

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département: Chimie Industrielle

Réf :



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الكيمياء الصناعية

المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du Diplôme de

Doctorat en Sciences

Option : Génie Chimique

**Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte
de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de
*Phoenix Dactylifera. L***

Présenté par :

BARANI Djamel

Soutenu publiquement le 11/11/2020

Devant le jury composé de:

SAKRI Adel

BEN HAOUA Boubaker

BEN TEMAM Hachemi

OUAHRANI Med Ridha

MERZOUGUI Abdelkrim

BEN MYA Omar

Président

Encadreur

Co- Encadreur

Examineur

Examineur

Examineur

MCA

Professeur

Professeur

Professeur

Professeur

MCA

Université Mohamed Khider Biskra

Université Hamma Lakhdar El Oued

Université Mohamed Khider Biskra

Université Hamma Lakhdar El Oued

Université Mohamed Khider Biskra

Université Hamma Lakhdar El Oued

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de génie des procédés de l'Université d'El-Oued, DRX et MEB à l'université Mohamed Khider de Biskra.

*Je remercie vivement Monsieur **Boubaker BENHAOUA**, Professeur à l'université d'El-Oued pour avoir accepté de diriger et encadrer ce travail de thèse. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de la préparation de cette thèse. Et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses encouragements et sa patience durant mon parcours de doctorat.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur **Hachemi Ben TEMAM**, Co-directeur de thèse pour ses qualités académiques, humaines et ses encouragements.*

*Je remercie vivement Monsieur **Adel SAKRI** Maître de Conférences à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider mon jury de soutenance de thèse.*

*Mes profonds remerciements vont aux Messieurs: **Mohammed Ridha OUAHRANI** Professeur à l'université d'El-Oued, **Abdelkrim MERZOUGUI** Professeur à l'université de Biskra et **Omar Ben MYA** Maître de Conférences à l'université d'El-Oued, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'accepter d'examiner et de juger le travail de cette thèse.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **Salaheddine LAOUINI**, Maître de Conférences à l'Université d'El-Oued, pour son aide, politesse et son support moral.*

*Je tiens à remercier vivement Messieurs: **Fethi BOURAS**, Professeur à l'université d'El-Oued, et **Noureddine GHERRAF**, Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi pour leur aide et soutien apporté à l'avancement de ce travail.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **Nabil MEGA**, Maître de Conférences à l'université d'El-Oued, pour son soutien et encouragement durant toutes ces années.*

*Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à: **Ali TLIBA**, **Brahim GASMI**, **N. ALLAG** et **R. KAROUI** pour l'aide précieuse qu'ils n'ont cessé de m'apporter tout le long de ce travail.*

Un grand merci à tous mes amis et collègues de l'université d'El-Oued pour leur aide, leur soutien et leurs encouragements durant toutes ces années de collaboration et de travail.

Je tiens également à remercier toute ma famille pour leur soutien permanent qu'ils n'ont cessé de m'apporter.

Merci à tous

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de ma chère mère, que Dieu repose son âme en paix.

A mon père que Dieu le protège.

A ma femme et mes enfants (Tasním et Safy El Rahmane)

A mes frères et mes sœurs.

SOMMAIRE

Remerciements	I
Dédicace	II
Sommaire	III
Liste des tableaux	VI
Liste des figures	VII
Résumé	X
Introduction générale	1

Chapitre I : Le palmier dattier et composés phénoliques

I. Le palmier dattier

I.1 Généralités sur le palmier dattier	5
I.2 Classification du palmier dattier	6
I.3 Description morphologique du palmier dattier	6
I.4 L'Appareil de reproduction	9
I.5 Cycle de développement	11
I.6 Exigences écologiques du palmier dattier	12
I.7 Répartition géographique du <i>Phoenix Dactylifera. L</i>	14

II. Les composés phénoliques

II.1 Généralités	15
II.2 Classification des composés phénoliques	15
II.2.1 Les composés non-flavonoïdes	16
II.2.2 Les composés flavonoïdes	17
II.3 Propriétés chimiques des composés phénoliques	21
II.3.1 Nucléophilie	21
II.3.2 Propriétés réductrices	21
II.3.3 Acidité	22
II.3.4 Liaison hydrogène	22
II.3.5 Polarisabilité	23
III. Conclusion	23
IV. Références bibliographique	

Chapitre II : L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

I. Généralité sur l'oxyde de zinc

I.1. Introduction	29
I.2. Généralités sur les Nanomatériaux	29
I.3. L'oxyde de zinc	30
I.4.1 Propriétés de l'oxyde de zinc	30
I.4.1 Propriétés cristallines	30
I.4.2 Structure électronique de la bande	33
I.4.3 Propriétés optiques	34
I.4.4 Propriétés électriques	34
I.4.5 Propriétés chimiques et catalytiques	35
I.4.6 Propriétés piézoélectriques	35
I.5. Procédés de synthèse de l'oxyde de zinc	36
I.5.1 Méthodes physiques	36
I.5.2 Méthodes chimiques	38
I.5.3 Synthèse verte	40
I.6. Notion sur la formation des nanoparticules	41
I.6.1 La nucléation	41
I.6.2 La croissance	41
I.6.3 Le murissement	42
I.7. Application de l'oxyde de zinc	42

II. Techniques de caractérisation

II.1 Introduction	45
II.2 Spectroscopie UV-visible	45
II.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	46
II.4 Diffraction des rayons X (DRX)	47
II.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)	50
III. Conclusion	51

IV. Références bibliographique

Chapitre III : Effet de la concentration d'acétate de zinc sur le type du produit

