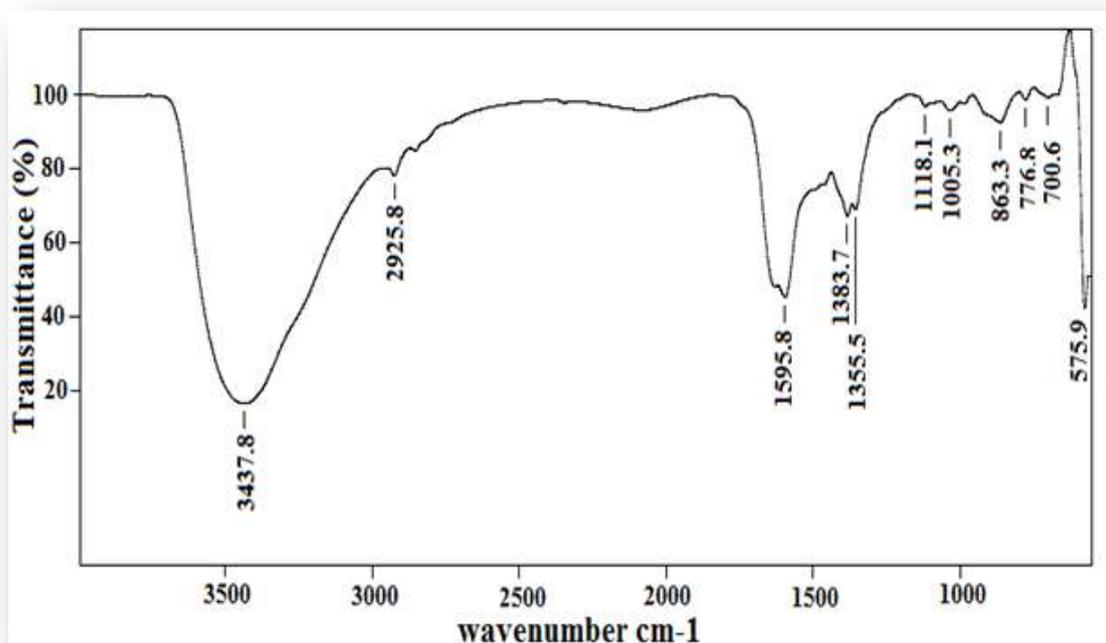


Figure V. 7: Le spectre FTIR des ZnONPs synthétisées par d'Talia

V.2.3. Diffractomètre à rayons X (DRX)

La nature cristalline et structurale d'AgNPs, de CuONPs et de ZnONPs synthétisés a été confirmée par l'analyse de diffraction des rayons X. Les (figure V.8), (figure V.9), (figure V.10) présente le schéma de diffraction des rayons X d'AgNPs, de CuONPs et de ZnONPs synthétisés.

L'analyse XRD a affiché quatre pics de diffraction distincts à des valeurs 2θ de $38,1^{\circ}$, $64,4^{\circ}$, $44,3^{\circ}$ et $77,1^{\circ}$ correspondants respectivement aux plans de Bragg (111), (220), (200) et (311). Le profil XRD confirme la réduction d' Ag^+ et les nanoparticules résultantes correspondent à la structure cubique face centrée (FCC) de l'argent (JCPDS n 03-0921). Le pic correspondant au plan (111) est plus intense que les autres plans, suggérant que l'AgNPs biosynthétisé est fin et petit. Les grands pics indiquent que les particules de la

taille d'un cristal sont à l'échelle nanométrique [365]. Des profils XRD similaires ont également été rapportés pour les AgNPs synthétisés à l'aide d'extrait de plante *L. specios*[366]. Aucune trace de phase secondaire n'est détectée dans les diagrammes XRD et le résultat confirme la synthèse d'un argent monophasique.

Nos résultats sont en accords avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs qui ont rapporté un genre semblable de valeurs de crêtes pour les NPs Ag synthétisées en utilisant différents extraits de plantes [367]–[369]. Il y a certaines crêtes insignifiantes qui peuvent être attribuées à d'autres substances organiques d'extraits de plantes [370]. La fausse diffraction indique la présence des impuretés cristallographiques.

La taille moyenne des cristallites des AgNPs est calculée à partir de la Pleine largeur à la moitié des Maximin (FWHM)des pics respectifs en utilisant la relation de Scherrer [347] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

Où

D = taille moyenne des cristallites,

λ = longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 0,15406$ nm),

β = Pleine largeur à la moitié des Maximin (FWHM) d'un pic spectral XRD

θ = angle de Bragg.

La taille des particules des AgNPs était d'environ 25,50 nm.

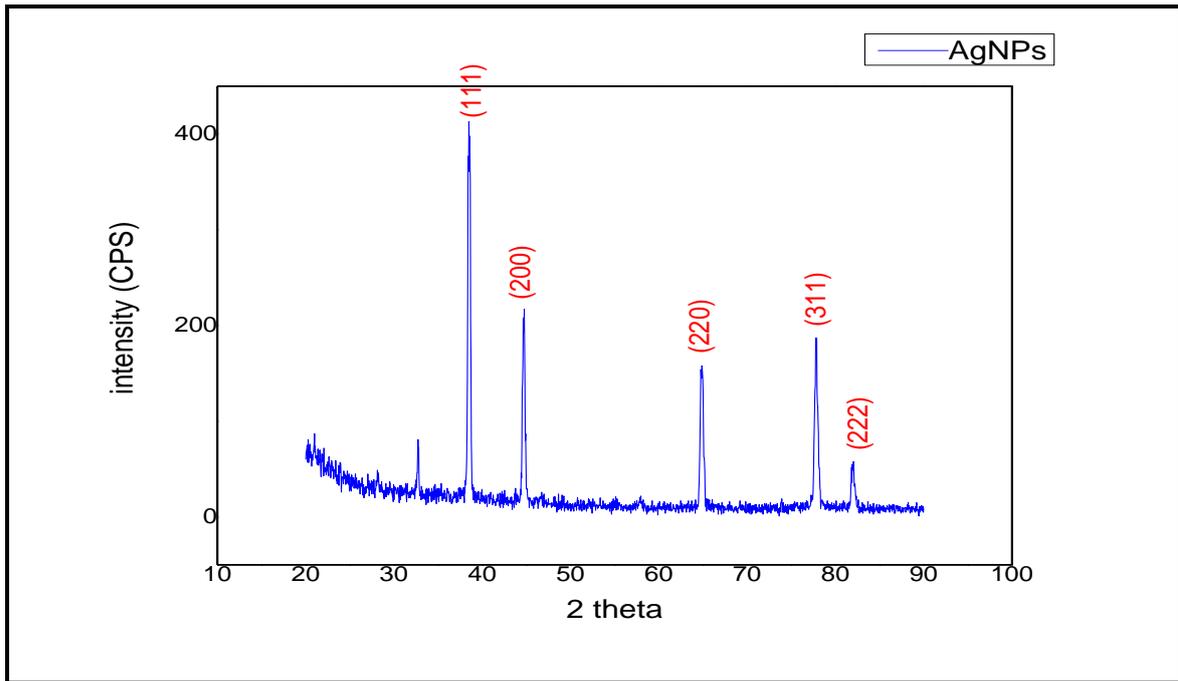


Figure V. 8: Diagramme de DRX de synthèse AgNPs en utilisant l'extrait de *Juniperus Communis*

Le DRX est utilisé pour l'analyse structurale et cristalline de CuONPs synthétisées. L'analyse de diffraction des rayons X a révélé que CuONPs est une phase cubique centrée sur la face en accord avec la carte de diffraction de poudre standard JCPD, dossier 48–1548. La taille cristalline moyenne des CuONPs est estimée à l'aide de la formule Debye Scherrer [131].

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (7)$$

Où d = taille de CuONPs (nm), λ = longueur d'onde de rayons X, β = pleine largeur à la moitié maximum du pic de diffraction et θ = angle de Bragg mesuré.

Les pics de diffraction à 2θ valeur de $32,5^\circ$, $35,6^\circ$, $38,7^\circ$ et $48,9^\circ$ que les plans indexés (-110), (002), (111) et (-202), respectivement, ont été utilisés pour caractériser la structure monoclinique des CuONPs.

Le pic maximum apparaît à 2θ valeur de $38,7^\circ$ qui correspond à une taille moyenne de 56.75 nm pour les nanoparticules d'oxyde de cuivre.

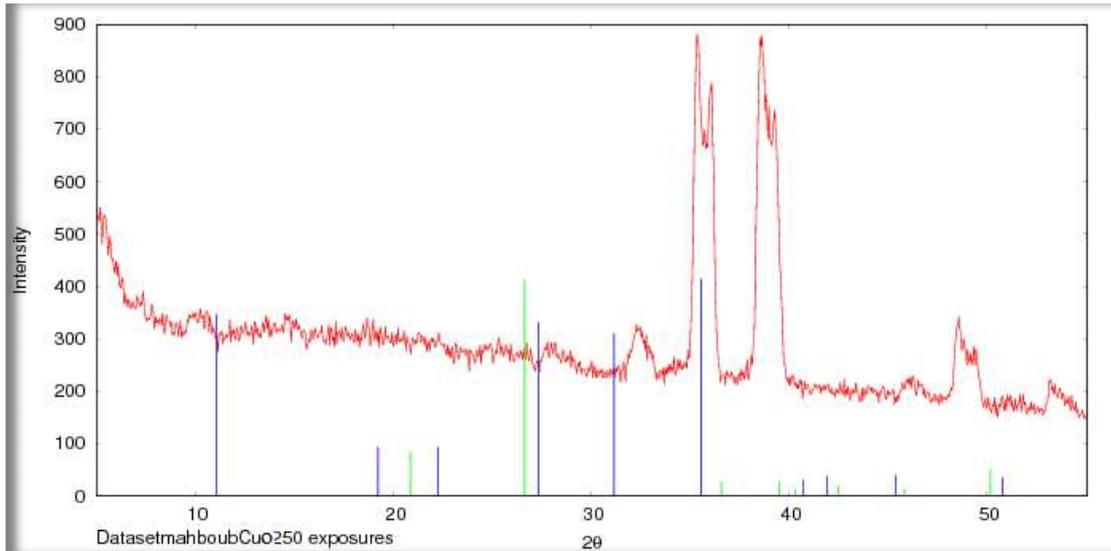


Figure V. 9: Schéma de diffraction des rayons X de CuONPs

L'oxyde de zinc se cristallise sous deux formes principales, le wurtzite hexagonal et le zincblende cubique. La structure wurtzite est la plus stable dans les conditions ambiantes et donc la plus fréquente.

L'analyse par rayons X de ZnONPs synthétisés dans la gamme $10\theta - 50\theta$ a montré un pic de diffraction distinct avec des valeurs de 2θ de $31,66^\circ$, $34,34^\circ$, $36,16^\circ$, et $47,40^\circ$ correspondant aux plans cristallins de (100), (002), (101) et (102) respectivement (Fig. V.10). Tous les pics de diffraction ont été indexés à la structure hexagonale wurtzite des ZnONPs. Les données observées sont en bon accord avec la base de données standard du Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS, dossier n° 36-1451. Cette constatation a été rapporté par Abdelmigid et al., [371] qui a surveillé la faible intensité de pointe dans le schéma XRD de la synthèse non calcinée de ZnONPs avec des formes hexagonales nanocristallines. Les résultats du modèle de diffraction des rayons X ont confirmé la formation de nanoparticules avec des bandes fortes et étroites de pics de Bragg et cela peut être dû à la stabilisation des nanoparticules par extrait de feuille de *Talia*.

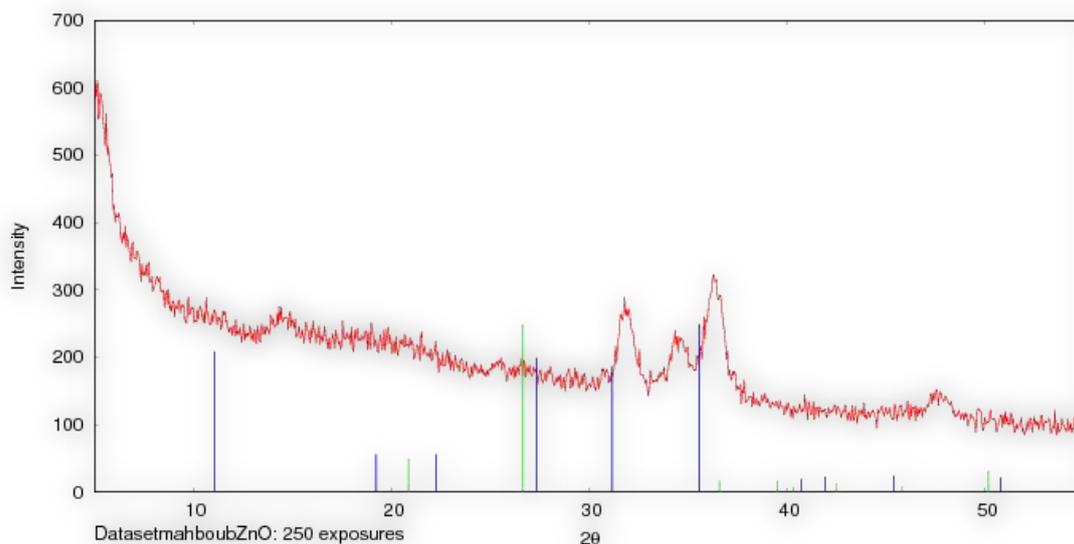


Figure V. 10: Schéma de diffraction des rayons X de ZnONPs

V.2.4. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour étudier la morphologie des AgNPs préparés par *J. communis* (figure V. 11). L'image de l'échantillon d'argent synthétisé vert montre la présence de quelques agglomérats irréguliers de formes sphériques avec des acétés plus brillants. Les plus grosses particules d'argent peuvent être dues à l'agglomération des plus petites. Les tailles moyennes de ces agglomérats sont respectivement de l'ordre de 1 à 2 μm .

Afin de détecter la composition des échantillons, des analyses par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont été réalisées. Dans la figure V. 12, un fort pic à 3KeV caractéristique des AgNPs a été observé comme rapporté par Govarathanan et al., [372] le résultat montre la présence d'argent élémentaire en grandes quantités (81,3%), avec des traces négligeables d'oxygène et de carbone comme un impureté des biomolécules de *J. communis*. De plus, aucun autre élément n'a été détecté pendant la procédure de taux de balayage complète. L'Ag élémentaire détecté sur l'analyse EDX est en accord avec les résultats XRD, qui indiquent la réduction des ions argent en argent élémentaire[373].

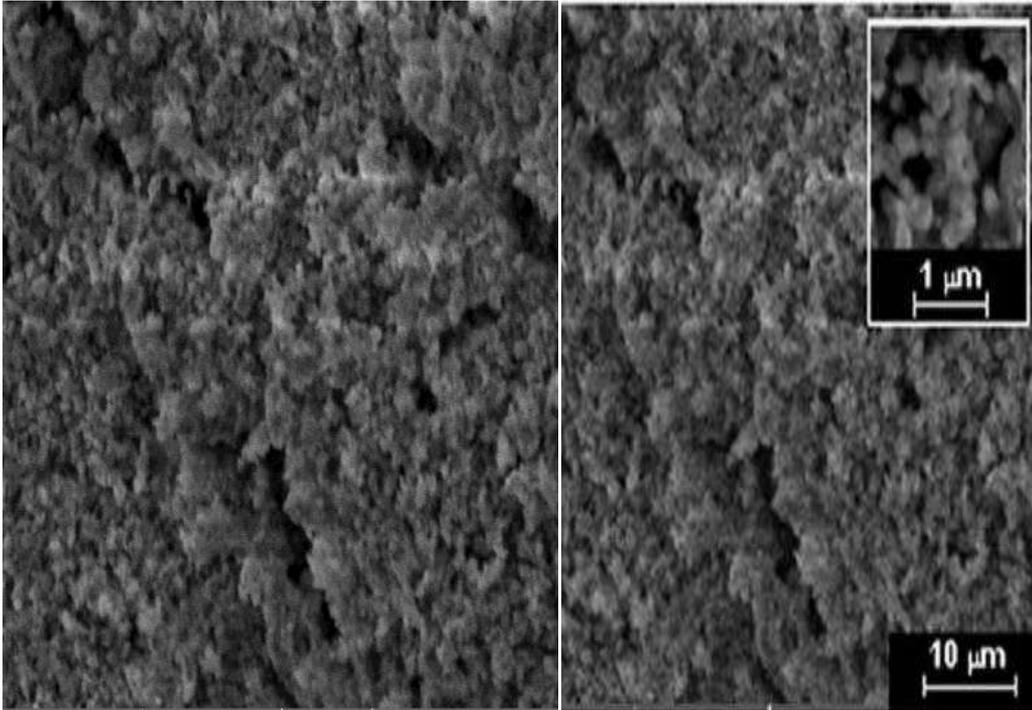


Figure V. 11: Image MEB de poudres d'AgNPs synthétisées par Juniperus Communis

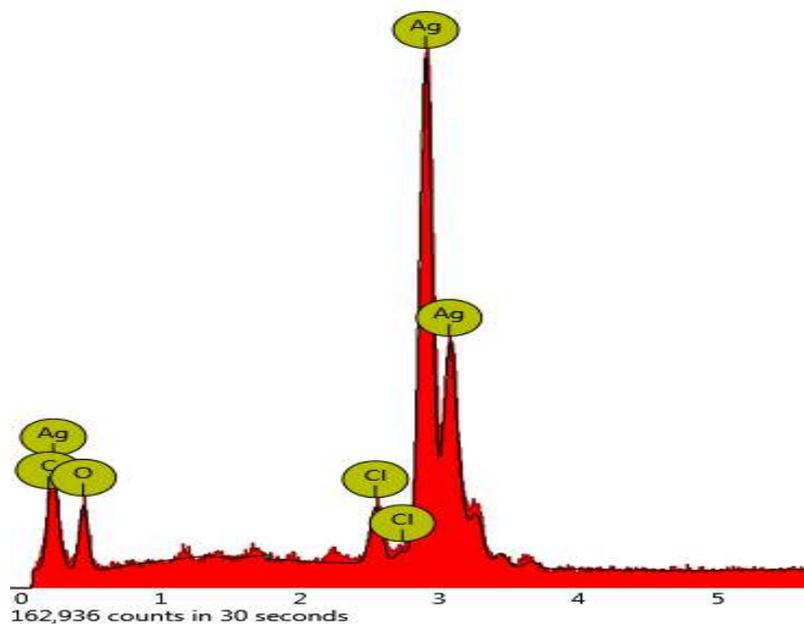


Figure V. 12: Spectre EDX d'argent nanoparticules

Les images MEB obtenues pour les CuONPs synthétiques vertes sont illustrées à la figure (V.13). Les images MEB indiquent clairement que l'oxyde de cuivre nanoparticules est

une morphologie sphérique avec la taille de 40 à 100 nm. Les particules de grande taille peuvent être dues à l'agglomération des particules plus petites.

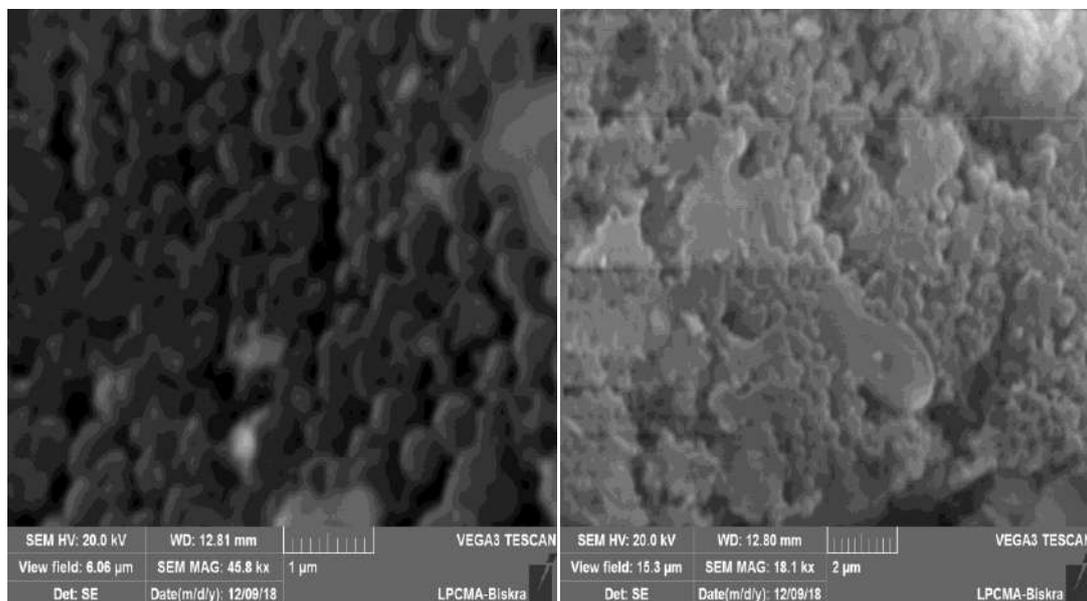


Figure V. 13: MEB de CuO nanoparticules synthétisées par d'extrait d'*Ephedra. L*

La figure (V.14 et V.15) montre le spectre EDX de CuO nanoparticules vertes synthétisées formées à partir d'extraits de tiges d'*Ephedra. L*. Du spectre EDX la composition du cuivre et de l'oxygène est 59,54% et 40,46%.