1. Introduction	61
2. Matériaux et méthodes	61

2.1 Préparation de l'extrait de feuille	61
2.2. Préparation des nanoparticules d'oxyde de zinc	61
3. Caractérisation des nanoparticules de ZnO	62
3. 1. Spectroscopie UV-visible	62
3. 2. Spectroscopie infrarouge (FTIR)	62
3. 3. Diffraction des rayons X (DRX)	63
3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	64
4. Résultats et discussion	64
5. Conclusion	77
6. Références bibliographique	

Chapitre IV : Effet de différents sels métalliques de zinc sur le type du produit

1. Introduction	81
2. Matériaux et méthodes	81
2.1 Préparation de l'extrait de feuille	81
2.2. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc	81
2.3 Propriétés physiques des produits utilisées	83
3. Caractérisation des nanoparticules de ZnO	83
3. 1. Spectroscopie UV-visible	83
3. 2. Spectroscopie FTIR	84
3. 3. Diffraction des rayons X (DRX)	84
4. Résultats et discussion	84
5. Conclusion	93
6. Références bibliographique	
Conclusion générale	99
Production scientifique	

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Cycle végétatif du palmier dattier	11
---	-----------

CHAPITRE II

Tableau II.1: Quelques différences entre les deux structures du ZnO	31
Tableau II.2: Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO	32

CHAPITRE III

Tableau III.1: Valeurs des paramètres optiques : énergie de gap (E_g), énergie d'Urbach E_u , et transmittance de la synthèse verte de ZnO avec différentes concentrations	67
Tableau III.2: Valeurs des paramètres : d_{hkl} , taille moyenne du grain, paramètres de réseau de la synthèse verte de ZnO avec différentes concentrations	73

CHAPITRE IV

Tableau IV.1 : Estimation des paramètres structural des nanoparticules de ZnO et ZnSO ₄	87
---	-----------

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1 : Palmier Dattier	5
Figure I.2 : Schéma du palmier dattier	7
Figure I.3 : Le stipe ou tronc	7
Figure I.4 : feuilles de palmier dattier	8
Figure I.5: Schéma d'une feuille de palmier dattier	8
Figure I.6 : Inflorescences et fleurs du palmier dattier	9
Figure I.7 : fleurs de palmier dattier	10
Figure I.8 : fruit de palmier dattier	10
Figure I.9 : Classification et structures chimiques des composés phénoliques	16
Figure I.10 : Squelette des acides phénoliques	17
Figure I.11 : Squelette des Stilbènes	17
Figure I.12 : Squelette des anthocyanes	18
Figure I.13 : Squelette des flavanols	19
Figure I.14 : Squelette des flavonols	19
Figure I.15 : Squelette des flavones	19
Figure I.16 : Squelette des flavanones	20
Figure I.17 : Squelette des isoflavones	20
Figure I.18 : Oxydation mono-électronique d'un phénol et formes mésomères du radical aryloxy formé.	21
Figure I.19 : Structure chimique de l'ion phenoxyde	22
Figure I.20 : Exemple de liaisons hydrogènes intramoléculaire de la catéchine	22

CHAPITRE II

Figure II.1 : Structures cristallines du ZnO (a) NaCl (Rocksalt) (b) Zinc blende et (c) würtzite	31
Figure II.2 : Structure cristalline du ZnO (würtzite)	32
Figure II.3 : Structure de bandes du ZnO	33
Figure II.4 : Schématisation des démarches « bottom-up » et « top-down » dans la construction de nanomatériaux	36
Figure II.5 : Schéma illustrant la loi de Bragg	48
Figure II.6 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière	51

CHAPITRE III

Figure III.1 : spectrophotomètre Shimadzu UV-Vis modèle 1800	62
Figure III.2: spectrophotomètre infrarouge Thermo scientific-Nicolet iS5	63
Figure III.3 : Diffractomètre à rayons X (Mini Flex 600 Rigaku)	63
Figure III.4 : Microscopie électronique à balayage MEB (Tescan Vega 3)	64
Figure III.5 : Absorbance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisé avec différentes concentrations d'acétate de zinc	65
Figure III.6: Spectres de transmittance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparée avec différentes concentrations	65
Figure III.7: Estimation de l'énergie de gap (E_g) des nanoparticules de ZnO préparées à partir de la relation de Tauc.	66
Figure III.8 : variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction de différentes concentrations de l'acétate de zinc.	68
Figure III.9 : Spectres FTIR de l'extrait de <i>Phoenix Dactylifera. L</i> et les nanoparticules de ZnO synthétisées avec différentes concentrations	69
Figure III.10 : Diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO en fonction de la concentration	70
Figure III.11 : Taille de grain de nanoparticules de ZnO avec différentes concentrations d'acétate de zinc	71
Figure III.12 : Coefficient de texture des nanoparticules de ZnO à différentes concentrations	72
Figure III.13 : Images MEB de nanoparticules de ZnO : (a) 0.01 M, (b) 0.05 M, (c) 0.1 M, (c') 0.1 M image focalisée, (d) 0.2 M, (e) 0.4 M, (e') 0.4 M image focalisée, (f) 0.6 M	76
Figure III.14 : EDX de nanoparticules de ZnO	76

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : Schéma de la synthèse des nanoparticules	82
Figure IV.2 : Nanoparticules synthétisées par différents sels métalliques	82
Figure IV.3 : Diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO en fonction de différents sels métalliques	85
Figure IV.4 : Taille de grain de nanoparticules de ZnO en fonction de différents sels métalliques	86

Figure IV.5 : Spectres FTIR de l'extrait de <i>Phoenix Dactylifera. L</i> et les nanoparticules de ZnO synthétisées avec différents sels métalliques	89
Figure IV.6 : Spectres de Absorbance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparée avec différents sels métalliques	90
Figure IV.7 : Spectres de transmittance UV-Vis des solutions de nanoparticules d'oxyde de zinc préparée avec différents sels métalliques	91
Figure IV.8: Estimation de l'énergie de gap (E_g) des nanoparticules de ZnO préparées à partir de la relation de Tauc	92
Figure IV.9 : variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction de différents sels métalliques	93

RESUME

Actuellement, grâce aux développements des méthodes de synthèse, les nanomatériaux constituent un champ d'investigation de plus en plus attractif et actif. Dans cette étude, des nanoparticules de ZnO sous forme de poudre ont été obtenues par la synthèse verte utilisant l'extrait naturel de feuilles de Phoenix Dactylifera. L.

Dans un premier temps, On a étudié l'effet de la concentration d'acétate de zinc dans la gamme de (0,01 à 0,6 M) sur la formation de nanoparticules. DRX montre la bonne qualité cristalline du produit ZnO avec des pics très bien définis sur les plans (002), (100) et (101) indexés comme une structure hexagonale (würtzite). La taille des grains de nanoparticules de ZnO synthétisés sont comprises entre 19,77 et 26,28 nm. Le MEB a montré que les nanoparticules de synthèse verte contiennent parfois des monocristaux de ZnO ayant une dimension supérieure à $4\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$, obtenus avec une concentration d'acétate de zinc de 0,1 et 0,4M.

Dans un second temps, des nanoparticules de ZnO ont été synthétisées par l'utilisation de différents sels métalliques. L'analyse structurale des spectroscopies DRX confirme que les nanoparticules de ZnO résultants par l'acétate et le nitrate de zinc présentent une phase cristalline d'une structure hexagonale. La taille des nanoparticules de ZnO varie entre 19,7 et 34,2 nm pour le nitrate et l'acétate de zinc respectivement, par contre les nanoparticules de ZnSO₄ résultant par le sulfate de zinc dont la taille des particules 41,2 nm. De plus, les spectres d'absorption IR et UV-Vis confirment la présence de bande ZnO et présentent certaines différences, selon le sel métallique de synthèse. La variation de la concentration et la nature de précurseur nous permet de contrôler strictement non seulement la taille et la forme des nanoparticules, mais aussi la couleur et le type de nanoparticules ZnO ou ZnSO₄.

En conséquence, l'utilisation de l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera. L offre un processus de synthèse des nanoparticules à faible coût et respectueux de l'environnement.

Mots clés

Nanoparticule ; Oxyde de zinc ; synthèse verte ; concentration ; sels métalliques.

Abstract

Currently, thanks to the development of synthesis methods, nanomaterials constitute an increasingly attractive and active field of investigation. In this study, ZnO nanoparticles in powder form were obtained by green synthesis using the natural extract of *Phoenix Dactylifera.L* leaves.

First, we studied the effect of zinc acetate concentration in the range of (0.01 to 0.6 M) on the formation of nanoparticles. DRX shows the good crystalline quality of the ZnO product with very well defined peaks on the planes (002), (100) and (101) indexed as a hexagonal structure (würtzite). The grain sizes of synthesized ZnO nanoparticles are between 19.77 and 26.28 nm. SEM has shown that green synthetic nanoparticles sometimes contain ZnO single crystals with a size greater than 4 μ m x3 μ m, obtained with a zinc acetate concentration 0.1 and 0.4M.

Secondly, ZnO nanoparticles were synthesized by the use of different metal salts. Structural analysis of DRX confirms that the resulting ZnO nanoparticles with zinc acetate and nitrate had a crystalline phase with a hexagonal structure. The size of the ZnO nanoparticles varies between 19.7 and 34.2 nm for zinc nitrate and acetate respectively, on the other hand the ZnSO₄ nanoparticles resulting from zinc sulphate had particle size of 41.2 nm. In addition, the IR and UV-Vis absorption spectra confirm the presence of the ZnO band and presented with certain differences, depending on the synthetic metal salt. The variation in the concentration and the nature of the precursor allows us to strictly control not only the size and shape of the nanoparticles, but also the color and type of nanoparticles ZnO or ZnSO₄.

As a result, the use of the extract of the leaves of *Phoenix Dactylifera. L* offers synthesis process for nanoparticles, with a low-cost and friendly to the environment.

Keywords

Nanoparticle ; Zinc oxide ; green synthesis ; concentration ; metal salts.

المخلص

حاليًا ، بفضل تطوير الأساليب التوليف، تشكل المواد النانوية مجال بحث نشط ونشط بشكل متزايد. في هذه الدراسة ، تم الحصول على جسيمات ZnO النانوية المسحوقة بالتوليف الأخضر باستخدام المستخلص الطبيعي لأوراق *Phoenix Dactylifera. L*. لقد تم دراسة تأثير تركيز أسيتات الزنك في حدود (0.01 الى 0.6 مولر) على تكوين الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك، حيث اظهر جهاز DRX البنية السداسية (würtzite) ذات الجودة البلورية الجيدة، مع قمم محددة جيدًا على المستويات (002) ، (100) و (101) المفهرسة على أنها ZnO ، حيث يتراوح حجم الحبيبات بين 19.77 و 26.28 نانومتر. اظهر ايضا جهاز MEB أن الجسيمات النانوية ZnO الاصطناعية تحتوي أحيانًا على بلورات بأبعاد أكبر من 3×4 مايكرومتر، يتم الحصول عليها بتركيز أسيتات الزنك 0.1 و 0.4 مولر . في الخطوة الثانية ، تم تصنيع جسيمات ZnO النانوية باستخدام أملاح معدنية مختلفة. يؤكد التحليل الهيكلي لمطياف DRX أن الجسيمات النانوية ZnO الناتجة عن طريق أسيتات الزنك و نترات الزنك أظهرت مرحلة بلورية ذات بنية سداسية حيث يتراوح حجمها بين 19.7 و 34.2 نانومتر على التوالي. بالإضافة، يتراوح حجم الجسيمات النانوية ZnSO₄ الناتجة عن كبريتات الزنك التي يبلغ حجمها 41.2 نانومتر. ومن ناحية أخرى، تؤكد أجهزة IR و UV-Vis وجود أطيف الامتصاص الخاصة بجسيمات ZnO ، و التي أظهرت بعض الاختلافات اعتمادًا على طبيعة الملح المعدني المستعمل في التوليف. يسمح لنا الاختلاف في التركيز وطبيعة الملح المعدني، بالتحكم الصارم ليس فقط في حجم وشكل الجسيمات النانوية ، ولكن أيضًا في لون ونوع الجسيمات النانوية ZnO أو ZnSO₄ . وفقًا لذلك، ان استخدام مستخلص أوراق *Phoenix Dactylifera. L* يسمح بالحصول على جسيمات ZnO نانوية منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة عن طريق التوليف الأخضر.