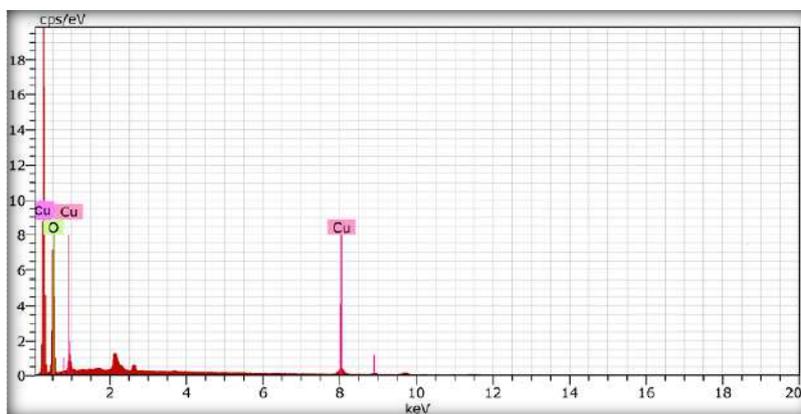


Figure V. 14: EDX des CuO nanoparticules

Élément	Poids %	Atomique %
O	40.46	34.76
Cu	59.54	65.24
Total	100.00	100.00

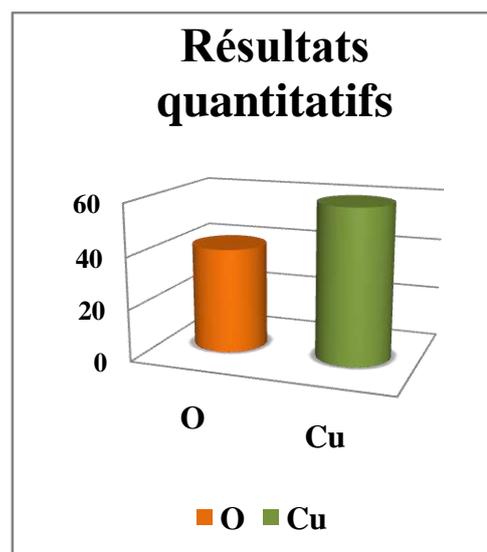


Figure V. 15: Résultats quantitatifs des CuO nanoparticules

V.3. Études antibactériennes

V.3.1. Activités antibactériennes des nanoparticules d'argent

Pour l'étude antibactérienne, des micro-organismes ont été cultivés et inoculés. Avant l'inoculation, la suspension bactérienne a été ajustée à la norme de turbidité McFarland 0,5. La Mueller Hilton Agar a été dissoute dans un autoclave pendant environ 30 min à 121 °C, elle a été laissée à refroidir et distribué environ 20 ml pour chaque boîte de Pétri. Ensuite, un ensemble de disques d'un diamètre de 6 mm ont été placés dans des solutions avec différentes concentrations 20. 40. 60 mg/ml respectivement. Les boîtes de Pétri inoculées ont été inversées et incubées à 37°C pendant 24h.

Dans cette partie du travail nous avons testé l'activité antibactérienne des AgNPs, ainsi que l'extrait aqueux de plante étudiée (*Juniperus Communis*) en utilisant la méthode de diffusion sur disque sur trois souches bactériennes. Il s'agit de:

- *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa* (Bactérie à GRAM négatif).
- *Staphylococcus aureus* (Bactérie à GRAM positif).

Ce test a été développé pour déterminer l'activité antibactérienne d'un échantillon en mesurant une zone d'inhibition de la croissance des bactéries autour de l'échantillon. Cette zone d'inhibition met en évidence la diffusion de l'agent antibactérien.

Les zones d'inhibition (IZ) des effets antimicrobiens sont de 21.3 ; 22 ; 25.2 mm pour *P. Aeruginosa* (Figure V.16), 13.5 ; 15.1 ; 16.4 mm pour *S. aureus* (Figure V.17) et elles ont également inhibé la croissance pour *E. coli* 18.1 ; 19 ; 21.7 mm pour (Figure V.18) avec des concentrations respectivement de 20, 40, 60 mg/ml.

Les résultats obtenus des diamètres des zones d'inhibition sont illustrés dans le tableau V.1.

Tableau V. 1: Zones d'inhibitions des nanoparticules d'argent de *Juniperus Communis*

Echantillon	Diamètre de la zone d'inhibition (mm)		
	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E.coli</i>
<i>Extrait de Plante @</i>	-	-	-
AgNPs 60mg/ml	25.2	16.4	21.7
AgNPs 40mg/ml	23	15.1	19
AgNPs 20mg/ml	21.3	13.5	18.1

Les nanoparticules argentées synthétisées à partir de *Juniperus Communis* ont montré une forte inhibition de la croissance vis-à-vis de toutes les bactéries utilisées dans la présente étude. D'autre part, les extraits de plantes seuls n'ont pas montré d'activité. Ces résultats démontrent clairement que les nanoparticules d'argent telles que synthétisées sont des agents antibactériens prometteurs contre les bactéries pathogènes.

Parlinska-Wojtan et al. , extrait de fleur de clou de girofle pour synthétiser les AgNPs. Cette étude a montré que les diamètres d'IZ étaient de 13,7 mm contre *E. coli*, 11,5 mm contre *P. aeruginosa* et 15,2 mm contre *S. aureus* [374]. Selon Mollick et al. (2015), les nanoparticules d'argent ont une excellente activité antibactérienne vis-à-vis *E. coli* et *P. aeruginosa*[375].

Les résultats obtenus montrent que l'effet antibactérien des AgNPs biosynthétisés sur Gram négatif est plus important que sur Gram positif. Valarmathi et al.[376]ont rapporté que les AgNPs ont montré une forte activité d'inhibition de la croissance contre les bactéries gram négatives *Klebsielle sp.*et *Staphylococcus sp.*

L'activité antibactérienne des AgNPs dépend fortement de leur taille [377]. Les particules de plus petite taille présentent une grande surface, ce qui entraîne une activité antibactérienne plus élevée[378]. Les AgNPs peuvent facilement atteindre et affecter le contenu nucléaire des cellules bactériennes en raison de leur charge électrostatique opposée, de leur grande surface et de leur plus petite taille[379]. Jusqu'à présent, le mécanisme exact de l'activité antibactérienne des AgNPs n'est pas encore connu. Cependant, certains auteurs soutiennent que les ions Ag^+ libérés par la surface des nanoparticules d'Ag sont responsables de leur activité antibactérienne pour les systèmes solides [380], [381]. Des études ont montré que les AgNPs pouvaient se combiner avec les membranes bactériennes et fermer les pores de la paroi cellulaire bactérienne causée par l'appât de la force motrice protonique qui conduit à la distraction des cellules bactériennes [382]. Il montre que les nanoparticules d'argent sont des agents antimicrobiens prometteurs contre les agents pathogènes employés. Cela va dans le sens de l'observation de Govindaraju et al., (2010) que les nanoparticules d'argent synthétisées par voie verte sont hautement toxiques pour les bactéries multirésistantes et ont donc un grand potentiel dans les applications biomédicales[383].



Figure V. 16. Activité antibactérienne des nanoparticules d'argent sur *Pseudomonas aeruginosa*



Figure V. 17. Activité antibactérienne des nanoparticules d'argent sur Staphylococcus aureus



Figure V. 18: Activité antibactérienne des nanoparticules d'argent sur Escherichia coli

Remarque:1' = nanoparticules d'Ag à concertation 60 mg/ml

2' = nanoparticules d'Ag à concertation 40 mg/ml

3' = nanoparticules d'Ag à concertation 20 mg/ml

@ = Contrôle (extrait de plante)

P= *Pseudomonas aeruginosa*

S = *Staphylococcus aureus*

E= *Escherichia coli*

V.3.2. Activités antibactériennes des nanoparticules d'oxyde de cuivre

La multi-résistance aux médicaments est l'un des problèmes les plus graves et les plus répandus dans le monde, et elle constitue une menace très sérieuse pour la santé publique. Il est clair que l'évolution et la propagation de la résistance peuvent être attribuées à l'utilisation chronique et excessive d'antibiotiques à large spectre [384]. Des stratégies sont nécessaires pour surmonter le problème de la multi-résistance aux médicaments dans les souches émergentes de micro-organismes. Utilisation de métal synthétique vert les nanoparticules pour le traitement des maladies infectieuses sont une nouvelle alternative. Dans cette étude, l'efficacité antibactérienne des CuONPs synthétisés contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives a été évaluée par la méthode de diffusion sur disque.

Pour déterminer l'activité bactérienne des CuO nanoparticules, nous avons préparé 500 mg/ml, 250 mg/ml et 125 mg/ml de solution d'eau distillée. De chaque dilution, placer un disque dans les plaques 1, 2 et 3 respectivement. Les plaques sont incubées à 37 °C pendant 24 heures. Après une incubation appropriée, la zone d'inhibition est mesurée à l'aide d'une règle, ont été notés dans le tableau (V.2) et à la figure (V.19).

Tableau V. 2: Dépistage antibactérien des CuO nanoparticules

Pathogène	Référence	500mg/ml	250mg/ml	125 mg/ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	néant	15 mm	14 mm	16 mm
<i>Escherichia. coli</i>	néant	22 mm	20 mm	19 mm
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	néant	30 mm	28 mm	26 mm

Le diamètre de la zone d'inhibition est indiqué en mm.

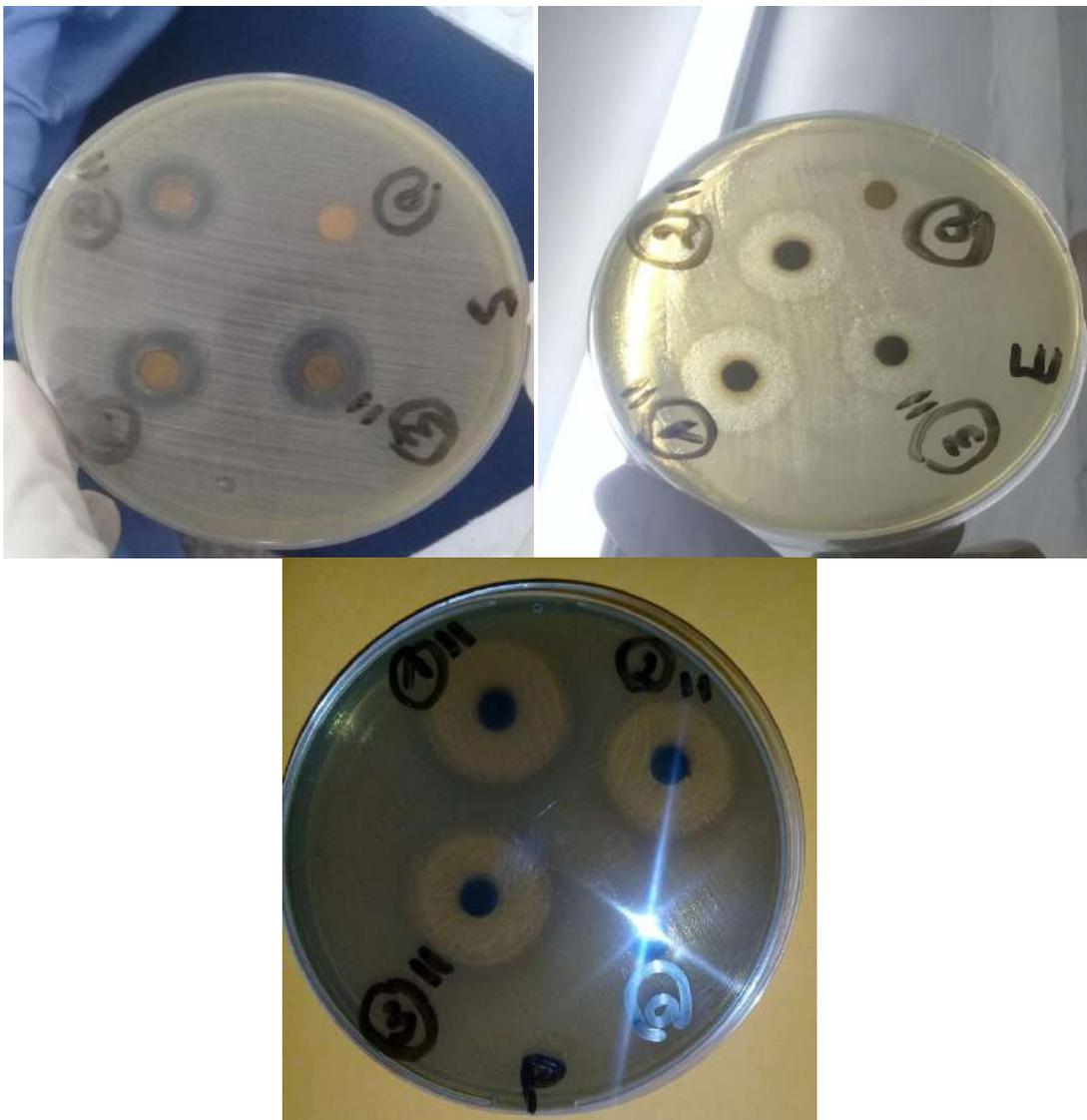


Figure V. 19: Images antibactériennes de CuO nanoparticules

Les CuO nanoparticules vertes synthétisées montrent la plus grande activité sur *Pseudomonas aeruginosa* et *Escherichia coli*, activité modérée sur *Staphylococcus aureus*.

V.4. Evaluation de l'activité photocatalytique

L'utilisation d'AgNPs comme catalyseurs dans la dégradation/réduction photocatalytique des polluants est devenue populaire [385]. La solution de MB a été agitée dans l'obscurité pendant une heure pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption entre les molécules AgNPs et MB avant irradiation avec la lumière.

À l'aide d'un spectromètre UV-vis, la concentration de MB a ensuite été estimée.

V.4.1. Activité photocatalytique sous UV

L'évolution de l'activité photocatalytique de l'extrait de feuille de *J. Communis* a médié les AgNPs sous irradiation de lumière UV illustrée à la figure V.20.

Durant l'irradiation, les électrons (e^-) et les trous (h^+) sont réagis avec le bleu de méthylène en présence de O_2 et H_2O et par conséquent produisant des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) par oxydation et $O_2^{\bullet-}$ par réduction à la surface de AgNPs. Ces deux éléments peuvent détruire et minéraliser la molécule du bleu de méthylène en CO_2 , H_2O et en d'autres produits de dégradations [386][387].

En présence d'AgNPs, les pics d'absorption à 664 nm diminuent rapidement sous irradiation UV avec l'allongement du temps d'exposition. Cependant, après l'ajout d'AgNPs synthétisés au mélange réactionnel contenant MB, la couleur bleu du colorant a également disparu après 100 minutes d'exposition à la lumière UV. La morphologie, la structure cristallographique et les dimensions des nanoparticules jouent un rôle important dans l'activité photocatalytique selon la littérature [388].

V.4.2. Activité photocatalytique sous soleil

L'absorption de la lumière solaire présente un défi et une importance pour la dégradation photocatalytique des colorants organiques. L'utilisation de la radiation solaire est devenue de plus en plus intéressantes dans ces dernières années grâce à son faible coût et présente une énergie renouvelable propre [389]. Les tests photocatalytique sous l'irradiation solaire

ont été réalisés durant le mois de décembre (2019) 10:00 h à 14:00 h à la région de Ouargla (Algérie), (Flux solaire = 600 Watt/m²).

Du point de vue des applications industrielles, l'utilisation de la lumière du soleil est un facteur très important. La figure V.21 montre l'activité photocatalytique des AgNPs sous la lumière du soleil. Dans un procédé de procédé, 10 ml (20 ppm) de colorant bleu de méthylène ont été prélevés dans un bécher. Environ 10 mg d'AgNPs tels que préparés ont été ajoutés à la solution de colorant et le mélange réactionnel a été agité dans l'obscurité pendant 15 minutes.

Le mélange réactionnel a ensuite été irradié par la lumière solaire pendant 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165 et 180 min respectivement.

Les performances photocatalytiques des échantillons ont été évaluées via la dégradation du MB sous l'irradiation solaire. La variation de concentration de la solution de MB a été calculée à partir de l'intensité spectrale de l'absorption lumineuse et de la dégradation des polluants MB a été défini comme :

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (10)$$

Où

C_0 : la concentration initiale

C : la concentration résiduelle de MB après un certain temps de réaction.

Avec l'augmentation du temps d'exposition, on observe que le principal pic d'absorption du MB à 663 nm diminue progressivement en présence d'AgNPs (Figure V.23.a). Comme le montre la figure V.23. b et c 40 % des MB sont photo-dégradés après irradiation pendant 3 h en l'absence d'AgNPs en solution, ainsi une diminution non significative est observée après 3 h. Cependant, les performances photocatalytiques sont considérablement améliorées après l'ajout d'AgNPs en solution. Une efficacité de 95 % est obtenue après irradiation pendant 3 h, ce qui indique que l'introduction d'espèces Ag dans la solution joue un rôle primordial dans l'amélioration de la photo-dégradation MB. Wang et al. [390] a déclaré que, sous un éclairage en lumière visible, les AgNPs à température ambiante sont des photocatalyseurs très efficaces, bons et stables pour dégrader les colorants et les

composés organiques. Kumar et al., avoir le pourcentage de dégradation de la BM des AgNPs a été calculé comme 29,09 % à 60 min[391]. Dans un autre rapport, 85,9%, 83,4% et 79,9% de dégradation pour RhB, MO et OG respectivement en 90 min[392]. Un rapport de Singh et al. Les AgNPs biogéniques synthétisés ont observé la dégradation photocatalytique la plus élevée sur deux colorants polluants organiques RB19 et RY186 [393]. D'autre part, les AgNPs synthétisés dans le présent travail présentent une bonne activité photocatalytique.



Figure V. 20. Le protocole d'activité photocatalytique a) sous UV b) sous soleil

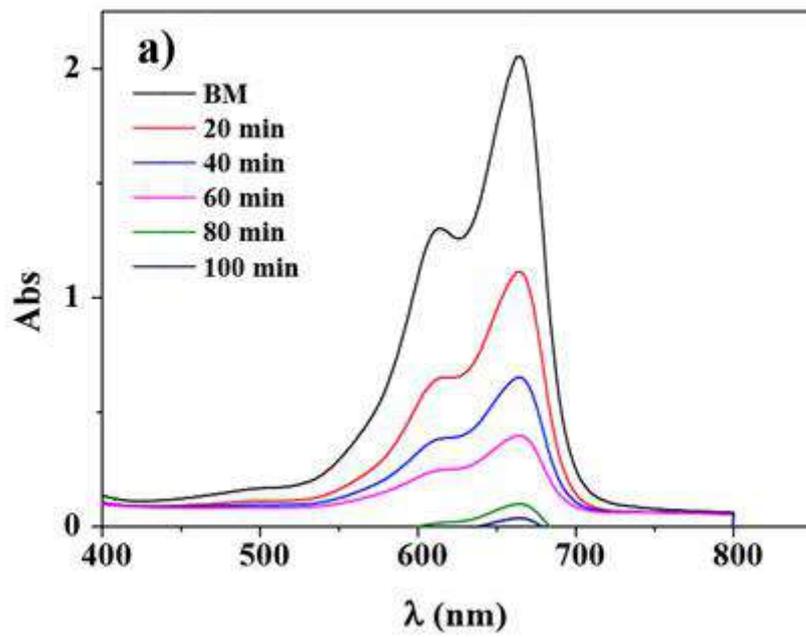


Figure V. 21. Activité photocatalytique sous UV

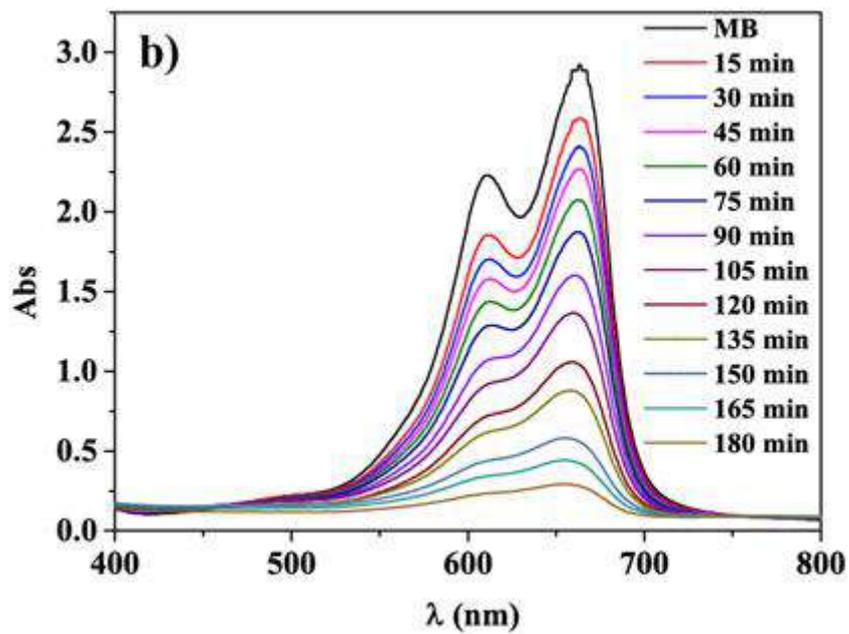


Figure V. 22. Activité photocatalytique sous soleil

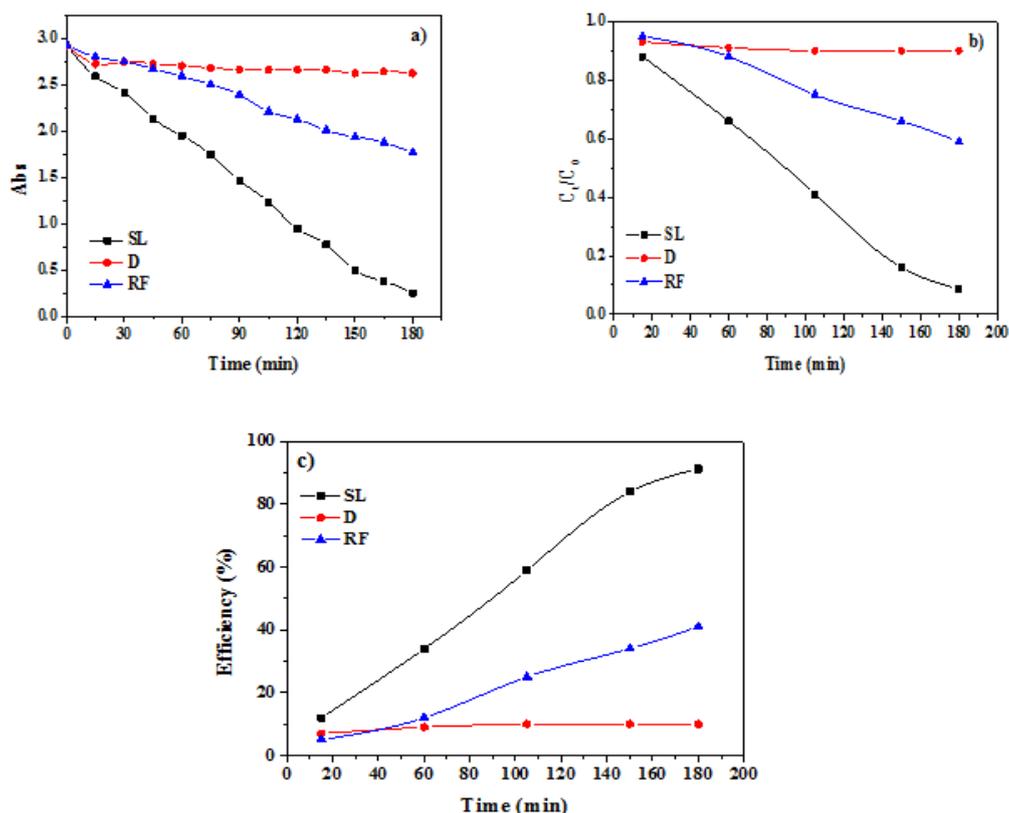


Figure V. 23:(a) L'absorbance en fonction du temps change à 663 nm d'AgNPs. (b) le taux de dégradation et (c) la photo-dégradation efficacité du photocatalyseur AgNPs pour la dégradation de la solution de MB sous irradiation solaire (SL), sous obscurité (D) et référence (RF)

V.5. Comportement électrochimique des FTO/AgNPs modifiés

La figure V.24.a montre la Voltamétrie cyclique enregistrée pour l'électrode FTO/AgNPs. La réponse de l'électrode FTO/AgNPs dans une solution tampon d'acétate 0,05 M (pH 4,5) présente des pics à +300 et -500 mV pour les pics anodiques et cathodiques, respectivement. Ceci suggère l'oxydation d'Ag en Ag_2O et sa réduction, et prouve la présence d'AgNPs au niveau du substrat FTO.