الكلمات المفتاحية

الجسيمات النانوية ؛ أكسيد الزنك ؛ التوليف الأخضر ؛ التركيز ؛ أملاح معدنية.

Introduction Générale

Introduction générale

Les nanomatériaux constituent un domaine de recherche en développement très important, qui intéresse la plupart des chercheurs. Les nanomatériaux ont connu un grand intérêt ces dernières années vues leurs diverses applications dans différents domaines en particulier en pharmaceutique, catalyseurs, secteur de la santé, antimicrobiens, traitement des eaux usées, l'industrie alimentaire, etc [1, 2].

Plusieurs publications ont été consacrées à leurs synthèses, propriétés et à leurs applications [3-7]. Actuellement, la recherche s'oriente vers l'étude des nouvelles propriétés de ces nanomatériaux.

L'oxyde de zinc (ZnO) est l'un des matériaux qui offre beaucoup d'avantages, grâce à ses propriétés physiques très intéressantes [8-11]. Ce matériau possède une large bande interdite (3,37 eV), une grande énergie de liaison d'exciton à température ambiante (60 meV), qui est très supérieure à celle des matériaux couramment utilisés. Par ailleurs, il possède une excellente stabilité chimique et thermique. Par conséquent, la conception des nanostructures de ZnO avec différentes morphologies et tailles, est d'une grande importance tant pour la recherche fondamentale de base que pour le développement de nouveaux dispositifs à l'échelle industrielle [12].

La synthèse des nanoparticules de ZnO est dominée par diverses méthodes physiques et chimiques. Les méthodes physiques nécessitent généralement des températures élevées et un équipement coûteux, ce qui peut limiter les applications potentielles sur le plan industriel, notamment celles nécessitant une production à grande échelle. Alors que les méthodes chimiques sont des méthodes de production de masse coûteuses et nuisibles [13]. Ainsi, ces méthodes conduisent souvent à la présence de certaines espèces chimiques toxiques adsorbées sur la surface qui peuvent avoir des effets indésirables dans les applications médicales [14].

Ce travail de thèse s'inscrit logiquement dans le cadre présenté au-dessus. Il porte sur la production de nanoparticules d'oxyde de zinc par synthèse verte qui devance les autres méthodes car elle est simple, rentable et relativement reproductible, et se traduit souvent par des matériaux à base de plantes. Ce procédé a l'avantage de fournir une large variété morphologique, taille des particules, de diverses formes et d'une surface accrue de particules présentant une bonne qualité cristalline respectueuses de l'environnement et permettant d'envisager diverses applications. Dans ce cadre, le travail de thèse est organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre comporte deux parties. La première partie est une présentation botanique de *Phoenix Dactylifera. L* et de sa place dans les classifications phylogéniques, ainsi, ses exigences écologiques du palmier dattier et sa répartition. La deuxième partie présente une synthèse bibliographique sur les polyphénols et ses propriétés chimiques.

Dans le deuxième chapitre, nous dresserons dans la première partie une étude bibliographique sur les nanoparticules d'oxyde de zinc et présenterons l'essentiel de ses propriétés. Ensuite, les méthodes de synthèse de ZnO les plus rencontrées dans la littérature ainsi que les applications les plus importantes. La deuxième partie s'attache à expliquer les techniques de caractérisation employées, ainsi que les conditions expérimentales y sont présentées.

Le troisième chapitre est consacré aux techniques expérimentales. La préparation de l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera. L*, la synthèse verte de nanoparticules de ZnO, utilisant l'acétate de zinc comme précurseur avec différentes concentrations, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

Le quatrième chapitre porte sur l'élaboration de nanoparticules de ZnO par synthèse verte, utilisant différents sels métalliques comme précurseurs, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

Enfin, 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.

Références bibliographiques

- [1] A. K. Mittal, Y. Chisti, and U. C. Banerjee, "Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts," *Biotechnology advances*, vol. 31, pp. 346-356, 2013.
- [2] F. J. Heiligtag and M. Niederberger, "The fascinating world of nanoparticle research," *Materials Today*, vol. 16, pp. 262-271, 2013.
- [3] A. Erazo, S. A. Mosquera, and J. Rodríguez-Paéz, "Synthesis of ZnO nanoparticles with different morphology: Study of their antifungal effect on strains of *Aspergillus niger* and *Botrytis cinerea*," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 234, pp. 172-184, 2019.
- [4] M. Zare, K. Namratha, M. Thakur, and K. Byrappa, "Biocompatibility assessment and photocatalytic activity of bio-hydrothermal synthesis of ZnO nanoparticles by *Thymus vulgaris* leaf extract," *Materials Research Bulletin*, vol. 109, pp. 49-59, 2019.
- [5] P. Nethravathi, G. Shruthi, D. Suresh, H. Nagabhushana, and S. Sharma, "Garcinia xanthochymus mediated green synthesis of ZnO nanoparticles: photoluminescence, photocatalytic and antioxidant activity studies," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 8680-8687, 2015.
- [6] M. Ganesh, S. G. Lee, J. Jayaprakash, M. Mohankumar, and H. T. Jang, "Hydnocarpus alpina Wt extract mediated green synthesis of ZnO nanoparticle and screening of its anti-microbial, free radical scavenging, and photocatalytic activity," *Biocatalysis and agricultural biotechnology*, vol. 19, p. 101129, 2019.
- [7] M. Geetha, H. Nagabhushana, and H. Shivananjaiah, "Green mediated synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using *Euphorbia Jatropha* latex as reducing agent," *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 1, pp. 301-310, 2016.
- [8] K. Sadaiyandi, A. Kennedy, S. Sagadevan, Z. Z. Chowdhury, M. R. B. Johan, F. A. Aziz, *et al.*, "Influence of Mg doping on ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic evaluation and antibacterial analysis," *Nanoscale research letters*, vol. 13, p. 229, 2018.
- [9] Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen, and A. Wang, "Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 4543-4547, 2010.

- [10] T. Tsuzuki, R. He, J. Wang, L. Sun, X. Wang, and R. Hocking, "Reduction of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for UV protection applications," *International journal of nanotechnology*, vol. 9, pp. 1017-1029, 2012.
- [11] L. Xu, G. Zheng, J. Miao, and F. Xian, "Dependence of structural and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films on sol concentration," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 7760-7765, 2012.
- [12] J. D. Meindl, Q. Chen, and J. A. Davis, "Limits on silicon nanoelectronics for terascale integration," *Science*, vol. 293, pp. 2044-2049, 2001.
- [13] Y. Chen and S. Ma, "Preparation and photoluminescence studies of high-quality AZO thin films grown on ZnO buffered Si substrate," *Materials Letters*, vol. 162, pp. 75-78, 2016.
- [14] U. K. Parashar, P. S. Saxena, and A. Srivastava, "Bioinspired synthesis of silver nanoparticles," *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, vol. 4, 2009.

Chapitre I

Le palmier dattier et composés phénoliques

I Le palmier dattier

I.1 Généralités sur le palmier dattier

Le palmier dattier (*Phoenix Dactylifera. L*) est une plante très importante dans les zones arides et semi-arides chaudes. Le palmier dattier appartient à la famille des arécacées (Angiospermes, monocotylédones) comprenant environ 200 genres et plus de 2500 espèces [1, 2].

Le palmier dattier provient du mot « *Phoenix* » qui signifie dattier chez les phéniciens, et « *Dactylifera* » est un groupe du mot grec « *dactylos* », qui signifie « *doigt* » allusion faite à la forme du fruit et du mot latin « *ferous* », qui signifie « *portant* » [3].

Le palmier dattier (fig I.1) est considéré comme l'une des cultures les plus anciennes et les plus importantes en Afrique du Nord et en Asie du Sud-Ouest. En outre, les dattes peuvent être cultivées en Australie, au Mexique, en Amérique du Sud, en Afrique australe et aux États-Unis [4, 5].



Fig I.1 : Palmier Dattier

Les dattes sont un aliment de base pour les peuples du Moyen-Orient et d'Afrique du Nord, bien que sa source d'origine soit encore sujette à débat. Maintenant, il est principalement cultivé dans de nombreuses régions tropicales et subtropicales du monde entier. De plus, il est maintenant consommé comme aliment dans de nombreuses régions du monde, notamment en Europe [6, 7].

La croissance du dattier ainsi que la production de dattes nécessitent des températures moyennes entre 12,7°C et 27,5°C et une forte luminosité. Il peut résister à des périodes de sécheresse importantes et à une température de 50°C, ce qui en fait l'arbre fruitier du désert par excellence. Il peut également survivre à une température très basse (-5°C) pendant de courtes durées [8].

I.2 Classification du palmier dattier

La classification botanique du palmier dattier est la suivante [9]:

- Groupe : *Spadiciflore. S.*
- Embranchement : *Angiospermes.*
- Classe : *Monocotylédones.*
- Ordre : *Palmiales.*
- Famille : *palmoë.*
- Tribu : *Phoenixées.*
- Genre : *Phoenix.*
- Espèce : *Phoenix Dactylifera. L.*

I.3 Description morphologique du palmier dattier

I.3.1 Le système racinaire

Le système racinaire du palmier est dense de type fasciculé: les racines ne se ramifient pas et n'ont relativement que peu de radicelles. Le plateau racinal émerge au-dessus du niveau du sol (fig I.2) Les racines peuvent s'étendre jusqu'à 25m autour du palmier et jusqu'à 6m en profondeur [10]. La densité et la profondeur des racines permettent au dattier de résister à l'insuffisance d'eau et aux conditions de sécheresse.