La figure V.24.b a révélé le tracé entre les taux de balayage par rapport à la densité de courant des pics cathodiques (IC). La fréquence de balayage utilisée va de 20 à 200 mV/s. Lorsque la vitesse de balayage a augmenté, l'IC a également augmenté. Le meilleur graphique de relation linéaire a été ajusté, suggérant que le processus de réduction de l'électrode FTO/AgNPs subit un transfert d'électrons contrôlé par diffusion. [394]

Les diagrammes de Nyquist des FTO/AgNPs obtenus au potentiel en circuit ouvert (+0,20 V vs. SCE) à température ambiante sont présentés sur la figure VI.13.c. L'électrode a été analysée dans 0,1 M de KCl. Les tracés de Nyquist de l'électrode montrent dans les hautes fréquences un demi-cercle correspondant à la résistance au transfert de charge suivi d'une droite dans les basses fréquences qui peut être attribuée à l'impédance de Warburg à diffusion contrôlée. Les données d'impédance et le circuit équivalent pour l'échantillon ont été réalisés à l'aide du logiciel NOVA (Figure V.24.c). Le circuit équivalent comprend la résistance ohmique de l'électrolyte (R_s) et une résistance de transfert de charge (R_{ct}) à l'interface électrode/électrolyte et l'impédance de Warburg (Z_w) en parallèle avec un élément à phase constante (CPE).

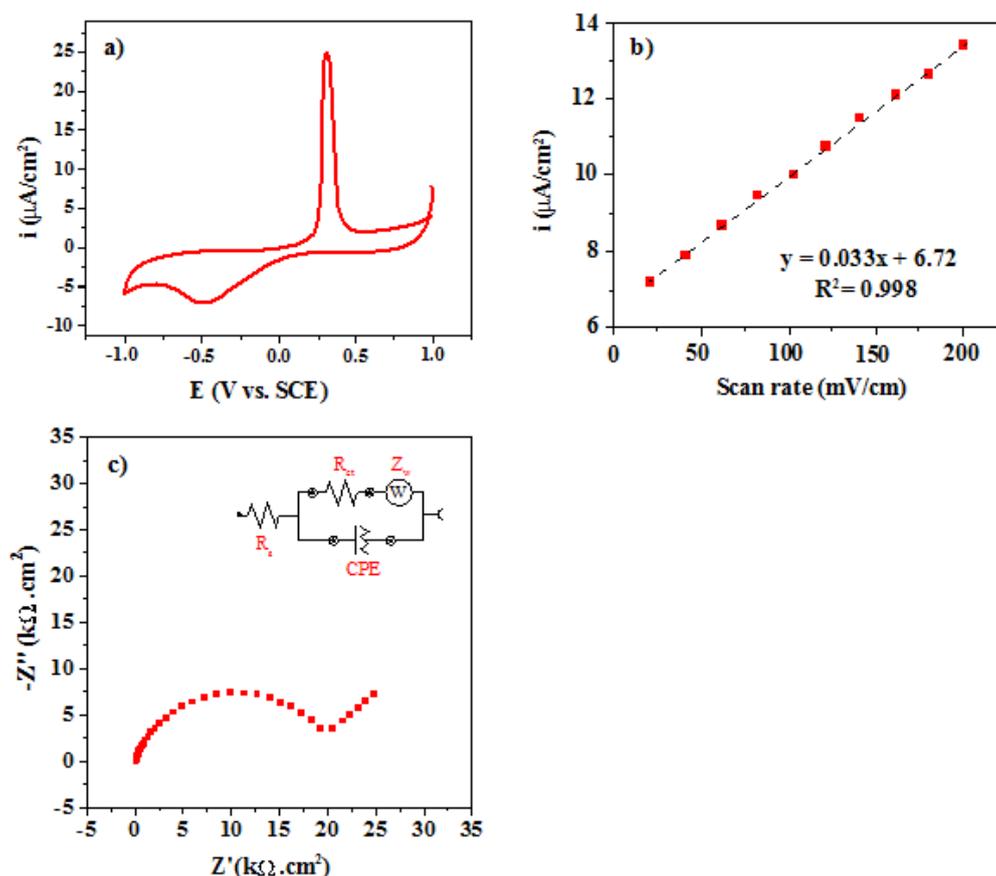


Figure V. 24. (a) Voltammogramme cyclique enregistré pour l'électrode FTO/AgNPs dans une solution tampon d'acétate 0,05 M à une vitesse de balayage de 50 mV/s. (b) Le tracé linéaire entre la vitesse de balayage et le courant de crête anodique (i_a). (c) Nyquist tracé des AgNPs synthétisés sur FTO.

Chapitre VI

Effets des nanoparticules de ZnO sur la germination de quelques mauvaises herbes

Chapitre VI : Effets des nanoparticules de ZnO sur La germination de quelques mauvaises herbes

VI.1. Introduction

Avec l'augmentation de la population, il est nécessaire d'utiliser les technologies modernes en sciences agricoles pour augmenter la germination et le taux de croissance pour faire face aux besoins alimentaires [395]. Les graines pour la recherche en nanotechnologie commencent à se développer pour la demande industrielle utile il y a près d'un demi-siècle. Dans le monde entier, il existe de nombreux problèmes liés aux cultures, par exemple la superficie des terres, les maladies, le faible taux de germination, le faible taux de croissance, les problèmes de nutrition, moins de rendement et de production.

Les raisons pour lesquelles le processus ci-dessus moins de recherche agricole, la non-disponibilité de semences de qualité pour chaque agriculteur, les conditions météorologiques, la pollution de l'eau due à l'utilisation excessive d'engrais, la diminution du niveau de l'eau sous la surface de la terre, infestation de mauvaises herbes, pénurie d'eau, utilisation inefficace d'engrais, plantation retardée, etc. [396].

Kyung-Seok Ko et al., ont étudié l'effet des mélanges binaires de six nanoparticules d'oxyde de métal sur l'action de la bioluminescence bactérienne et de la germination des graines en utilisant la théorie des probabilités. Ces résultats ont recommandé que le mélange de NPs dans l'environnement puisse présenter un niveau de toxicité plus élevé ou un niveau similaire par rapport à la somme de ses NPs constituants [397]. Kong In Chul et al., ont étudié l'effet de la taille des ZnO NPs sur la bioluminescence bactérienne, la mutation des gènes dans les bactéries, la germination des graines et la croissance des algues. On a observé une concentration efficace à moitié maximale (CE_{50}) et différentes sensibilités, montrant les ordres de toxicité : bioluminescence bactérienne (0,31 à 0,40 mg/L) > croissance algale (1,08 à 2,90 mg/L) > germination des graines (6,56 à 9,98 mg/L). Plus les nanoparticules sont petites, plus les chances de mutation sont grandes. La toxicité des ZnO NPs a augmenté avec les nanoparticules de grande taille sur la germination des graines, mais a diminué sur la croissance des algues et la mutation génétique [398].

Mubashir Hussain et al. (2017) ont synthétisé des NPs au moyen de polyols et ont étudié leur effet sur *l'Artemisia absinthium*, une plante d'importance médicale. Effet des NPs

d'Ag, Cu et Au sur la germination des graines, l'indice de vigueur des semis (SVI), la longueur des racines, la longueur des pousses et le croquis biochimique de *l'A. absinthium*. La germination des graines a été fortement influencée par l'application de NPs et a été enregistrée comme étant la plus élevée pour les suspensions de nanoparticules d'argent (AgNPs). Le meilleur résultat pour la germination des graines (98,6 %) a été obtenu en MS addition moyenne avec AgNPs par rapport au témoin (92,9 %) une autre nanoparticule, soit l'or (56,5 %) et le cuivre (69,6 %), respectivement, après 35 jours d'injection. Des résultats significatifs ont été obtenus pour la longueur des racines, la longueur des pousses et le SVI en réponse à l'utilisation des AgNPs par rapport aux nanoparticules d'or (AuNPs) et aux nanoparticules de cuivre (CuNPs) [399].

Les NP peuvent être utilisés pour augmenter la croissance et le taux de germination en régulant l'absorption des nutriments, en augmentant l'absorption de la lumière et en augmentant le métabolisme. En raison de leur taille plus petite et du rapport surface-volume plus élevé, leur réactivité chimique et leur activité biologique deviennent si élevées et entraînent une production accrue d'espèces réactives d'oxygène (ROS), ainsi que de radicaux libres dans les nanoparticules d'oxyde métallique [400].

Les mauvaises herbes sont considérées depuis longtemps les bio-agresseurs les plus redoutables pour l'agriculture. En effet, les pertes occasionnées par ces derniers sont estimées à 49% pour l'ensemble des cultures et atteignent les 63% pour les cultures céréalières (principalement la culture du blé) (FAO, 2018).

Les préjudices qu'occasionnent les mauvaises herbes vis-à-vis des plantes cultivées sont à deux niveaux : direct et indirect. L'effet direct se traduit par une concurrence pour l'eau, les sels minéraux, l'espace, la lumière ...etc. L'effet indirect revient à ce que ces mauvaises herbes sont hôtes de plusieurs ravageurs, maladies et parasites permettant ainsi de maintenir ces derniers en l'absence de la culture. Les travaux menés sur une période d'une vingtaine d'années (1990 à 2010) dans la région de Ouargla, ont permis de recenser 162 espèces de mauvaises herbes réparties sur 40 familles botaniques différentes [401].

Dans cette étude, on a testé des nanoparticules biosynthétisé de ZnO sur la germination des graines de quelques mauvaises herbes par la méthode de mise en contact directe des graines.

VI. 2. Matériel et Méthodes

VI. 2.1. Objectif

Le principal objectif de ce travail est la détermination de l'effet de différentes concentrations de solution contenant des nanoparticules de ZnO sur le pouvoir germinatif des graines de trois mauvaises herbes : *Bromus rubens*, *Amaranthus albus* et *Melilotus indicus*.

VI. 2. 2. Matériels

Le matériel biologique retenu pour la réalisation de cette expérimentation est les graines de trois espèces des mauvaises herbes (*B. rubens*, *A. albus* et *M. indicus*), qui ont été récolté en Juillet 2019. Ces espèces sont considérées comme nuisibles dans les régions sahariennes.

Tableau VI. 1:Données sur les espèces de mauvaises herbes retenues pour l'essai

<i>Bromusrubens L.</i>	
Espèce	<i>Bromusrubens L.</i>
Règne	<i>Plantae</i>
Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>
Division	<i>Magnoliophyta</i>
Classe	<i>Liliopsida</i>
Famille	<i>Poaceae</i>
Type Biologique de Raunkiaer	<i>Thérophyte (Annuel)</i>
Chorotype	<i>Med - Irano-Turanian - Saharo-Arabian</i>
	
<i>AmaranthusalbusL.</i>	
Espèce	<i>AmaranthusalbusL.</i>
Règne	<i>Plantae</i>
Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>
Division	<i>Magnoliophyta</i>
Classe	<i>Magnoliopsida</i>
Famille	<i>Amaranthaceae</i>
Type Biologique de Raunkiaer	<i>Thérophyte (Annuel)</i>
Chorotype	<i>Américaine</i>
	
<i>Melilotusindicus(L.) All.</i>	
Espèce	<i>Melilotusindicus(L.) All.</i>
Règne	<i>Plantae</i>
Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>
Division	<i>Magnoliophyta</i>
Classe	<i>Eudicotylédones</i>
Famille	<i>fabaceae</i>
Type Biologique de Raunkiaer	<i>Thérophyte (Annuel)</i>
Chorotype	<i>Méditerane</i>
	

VI. 2.3. Mise en place de l'essai

Tous les essais ont été menés au laboratoire de la faculté des sciences de la nature et de la vie (Université Kasdi Merbah Ouargla)

a. Préparation des solutions

En vue de leurs utilisations biologiques, les nanoparticules de ZnO sont mises en suspension dans de l'eau distillée, avec trois concentrations retenues : $C_1=25$ mg/l, $C_2=100$ mg/l et $C_3=200$ mg/l.

Pour la dispersion des nanoparticules dans l'eau, un agitateur magnétique a été utilisé.

b. Préparation des graines et la mise en germination

Avant la mise en germination, les graines sont désinfectées à l'eau de javel à 5% pendant 5 minutes, puis rincées 3 fois à l'eau distillée stérile.

Les graines sont ensuite séchées sur papier filtre stérile avant d'être déposées dans des boîtes de Pétri de 10 cm diamètre garnies de deux couches de papier filtre stérile.

Pour chaque espèce, on a utilisé 300 graines, soit 3 répétitions de 25 graines par boîte de Pétri pour 4 traitements (C0, C1, C2 et C3). Ainsi pour notre essai on a utilisé 36 boîtes de pétri soit une totalité de 900 graines (l'ensemble des trois espèces).

Dans chaque boîte de Pétri sont versées 10 ml de liquide (eau distillée pour le témoin et suspension nanomolécules).

Les boîtes de Pétri sont enfin mises dans une étuve à une température de 26°C. Au cours des observations, nous avons pris le soin d'imbiber le papier filtre en rajoutant des petites quantités de liquide (solution respective au traitement) dès que nécessaire pour maintenir l'hydratation

L'humectation du papier filtre s'opère au besoin : dès qu'on remarque une faible humidité au niveau de la boîte on rajoute quelques millilitres de la solution préalablement agitée.

c. Paramètres étudiés

Un suivi journalier des boîtes de pétri s'est effectué depuis la mise en place jusqu'à la dernière notation (10 jours au total), il porte sur le comptage des graines germées.

La germination est repérée par la sortie de la racicule hors des téguments de la graine dont la longueur est d'au moins de 2 mm [402].

Le dénombrement journalier des graines germées nous a permis de calculer pour chaque traitement et chaque espèce :

- **le taux de germination (TG)** : Le taux de germination selon Côme (1970)[403] correspond au nombre de graines germées par rapport au total des graines testées, il est estimé par la formule suivante :

$TG = (N_g / N_s) \times 100$ (N_g = nombre de graines germé ; N_s = nombre de graine semée)

- **Vitesse de germination** : Elle permet d'exprimer l'énergie de germination responsable de l'épuisement des réserves de la graine. C'est la variation dans le temps des taux de germination dès l'apparition de la première pointe de la radicule d'une ou des graines jusqu'à la stabilité de la germination, s'exprimant par le taux de germination obtenu à un moment donné.

VI.3. Résultats et interprétation

Pour déterminer l'effet des nanomolécules sur la germination des graines des trois espèces de mauvaises herbes utilisées dans l'essai, nous avons étudié des paramètres de germination comme : Evolution du taux de germination et, le taux de germination final.

VI.3.1. Évolution du taux de germination

L'évolution du taux de germination correspond aux variations dans le temps du taux de germination des grains de mauvaises herbes testés, témoins et traités par les nanomolècules à différentes concentrations. (Il n'y a pas de photos).

Après avoir suivi l'évolution du taux de germination des grains de *M.indicus* sur une durée de 10 jours, nous avons remarqué que la germination commence dès le premier jour pour tous les traitements avec nanomolécules et les taux varient entre 24% et 48%. Alors que pour le témoin, les premières graines germées sont observées au troisième jour (12%).

Le taux de germination augmente rapidement du jusqu'au sixième jour où il atteint les 100% pour traitements C2 et C3. Par contre, pour le témoin le taux maximal de germination (84%) est atteint au 8^{ème} jour.

Le suivi de l'évolution du taux de germination des graines de *B.rubens* pour l'ensemble des traitements sur une durée de 10 jours, montre que la germination a démarré au premier jour pour les lots traités par les nanomolécules des taux de germination de 12%, 16% et 12% sont enregistrées respectivement pour les concentrations C1, C2 et C3. Alors que les premières germinations ont été remarquées 4^{ème} jour pour le témoin avec un taux de 4%.

Le maximum de germination (100%) est enregistré au 6^{ème} et 8^{ème} jour pour les concentrations C1, C2 et C3. Par contre le taux de germination le plus élevé pour le témoin est de l'ordre de 32% obtenu au 8^{ème} jour.

Le suivi de l'évolution des germinations des graines d'*A.albus* sur une durée de 10 jours, montre que pour l'ensemble des traitements la germination se sont manifesté dès le premier jour, les taux sont de 8%, 32%, 40% et 56% respectivement pour le témoin, C1, C2 et C3. Concernant le maximum de germination (100% de germination), il a été atteint au 2^{ème}, 3^{ème}, 6^{ème} et 8^{ème} jour respectivement pour C1, C2, C3 et Témoin.

VI.3.2. Taux de germination final

Le taux de germination final des graines de mauvaises herbes testées par les différentes concentrations de nanomolécules.

- On remarque que le taux de germination final le plus élevée est de 100% pour les graines qui sont traitées par les nanomolécules aux concentrations C1, C2 et C3 ; pour les graines du témoin, il est de 84%.
- On remarque un effet traitement avec les nanomolécules sur la germination des graines de *B.rubens*, qui ont permis d'obtenir un taux de germination de 100% pour l'ensemble des trois concentrations utilisées. Par contre pour le témoin on a obtenu un taux de 32%.

L'effet des différents traitements sur la germination des graines d'*A.albus*, s'est traduit par la germination de la totalité des lots de graines utilisés.

Conclusion

Les défis actuels de la durabilité, de la sécurité alimentaire et des changements climatiques obligent les chercheurs à explorer le domaine des nanotechnologies comme nouvelle

source d'améliorations clés pour le secteur agricole. Cependant, le peu de contributions concrètes sont encore incertaines.

Notre contribution dans ce travail est d'étudier l'effet des nanomolécules sur la germination des graines de mauvaises herbes. Sachant que la gestion des stocks semenciers (flore potentiel) des sols cultivés est la clé de réussite dans la lutte contre ces mauvaises herbes ; on s'est proposé d'expérimenter trois concentrations de nanomolécules sur la germination des graines de trois mauvaises herbes rencontrées dans les agrosystèmes sahariens.

Il ressort des résultats obtenus que les nanomolécules permettent une précocité de la germination pour l'ensemble des trois espèces. L'effet sur le taux de germination s'est traduit par une amélioration du taux.

Nos résultats ne sont qu'une ébauche dans ce domaine, il serait judicieux de reprendre cette étude avec d'autres espèces de mauvaises herbes.

Conclusion générale

Résumé : Ce chapitre traite des principales conclusions de notre étude. La portée des études ultérieures dans ces domaines a également été discutée.

*Conclusion ET
perspectives*

Conclusion

La nanotechnologie affecte tous les aspects des disciplines scientifiques, des systèmes économiques et de tous les domaines de la vie, y compris la conception, la synthèse et la manipulation de nanomatériaux pour une gamme d'applications, telles que la biologie, la médecine, la catalyse, l'électronique et plus encore. Ces dernières années, la production de nanoparticules par des voies de synthèse vertes a fait l'objet d'une attention considérable dans le cadre d'une démarche respectueuse de l'environnement. Dans nos recherches, nous nous concentrons sur la synthèse de nanoparticules métalliques, telles que l'argent, l'oxyde de cuivre et l'oxyde de zinc, par le biais d'un processus respectueux de l'environnement.