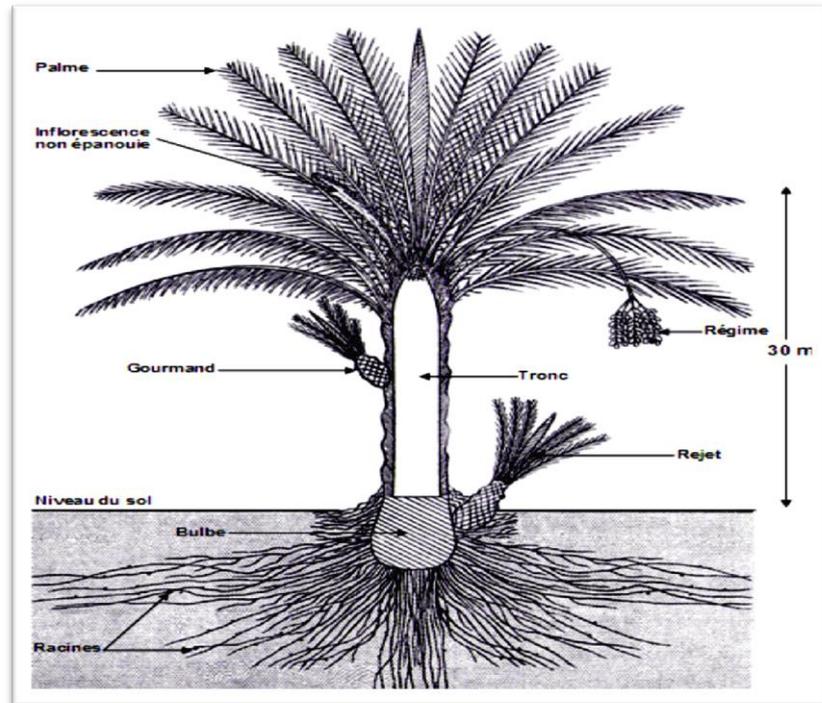


Fig I.2 : Schéma du palmier dattier [10]

I.3.2 Le stipe ou tronc

Le stipe appelé aussi le tronc est généralement cylindrique, lignifié de couleur brune (fig I.3). Le stipe est généralement monopodique et recouvert à sa surface par la base des palmes coupées « *cornaf* », il peut atteindre 30-40m de long [11]. Le diamètre de stipe est le même sur toute la hauteur du dattier, La croissance du dattier se fait par un unique bourgeon terminal qui ne se divise pas, ce qui implique que le stipe ne se ramifie pas (sauf accident).



Fig I.3 : Le stipe ou tronc

I.3.3 Feuilles

La partie coronaire du palmier dattier est constituée de feuilles appelées palmes (*Djérid*) (Fig I.4), elles sont composées, pennées et insérées en hélice. Les folioles sont disposées de manière irrégulière le long du rachis, les folioles inférieures de chaque feuille sont transformées en épines. Le rachis de la palme est long et dur, il est convexe à sa face inférieure et en gouttière à sa face supérieure (Fig I.5). Les palmes sont insérées sur le stipe par un pétiole épais et bien développé « *Cornaf* ». La couronne d'un palmier adulte est formée de 100 à 125 palmes actives, le renouvellement étant approximativement de 10 à 26 nouvelles feuilles par an [10]. Les palmes peuvent mesurer de 2 à 6 m de long selon les cultivars, l'âge du palmier et les conditions culturales [9].



Fig I.4 : feuilles de palmier dattier

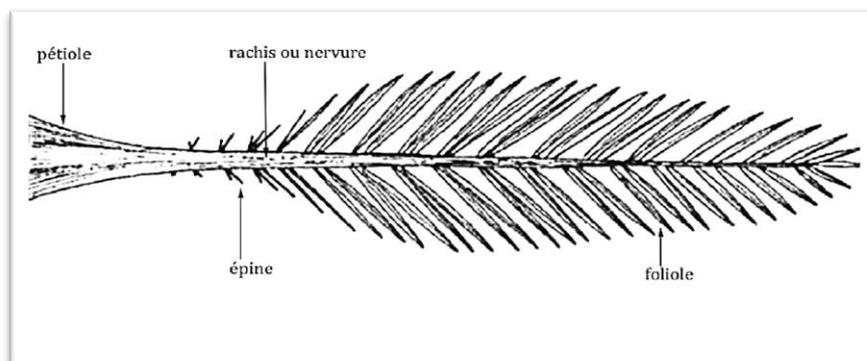


Fig I.5: Schéma d'une feuille de palmier dattier

I.4 L'Appareil de reproduction

I.4.1 L'inflorescence ou les spathes

Le palmier dattier est une plante dioïque c'est-à-dire les inflorescences mâles et femelles sont portées par des palmiers différents et sont donc distincts morphologiquement, Les spathes ont une forme de grappes d'épis de 0,25 à 1 m de longueur protégés par une bractée ligneuse close et fusiforme (fig I.6). Elles sont de couleur vert-jaunâtre [12]. L'inflorescence se développe dans la région coronaire du stipe, à partir de bourgeons axillaires situés à l'aisselle des palmes.

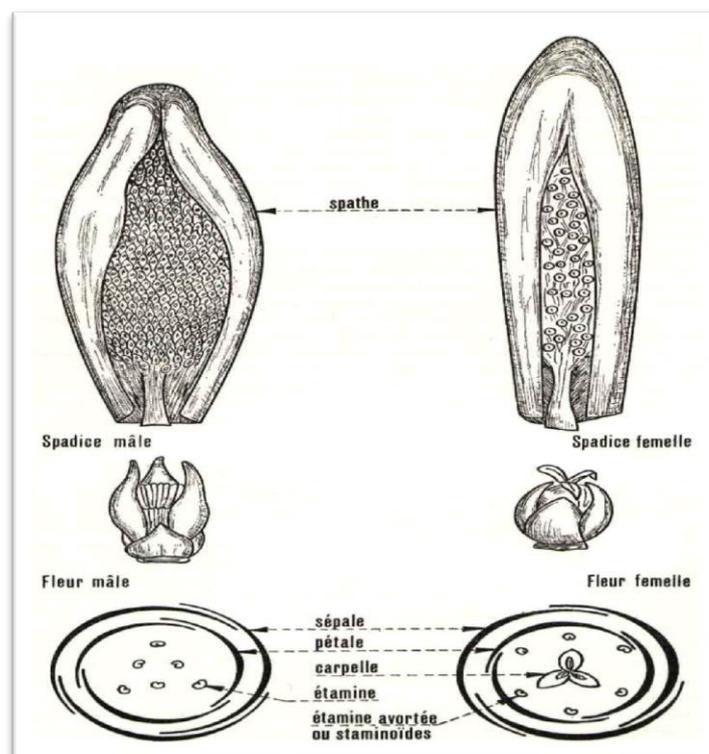


Fig I.6 : Inflorescences et fleurs du palmier dattier [10]

I.4.2 Les fleurs

Les fleurs sont unisexuées à pédoncule très court. Elles sont de couleur ivoire, jaune-verdâtre selon le sexe et le genre ou la variété. En période de pollinisation, les spathes s'ouvrent d'elles-mêmes suivant, la ligne médiane du dos.

La fleur femelle est globulaire, possède un diamètre de 3 à 4 mm; elle est constituée d'un calice court, de trois sépales soudés et d'une corolle, formée de trois pétales ovales et de six étamines avortées ou staminoides. Le gynécée comprend trois carpelles, indépendants à un seul ovule anatrophe (fig I.7). Au moment de la pollinisation, un seul ovule est fécondé, ce

qui aboutit au développement d'un seul carpelle qui évolue pour donner à maturité, le fruit « datte ». Après la pollinisation les autres ovules avortent et tombent.

La fleur mâle présente une forme allongée, composée d'un calice court, de trois sépales soudés et d'une corolle formée de trois pétales légèrement allongés et de six étamines. Les fleurs mâles sont généralement, de couleur blanche crème, à odeur caractéristique de pâte de pain. Les phénomènes de changement de sexe chez le palmier ou de l'existence d'inflorescences des deux sexes à la fois, sont très rares [13].



Fig I.7 : fleurs de palmier dattier

I.4.3 Le fruit

Le fruit est une baie contenant une seule graine appelée couramment « noyau », un mésocarpe charnu, protégé par un fin péricarpe. Après fécondation, l'ovule échange pour donner un fruit de couleur verte (taille d'un pois puis d'un fruit de raisin jusqu'à la taille normale de la datte), constitué de mésocarpe protégé par un fin péricarpe et un endocarpe membraneux de forme allongée (Fig I.8). En effet, cinq stades d'évolution du fruit sont connus et prennent des appellations locales différentes en fonction des pays et des régions [12].



Fig I.8 : fruit de palmier dattier

I.5 Cycle de développement

Le palmier dattier en Algérie comporte généralement quatre phases de développement:

➤ **Phase jeune**

Depuis la plantation jusqu'aux premières productions. Cette phase dure entre 5 à 7 années, selon le milieu et les soins apportés à la culture.

➤ **Phase juvénile**

C'est la pleine production. Elle se situe autour de 30 ans d'âge du palmier.

➤ **Phase adulte**

Autour de 60 ans d'âge, début de décroissance de la production surtout si le palmier est dans des conditions de culture médiocres.

➤ **Phase de sénescence**

80 ans et plus. Chute de la production.

Tableau I.1 : Cycle végétatif du palmier dattier [14]

Stade et période (mois)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Apparition des spathes (floraison)	■											
Croissance des spathes		■										
Ouverture des spathes (fécondation)			■	■								
Nouaison					■							
Grossissement des fruits						■	■					
Prématuration (Bser)								■				
Maturation (Tmar)									■			
Récolte										■	■	
Repos végétatif											■	■

I.6 Exigences écologiques du palmier dattier

I.6.1 Les exigences écologiques

I.6.1.1 La température

Le palmier dattier est cultivé comme arbre fruitier dans les régions chaudes arides et semi arides du globe. C'est une espèce thermophile, son comportement par rapport à la température est comme suit : Son activité se manifeste à partir d'une température variant de 7 à 10°C, selon les individus, les cultivars et les conditions climatiques locales, les températures au-dessous de 0° C entraînent des désordres métaboliques graves, se traduisant par un dessèchement partiel ou total des palmes. Le zéro de floraison est entre 17 °C et 24 °C (selon les régions) [12, 15].

I.6.1.2 La pluviométrie

La pluviométrie des zones arides et semi-arides méditerranéennes est insuffisantes pour assurer les besoins de la culture surtout le palmier dattier, La pluie qui est souvent hivernale dans ces régions est généralement bénéfique en palmeraie, en plus de l'apport hydrique, elle élimine les remontées salines en surface. Néanmoins, les pluies intempestives d'automne et de printemps intervient durant la période de la fécondation des fleurs et la maturation des dattes elle va causer des dégâts très importants : pourriture des spathes, avortement et réduction de l'action du pollen [9].

I.6.1.3 L'humidité

L'humidité de l'air a une influence très importante sur le palmier dattier surtout pendant la période de la floraison et de fructification. Les fortes humidités provoquent des pourritures des inflorescences, l'engorgement en eau et des dattes, Ces dernières perdent leur valeur commerciale. Par contre, les faibles humidités de l'air stoppent l'opération de fécondation et provoque le dessèchement des dattes au stade de maturité. Les meilleures dattes sont récoltées dans les régions où l'humidité de l'air est moyennement faible (40%) [16].

I.6.1.4 Eau

Pour assurer une bonne production dattier, l'arbre a besoin de 16.000 à 20.000 m³/ha/an, selon la nature du sol, la profondeur de la nappe et le degré d'insolation et de température. Les estimations sont de l'ordre de 50 L/mn/ha en été et de 40 L/mn/ha en hiver [16].

I.6.1.5 Les vents

Les vents fréquents n'affectent pas le développement des palmiers dattiers, mais ils ont des effets néfastes sur l'agrosystème oasien. Les vents fréquents ont des actions mécaniques et un pouvoir desséchant, Ils peuvent aussi déchausser les jeunes palmiers et brûler les jeunes pousses, Les vents ont aussi une action sur la propagation de quelques prédateurs des palmiers dattiers comme la pyrale des dattes. En l'absence de brise-vents, les vents peuvent provoquer l'ensablement de certaines oasis, Cependant, à une certaine vitesse, les vents violents peuvent déraciner les grands palmiers possédant une grande couronne foliaire.