La synthèse des AgNPs à l'aide d'un extrait aqueux de feuilles de *J. communis* a été décrite. Les propriétés optiques et la morphologie des AgNPs biosynthèses ont été établies comme étant fortement dépendantes de la forme appliquée des agents réducteurs et stabilisants. La cinétique de réduction des ions métalliques à l'aide d'extraits de feuilles de *J. communis* a entraîné la formation de nanoparticules d'argent de dimensions assez bien définies. Cette nanoparticule synthétisée a été surveillée par spectrophotomètre UV-Visible. Les résultats de la FTIR montrent que la réduction des ions d'argent et la stabilisation des NP d'argent sont supposées se produire par la participation des protéines foliaires et des métabolites présents dans l'extrait de feuille. Le modèle XRD observé avec l'élargissement des pics de Bragg indique la structure cubique (fcc) centrée de face des nanoparticules d'Ag. En effet, d'après les images MEB nous pouvons observer que les particules sont agglomérées sous formes sphériques. Les AgNPs ont montré de puissants effets antibactériens contre divers micro-organismes pathogènes. Les résultats montrent un effet antibactérien plus important sur Gram négatif que sur Gram positif. Les AgNPs synthétisés présentent une bonne stabilité pour les applications électrochimiques. La capacité photocatalytique des nanoparticules a été démontrée par la dégradation du colorant MB sous irradiation UV et sous la lumière du soleil. Sous l'irradiation de la lumière du soleil, une efficacité de dégradation MB de 95% a été obtenue après irradiation pendant 3 heures en présence d'AgNPs.

Nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées par *Ephedra. L* a montré des pics de SPR à 261 nm dans le spectre UV-vis. . A partir des spectres FTIR, l'implication des phytochimiques dans la formation des nanoparticules a été assurée. Dans les schémas XRD, les CuONPs ont montré des pointes à 2θ valeurs de $32,5^\circ$, $35,6^\circ$, $38,7^\circ$ et $48,9^\circ$. La

morphologie et la composition élémentaire des nanoparticules ont été obtenues respectivement à partir des analyses MEB et EDX. Les nanoparticules ont montré d'excellentes activités antimicrobiennes contre *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*.

Dans le spectre UV-vis le pic SPR des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées en utilisant l'extrait de feuille de *Talia L.* a été observé à 374 nm. Le rôle des phytochimiques dans la réduction et la stabilisation des nanoparticules a été confirmé par les études FTIR. La structure hexagonale cristalline des nanoparticules a été confirmée par l'analyse XRD. Dans les schémas XRD, les ZnONPs ont montré des pointes à 2θ valeurs de $31,66^\circ$, $34,34^\circ$, $36,16^\circ$ et $47,40^\circ$. La taille et la morphologie des nanoparticules ont été identifiées à l'aide de l'analyse MEB. La détermination de l'effet de différentes concentrations de solution contenant des nanoparticules de ZnO sur le pouvoir germinatif des graines de trois mauvaises herbes : *Bromus rubens*, *Amaranthus albus* et *Melilotus indicus*. Où Il ressort des résultats obtenus que les nanomolécules permettent une précocité de la germination pour l'ensemble des trois espèces.

En conclusion, l'utilisation des principes de la chimie verte dans la conception et l'application des nanomatériaux garantit que la technologie peut être utilisée de manière responsable pour minimiser les risques pour la santé et l'environnement tout en augmentant l'efficacité globale sans compromettre la qualité et les performances. Les nanoparticules d'argent, d'oxyde de cuivre et d'oxyde de zinc synthétisé peuvent être considérées comme des nanoparticules multifonctionnelles catalytiquement actives pour des applications biomédicales prometteuses et l'élimination des eaux usées toxiques. Cette approche synthétique peut être étendue à de nombreuses nanoparticules métalliques inexplorées en utilisant des matériaux végétaux multifonctionnels. Les activités potentielles catalytiques, antibactériennes, antioxydantes et anticancéreuses présentées par différentes nanoparticules en font des candidats médicaments prometteurs et des médicaments de nouvelle génération pour la réduction de la pollution, et l'étude les applications de ces nanoparticules comme capteurs et d'autres applications dans les domaines biomédicaux.

Perspectives

A terme, certaines perspectives restent à approfondir, il serait donc intéressant de compléter cette recherche de la manière suivante :

- ✚ Utiliser un microscope électronique à transmission (MET) pour mesurer la nano-forme des nanoparticules d'argent synthétisées ;
- ✚ Réaliser des applications à l'échelle industrielle pour atteindre le bien-être humain et utiliser toutes les propriétés bénéfiques des nanoparticules d'argent dans divers domaines

RÉFÉRENCES

Références

- [1] B. Kumar, K. Smita, R. Seqqat, K. Benalcazar, M. Grijalva, and L. Cumbal, “In vitro evaluation of silver nanoparticles cytotoxicity on Hepatic cancer (Hep-G2) cell line and their antioxidant activity : Green approach for fabrication and application,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 159, pp. 8–13, 2016.
- [2] V. P. Manjamadha and K. Muthukumar, “Ultrasound assisted green synthesis of silver nanoparticles using weed plant,” *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 39, pp. 401–411, 2016.
- [3] M. N. Khan, T. A. Khan, Z. Khan, and S. A. AL-Thabaiti, “Green synthesis of biogenic silver nanomaterials using *Raphanus sativus* extract, effects of stabilizers on the morphology, and their antimicrobial activities,” *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 38, pp. 2397-2416., 2015.
- [4] A. Kushwaha, V. K. Singh, J. Bhartariya, and P. Singh, “Isolation and identification of *E. coli* bacteria for the synthesis of silver nanoparticles : Characterization of the particles and study of antibacterial activity,” *Eur. J. Exp. Biol.*, vol. 5, pp. 65–70, 2015.
- [5] A. Syed, S. Saraswati, G. C. Kundu, and A. Ahmad, “Biological synthesis of silver nanoparticles using the fungus *Humicola* sp. and evaluation of their cytotoxicity using normal and cancer cell lines,” *Spectrochim. Acta Part A- Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 114, pp. 144–147, 2013.
- [6] M. Gholami-Shabania *et al.*, “Enzymatic synthesis of gold nanoparticles using sulfite reductase purified from *Escherichia coli* : A green eco-friendly approach,” *Process Biochem.*, vol. 50, pp. 1076–1085, 2015.
- [7] J. K. Patra, G. Das, and K.H. Baek, “Phytomediated biosynthesis of silver nanoparticles using the rind extract of watermelon (*Citrullus lanatus*) under photo catalyzed condition and investigation of its antibacterial, anticandidal and antioxidant efficacy,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 161, pp. 200–210, 2016.
- [8] R. Jayakumar, A. R. M. Yusoff, T. Hadibarata, T. Palvannan, P. Sathishkumar, and K. Vennila, “Phyto synthesis of silver nanoparticles using *Alternanthera tenella* leaf extract : An effective inhibitor for the migration of human breast adenocarcinoma (MCF-7) cells,” *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 39, pp. 651–659, 2016.

- [9] B. S. Maria, A. Devadiga, V. S. Kodialbail, and M.B. Saidutta, “Synthesis of silver nanoparticles using medicinal *Zizyphus xylopyrus* bark extract,” *Appl. Nanosci.*, vol. 5, pp. 755–762, 2015.
- [10] and A. P. A. V. L. Colvin, M. C. Schlamp, “Light-Emitting-Diodes Made from Cadmium Selenide Nanocrystals and a Semiconducting Polymer,” *Nature*, vol. 370, no. 6488, pp. 354–357, 1994, [Online]. Available: V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, %22Light-Emitting-Diodes%0AMade from Cadmium Selenide Nanocrystals and a Semiconducting Polymer,%22%0ANature, vol. 370, no. 6488, pp. 354357, 1994.
- [11] Y. Wang; N. Herron, “Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties,” *Phys.Chem*, vol. 95, no. 02, pp. 525–532, 1991.
- [12] T.-H. M. C.-J. Huang, Y.-H. Wang, P.-H. Chiu, M.-C. Shih, “Electrochemical synthesis of gold nanocubes,” *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 15, p. Pages 1896-1900, 2006.
- [13] V. Amendola; et al., “Top-down synthesis of multifunctional iron oxide nanoparticles for macrophage labelling and manipulation,” *J. Mater. Chem.*, no. 11, pp. 3803–3813, 2011.
- [14] Toshima N.; Yonezaw T., “Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications.,” *J. Chem.*, vol. 22, no. 11, pp. 1179–1201, 1998.
- [15] Sau TK; Rogach AL, “Nonspherical noble metal nanoparticles: colloidal-chemical synthesis and morphology control.,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 16, pp. 1781–1804, 2010.
- [16] Ma H; Yin B; Wang S; Jiao Y; Pan W; Huang S;Chen S; Meng F, “Synthesis of silver and gold nanoparticles by a novel electrochemical method.,” *ChemPhysChem.*, vol. 5, no. 1, pp. 68–75, 2004.
- [17] Karim MR; Lim KT; Lee CJ; Bhuiyan MTI;Kim HJ; Park LS; Lee MS, “Synthesis of core-shell silver–polyaniline nanocomposites by gamma radiolysis method.,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 45, no. 24, pp. 5741–5747, 2007.
- [18] Kim F; Song JH; Yang P, “Photochemical synthesis of gold nanorods.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 48, pp. 14316–14317, 2002.

- [19] Saifuddin N; Wong CW; Yasumira AAN, “Rapid biosynthesis of silver nanoparticles using culture supernatant of bacteria with microwave irradiation.,” *J. Chem.*, vol. 6, no. 1, pp. 61–70, 2009.
- [20] Xie Y; Ye R; Liu H, “Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant.,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 279, no. 1–3, pp. 175–178, 2006.
- [21] Wani IA; Khatoon S; Ganguly A; Ahmed J; Ganguli AK; Ahmad T, “Silver nanoparticles: Large scale solvothermal synthesis and optical properties. Materials Research Bulletin. 45(8):1033-1038.,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, no. 8, pp. 1033–1038, 2010.
- [22] Lei S; Tang K; Fang Z; Zheng H, “Ultrasonic-assisted synthesis of colloidal Mn₃O₄ nanoparticles at normal temperature and pressure.,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 6, no. 8, pp. 1757–1760, 2006.
- [23] M. Ali, B. Kim, K. Belfield, D. Norman, and G. S. Ali, “Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using Artemisia absinthium aqueous extract- a comprehensive study,” *Mater. Sci. Eng. C*, 2015, doi: 10.1016/j.msec.2015.08.045.
- [24] P. Yao, J. Zhang, T. Xing, G. Chen, R. Tao, and K. Choo, “Green synthesis of silver nanoparticles using grape seed extract and their application for reductive catalysis of Direct Orange 26,” *J. Ind. Eng. Chem.*, 2017, doi: 10.1016/j.jiec.2017.09.009.
- [25] A. Chahardoli, N. Karimi, and A. Fattahi, “Nigella arvensis leaf extract mediated green synthesis of silver nanoparticles : Their characteristic properties and biological efficacy,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 29, no. 1, pp. 202–210, 2018, doi: 10.1016/j.appt.2017.11.003.
- [26] E. C. Sekhar, K. S. V. K. Rao, K. M. Rao, and S. P. Kumar, “PHYSICAL CHEMISTRY | RESEARCH ARTICLE A green approach to synthesize controllable silver nanostructures from Limonia acidissima for inactivation of pathogenic bacteria PHYSICAL CHEMISTRY | RESEARCH ARTICLE nanostructures from Limonia acidissima for,” *Cogent Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–14, 2016, doi: 10.1080/23312009.2016.1144296.
- [27] Mishra A; Kumari M; Pandey S; Chaudhry V; Gupta KC; Nautiyal CS, “Biocatalytic

- and antimicrobial activities of gold nanoparticles synthesized by *Trichoderma* sp.,” *Bioresour. Technol.*, vol. 166, pp. 235–242, 2014.
- [28] S. Azizi, M. B. Ahmad, F. Namvar, and R. Mohamad, “Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using brown marine macroalga *Sargassum muticum* aqueous extract,” *Mater. Lett.*, vol. 116, pp. 275–277, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2013.11.038.
- [29] Singaravelu G; Arockiamary JS; Kumar VG; Govindaraju K, “A novel extracellular synthesis of monodisperse gold nanoparticles using marine alga, *Sargassum wightii* Greville.,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces.*, vol. 57, no. 1, pp. 97–101, 2007.
- [30] Moghaddam MG; Dabanlou RH; Khajeh M; Rakhshanipour M; Shameli K, “Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts.,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 31, no. 4, pp. 548–557, 2014.
- [31] T. Yamamoto; J. Mazumder, “Synthesis of nanocrystalline NbAl₃ by laser ablation technique,” *Nanostructured Mater.*, vol. 7, no. 3, pp. 305–312, 1996.
- [32] Sefiu Adekunle Bello; Johnson Olumuyiwa Agunsoye; Suleiman Bolaji Hassan, “Synthesis of coconut shell nanoparticles via a top down approach: Assessment of milling duration on the particle sizes and morphologies of coconut shell nanoparticles,” *Mater. Lett.*, vol. 159, pp. 514–519, 2015.
- [33] N. Salah *et al.*, “High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material.,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 6, pp. 863–869, 2011, doi: 10.2147/ijn.s18267.
- [34] Bing Yang; Ding Chen, “Synthesis of CuO nanoparticles for catalytic application via ultrasound-assisted ball milling Bing,” *ChemistrySelect*, vol. 11, no. 1, pp. 39–44, 2017, doi: 10.1002/slct.201702878.
- [35] V. Amendola and M. Meneghetti, “Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 20, pp. 3805–3821, 2009, doi: 10.1039/b900654k.
- [36] M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashi, and T. Seto, “Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review,” *KONA Powder Part. J.*, vol. 2017, no. 34, pp. 80–90, 2017, doi:

- 10.14356/kona.2017009.
- [37] M. Martínez-Carmona and M. Vallet-Regí, “Advances in laser ablation synthesized silicon-based nanomaterials for the prevention of bacterial infection,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, pp. 1–18, 2020, doi: 10.3390/nano10081443.
- [38] S. Adrolhosseini, M. U. H. Afiz, A. B. U. B. Akar, T. Amchek, and M. O. H. D. A. D. M. Ahdi, “Laser ablation synthesis of gold nanoparticles in tetrahydrofuran,” vol. 10, no. 2, pp. 323–331, 2020.
- [39] M. Z. Alhamid, B. S. Hadi, and A. Khumaeni, “Synthesis of silver nanoparticles using laser ablation method utilizing Nd : YAG laser Synthesis of silver nanoparticles using laser ablation Method utilizing Nd : YAG Laser,” vol. 020013, no. December, 2019.
- [40] Solati Elmira ; Davoud Dorrnian, “Comparison Between Silver and Gold Nanoparticles Prepared by Pulsed Laser Ablation in Distilled Water,” *J. Clust. Sci.*, vol. 26, pp. 727–742, 2015.
- [41] Shuji Yamashita; Yukihisa Yoshikuni; Hideyuki Obayashi; Toshihiro Suzuki; Damon Green; and Takafumi Hirata, “Simultaneous Determination of Size and Position of Silver and Gold Nanoparticles in Onion Cells using Laser Ablation-ICP-MS,” *Anal. Chem.*, vol. 91, no. 7, pp. 4544–4551, 2019.
- [42] S. Kim et al., “Catalytic effect of laser ablated Ni nanoparticles in the oxidative addition reaction for a coupling reagent of benzylchloride and bromoacetoni- trile,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 226, no. 2, pp. 231–234, 2005.
- [43] M. Kawasaki and N. Nishimura, “1064-nm laser fragmentation of thin Au and Ag akes in acetone for highly productive pathway to stable metal nanopar- ticles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 4, pp. 2208–2216, 2006.
- [44] N. V. Tarasenko; A. V. Butsen; E. A. Nevar and N. A. Savastenko, “Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 13, pp. 4439–4444, 2006.
- [45] T. Tsuji; K. Iryo; N. Watanabe and M. Tsuji, “Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 202, no. 1–2, pp. 80–85, 2002.

- [46] M. S.-N. F. D. Noshin Mir, “Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition,” *Polyhedron*, vol. 27, no. 17, pp. 3514–3518, 2008.
- [47] R. F. I. F. H. I. A. A. A. Fadli, “A simple straightforward thermal decomposition synthesis of PEG-covered Gd₂O₃ (Gd₂O₃@PEG) nanoparticles,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 27, no. 4, pp. 1800–1805, 2016.
- [48] A. T. Odularu, “Metal Nanoparticles : Thermal Decomposition , Biomedical Applications to Cancer Treatment , and Future Perspectives,” vol. 2018, 2018.
- [49] Asma S.Al-Wasidi; Ibtisam I.S.AlZahrani; Hotoun I.Thawibaraka;Ahmed M.Naglah, “Facile synthesis of ZnO and Co₃O₄ nanoparticles by thermal decomposition of novel Schiff base complexes: Studying biological and catalytic properties,” *Arab. J. Chem.*, vol. 15, no. 2, 2022.
- [50] Reena Lather and P.Jeevanandam, “Synthesis of Zn²⁺ doped SnS₂ nanoparticles using a novel thermal decomposition approach and their application as adsorbent,” *J. Alloys Compd.*, vol. 891, 2022.
- [51] I. Ijaz, E. Gilani, A. Nazir, and A. Bukhari, “Green Chemistry Letters and Reviews Detail review on chemical , physical and green synthesis , classification , characterizations and applications of nanoparticles,” 2020, doi: 10.1080/17518253.2020.1802517.
- [52] Jan Prasek; Jana Drbohlavova; Jana Chomoucka; Jaromir Hubalek; Ondrej Jasek; Vojtech Adamc and Rene Kizek, “Methods for carbon nanotubes synthesis—review,” *J. Mater. Chem.*, no. 40, 2011.
- [53] R. P. Zhang Xiaoyu; Whitney Alyson V.; Zhao Jing; Hicks Erin M.; Van Duyne, “Advances in Contemporary Nanosphere Lithographic Techniques,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 7, pp. 1920–1934, 2006.
- [54] A. Shah, P.; Gavrin, “Synthesis of Nanoparticles Using High-pressure Sputtering for Magnetic Domain Imaging,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 301, no. 1, pp. 118–123., 2006.
- [55] E Lugscheider; S Bärwulf; C Barimani; M Riestler; H Hilgersa, “Magnetron-sputtered

- Hard Material Coatings on Thermoplastic Polymers for Clean Room Applications.,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 108, pp. 398–402, 1998.
- [56] M. Verma, V. Kumar, and A. Katoch, “Materials Science in Semiconductor Processing Sputtering based synthesis of CuO nanoparticles and their structural , thermal and optical studies,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 76, no. October 2017, pp. 55–60, 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2017.12.018.
- [57] M. Verma, I. Tyagi, R. Chandra, and V. Kumar, “Adsorptive removal of Pb (II) ions from aqueous solution using CuO nanoparticles synthesized by sputtering method,” *J. Mol. Liq.*, 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.04.045.
- [58] Y. Mizukoshi, R. Oshima, Y. Maeda, and Y. Nagata, “Preparation of Platinum Nanoparticles by Sonochemical Reduction of the Pt (II) Ion,” *Langmuir*, vol. 15, no. 8, pp. 2733–2737, 1999.
- [59] E. G. H. R. J. K. B. K. L. N. and and J. Belloni, “Radiation-induced and chemical formation of gold clusters,” *New J. Chem.*, vol. 22, no. 11, pp. 1257–1265, 1998.
- [60] X. Zhang, Z. Lai, Z. Liu, C. Tan, and Y. Huang, “A Facile and Universal Top-Down Method for Preparation of Monodisperse Transition-Metal Dichalcogenide Nanodots †,” *Angew. Chemie*, vol. 54, no. 18, pp. 5425–5428, 2015.
- [61] W. Widiyastuti, R. Balgis, F. Iskandar, and K. Okuyama, “Nanoparticle formation in spray pyrolysis under low-pressure conditions,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, no. 5, pp. 1846–1854, 2010.
- [62] M. Ortel and V. Wagner, “Leidenfrost temperature related CVD-like growth mechanism in ZnO-TFTs deposited by pulsed spray pyrolysis,” *J. Cryst. Growth*, vol. 363, pp. 185–189, 2013.
- [63] A. W. Zia, M. Birkett, M. A. Badshah, and M. Iqbal, “Progress in Crystal Growth and Characterization of Progress in-situ synthesis of graphitic carbon nanoparticles with physical vapour deposition,” *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 67, no. 3, pp. 23–26, 2021.
- [64] V. Kumar and H. Wang, “Plasmonic Au nanoparticles for enhanced broadband light absorption in inverted organic photovoltaic devices by plasma assisted physical vapour

- deposition,” *Org. Electron.*, vol. 14, no. 2, pp. 560–568, 2013.
- [65] Y. Pang *et al.*, “A mechanical-force-driven physical vapour deposition approach to fabricating complex hydride nanostructures,” *Nat. Commun.*, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1038/ncomms4519.
- [66] M. Okumura, S. Tsubota, and M. Haruta, “Preparation of supported gold catalysts by gas-phase grafting of gold acetylacetonate for low-temperature oxidation of CO and of H₂,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 199, no. 1–2, pp. 73–84, 2003.
- [67] S. Bhaviripudi *et al.*, “CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes from Gold Nanoparticle Catalysts Terms & Conditions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 6, pp. 1516–1517, 2007.
- [68] T. Hirao, T. Kamada, H. Matsumura, A. Tabata, and H. Kamijo, “Nanoparticle Synthesis by Ionizing Source Gas in Chemical Vapor Deposition,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 77–79, 2003, doi: 10.1143/JJAP.42.L77.
- [69] H. Lee, M. Young, J. Jurng, and Y. Park, “The synthesis and coating process of TiO₂ nanoparticles using CVD process,” *Powder Technol.*, vol. 214, no. 1, pp. 64–68, 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2011.07.036.
- [70] L. M. Hoyos-palacio *et al.*, “Compounds of carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles via in-situ by chemical vapor deposition (CVD),” *Integr. Med. Res.*, no. x x, pp. 1–6, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.09.062.
- [71] M. Mehmood, J. Ahmed, A. Majeed, and K. H. Thebo, “MWCNTs and carbon onions grown by CVD method on nickel-cobalt alloy nanocomposites prepared via novel algogel electrolysis technique and its oxygen evolution reaction application MWCNTs and carbon onions grown by CVD method on nickel-cobalt alloy nanocomp,” pp. 0–10, 2019.
- [72] R. Atchudan, T. Nesakumar, J. Immanuel, S. Perumal, D. Ranjithkumar, and Y. Rok, “Direct growth of iron oxide nanoparticles filled multi-walled carbon nanotube via chemical vapour deposition method as high-performance supercapacitors,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–12, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.183.
- [73] Brinker C. J.; Scherer G. W., “Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel

- processing.," *Gulf Prof. Publ.*, 1990.
- [74] Z. N. Kayani, M. Umer, and S. Riaz, "Characterization of Copper Oxide Nanoparticles Fabricated by the Sol – Gel Method," *J. Electron. Mater.*, vol. 44, no. 3, pp. 3704–3709, 2015, doi: 10.1007/s11664-015-3867-5.
- [75] J.N.Hasnidawani; H.N.Azlina; H.Norita; N.N.Bonniab; S.Ratim;E.S.Ali, "Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method ☆," *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 211–216, 2016.
- [76] Mohammad Shahjahan; Md Hasibur Rahman; Mohammad Sajjad Hossain; Most Afroza Khatun; Aminul Islam; Most Hosney Ara Begum, "Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles by Sol-Gel Technique Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles by Sol-Gel Technique," *Nanosci. Nanometrology*, vol. 3, no. 1, pp. 34–39, 2017, doi: 10.11648/j.nsnm.20170301.16.
- [77] T. Raguram; K. S.Rajni, "Synthesis and analysing the structural , optical , morphological , photocatalytic and magnetic properties of - TiO 2 and doped (Ni and Cu) - TiO 2 nanoparticles by sol – gel technique," *Appl. Phys. A*, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1007/s00339-019-2581-1.
- [78] P. S. V. K. R. S. Mritunjaya, "Metal oxides nanoparticles via sol – gel method : a review on synthesis , characterization and applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2020.
- [79] S.-H.Feng; G.-H.Li, "Hydrothermal and Solvothermal Syntheses," *Mod. Inorg. Synth. Chem.*, pp. 73–104, 2017.
- [80] Y. Liang, H. Wang, H. S. Casalongue, Z. Chen, and H. Dai, "TiO 2 Nanocrystals Grown on Graphene as Advanced Photocatalytic Hybrid Materials," *Nano Res*, vol. 3, no. 10, pp. 701–705, 2010, doi: 10.1007/s12274-010-0033-5.
- [81] J. Yang, C. Zang, L. Sun, N. Zhao, and X. Cheng, "Synthesis of graphene / Ag nanocomposite with good dispersibility and electroconductibility via solvothermal method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 1–2, pp. 270–274, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.04.002.
- [82] M. Srivastava, A. K. Das, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee, "A Facile One-step Hydrothermal Synthesis of Graphene / CeO 2 Nanocomposite and its Catalytic

- Properties,” vol. 747, pp. 242–245, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.747.242.
- [83] H. Zhang, A. Xie, C. Wang, and H. Wang, “Room temperature fabrication of an RGO–Fe₃O₄ composite hydrogel and its excellent wave absorption properties,” *RSC Adv.*, no. 28, pp. 14441–14446, 2014, doi: 10.1039/c3ra44745f.
- [84] Chella Santhosh;Pratap Kollu; Eswara Varaprasad Rao K et al, “Solvothermal synthesis of MnFe₂O₄-Graphene composite - Investigation of its adsorption and antimicrobial properties,” *Appl. Surf. Sci.*, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.096.
- [85] Suresh Sagadevan ; Zaira Zaman Chowdhury et al, “A facile hydrothermal approach for catalytic and optical behavior of tin oxide- graphene (SnO₂/G) nanocomposite,” *PLoS One*, vol. 13, no. 10, 2018.
- [86] C. Liang, X. Feng, J. Yu, and X. Jiang, “Facile one-step hydrothermal syntheses of graphene oxide – MnO₂ composite and their application in removing heavy metal ions,” *Micro Nano Lett.*, vol. 13, pp. 1179–1184, 2018, doi: 10.1049/mnl.2017.0761.
- [87] F. Fiévet and R. Brayner, “The Polyol Process,” *Nanomater. A Danger or a Promise*, 2013, doi: 10.1007/978-1-4471-4213-3.
- [88] H. Dong; Y.-C. Chen and C. Feldmann, “Polyol Synthesis of Nanoparticles: Status and Options regarding Metals, Oxides, Chalcogenides, and Non-Metal Elements,” *Green Chem.*, vol. 00, no. 1–3, 2015, doi: 10.1039/C5GC00943J.
- [89] P. T. A. and M. M. Kirchhoff, “Origins , Current Status , and Future Challenges of Green Chemistry,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 686–694, 2002, doi: 10.1021/ar010065m.
- [90] O. V.Kharissova, H. V. . RasikaDias, B. I.Kharisov, B. OlveraPérez, and V. M. JiménezPérez, “The greener synthesis of nanoparticles,” *Trends Biotechnol.*, vol. 31, no. 4, pp. 240–248, 2013.
- [91] K. N. Thakkar, S. S. Mhatre, and R. Y. Parikh, “Biological synthesis of metallic nanoparticles,” *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 6, no. 2, pp. 257–262, 2010, doi: 10.1016/j.nano.2009.07.002.
- [92] S. Prabhu and E. K. Poulouse, “Silver nanoparticles : mechanism of antimicrobial action ,

- synthesis , medical applications , and toxicity effects,” *Int. Nano Lett.*, vol. 2, no. 32, pp. 1–10, 2012.
- [93] A. I. Journal, M. Rafique, I. Sadaf, M. S. Rafique, and M. B. Tahir, “A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications,” *Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol.*, vol. 0, no. 0, pp. 1272–1291, 2017, doi: 10.1080/21691401.2016.1241792.
- [94] T. Klaus, R. Joerger, and E. Olsson, “microbially fabricated,” vol. 96, no. 24, pp. 13611–13614, 1999.
- [95] N. Samadi, D. Golkaran, A. Eslamifar, H. Jamalifar, M. R. Fazeli, and F. A. Mohseni, “Intra / Extracellular Biosynthesis of Silver Nanoparticles by an Autochthonous Strain of *Proteus mirabilis* Isolated from Photographic Waste,” vol. 5, no. 3, pp. 247–253, 2009, doi: 10.1166/jbn.2009.1029.
- [96] A. V Singh, R. Patil, A. Anand, P. Milani, and W. N. Gade, “Biological Synthesis of Copper Oxide Nano Particles Using *Escherichia coli*,” *Curr. Nanosci.*, vol. 112, pp. 180–182, 2013.
- [97] A. V. Kirthi *et al.*, “Biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles using bacterium *Bacillus subtilis*,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 17–18, pp. 2745–2747, 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.05.077.
- [98] A. G. Rajeshkumar S, “INTRACELLULAR AND EXTRACELLULAR BIOSYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES BY USING MARINE BACTERIA *VIBRIO ALGINOLYTICUS*,” *Nanosci. Nanotechnol. An Int. J.*, vol. 3, no. 1, pp. 21–25, 2013.
- [99] E. Selvarajan and V. Mohanasrinivasan, “Biosynthesis and characterization of ZnO nanoparticles using *Lactobacillus plantarum* VITES07,” *Mater. Lett.*, vol. 112, p. Pages 180-182, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.09.020.
- [100] H. Fouad, L. Hongjie, D. Yanmei, Y. Baoting, and A. El-shakh, “Synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Bacillus amyloliquefaciens* and *Bacillus subtilis* to control filarial vector *Culex pipiens pallens* and its antimicrobial activity,” *Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol.*, vol. 45, no. 7, pp. 1369–1378, 2017, doi: 10.1080/21691401.2016.1241793.

- [101] Q. Lv *et al.*, “Biosynthesis of Copper Nanoparticles Using *Shewanella loihica* PV-4 with Antibacterial Activity: Novel Approach and Mechanisms Investigation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 347, no. 5, pp. 141–149, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.12.070.
- [102] H. A. Al-zahrani, A. A. El-waseif, and D. E. El-ghwas, “Biosynthesis and evaluation of TiO₂ and ZnO nanoparticles from in vitro stimulation of *Lactobacillus johnsonii* Biosynthesis and evaluation of TiO₂ and ZnO nanoparticles from in vitro stimulation of *Lactobacillus johnsonii*,” *J. Innov. Pharm. Biol. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 16–20, 2018.
- [103] K. Nadhim, N. N. Mahmood, and A. Mustafa, “Synthesized Gold Nanoparticles Using *Pseudomonas* Supernatant and Study the Physical Characterization– Antiproliferative Activity of Breast Cancer Cells (MCF-7),” *Medico-Legal Updat.*, vol. 21, no. 1, pp. 1281–1285, 2021.
- [104] J. S. Duhan, R. Kumar, N. Kumar, P. Kaur, K. Nehra, and S. Duhan, “Nanotechnology: The new perspective in precision agriculture,” *Biotechnol. Reports*, vol. 15, pp. 11–23, 2017, doi: 10.1016/j.btre.2017.03.002.
- [105] P. Khandel and S. Kumar, “Mycogenic nanoparticles and their bio - prospective applications : current status and future challenges,” *J. Nanostructure Chem.*, no. 0123456789, 2018, doi: 10.1007/s40097-018-0285-2.
- [106] A. U. Khan, N. Malik, M. Khan, M. H. Cho, and M. M. Khan, “Fungi-assisted silver nanoparticle synthesis and their applications,” *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 41, no. 1, 2018, doi: 10.1007/s00449-017-1846-3.
- [107] S. M. Husseiny, T. A. Salah, and H. A. Anter, “Biosynthesis of size controlled silver nanoparticles by *Fusarium oxysporum* , their antibacterial and antitumor activities,” *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 225–231, 2015, doi: 10.1016/j.bjbas.2015.07.004.
- [108] B. K. Nayak, A. Nanda, and V. Prabhakar, “Biogenic synthesis of silver nanoparticle from wasp nest soil fungus, *Penicillium italicum* and its analysis against multi drug resistance pathogens,” *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, vol. 16, pp. 412–418, 2018, doi: 10.1016/j.bcab.2018.09.014.
- [109] M. A. Alghuthaymi, H. Almoammar, M. Rai, E. Said-galiev, and A. Kamel,

- “Myconanoparticles : synthesis and their role in phytopathogens management,” *Biotechnol. Biotechnol. Equip.*, vol. 29, no. 2, pp. 221–236, 2015, doi: 10.1080/13102818.2015.1008194.
- [110] P. Mukherjee *et al.*, “Fungus-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Immobilization in the Mycelial Matrix : A Novel Biological Approach to Nanoparticle Synthesis,” *NANO Lett.*, vol. 1, no. 10, pp. 515–519, 2001, doi: 10.1021/nl0155274.
- [111] L. S. Devi, S. R. Joshi, L. S. Devi, and S. R. Joshi, “Antimicrobial and Synergistic Effects of Silver Nanoparticles Synthesized Using Soil Fungi of High Altitudes of Eastern Himalaya Antimicrobial and Synergistic Effects of Silver Nanoparticles Synthesized Using Soil Fungi of High Altitudes of Eastern Himala,” *v*, vol. 40, no. 1, pp. 27–34, 2012, doi: 10.5941/MYCO.2012.40.1.027.
- [112] R. M. Elamawi, R. E. Al-harbi, and A. A. Hendi, “Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using *Trichoderma longibrachiatum* and their effect on phytopathogenic fungi,” *Egypt. J. Biol. Pest Control*, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1186/s41938-018-0028-1.
- [113] E. R. E.-S. and F. B. R. H.K. Abdelhakim, “Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles with antimicrobial , anticancer , antioxidant and photocatalytic activities by the endophytic *Alternaria tenuissima*,” *J. Appl. Microbiol.*, vol. 128, pp. 1634–1646, 2020, doi: 10.1111/jam.14581.
- [114] S. Rajeshkumar, C. Malarkodi, K. Paulkumar, M. Vanaja, G. Gnanajobitha, and G. Annadurai, “Algae Mediated Green Fabrication of Silver Nanoparticles and Examination of Its Antifungal Activity against Clinical Pathogens,” *Int. J. of Metals*, vol. 2014, p. 8, 2014.
- [115] R. P. Mandal, S. Sekh, N. Sen Sarkar, D. Chattopadhyay, and S. De, “Algae mediated synthesis of cadmium sulphide nanoparticles and their application in bioremediation,” *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 5, pp. 1–11, 2016, doi: 10.1088/2053-1591/3/5/055007.
- [116] P. Bhattacharya, S. Swarnakar, S. Ghosh, and S. Majumdar, “Journal of Environmental Chemical Engineering Disinfection of drinking water via algae mediated green synthesized copper oxide nanoparticles and its toxicity evaluation,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 1, p. 102867, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2018.102867.

- [117] P. Balaraman, B. Balasubramanian, D. Kaliannan, and M. Durai, “Phyco - synthesis of Silver Nanoparticles Mediated from Marine Algae *Sargassum myriocystum* and Its Potential Biological and Environmental Applications,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 11, pp. 5255–5271, 2020, doi: 10.1007/s12649-020-01083-5.
- [118] J. L. Gardea-torresdey, E. Gomez, J. R. Peralta-vidua, J. G. Parsons, H. Troiani, and M. Jose-yacaman, “Alfalfa Sprouts : A Natural Source for the Synthesis of Silver Nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 19, no. 4, pp. 1357–1361, 2003.
- [119] V. Gopinath, D. Mubarakali, S. Priyadarshini, N. M. Priyadharsshini, N. Thajuddin, and P. Velusamy, “Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Biosynthesis of silver nanoparticles from *Tribulus terrestris* and its antimicrobial activity : A novel biological approach,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 96, pp. 69–74, 2012, doi: 10.1016/j.colsurfb.2012.03.023.
- [120] V. Gopinath, S. Priyadarshini, and G. Venkatkumar, “*Tribulus terrestris* Leaf Mediated Biosynthesis of Stable Antibacterial Silver Nanoparticles,” *Pharm. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 1, pp. 26–34, 2015.
- [121] S. Priyadarshini, A. Mainal, F. Sonsudin, R. Yahya, A. A. Alyousef, and A. Mohammed, “antibacterial effect against human nosocomial bacterial pathogens,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 46, pp. 1077–1089, 2019, doi: 10.1007/s11164-019-03857-6.
- [122] B. N. Rashmi *et al.*, “Facile green synthesis of silver oxide nanoparticles and their electrochemical, photocatalytic and biological studies,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 111, 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2019.107580.
- [123] T. B. Vidovix, H. B. Quesada, E. F. D. Januário, R. Bergamasco, and A. M. S. Vieira, “Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Punica granatum* leaf extract applied to the removal of methylene blue,” *Mater. Lett.*, vol. 257, p. 126685, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.126685.
- [124] S. A. Al-zahrani, R. S. Bhat, M. A. Al-onazi, and M. S. Alwhibi, “Anticancer potential of biogenic silver nanoparticles using the stem extract of *Commiphora gileadensis* against human colon cancer cells,” *Green Process. Synth.*, vol. 11, no. 1, 2022, doi: 10.1515/gps.
- [125] J. Premkumar, T. Sudhakar, A. Dhakal, J. B. Shrestha, and S. Krishnakumar, “Synthesis

- of Silver Nanoparticles (AgNPs) from Cinnamon against Bacterial Pathogens,” *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, 2018, doi: 10.1016/j.bcab.2018.06.005.
- [126] A. M. O. Abdelazeem S.Eltaweil, Manal Fawzy, Mohamed Hosny, Eman M.Abd El-Monaem, Tamer M.Tamer, “Green synthesis of platinum nanoparticles using *Atriplex halimus* leaves for potential antimicrobial, antioxidant, and catalytic applications,” *Arab. J. Chem.*, vol. 15, no. 1, 2022.
- [127] H. S. Sahil Kapoor, S. Saxena, and O. P. Chaurasia, “Green synthesis of silver nanoparticles using *Rhodiola imbricata* and *Withania somnifera* root extract and their potential catalytic, antioxidant, cytotoxic and growth-promoting activities,” *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 45, pp. 365–380, 2022.
- [128] K. K. Devipriya Anbumani, Kayal vizhi Dhandapani, Janani Manoharan, Ranganathan Babujanarthanam, A.K.H.Bashir, Karnan Muthusamy, Ahmed Alfarhan, “Green synthesis and antimicrobial efficacy of titanium dioxide nanoparticles using *Luffa acutangula* leaf extract,” *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 34, no. 3, 2022.
- [129] V. M. Z.-M. and G. V.-J. Diego Alberto Lomelí-Rosales , Adalberto Zamudio-Ojeda , Oscar Kevin Reyes-Maldonado , Morelia Eunice López-Reyes , Georgina Cristina Basulto-Padilla , Edgar José Lopez-Naranjo, “Green Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles Using Leaf Extract of *Capsicum chinense* Plant,” *molecules*, vol. 27, no. 5, 2022.
- [130] S. Y. Harish Chandra, Deepak Patel, Pragati Kumari, J.S. Jangwan, “Phyto-mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles of *Berberis aristata* : Characterization , antioxidant activity and antibacterial activity with special reference to urinary tract pathogens,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 102, pp. 212–220, 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.04.035.
- [131] T. I. & M. O. A. Muhammad Rafique, Rabbia Tahir, S. S. A. Gillani, M. Bilal Tahir, M. Shakil, “Plant-mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles from *Syzygium Cumini* for seed germination and wastewater purification,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 102, no. 1, pp. 23–38, 2020.
- [132] D. Devipriya and S. M. Roopan, “*Cissus quadrangularis* mediated ecofriendly synthesis of copper oxide nanoparticles and its antifungal studies against *Aspergillus niger* , *Aspergillus flavus*,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 80, pp. 38–44, 2017, doi:

- 10.1016/j.msec.2017.05.130.
- [133] F. Buarki, H. Abuhassan, F. Al Hannan, and F. Z. Henari, “Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Using Hibiscus rosa sinensis Flowers and Their Antibacterial Activity,” *J. Nanotechnol.*, vol. 2022, p. 6, 2022.
- [134] R. D. C.-N. Alejandra Nieto-Maldonado, Sayra Bustos-Guadarrama, Heriberto Espinoza-Gomez, LucíaZ. Flores-López, Kendra Ramirez-Acostac, Gabriel Alonso-Nuñez, “Green synthesis of copper nanoparticles using different plant extracts and their antibacterial activity,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 2, 2022.
- [135] S. I. Archana Chakravarty, Iftkhar Ahmad, Preeti Singh, MehrajUd Din Sheikh, Gulshitab Aalam, Suresh Sagadevan, “Green synthesis of silver nanoparticles using fruits extracts of Syzygium cumini and their bioactivity,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 795, 2022.
- [136] P. Scherrer, “Bestimmung der Grosse und der inneren struktur von kolloidteilichen mittels Rontgenstrahlen, nachrichten von der von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Gottingen.,” *Mathmatisch- Phys. Klasse*, pp. 98–100, 1918.
- [137] S. Menon, S. Rajeshkumar, and V. K. S, “Resource-Efficient Technologies A review on biogenic synthesis of gold nanoparticles , characterization , and its applications,” *Resour. Technol.*, vol. 3, no. 4, pp. 516–527, 2017, doi: 10.1016/j.reffit.2017.08.002.
- [138] M. Shah, D. Fawcett, S. Sharma, and S. K. Tripathy, “Green Synthesis of Metallic Nanoparticles via Biological Entities,” *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 11, pp. 7278–7308, 2015, doi: 10.3390/ma8115377.
- [139] K. Quester, M. Avalos-borja, and E. Castro-longoria, “Biosynthesis and microscopic study of metallic nanoparticles,” *Micron*, vol. 54–55, pp. 1–27, 2013, doi: 10.1016/j.micron.2013.07.003.
- [140] N. I. Hulkoti and T. C. Taranath, “Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Biosynthesis of nanoparticles using microbes — A review,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 121, pp. 474–483, 2014, doi: 10.1016/j.colsurfb.2014.05.027.
- [141] S. M. R. Subramanyam Deepika, Chinnadurai Immanuel Selvaraj, “Screening bioactivities of Caesalpinia pulcherrima L. swartz and cytotoxicity of extract

- synthesized silver nanoparticles on HCT116 cell line,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 106, 2020.
- [142] N. K. H. Kumar, J. D. Andia, S. Manjunatha, M. Murali, K. N. Amruthesh, and S. Jagannath, “Biocatalysis and Agricultural Biotechnology Antimitotic and DNA-binding potential of biosynthesized ZnO-NPs from leaf extract of *Justicia wynaadensis* (Nees) Heyne - A medicinal herb,” *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, vol. 18, no. February, p. 101024, 2019, doi: 10.1016/j.bcab.2019.101024.
- [143] P. Jamdagni, P. Khatri, and J. S. Rana, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using flower extract of *Nyctanthes arbor-tristis* and their antifungal activity,” *J. King Saud Univ. - Sci.*, 2016, doi: 10.1016/j.jksus.2016.10.002.
- [144] M. Ramesh, M. Anbuvaran, and G. Viruthagiri, “Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Solanum nigrum* leaf extract and their antibacterial activity,” *Spectrochim. ACTA PART A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2014, doi: 10.1016/j.saa.2014.09.105.
- [145] S. Francis, S. Joseph, E. P. Koshy, and B. Mathew, “Green synthesis and characterization of gold and silver nanoparticles using *Mussaenda glabrata* leaf extract and their environmental applications to dye degradation,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, pp. 17347–17357, 2017, doi: 10.1007/s11356-017-9329-2.
- [146] D. Mubarakali, N. Thajuddin, K. Jeganathan, and M. Gunasekaran, “Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Plant extract mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and its antibacterial activity against clinically isolated pathogens,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 85, no. 2, pp. 360–365, 2011, doi: 10.1016/j.colsurfb.2011.03.009.
- [147] H. K. Farshchi, M. Azizi, M. R. Jaafari, S. H. Nemati, and A. Fotovat, “Biocatalysis and Agricultural Biotechnology Green synthesis of iron nanoparticles by Rosemary extract and cytotoxicity effect evaluation on cancer cell lines,” *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, vol. 16, no. July, pp. 54–62, 2018, doi: 10.1016/j.bcab.2018.07.017.
- [148] G. E. J. Poinern, *A Laboratory Course in Nanoscience and Nanotechnology*. 2014.
- [149] V. C. Verma, R. N. Kharwar, and A. C. Gange, “Biosynthesis of antimicrobial silver nanoparticles by the endophytic fungus *Aspergillus clavatus*,” *Nanomedicine*, vol. 5, no.

- 1, pp. 33–40, 2010.
- [150] E. F. Aboelfetoh, R. A. El-shenody, and M. M. Ghobara, “Eco-friendly synthesis of silver nanoparticles using green algae (*Caulerpa serrulata*): reaction optimization , catalytic and antibacterial activities,” 2017, doi: 10.1007/s10661-017-6033-0.
- [151] Ashutosh Kumar Shukla; Siavash Irvani, “Metallic nanoparticles : green synthesis and spectroscopic characterization,” *Environ. Chem. Lett.*, 2017, doi: 10.1007/s10311-017-0618-2.
- [152] T. Gur, I. Meydan, H. Seckin, M. Bekmezci, and F. Sen, “Green synthesis , characterization and bioactivity of biogenic zinc oxide nanoparticles,” vol. 204, 2022, doi: 10.1016/j.envres.2021.111897.
- [153] O. Erdogan *et al.*, “Green Synthesis, Characterization, Anti-bacterial and Cytotoxic Effects of Zinc Oxide Nanoparticles Using Aqueous Extract of Artichoke Leafs,” *Duzce Med. J.*, vol. 21, no. 1, pp. 19–26, 2019, doi: 10.18678/dtfd.482351.
- [154] S. Sathiyaraj;, G. Suriyakala;, A. D. G. R. B. K. S.Almaary;, T.-W. Chen, and K.Kaviyarasu, “Biosynthesis, characterization, and antibacterial activity of gold nanoparticles,” *J. Infect. Public Health*, vol. 14, no. 12, pp. 1842–1847, 2021.
- [155] T. Das, S. Mishra, S. Nag, and K. Das Saha, “Green-synthesized gold nanoparticles from black tea extract enhance the chemosensitivity of doxorubicin in HCT116 cells via a ROS-dependent pathway,” *RSC Adv.*, pp. 8996–9007, 2022, doi: 10.1039/d1ra08374k.
- [156] P. Ramesh, K.Saravanan, P.Manogar, J.Johnson, E.Vinoth, and M.Mayakannan, “Green synthesis and characterization of biocompatible zinc oxide nanoparticles and evaluation of its antibacterial potential,” *Sens. Bio-Sensing Res.*, vol. 31, 2021.
- [157] W. R. Rolim *et al.*, “Green tea extract mediated biogenic synthesis of silver nanoparticles: Characterization, cytotoxicity evaluation and antibacterial activity,” *Appl. Surf. Sci.*, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.08.203.
- [158] A. V. A. Mariadoss, K. Saravanakumar, A. Sathiyaseelan, and K. Vishven, “Enhancement of anti-bacterial potential of green synthesized selenium nanoparticles by starch encapsulation,” *Microb. Pathog.*, vol. 167, pp. 26–28, 2022.
- [159] M. W. Amer and A. M. Awwad, “Green synthesis of copper nanoparticles by Citrus

- limon fruits extract , characterization and antibacterial activity,” *Chem. Int.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2021.
- [160] M. R. Bindhu, M. Umadevi, G. Ali, and N. A. Al-dhabi, “Journal of Photochemistry & Photobiology , B : Biology Green synthesis and characterization of silver nanoparticles from *Moringa oleifera* flower and assessment of antimicrobial and sensing properties,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 205, 2020, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2020.111836.
- [161] Á. D. J. Ruíz-baltazar and S. Y. Reyes-lópez, “Results in Physics Eco-friendly synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles : Evaluation of their catalytic activity in methylene blue degradation by kinetic adsorption models,” *Results Phys.*, vol. 12, pp. 989–995, 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2018.12.037.
- [162] A. Ahmed, M. Usman, Q. Liu, Y. Shen, and B. Yu, “Plant mediated synthesis of copper nanoparticles by using *Camelia sinensis* leaves extract and their applications in dye degradation,” *Ferroelectrics*, vol. 549, no. 1, pp. 61–69, 2019, doi: 10.1080/00150193.2019.1592544.
- [163] S. Rajeshkumar and G. Rinitha, “Nanostructural characterization of antimicrobial and antioxidant copper nanoparticles synthesized using novel *Persea americana* seeds,” *Open Nano*, vol. 3, pp. 18–27, 2018, doi: 10.1016/j.onano.2018.03.001.
- [164] W. Muhammad, N. Ullah, M. Haroon, and B. H. Abbasi, “Optical, morphological and biological analysis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using: *Papaver somniferum* L.,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 51, pp. 29541–29548, 2019, doi: 10.1039/c9ra04424h.
- [165] A. Nurul Aini *et al.*, “A new green method for the synthesis of silver nanoparticles and their antibacterial activities against gram-positive and gram-negative bacteria,” *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 66, no. 7, pp. 705–712, 2019, doi: 10.1002/jccs.201800412.
- [166] S. Bhatia, “Nanoparticles Types , Classification , Characterization , Fabrication Methods,” *Nat. Polym. Drug Deliv. Syst.*, pp. 33–93, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-41129-3.
- [167] Y. Khane *et al.*, “Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Aqueous Citrus limon Zest Extract : Characterization and Evaluation of Their Antioxidant and Antimicrobial Properties,” *nanomaterials*, vol. 12, no. 2013, 2022.

- [168] N. Aziz *et al.*, “Facile algae-derived route to biogenic silver nanoparticles: synthesis, antibacterial, and photocatalytic properties.,” *Langmuir*, vol. 31, no. 42, pp. 11605–11612, 2015.
- [169] J. Iqbal *et al.*, “Biogenic synthesis of green and cost effective iron nanoparticles and evaluation of their potential biomedical properties,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1199, 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2019.126979.
- [170] M. Vanin dos Santos Lima *et al.*, “Green synthesis of silver nanoparticles using *Ilex paraguariensis* extracts: antimicrobial activity and acetylcholinesterase modulation in rat brain tissue,” *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 15, no. 1, pp. 126–136, 2022, doi: 10.1080/17518253.2021.2024896.
- [171] S.Prabhu, T. D. Thangadurai, P. V. Bharathy, and Pon.Kalugasalam, “Synthesis and characterization of nickel oxide nanoparticles using *Clitoria ternatea* flower extract: Photocatalytic dye degradation under sunlight and antibacterial activity applications,” *Results Chem.*, vol. 4, 2022.
- [172] N. Sebeia, M. Jabli, and A. Ghith, “Biological synthesis of copper nanoparticles, using *Nerium oleander* leaves extract: Characterization and study of their interaction with organic dyes,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 105, no. March, pp. 36–46, 2019, doi: 10.1016/j.inoche.2019.04.023.
- [173] B. K. Metha, M. Chhajlani, and B. D. Shrivastava, “Green synthesis of silver nanoparticles and their characterization,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 836, 2017, doi: 10.1063/5.0001143.
- [174] A. Rautela, J. Rani, and M. Debnath (Das), “Green synthesis of silver nanoparticles from *Tectona grandis* seeds extract: characterization and mechanism of antimicrobial action on different microorganisms,” *J. Anal. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 1, 2019, doi: 10.1186/s40543-018-0163-z.
- [175] Perna *et al.*, “Morphological and Optical Characterization of Sol-Gel Synthesized Ni-Doped ZnO Nanoparticles,” *Integr. Ferroelectr.*, vol. 205, no. 1, pp. 1–13, 2020, doi: 10.1080/10584587.2019.1674992.
- [176] A. Mansoor, M. T. Khan, M. Mehmood, Z. Khurshid, M. I. Ali, and A. Jamal, “Synthesis and Characterization of Titanium Oxide Nanoparticles with a Novel

- Biogenic Process for Dental Application,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 7, 2022.
- [177] L. Biao, S. Tan, Q. Meng, J. Gao, and X. Zhang, “Green Synthesis , Characterization and Application of Gold Nanoparticles,” *nanomaterials*, vol. 8, no. 53, 2018, doi: 10.3390/nano8010053.
- [178] N. Muniyappan, M. Pandeewaran, and A. Amalraj, “Green synthesis of gold nanoparticles using *Curcuma pseudomontana* isolated curcumin : Its characterization , antimicrobial , antioxidant and anti- inflammatory activities,” *Environ. Chem. Ecotoxicol.*, vol. 3, pp. 117–124, 2021, doi: 10.1016/j.eneco.2021.01.002.
- [179] V. Ravichandran, S. Vasanthi, S. Shalini, S. A. A. Shah, M. Tripathy, and N. Paliwal, “Green synthesis, characterization, antibacterial, antioxidant and photocatalytic activity of *Parkia speciosa* leaves extract mediated silver nanoparticles,” *Results Phys.*, vol. 15, no. December 2018, p. 102565, 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.102565.
- [180] L. Chen *et al.*, “Optik Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from root extract of *Scutellaria baicalensis* and its photocatalytic degradation activity using methylene blue,” *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 184, no. January, pp. 324–329, 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.03.051.
- [181] P. Mohanpuria, N. K. Rana, and S. . Yadav, “Biosynthesis of nanoparticles : technological concepts and future applications,” *J Nanopart Res*, vol. 10, no. 3, pp. 507–517, 2008, doi: 10.1007/s11051-007-9275-x.
- [182] M. K. Rai, S. D. Deshmukh, A. P. Ingle, and A. K. Gade, “Silver nanoparticles : the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria,” *J. Appl. Microbiol.*, vol. 112, pp. 841–852, 2012, doi: 10.1111/j.1365-2672.2012.05253.x.
- [183] M. S. Akhtar, J. Panwar, and Y. Yun, “Biogenic Synthesis of Metallic Nanoparticles by Plant Extracts,” vol. 1, no. 6, pp. 591–602, 2013, doi: 10.1021/sc300118u.
- [184] S. W. P. WIJNHOFEN, W. J. G. M. PEIJNENBURG, C. A. HERBERTS, W. I. HAGENS, A. G. OOMEN, and E. H. W. H. et Al., “Nano-silver a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment,” *Nanotoxicology*, vol. 3, no. 2, pp. 109–138, 2009, doi: 10.1080/17435390902725914.
- [185] X. Chen and H. J. Schluesener, “Nanosilver : A nanoproduct in medical application,”

- Toxicol. Lett.* 176, vol. 176, pp. 1–12, 2008, doi: 10.1016/j.toxlet.2007.10.004.
- [186] M. CA, B. L, G. DL, M. HW, and M. WW., “Treatment of Large Human Burns With 0.5% Silver Nitrate Solution.,” *Arch Surg*, vol. 90, no. 6, pp. 812–867, 1965.
- [187] A. B. G. Landsdown, “Silver . I : Its antibacterial properties and mechanism of action . (2002),” *J Wound Care*, vol. 11, pp. 125–138, 2002.
- [188] C. JJ *et al.*, “Comparative evaluation of silver-containing antimicrobial dressings and drugs.,” *Int Wound J*, vol. 4, no. 2, pp. 114–122, 2007.
- [189] Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim, and J. O. Kim, “A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 52, no. 4, pp. 662–668, 2000.
- [190] N. Ahmad *et al.*, “Rapid synthesis of silver nanoparticles using dried medicinal plant of basil,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 81, no. 1, pp. 81–86, 2010, doi: 10.1016/j.colsurfb.2010.06.029.
- [191] B. Adebayo-tayo, A. Salaam, and A. Ajibade, “Heliyon Green synthesis of silver nanoparticle using *Oscillatoria sp.* extract , its antibacterial , antibio fi lm potential and cytotoxicity activity,” *Heliyon*, vol. 5, 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02502.
- [192] S. A. R., F. A., S. H. R., and M. S., “Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*,” *Nanomed. Nanotechnol*, vol. 3, pp. 168–171, 2007.
- [193] K. K., K. B. M. S. P. S. R., D. V., and Gurunathan S., “Silver nanoparticles impede the biofilm formation by *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus epidermidis*,” *Colloid Surf. B*, vol. 79, pp. 340–344, 2009.
- [194] M. D. R. *et al.*, “Silver nanoparticles: Influence of stabilizing agent and diameter on antifungal activity against *Candida albicans* and *Candida glabrata* biofilms.,” *Lett. Appl. Microbiol*, vol. 54, pp. 383–391, 2012.
- [195] K. C., R. R., M. K., and K. P. T., “Optimization for rapid synthesis of silver nanoparticles and its effect on phytopathogenic fungi.,” *Spectrochim. Acta A*, vol. 93, pp. 95–99, 2012.

- [196] G. V. and V. P., “Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using *Bacillus* sp GP-23 and evaluation of their antifungal activity towards *Fusarium oxysporum*,” *Spectrochim. Acta A.*, vol. 106, pp. 170–174, 2013.
- [197] M. D. R. *et al.*, “Antifungal activity of silver nanoparticles in combination with nystatin and chlorhexidine digluconate against *Candida albicans* and *Candida glabrata* biofilms,” *Mycoses*, vol. 56, pp. 672–680, 2013.
- [198] O. A., T. G., and T. K., “Antifungal properties of silver nanoparticles against indoor mould growth,” *Sci. Total Env.*, vol. 521, pp. 305–314, 2015.
- [199] X. D. X., C. Q., P. L., and Z. C. L., “Inhibitory effects of silver nanoparticles on H1N1 influenza A virus in vitro,” *J. Virol. Methods.*, vol. 178, pp. 137–142, 2011.
- [200] X. D. X. *et al.*, “Inhibition of A/Human/Hubei/3/2005 (H3N2) influenza virus infection by silver nanoparticles in vitro and in vivo,” *Int. J. Nanomed.*, vol. 8, pp. 4103–4113, 2013.
- [201] B. K. C. and S. P. J., “Effects of nanocrystalline silver (NPI 32101) in a rat model of ulcerative colitis,” *Dig. Dis. Sci.*, vol. 52, pp. 2732–2742, 2007.
- [202] N. P. L., L. B. K., W. J., T. E. E., and B. R. E., “Does nanocrystalline silver have a transferable effect? .,” *Wound Repair Regen*, vol. 18, pp. 254–265, 2010.
- [203] P. . Schlinkert *et al.*, “The oxidative potential of differently charged silver and gold nanoparticles on three human lung epithelial cell types,” *J. Nanobiotechnol.*, vol. 13, no. 1, 2015.
- [204] W.-S. . Zhang, J.-T. . Cao, Y.-X. . Dong, H. . Wang, S.-H. . Ma, and Y.-M. Liu, “Enhanced chemiluminescence by Au-Ag core-shell nanoparticles: A general and practical biosensing platform for tumor marker detection,” *J. Lumin.*, vol. 201, pp. 163–169, 2018.
- [205] M. . Azizi, H. . Ghourchian, F. . Yazdian, S. . Bagherifam, S. . Bekhradnia, and B. Nyström, “Anti-cancerous effect of albumin coated silver nanoparticles on MDA-MB 231 human breast cancer cell line,” *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 5178, 2017.
- [206] W. T., D. E., L. D. J., and H. S., “Prospective environmental life cycle assessment of nanosilver t-shirts. Environ.,” *Sci. Technol.*, vol. 45, pp. 4570–4578, 2011.

- [207] S. Onitsuka, T. Hamada, and H. Okamura, "Preparation of antimicrobial gold and silver nanoparticles from tea leaf extracts," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 173, pp. 242–248, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfb.2018.09.055.
- [208] A. P. V., M. G. L. K., H. M. P., and V. S., "Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells.," *ACS Nano*, vol. 3, pp. 279–290, 2009.
- [209] J. B. H. *et al.*, "Multifunctional silver-embedded magnetic nanoparticles as SERS nanoprobes and their applications.," *Small.*, vol. 6, pp. 119–125., 2010.
- [210] W. H. J. *et al.*, "Antineoplastic activities of protein-conjugated silver sulfide nanocrystals with different shapes.," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 104, pp. 87–91, 2010.
- [211] M. . Shateri-Khalilabad, M. E. . Yazdanshenas, and A. Etemadifar, "Fabricating multifunctional silver nanoparticles-coated cotton fabric.," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S2355–S2362., 2017.
- [212] A. M. . Othman, M. A. . Elsayed, N. G. . Al-Balakocy, M. M. . Hassan, and A. M. Elshafei, "Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles induced by fungal proteins and its application in different biological activities.," *J. Genet. Eng. Biotechnol.*, vol. 17, no. 8, 2019.
- [213] C. M., K. J., M. M., and C.-R. M. E., "Cummins, Nanotechnologies in the food industry-recent developments, risks and regulation.," *Trends Food Sci. Tech.*, vol. 24, pp. 30–46, 2012.
- [214] G. A., A. H., L. R. L., and O. N. B., "Bacteriocinbased strategies for food biopreservation.," *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 120, pp. 51–70., 2007.
- [215] L. K. *et al.*, "The dissolution and biological effects of silver nanoparticles in biological media.," *J. Mater. Chem. B.*, vol. 2, pp. 1634–1643., 2014.
- [216] M. R. D., G. B., D. D., and S. J. S., "Hybrid nanoscale architecture for enhancement of antimicrobial activity: Immobilization of silver nanoparticles on thiol functionalized polymer crystallized on carbon nanotubes.," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 14, pp. B93–B100, 2012.
- [217] A. Fernández, P. Picouet, and E. Lloret, "Cellulose-silver nanoparticle hybrid materials to control spoilage-related microflora in absorbent pads located in trays of fresh-cut

- melon,” *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 142, no. 1–2, pp. 222–228, 2010.
- [218] A. EMAMIFAR, M. KADIVAR, M. SHAHEDI, and S. SOLIMANIAN-ZAD, “EFFECT OF NANOCOMPOSITE PACKAGING CONTAINING AG AND ZNO ON REDUCING PASTEURIZATION TEMPERATURE OF ORANGE JUICE,” *J. Food Process. Preserv.*, vol. 36, no. 2, pp. 104–112, 2012.
- [219] S. Azlin-Hasim, M. C.Cruz-Romero, M. A.Morris, E. Cummins, and J. P.Kerry, “Effects of a combination of antimicrobial silver low density polyethylene nanocomposite films and modified atmosphere packaging on the shelf life of chicken breast fillets,” *Food Packag. Shelf Life*, vol. 4, pp. 26–35, 2015.
- [220] L.Kuuliala *et al.*, “Preparation and antimicrobial characterization of silver-containing packaging materials for meat,” *Food Packag. Shelf Life*, vol. 6, pp. 53–60, 2015.
- [221] Y. K. Y., B. J. H., P. C. W., and H. J., “Antimicrobial Effect of Silver Particles on Bacterial Contamination of Activated Carbon Fibers.,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, pp. 1251–1255, 2008.
- [222] J. J. H., H. G. B., L. J. E., and B. G. N., “Preparation of airborne Ag/CNT hybrid nanoparticles using an aerosol process and their application to antimicrobial air filtration.,” *Langmuir.*, vol. 27, pp. 10256–10264, 2011.
- [223] P. T., “Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review.,” *Thin Solid Film.*, vol. 517, pp. 6441–6478, 2009.
- [224] M. L., M. N. H., and O. M. S., “The contamination of groundwater sources by pathogenic bacteria poses a public. Public Health. 9:,” *Int. J. Environ. Res.*, vol. 9, pp. 244-271., 2012.
- [225] S. V. S. and P. D., “Catalytic degradation of methylene blue using biosynthesized gold and silver nanoparticles.,” *Spectrochim. Acta Part A Molec. Biomol. Spectros.*, vol. 118, pp. 526–532, 2014.
- [226] K. P., G. M., S. S. S., and P. K., “Photocatalytic degradation of methyl orange dye using silver (Ag) nanoparticles synthesized from *Ulva lactuca.*,” *Colloids Surf. B Biointerf.*, vol. 103, pp. 658–661., 2013.
- [227] A. K. S, R. S., and V. S., “Green synthesis of silver nanoparticles from *Gloriosa superba*

- L. leaf extract and their catalytic activity. *Spectrochim., Acta Part A Molec. Biomol. Spectros.*, vol. 115, pp. 388–392., 2013.
- [228] D. Baruah, R. Narayan, S. Yadav, A. Yadav, and A. Moni, “Alpinia nigra fruits mediated synthesis of silver nanoparticles and their antimicrobial and photocatalytic activities,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 201, 2019, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2019.111649.
- [229] T. T. Antonovych, “Gold nephropathy,” *Ann. Clin. Lab. Sci.*, vol. 11, pp. 386–391, 1981.
- [230] I. . Freestone, N. . Meeks, M. . Sax, and C. Higgitt, “The Lycurgus Cup—A Roman nanotechnology,” *Gold Bull.*, vol. 40, pp. 270–277, 2007.
- [231] J. . Qiao and L. Qi, “Recent progress in plant-gold nanoparticles fabrication methods and bio-applications,” *Talanta*, vol. 223, p. 121396, 2020.
- [232] S. R. Lakhani, “Early clinical pathologists: Robert Koch (1843–1910),” *J. Clin. Pathol.*, vol. 46, pp. 596–598, 1993.
- [233] M. Faraday, “The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light,” *Philos. Trans. R. Soc.*, vol. 147, pp. 145–181, 1857.
- [234] L. A. . Dykman and N. G. Khlebtsov, “Gold nanoparticles in biology and medicine: Recent advances and prospects,” *Acta Nat.*, vol. 3, pp. 34–55, 2011.
- [235] I. . Khan, K. . Saeed, and I. Khan, “Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,” *Arab. J. Chem.*, vol. 12, pp. 908–931, 2019.
- [236] S. . Küünal, P. . Rauwel, and E. Rauwel, “Plant extract mediated synthesis of nanoparticles. In Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures,” *The Netherlands*, pp. 411–446, 2018.
- [237] B. . Navyatha and S. Nara, “Gold nanotheranostics: Future emblem of cancer nanomedicine,” *Nanobiomedicine*, vol. 8, 2021.
- [238] K. U. Suganya *et al.*, “Blue green alga mediated synthesis of gold nanoparticles and its antibacterial efficacy against Gram positive organisms,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 47, pp. 351–356, 2015.

- [239] S. Rajeshkumar *et al.*, “Antibacterial activity of algae mediated synthesis of gold nanoparticles from *Turbinaria conoides*,” *Der. Pharma Chem.*, vol. 5, pp. 224–229, 2013.
- [240] A. A. F. Rajathi, C. Parthiban, V. G. Kumar, and P. Anantharaman, “Biosynthesis of antibacterial gold nanoparticles using brown alga, *Stoechospermum marginatum* (kützing).” *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 99, pp. 166–173, 2012.
- [241] N. Abdel-Raouf, N. M. Al-Enazi, and I. B. Ibraheem, “Green biosynthesis of gold nanoparticles using *Galaxaura elongata* and characterization of their antibacterial activity,” *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S3029–S3039, 2017.
- [242] R. Mythili *et al.*, “Biogenic synthesis, characterization and antibacterial activity of gold nanoparticles synthesised from vegetable waste,” *J. Mol. Liq.*, vol. 262, pp. 318–321, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.04.087.
- [243] N. Naimi-shamel, P. Pourali, and S. Dolatabadi, “Green synthesis of gold nanoparticles using *Fusarium oxysporum* and antibacterial activity of its tetracycline conjugant,” *J. Mycol. Med.*, vol. 29, no. 1, pp. 7–13, 2019, doi: 10.1016/j.mycmed.2019.01.005.
- [244] A. Al Saqr *et al.*, “Synthesis of Gold Nanoparticles by Using Green Machinery: Characterization and In Vitro Toxicity,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 3, p. 808, 2021.
- [245] J. A. . Gutiérrez, S. . Caballero, L. A. . Díaz, M. A. . Guerrero, J. . Ruiz, and C. C. Ortiz, “High antifungal activity against *Candida* species of monometallic and bimetallic nanoparticles synthesized in nanoreactors,” *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 4, pp. 647–653, 2018.
- [246] Q. . Yu, J. . Li, Y. . Zhang, Y. . Wang, L. . Liu, and M. Li, “Inhibition of gold nanoparticles (AuNPs) on pathogenic biofilm formation and invasion to host cells,” *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 26667, 2016.
- [247] R. R. . Thanighaiarassu, P. . Sivamai, R. . Devika, and B. Nambikkaira, “Green synthesis of gold nanoparticles characterization by using plant essential oil *Menthapiperita* and their antifungal activity against pathogenic fungi,” *J. Nanomed. Nanotechnol.*, vol. 5, p. 229, 2014.
- [248] M. . Eskandari-Nojehdehi, H. . Jafarizadeh-Malmiri, and J. Rahbar-Shahrouzi,

- “Hydrothermal green synthesis of gold nanoparticles using mushroom (*Agaricus bisporus*) extract: Physico-chemical characteristics and antifungal activity studies.” *Green Process. Synth.*, vol. 7, pp. 38–47, 2018.
- [249] M. . Wang *et al.*, “Green synthesized gold nanoparticles using *Viola betonicifolia* leaves extract: Characterization, antimicrobial, antioxidant, and cytobiocompatible activities.” *Int. J. Nanomed.* 2, vol. 16, pp. 7319–7337, 2021.
- [250] C. . Jayaseelan, R. . Ramkumar, A. A. . Rahuman, and P. Perumal, “Green synthesis of gold nanoparticles using seed aqueous extract of *Abelmoschus esculentus* and its antifungal activity.” *Ind. Crop. Prod.*, vol. 45, pp. 423–429, 2013.
- [251] M. Eskandari-nojedehi, H. Jafarizadeh-malmiri, and J. Rahbar-shahrouzi, “Hydrothermal green synthesis of gold nanoparticles using mushroom (*Agaricus bisporus*) extract : physico-chemical characteristics and antifungal activity studies,” vol. 7, no. 1, 2017, doi: 10.1515/gps.
- [252] W. P, W. Q, W. F, and E. Al., “Evaluating cellular uptake of gold nanoparticles in HL-7702 and HepG2 cells for plasmonic photothermal therapy.” *Nanomedicine.*, vol. 13, p. 2245-2259, 2018.
- [253] Z. W, Y. W, D. X, and E. Al., “Self-assembled thermal gold nanorod-loaded thermosensitive liposome-encapsulated ganoderic acid for antibacterial and cancer photochemotherapy. *Artif Cell Nanomed .,*” *Biotechnol.*, vol. 47, no. 1, p. 406-419, 2019.
- [254] A. . Ahmeda, A. . Zangeneh, and M. M. Zangeneh, “Green synthesis and chemical characterization of gold nanoparticle synthesized using *Camellia sinensis* leaf aqueous extract for the treatment of acute myeloid leukemia in comparison to daunorubicin in a leukemic mouse model.” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 34, p. e5290, 2020.
- [255] G. . Francis, R. . Thombre, F. . Parekh, and P. Leksminarayan, “Bioinspired synthesis of gold nanoparticles using *Ficus benghalensis* (Indian Banyan) leaf extract.” *Chem. Sci. Trans.*, vol. 3, pp. 470–474., 2014.
- [256] K. . Wani, A. . Choudhari, R. . Chikate, and R. Kaul-Ghanekar, “Synthesis and characterization of gold nanoparticles using *Ficus religiosa* extract.” *Carbon Sci. Technol.*, vol. 5, pp. 203–210., 2013.

- [257] S. . Balasubramanian, S. M. . Jelastin, and T. L. Pushparaj, “Biogenic synthesis of gold nanoparticles using *Jasminum auriculatum* leaf extract and their catalytic, antimicrobial and anticancer activities,” *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 57, 2020.
- [258] V. . Sunderam, D. . Thiyagarajan, A. V. . Lawrence, S. . Mohammed, and A. Selvaraj, “In-vitro antimicrobial and anticancer properties of green synthesized gold nanoparticles using *Anacardium occidentale* leaves extract,” *Saudi J. Biol. Sci.*, vol. 26, pp. 455–459, 2019.
- [259] R. . Khandanlou, V. . Murthy, and H. Wang, “Gold nanoparticle-assisted enhancement in bioactive properties of Australian native plant extracts, *Tasmannia lanceolata* and *Backhousia citriodora*,” *Mater. Sci. Eng. C.*, vol. 112, p. 110922, 2020.
- [260] M. A. Awad *et al.*, “Green synthesis of gold nanoparticles : Preparation , characterization , cytotoxicity , and anti-bacterial activities,” *Mater. Lett.*, vol. 256, p. 126608, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.126608.
- [261] M. Ramakrishna, D. R. Babu, R. M. Gengan, S. Chandra, and G. N. Rao, “Green synthesis of gold nanoparticles using marine algae and evaluation of their catalytic activity.,” *J. Nanostruct. Chem.*, vol. 6, pp. 1–13, 2016.
- [262] N. Hutchinson, Y. Wu, Y. Wang, M. Kanungo, A. DeBruine, and E. K. and Al, “Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Upland Cress and Their Biochemical Characterization and Assessment,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 1, p. 28, 2022.
- [263] T. Ahmad *et al.*, “Controllable phytosynthesis of gold nanoparticles and investigation of their size and morphology-dependent photocatalytic activity under visible light,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 392, p. 112429, 2020, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112429.
- [264] S. A. Aromal and D. Philip, “Green synthesis of gold nanoparticles using *Trigonella foenum-graecum* and its size-dependent catalytic activity,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 97, pp. 1–5, 2012.
- [265] M. . Venkatachalam, K. . Govindaraju, A. . Mohamed Sadiq, S. . Tamilselvan, V. . Ganesh Kumar, and G. Singaravelu, “Functionalization of gold nanoparticles as antidiabetic nanomaterial.,” *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 116, no. 331–338, 2013.

- [266] P. . Daisy and K. Saipriya, “Biochemical analysis of Cassia fistula aqueous extract and phytochemically synthesized gold nanoparticles as hypoglycemic treatment for diabetes mellitus.,” *Int. J. Nanomed.*, vol. 7, pp. 1189–1202, 2012.
- [267] V. . Ramachandran *et al.*, “Antidiabetic activity of gold nanoparticles synthesized using wedelolactone in RIN-5F cell line.,” *Antioxidants*, vol. 9, p. 8, 2020.
- [268] S. . Vijayakumar *et al.*, “Green synthesis of gold nanoparticle using Eclipta alba and its antidiabetic activities through regulation of Bcl-2 expression in pancreatic cell line.,” *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 58, p. 101786, 2020.
- [269] Y. . Guo, N. . Jiang, L. . Zhang, and M. Yin, “Green synthesis of gold nanoparticles from Fritillaria cirrhosa and its anti-diabetic activity on Streptozotocin induced rats.,” *Arab. J. Chem.*, vol. 13, pp. 5096–5106, 2020.
- [270] R. . Javanshir, M. . Honarmand, M. . Hosseini, and M. Hemmati, “Anti-dyslipidemic properties of green gold nanoparticle: Improvement in oxidative antioxidative balance and associated atherogenicity and insulin resistance.,” *Clin. Phytosci.*, vol. 6, p. 74, 2020.
- [271] Y. . Yu, J. . Gao, L. . Jiang, and J. Wang, “Antidiabetic nephropathy effects of synthesized gold nanoparticles through mitigation of oxidative stress.,” *Arab. J. Chem.*, vol. 14, p. 103007, 2021.
- [272] S. . Ansari, A. . Bari, R. . Ullah, M. . Mathanmohun, V. P. . Veeraraghavan, and Z. Sun, “Gold nanoparticles synthesized with Smilax glabra rhizome modulates the anti-obesity parameters in high-fat diet and streptozotocin induced obese diabetes rat model.,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 201, p. 111643, 2019.
- [273] Z. . Yun, A. . Chinnathambi, S. A. . Alharbi, and Z. Jin, “Biosynthesis of gold nanoparticles using Vetex negundo and evaluation of pro-apoptotic effect on human gastric cancer cell lines.,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 203, p. 111749, 2019.
- [274] O. K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, and A. Shimizu, “Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition.,” *J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 53–55, 1997.
- [275] P. . Basnet, T. I. . Chanu, D. . Samanta, and S. Chatterjee, “A review on bio-synthesized

- zinc oxide nanoparticles using plant extracts as reductants and stabilizing agents.,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 183, pp. 201–221, 2018.
- [276] F. Ghaemi, A. Amiri, M. Y. Bajuri, N. Y. Yuhana, and M. Ferrara, “Role of different types of nanomaterials against diagnosis, prevention and therapy of COVID-19,” *Sustain. Cities Soc.*, vol. 72, p. 103046, 2021.
- [277] V. Sharma, D. Anderson, and A. Dhawan, “Zinc oxide nanoparticles induce oxidative DNA damage and ROS-triggered mitochondria mediated apoptosis in human liver cells (HepG2),” *Apoptosis*, vol. 17, no. 8, pp. 852–870, 2012.
- [278] Y. Jiang, L. Zhang, D. Wen, and Y. Ding, “Role of physical and chemical interactions in the antibacterial behavior of ZnO nanoparticles against *E. coli*,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 69, pp. 1361–1366, 2016.
- [279] K. M. Reddy, K. Feris, J. Bell, D. G. Wingett, C. Hanley, and A. Punnoose, “Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 21, p. 213902, 2007.
- [280] T. Ohira and O. Yamamoto, “Correlation between antibacterial activity and crystallite size on ceramics,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 68, no. 1, pp. 355–361, 2012.
- [281] R. Kitture, K. Chordiya, S. Gaware, and et al., “ZnO nanoparticles-red sandalwood conjugate: a promising anti-diabetic agent,” *J. Nanosci. Nanotechnology*, vol. 15, no. 6, pp. 4046–4051, 2015.
- [282] H. Jiang, H. Wang, and X. Wang, “Facile and mild preparation of fluorescent ZnO nanosheets and their bioimaging applications,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 15, pp. 6991–6995, 2011.
- [283] I. Iavicoli, V. Leso, D. H. Beezhold, and A. A. Shvedova, “Nanotechnology in agriculture: Opportunities, toxicological implications, and occupational risks,” *Toxicol. Appl. Pharm.*, vol. 329, pp. 96–111, 2017.
- [284] S. Sabir, M. Arshad, and S. K. Chaudhari, “Zinc oxide nanoparticles for revolutionizing agriculture: synthesis and applications,” *Sci. World J.*, vol. 2014, pp. 1–4, 2014.
- [285] T. N. V. K. Prasad, P. Sudhakar, and Y. Sreenivasulu, “Effect of nanoscale zinc oxide particles on the germination, growth and yield of peanut,” *J. Plant Nutr.*, vol. 35, no. 6,

- pp. 905–927, 2012.
- [286] O. M. Elshayb, K. Y. Farroh, H. E. Amin, and A. M. Atta, “Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles: Fortification for Rice Grain Yield and Nutrients Uptake Enhancement,” *Molecules*, vol. 26, no. 3, p. 584, 2021.
- [287] G. Fytianos, A. Rahda, and G. Z. Kyzas, “Nanomaterials in cosmetics: Recent updates,” *Nanomaterials*, vol. 10, p. 979, 2020.
- [288] A. . Mhryanyan, N. . Ferraz, and M. P. Stromme, “Current status and future prospects of nanotechnology in cosmetics,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, pp. 875–910, 2012.
- [289] S. . Raj, S. . Jose, U. S. . Sumod, and M. Sabitha, “Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges,” *J. Pharm. Bioall. Sci. 2012, 4*, vol. 4, pp. 186 – 193, 2012.
- [290] A. L. . Brody, B. Bugusu, J. H. . Han, C. K. Sand, and T. H. McHugh, “Innovative food packaging solutions,” *J. Food Sci.*, vol. 73, no. 8, pp. R107 – R116, 2008.
- [291] P. J. P. . Espitia, N. D. F. F. . Soares, J. S. D. R. . Coimbra, N. J. . de Andrade, R. S. . Cruz, and E. A. A. Medeiros, “Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications,” *Food Biopress Technol.*, vol. 5, pp. 1447 – 1464., 2012.
- [292] A. Jayakumar *et al.*, “Starch-PVA composite films with zinc-oxide nanoparticles and phytochemicals as intelligent pH sensing wraps for food packaging application,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 136, pp. 395 – 403, 2019.
- [293] Ü. Özgür, D. Hofstetter, and H. Morkoc, “ZnO devices and applications: a review of current status and future prospects,” *Proc. IEEE*, vol. 98, no. 7, pp. 1255–1268, 2010.
- [294] P. . Yang *et al.*, “Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 12, pp. 323 – 331, 2002.
- [295] Q. . Wan, Q. H. . LI, Y. J. . Chen, T. H. . Wang, J. P. . Li, and C. L. Lin, “Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, pp. 3654 – 3656, 2004.
- [296] T. R. . Andersen *et al.*, “Comparison of inorganic electron transport layers in fully roll-

- to-roll coated/printed organic photovoltaics in normal geometry,” *J. Mater. Chem. A.*, vol. 4, pp. 15986 – 15996, 2016.
- [297] J. W. . Goodby *et al.*, “Transmission and amplification of information and properties in nanostructured liquid crystals,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, pp. 2754 – 2787, 2008.
- [298] S. H. . Jo, J. Y. . Lao, and Z. F. Ren, “Field-emission studies on thin films of zinc oxide nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 23, p. 4821, 2003.
- [299] S. N. . Cha *et al.*, “Sound-driven piezoelectric nanowire-based nanogenerators,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 42, pp. 4726 – 4730, 2010.
- [300] X. . Wang, J. . Zhou, J. . Song, J. Liu, N. . Xu, and Z. L. Wang, “Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 12, pp. 2768 – 2772, 2006.
- [301] S. K.; and M. Ferrada-Gutierrez, “How nanotechnology can change the concrete world,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 10, pp. 14–17, 2005.
- [302] A. Nazari and S. Riahi, “The effects of ZnO₂ nanoparticles on strength assessments and water permeability of concrete in different curing media,” *Mat. Res.*, vol. 14, no. 2, pp. 178–188, 2011.
- [303] A. Verbic, M. Gorjanc, and B. Simoncic, “Zinc oxide for functional textile coatings: Recent advances,” *Coatings*, vol. 9, p. 550, 2019.
- [304] S. . Kathirvelu, L. D’Souza, and B. Dhurai, “UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles,” *Indian J. Fabr. Text. Res.*, vol. 34, pp. 267 – 273., 2009.
- [305] C. Zhu, J. Shi, S. Xu, M. Ishimori, J. Sui, and H. Morikawa, “Design and characterization of self-cleaning cotton fabrics exploiting zinc oxide nanoparticle-triggered photocatalytic degradation,” *Cellulose*, vol. 24, pp. 2657 – 2667, 2017.
- [306] Y. W. H. . Wong, C. W. M. . Yuen, M. Y. S. . Leung, S. K. A. . Ku, and H. L. I. Lam, “Selected applications of nanotechnology in textiles,” *AUTEX Res. J.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–10, 2006.
- [307] J. Kumar and A. Bansal, “Photocatalysis by Nanoparticles of Titanium Dioxide for Drinking Water Purification : A Conceptual and State-of-Art Review,” *Mater. Sci.*

- Forum*, vol. 764, pp. 130–150, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.764.130.
- [308] X. Kang, S. Liu, Z. Dai, Y. He, X. Song, and Z. Tan, “Titanium Dioxide : From Engineering to Applications,” *Catalysts*, vol. 9, no. 2, p. 191, 2019, doi: 10.3390/catal9020191.
- [309] W. . Wang, Y. . Ni, C. . Lu, and Z. Xu, “Hydrogenation of TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets for enhanced photocatalytic activity,” *RSC Adv*, vol. 2, pp. 8286–8288, 2012.
- [310] H. . Ling, K. . Kim, Z. . Liu, J. . Shi, X. . Zhu, and J. Huang, “Photocatalytic degradation of phenol in water on as-prepared and surface modified TiO₂ nanoparticles,” *Catal. Today*, vol. 258, pp. 96–102, 2015.
- [311] X. . Hao, M. . Li, L. . Zhang, K. . Wang, and C. Liu, “Photocatalyst TiO₂/WO₃/GO nano-composite with high efficient photocatalytic performance for BPA degradation under visible light and solar light illumination,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 55, pp. 140–148, 2017.
- [312] H. L. . Huang, W. G. . Lee, and F. S. Wu, “Emissions of air pollutants from indoor charcoal barbecue,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 302, pp. 198–207, 2016.
- [313] J. . Lyu, L. . Zhu, and C. Burda, “Considerations to improve adsorption and photocatalysis of low concentration air pollutants on TiO₂,” *Catal. Today*, vol. 225, pp. 24–33, 2014.
- [314] K. . Fujiwara, U. . Müller, and S. E. Pratsinis, “Pd subnano-clusters on TiO₂ for solar-light removal of NO,” *ACS Catal.*, vol. 6, pp. 1887–1893, 2016.
- [315] G. . Liu *et al.*, “Study on a stretchable, fiber-shaped, and TiO₂ nanowire array-based dye-sensitized solar cell with electrochemical impedance spectroscopy method,” *Electrochim. Acta*, vol. 267, pp. 34–40, 2018.
- [316] B. . Liu *et al.*, “Branched hierarchical photoanode of anatase TiO₂ nanotubes on rutile TiO₂ nanorod arrays for efficient quantum dot-sensitized solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 4445–4452, 2015.
- [317] C. . Kim, S. . Kim, J. . Lee, J. . Kim, and J. Yoon, “Capacitive and oxidant generating properties of black-colored TiO₂ nanotube array fabricated by electrochemical self-

- doping.,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, pp. 7486–7491, 2015.
- [318] T. . Santhoshkumar *et al.*, “Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using *Psidium guajava* extract and its antibacterial and antioxidant properties.,” *Asian Pac. J. Trop. Med.*, vol. 7, pp. 968–976, 2014.
- [319] A. V. . Kirthi, C. . Jayaseelan, and A. Rahuman, “Biosynthesis and characterization of different nanoparticles and its larvicidal activity against human disease vectors.,” *Mar. Biomater.*, vol. 25, pp. 273–288, 2013.
- [320] B. . Gupta *et al.*, “Hyaluronic acid-capped compact silica-supported mesoporous titania nanoparticles for ligand-directed delivery of doxorubicin.,” *Acta Biomater.*, vol. 80, pp. 364–377, 2018.
- [321] Z. . Dai *et al.*, “Dual-stimuli-responsive TiO_x/DOX nanodrug system for lung cancer synergistic therapy.,” *RSC Adv.*, vol. 8, p. 21975, 2018.
- [322] A. RP, P. RN, L. JW, D. N, H. K, and T. T, “Pan-arctic variation in *Juniperus communis*: historical biogeography based on DNA fingerprinting.,” *Biochem Syst Ecol*, vol. 31, pp. 181–192, 2003.
- [323] R. Mariychuk, J. Fejer, J. Porubska, L. M. G. Lisnyak, and et V. V., “Green synthesis and characterization of gold triangular nanoprisms using extract of *Juniperus communis* L.,” *Appl. Nanosci.*, vol. 10, pp. 2835–2841, 2019.
- [324] F. J, G. D, E. A, K. I, and D. F. V, “Influence of environmental factors on content and composition of essential oil from common juniper ripe berry cones (*Juniperus communis* L.).,” *Plant Biosyst*, vol. 152, pp. 1227–1235, 2018.
- [325] E. M, G. L, B. S, K. OI, and Aboul-Enein HY, “A study on the in vitro antioxidant activity of Juniper (*Juniperus communis* L.) fruit extracts.,” *Anal Lett*, vol. 39, pp. 47–65, 2006.
- [326] R. Mariychuk, J. Fejer, J. Porubska, L. M. Grishchenko, and et Vladyslav V. Lisnyak, “Green synthesis and characterization of gold triangular nanoprisms using extract of *Juniperus communis* L.,” *Appl. Nanosci.*, vol. 10, pp. 2835–2841, 2019.
- [327] M. Ziaja, A.Pawłowska Karolina, K. Józef, Z. A. Prus, J. Stefańska, and S. Granica, “UHPLC-DAD-MS/MS analysis of extracts from linden flowers (*Tiliae flos*):

- Differences in the chemical composition between five *Tilia* species growing in Europe,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 154, p. 112691, 2020.
- [328] M. Belin, É. Fernandez, S. Marull, and C. Fromageot, “Histological characterization of inflorescence bract of *Tilia cordata*,” *Acta Bot.*, vol. 157, no. 3, pp. 505–512, 2010.
- [329] J. Y. CLARK, “Neural networks and cluster analysis for unsupervised classification of cultivated species of *Tilia* (Malvaceae),” *Bot. J. Linn. Soc.*, vol. 159, no. 2, pp. 300–314, 2009.
- [330] L. R. P., J. A. L. B., S. G. C., and A. M. D., “Pharmacological effects of ephedrine,” *Nat. Prod.*, pp. 1218–1237, 2013.
- [331] G. A. . Hegazi and T.M El-Lamey, “In vitro production of some phenolic compounds from *Ephedra alata* Decne,” *J Appl Env. Biol Sci*, vol. 1, no. 8, pp. 158–163, 2011.
- [332] A.-S. A. E, “Therapeutic importance of *Ephedra alata* and *Ephedra foliata*, A review.,” *IAJPS (Indo-American J. Pharm. Sci.)*, vol. 4, no. 2, pp. 399–406, 2017.
- [333] A.-K. E., A.-A. H., A.-K. K., A.-O. E. D. F., S. N., and A.-R. N., “Investigation of the alkaloids of two *Ephedra* spp., wildy grown in Iraq,” *Jordan J. Pharm. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 191–198, 2014.
- [334] J. N., H. F., and A. A., “Preliminary phytochemical screening, quantitative estimation of total flavonoids, total phenols and antioxidant activity of *Ephedra alata*..,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 1771–1778, 2015.
- [335] I. S. and S. E., “Chemical composition of various *Ephedra* species.,” *Bosn. J. Basic Med. Sci.*, vol. 15, pp. 21–27, 2015.
- [336] H. Kouider, D. B. Belkacem, and G. Lakhdar, “IMPORTANCE THÉRAPEUTIQUE DE LA PLANTE *Ephedra alata* subsp. *alenda* DANS LA MÉDECINE TRADITIONNELLE POUR LA POPULATION DE LA RÉGION DE GUETTARA (DJELFA, ALGÉRIE),” *LEJEUNIA*, vol. 201, 2020.
- [337] Song.J.Y and K. B.S, “« Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts »,” *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 32, no. 79, 2009.
- [338] Keat.C.L, Aziz.A, M. .Eid.A, and Elmarzugi.N, “« Biosynthesis of nanoparticles and

- silver Nanoparticles »,” *Bioresour Bioproce*, 2015.
- [339] Makarov.V.V *et al.*, “« Green Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants »,” *Acta Naturae*, vol. 6, no. 1, p. 20, 2014.
- [340] Rajasekhar.C and Gan.G.R, “Green Synthesis of Metal Nanoparticles and its Reaction Mechanisms ,” *Scrivener Publ. LLC*, p. 114, 2018.
- [341] H. S. et Al., “Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. 2013; 10: 15.,” *Part Fibre Toxicol*, vol. 10, no. 15, 2013.
- [342] P. M. Anjana, M. R. Bindhu, M. Umadevi, and R. B. Rakhi, “Antibacterial and electrochemical activities of silver , gold , and palladium nanoparticles dispersed amorphous carbon composites,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 479, pp. 96–104, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.057.
- [343] M. Mosaviniya, T. Kikhavani, M. Tanzifi, and M. Tavakkoli, “Facile green synthesis of silver nanoparticles using Crocus Haussknechtii Bois bulb extract : Catalytic activity and antibacterial properties,” *Colloid Interface Sci. Commun.*, vol. 33, 2019, doi: 10.1016/j.colcom.2019.100211.
- [344] M. N. Gallucci *et al.*, “Silver nanoparticles from leafy green extract of Belgian endive (*Cichorium intybus* L. var. *sativus*): Biosynthesis, characterization, and antibacterial activity,” *Mater. Lett.*, vol. 03, p. 141, 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.03.141.
- [345] C. S, “Silver nanoparticles (medicinal plants mediated) : A new generation of antimicrobials to combat microbial pathogens- a review.,” *Microb. Pathog. Strateg. Combat. them Sci. Technol. Educ.*, pp. 1314–1323, 2013.
- [346] C. Krishnaraj, E. G. Jagan, S. Rajasekar, P. Selvakumar, P. T. Kalaichelvan, and N. Mohan, “Synthesis of silver nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extracts and its antibacterial activity against water borne pathogens.,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 76, pp. 50–56, 2010.
- [347] T. Rasheed, M. Bilal, H. M. N. Iqbal, and C. Li, “Green biosynthesis of silver nanoparticles using leaves extract of *Artemisia vulgaris* and their potential biomedical applications,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 158, no. 1, pp. 408–415, 2017, doi: 10.1016/j.colsurfb.2017.07.020.

- [348] S. P. Dubey, M. Lahtinen, H. Sarkka, and M. Sillanpaa, “Bioprospective of Sorbus aucuparia leaf extract in development of silver and gold nanocolloids.,” *Colloids Surfaces B J. Biointerfaces.*, vol. 80, pp. 26–33, 2010.
- [349] S. Unser, I. Bruzas, J. He, and L. Sagle, “Localized surface plasmon resonance biosensing: Current challenges and approaches.,” *Sensors*, vol. 15, pp. 15684–15716, 2015.
- [350] S. T. Fardood and A. Ramazani, “Green Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles Using Coffee Powder Extract,” *j. nanostruct*, vol. 6, no. 2, pp. 167–171, 2016, doi: 10.7508/jns.2016.02.009.
- [351] P. Sutradhar, M. Saha, and D. Maiti, “Microwave synthesis of copper oxide nanoparticles using tea leaf and coffee powder extracts and its antibacterial activity CuO,” *J nanostruct chem*, vol. 4, no. 86, pp. 4–9, 2014, doi: 10.1007/s40097-014-0086-1.
- [352] R. Sankar, P. Manikandan, V. Malarvizhi, and T. Fathima, “Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using Carica papaya and its application in photocatalytic dye degradation,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 121, no. 75, pp. 746–750, 2014, doi: 10.1016/j.saa.2013.12.020.
- [353] S. Yedurkar, C. Maurya, and P. Mahanwar, “Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Ixora Coccinea Leaf Extract—A Green Approach,” *Open J. Synth. Theory Appl.*, vol. 05, no. 01, pp. 1–14, 2016, doi: 10.4236/ojsta.2016.51001.
- [354] A. Samy, A. E. El-Sherbiny, and A. E. R. A. Menazea, “Green synthesis of high impact zinc oxide nanoparticles,” *Egypt. J. Chem.*, vol. 62, pp. 29–37, 2019, doi: 10.21608/EJCHEM.2019.12863.1802.
- [355] T. Rasheed, M. Bilal, C. Li, F. Nabeel, M. Khalid, and M.N. Iqbal, “Catalytic potential of bio-synthesized silver nanoparticles using Convolvulus arvensis extract for the degradation of environmental pollutants,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 181, pp. 44–52, 2018.
- [356] N. Pantidos, “Biological synthesis of metallic nanoparticles by bacteria, fungi and plants,” *J. Nanomed. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 1, 2014.

- [357] P. Liu *et al.*, “Novel bio-fabrication of silver nanoparticles using the cell-free extract of *Lysinibacillus fusiformis* sp. and their potent activity against pathogenic fungi,” *Mater. Res. Express*. 2020, 6., vol. 6, 2020.
- [358] G. Muthusamy *et al.*, “Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using panchakavya, an Indian traditional farming formulating agent,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 9, no. 1593, 2014.
- [359] A. Aravinthan *et al.*, “Sunroot mediated synthesis and characterization of silver nanoparticles and evaluation of its antibacterial and rat splenocyte cytotoxic effects,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 10, no. 1977, 2015.
- [360] D. Renuga, J. Jeyasundari, A. S. Shakthi Athithan, and Y. Brightson Arul Jacob, “Synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles using *Brassica oleracea* var. *italic* extract for its antifungal application,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 4, pp. 18–24, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab7b94.
- [361] M. . Fazlzadeh, R. . Khosravi, and A. Zarei, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Peganum harmala* seed extract, and loaded on *Peganum harmala* seed powdered activated carbon as new adsorbent for removal of Cr (VI) from aqueous solution.,” *Ecol. Eng*, vol. 103, pp. 180–190, 2017.
- [362] R. . Ishwarya, B. . Vaseeharan, S. . Kalyani, B. . Banumathi, M. . Govindarajan, and N. S. Alharbi, “Facile Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Ulva lactuca* seaweed extract and evaluation of their photocatalytic, antibiofilm and insecticidal activity.,” *J. Photochem. Photobiol. Biol.*, vol. 178, pp. 249–258, 2018.
- [363] A. Y. . Ghidan, T. M. . Al-Antary, N. M. . Salem, and A. M. Awwad, “Facile green synthetic route to the zinc oxide (ZnONPs) nanoparticles: Effect on green peach aphid and antibacterial activity.,” *J. Agric. Sci.*, vol. 9, p. 131, 2017.
- [364] U. L. . Ifeanyichukwu, O. E. . Fayemi, and C. N. Ateba, “Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles from Pomegranate (*Punica granatum*) Extracts and Characterization of Their Antibacterial Activity.,” *Molecules*, vol. 25, p. 4521, 2020.
- [365] A. Sengottaiyan *et al.*, “Green synthesis of silver nanoparticles using *Solanum indicum* L. and their antibacterial, splenocyte cytotoxic potentials,” *Res. Chem. Intermed.* 2016, 42, 3095., vol. 42, no. 3095, 2016.

- [366] A. Aravinthan *et al.*, “Synthesis and characterization of *Solanum nigrum*-mediated silver nanoparticles and its protective effect on alloxan-induced diabetic rats,” *J. Nanostructure Chem*, vol. 6, no. 41, 2016.
- [367] F. Ameen *et al.*, “Phytosynthesis of silver nanoparticles using *Mangifera indica* flower extract as bioreductant and their broad-spectrum antibacterial activity,” *Bioorg. Chem.*, vol. 88, no. 102970, 2019.
- [368] R. Mythili *et al.*, “Utilization of market vegetable waste for silver nanoparticle synthesis and its antibacterial activity,” *Mater. Lett.*, vol. 225, no. 101, 2018.
- [369] M. Govarathanan *et al.*, “No Title,” *Artif Cells, Nanomed Biotechnol.*, vol. 44, no. 878, 2016.
- [370] M. Govarathanan *et al.*, “Cottonseed oilcake extract mediated green synthesis of silver nanoparticles and its antibacterial and cytotoxic activity,” *J. Nanomater.*, vol. 2016, no. 1, 2016.
- [371] H. M. Abdelmigid, N. A. Hussien, A. A. Alyamani, M. M. Morsi, N. M. AlSufyani, and H. A. Kadi, “Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Pomegranate Fruit Peel and Solid Coffee Grounds vs. Chemical Method of Synthesis, with Their Biocompatibility and Antibacterial Properties Investigation,” *Molecules*, vol. 27, no. 4, p. 1236, 2022.
- [372] E. E. Elemike and D. C. Onwudiwe, “Eco-friendly synthesis of AgNPs using *Verbascum thapsus* extract and its photocatalytic activity,” *Mater. Lett.*, vol. 185, no. 452, 2016.
- [373] A. U. Khan *et al.*, “Ultra-efficient photocatalytic deprivation of methylene blue and biological activities of biogenic silver nanoparticles,” *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 159, no. 49, 2016.
- [374] M. Parlinska-Wojtan, J. Depciuch, B. Fryc, and M. Kus-Liskiewicz, “Green synthesis and antibacterial effects of aqueous colloidal solutions of silver nanoparticles using clove eugenol,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 32, no. 4, p. 4276, 2018.
- [375] M. R. Mollick *et al.*, “Studies on green synthesized silver nanoparticles using *Abelmoschus esculentus* (L .) pulp extract having anticancer (in vitro) and

- antimicrobial applications,” *Arab. J. Chem.*, no. April, 2015, doi: 10.1016/j.arabjc.2015.04.033.
- [376] N. Valarmathi, F. Ameen, A. Almansob, P. Kumar, S. Arunprakash, and M. Govarthan, “Utilization of marine seaweed *Spyridia filamentosa* for silver nanoparticles synthesis and its clinical applications,” *Mater. Lett.*, vol. 263, p. 127244, 2020.
- [377] D. Wu, W. Fan, A. Kishen, J. L. Gutmann, and B. Fan, “Evaluation of the Antibacterial Efficacy of Silver Nanoparticles against *Enterococcus faecalis* Biofilm,” *J. Endod.*, vol. 40, no. 2, pp. 285–290, 2014.
- [378] L. Kvítek *et al.*, “Initial Study on the Toxicity of Silver Nanoparticles (NPs) against *Paramecium caudatum*,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 11, pp. 4296–4300, 2009.
- [379] S. F. Chen *et al.*, “Large scale photochemical synthesis of M@TiO₂ nanocomposites (M = Ag, Pd, Au, Pt) and their optical properties, CO oxidation performance, and antibacterial effect,” *Nano Res.*, vol. 3, pp. 244–255, 2010.
- [380] J. R. Morones *et al.*, “The bactericidal effect of silver nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, p. 2346, 2005.
- [381] V. K. Sharma, R. A. Yngard, and Y. Lin, “Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 145, no. 1, pp. 83–96, 2009.
- [382] C. Sekhar, K. S. V. K. Rao, and K. M. Rao, “Bio-synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Terminalia chebula* leaf extract and evaluation of its antimicrobial potential,” *Mater. Lett.*, vol. 174, pp. 129–133, 2016.
- [383] K. Govindaraju, S. Tamilselvan, V. Kiruthiga, and G. Singaravelu, “Biogenic silver nanoparticles by *Solanum torvum* and their promising anti bacterial activity,” *J. Biopestic.*, vol. 3, no. 1, pp. 394 – 399, 2010.
- [384] L. SB and . M. B., “Antibacterial resistance worldwide: causes, challenges and responses,” *Nat. Med.*, vol. 10, no. 12, pp. S122–S129., 2004.
- [385] N. Pradhan, A. Pal, and T. Pal, “Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 196, no. 2, pp.

- 247–257, 2002.
- [386] A. A. Vega, G. E. Imoberdorf, M. Mohseni, and A. C. A. G. 405 (2011) 120–128., “Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in a fluidized bed photoreactor with composite template-free TiO₂ photocatalyst,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 405, no. 1–2, pp. 120–128, 2011.
- [387] S. Ahmed, S. M. G. Rasul, S. Brown, and M. A. Hashib, “Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review.,” *Water, Air, Soil Pollution.*, vol. 215, pp. 3–29, 2011.
- [388] A. R. Nanakkal and L. K. Alexander, “Photocatalytic Activity of Graphene/ZnO Nanocomposite Fabricated by Two-step Electrochemical Route,” *J. Chem. Sci.*, vol. 129, pp. 95–102, 2017.
- [389] D. Spasiano, R. Marotta, S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, and I. D. Somma, “Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 170–171, pp. 90–123, 2015.
- [390] P. Wang, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, and M. H. Whangbo, “Ag/AgBr/WO₃·H₂O: Visible-Light Photocatalyst for Bacteria Destruction,” *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 22, pp. 10697–10702, 2009.
- [391] B. Kumar, K. S. Vizueté, V. Sharma, A. Debut, and L. Cumbal, “Ecofriendly synthesis of monodispersed silver nanoparticles using Andean Mortiño berry as reductant and its photocatalytic activity,” *Vacuum*, vol. 160, pp. 272–278, 2019.
- [392] D. Baruah, R. N. S. Yadav, A. Yadav, and A. M. Das, “Alpinia nigra fruits mediated synthesis of silver nanoparticles and their antimicrobial and photocatalytic activities,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 201, p. 111649, 2019.
- [393] J. Singh *et al.*, “Biogenic synthesis of silver nanoparticles and its photocatalytic applications for removal of organic pollutants in water,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 80, pp. 247–257, 2019.
- [394] J. I. Gowda and S. T. Nandibewoor, “Electrochemical behavior of paclitaxel and its determination at glassy carbon electrode,” *Asian J. Pharm. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 42–49,

- 2014.
- [395] B. Prasanna, “Nanotechnology in Agriculture,” *ICAR Natl. Fellow, Div. Genet.*, p. 110012, 2007.
- [396] H. C. Nguyen, T. T. Nguyen, T. H. Dao, Q. B. Ngo, H. L. Pham, and T. B. N. Nguyen, “Preparation of Ag/SiO₂ nanocomposite and assessment of its antifungal effect on soybean plant (a Vietnamese species DT-26),” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 4, p. 045014, 2016.
- [397] K.-S. Ko, D.-C. Koh, and I. C. Kong, “Evaluation of the effects of nanoparticle mixtures on Brassica seed germination and bacterial bioluminescence activity based on the theory of probability,” *Nanomaterials*, vol. 7, no. 10, p. 344, 2017.
- [398] I. C. Kong, R. Raliya, K.-S. Ko, and P. Biswas, “ZnO nanoparticles: effect of size on bacterial bioluminescence, seed germination, algal growth, and gene mutation,” *Environ. Eng. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 231–239, 2018.
- [399] M. Hussain, N. I. Raja, M. Iqbal, S. Sabir, and F. Yasmeen, “In vitro seed germination and biochemical profiling of *Artemisia absinthium* exposed to various metallic nanoparticles,” *3 Biotech*, vol. 7, no. 2, p. 101, 2017.
- [400] C.C. Okpala, “The benefits and applications of nanocomposites,” *Int. J. Adv. Eng.*, vol. 12, p. 18, 2017.
- [401] A. Eddoud, E. Buisson, L. Achour, K. Guediri, S. Bissati, and H. Abdelkrim, “Changes in weed species composition in irrigated agriculture in Saharan Algeria,” *WEED RESEACH*, vol. 58, no. 6, pp. 424–436, 2018.
- [402] R. Sayar, H. Bchini, M. Mosbahi, and M. Ezzine, “Effects of salt and drought stresses on germination, emergence and seedling growth of durum wheat (*Triticum durum* Desf.),” *J. Agric. Res.*, 2010.
- [403] D. Come, “Obstacles to germination,” *Monogr. Physiol. Veg.*, vol. 6, p. 162, 1970.

Annexe

Annexes

Travaux scientifiques

 Publications

Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Juniperus communis* leaf extract: Catalytic activity in real-outdoor conditions and electrochemical properties (July 2020).

Received: 3 April 2020	Revised: 10 July 2020	Accepted: 14 July 2020
DOI: 10.1002/aoc.5956		
FULL PAPER		Applied Organometallic Chemistry WILEY
<h2>Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using <i>Juniperus communis</i> leaf extract: Catalytic activity in real-outdoor conditions and electrochemical properties</h2>		
Sara Mahboub  Djamal Zerrouki  Abdellah Henni 		
<p>Lab. Dynamic Interaction & Reactive System, faculty of applied sciences, University of Ouargla, Ouargla, 30000, Algeria</p> <p>Correspondence Djamal Zerrouki, Lab. Dynamic Interaction & Reactive System, University of Ouargla, 30000, Ouargla, Algeria. Email: zerrouki.djamal@univ-ouargla.dz; djamal.zerrouki@gmail.com</p> <p>Funding information Directorate General for Scientific Research and Technological Development (DGRSDT, Algeria)</p>	<p>The present study investigates the green synthesis of stable silver nanoparticles using <i>Juniperus communis</i> leaf aqueous extract at room temperature. Synthesized silver nanoparticles (AgNPs) were characterized with different techniques such as UV-vis spectroscopy, Fourier transforms infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM-EDAX) and electrochemical method. Photocatalytic and anti-bacterial activities of synthesized AgNPs are evaluated based on the obtained result showed an efficient inhibition growth for gram negative <i>P. Aeruginosa</i>, <i>E. Coli</i>, and gram positive bacteria <i>Saureus</i>. The AgNPs exhibited an excellent photocatalytic activity toward the degradation of methylene blue both indoor and outdoor, under sunlight, an efficiency of 95% was achieved. As an easy and environmentally friendly process, AgNPs based on <i>Juniperus communis</i> leaf extract could be</p>	

 Conférences

Development green biosynthesis and Characterizations of nanoparticles - 1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA



Elaboration et caractérisations de nanoparticules par la biotechnologie. The first National Seminar on Green Chemistry and Natural Products 14-15 mars 2022 Eloued (ALGERIA).