I.6.2 Les exigences édaphiques

Le palmier dattier peut se développer dans différents types de sols des régions arides et semi-arides chaudes. La plantation du palmier dattier doit se faire dans des sols légers perméable et non compact. Les qualités physico-chimiques recherchées aux sols de palmeraies sont [10] :

- ❖ La perméabilité: le sol doit permettre la pénétration de l'eau à une profondeur de 2 à 2,5 m.
- ❖ La profondeur : le sol doit avoir une profondeur minimale de 1,5 à 2 m.
- ❖ La topographie : pour une meilleure association irrigation drainage, le sol doit avoir une pente de 2 à 6 ‰.
- ❖ La salinité : le palmier dattier est résistant à la salinité et les problèmes de croissance sont signalés quand la concentration de sels dans la solution des sols dépasse 15 g.l⁻¹.
- ❖ Le pH : il doit être neutre ou faiblement alcalin.

I.6.3 Les exigences hydriques

Le palmier dattier est cultivé dans les zones arides et semi-arides chaudes, mais il est toujours localisé aux endroits où les ressources hydriques du sol sont suffisantes pour subvenir assez aux besoins des racines. Les palmiers dattiers exploitent directement les eaux des nappes phréatiques superficielles. Les besoins en eau des cultures sont liés directement aux conditions climatiques notamment la transpiration mais aussi à la nature du sol et à la biologie de la plante.

Les services agricoles et de l'hydraulique du sud algérien estiment les besoins en eau d'irrigation à 21 344 m³/ha/an, soit 173,45 m³/palmier/an. Les besoins en eau du palmier en sol sableux entre 22 863,6 à 25 859,5 m³/ha/an, soit 183,95 à 210,24 m³/palmier/an [10].

I.7 Répartition géographique du *Phoenix Dactylifera. L*

I.7.1 Dans le monde

Le monde arabe est le berceau de la culture du palmier dattier, celle-ci fait partie intégrante de la vie sociale, culturelle et économique des populations. La répartition du palmier dattier couvre les cinq continents, la culture du Palmier se diffuse dans le monde dans l'hémisphère nord entre les 9° et 33° parallèles (Cameroun et Elche en Espagne) [10]. Il était cultivé intensivement dans les zones arides et semi-arides du continent africain, de moyen orient et en Espagne (le seul pays européen producteur de datte), et en faible intensité au niveau du Mexique, Argentine, au Etats-Unis d'Amérique et Australie [9, 13].

I.7.2 Répartition en Algérie

Le palmier dattier au Sahara algérien occupe une place primordiale dans la vie économique, sociale et culturelle des populations oasiennes, depuis les temps les plus anciens.

La culture du palmier dattier occupe toutes les régions situées sous l'Atlas saharien depuis la frontière Marocaine à l'Ouest jusqu'à la frontière Est Tuniso-Libyenne. Du Nord au Sud du pays, elle s'étend depuis la limite Sud de l'Atlas saharien jusqu'à Reggane à l'Ouest, Tamanrasset au centre et Djanet à l'Est.

Les principales palmeraies en Algérie se localisent dans les régions suivantes:

- ❖ A l'Est : Ziban (Biskra, Tolga, Sidi Okba...), Oued Righ (Mghaïr, Djamaa, Touggourt), El Oued (Guemar, Débila...), Ouargla (El Bour, Ngoussa, Rouissat...), Ghardaïa (El Attef, Bounoura...).
- ❖ A l'Ouest : Saoura (Beni Ouanif, Bechar, Beni Abbès...), Touat (Adrar), Gourara (Timimoune), Tidikelt (Reggane).

II Les composés phénoliques

II.1 Généralités

Les composés phénoliques, ou les polyphénols sont des molécules organiques qui sont spécifique au règne végétal et ils sont largement présents dans les tissus forestiers. Les polyphénols sont les métabolites secondaires les plus répandus dans les plantes contribuant principalement à leur mécanisme de survie [17]. Ces produits, à structure chimique souvent complexe, sont très dispersés et très différents selon les espèces [18]. les polyphénols présentent des rôles défensifs contre les rayons ultraviolets, le stress oxydatif, les agents pathogènes et d'autres facteurs de stress [19]. Ces molécules jouent un rôle majeur au niveau de la croissance des végétaux et dans la lutte contre des infections. Ils sont responsables de la coloration du bois par la présence de groupements chromophores capables d'absorber la lumière du visible et ils procurent à l'arbre et à l'écorce une senteur caractéristique [20]. Les composés phénoliques, forment une immense famille de plus de 8000 composés naturels, sont divisés en plusieurs catégories: les flavonoïdes qui représentent plus de la moitié des polyphénols; les tanins qui sont des produits de la polymérisation des flavonoïdes; les acides phénoliques, les lignanes et d'autres classes existent en nombres considérables [21]. Les polyphénols constitués d'un noyau benzénique auquel sont directement liés un ou plusieurs groupements hydroxyles OH (phénol). Ces groupements hydroxyles peuvent être liés à d'autres fonctions chimiques ce qui conduit à une grande diversité de structure. Ces composés regroupent les polyphénols simples (un groupement phénolique) ou complexes qui sont composés d'une série de groupements phénoliques [22].

II.2 Classification des composés phénoliques

Les composés phénoliques se caractérisent par une grande diversité sur le plan structurel, en fonction de la nature chimique des groupes fonctionnels, allant de molécules phénoliques simples de faible poids moléculaire (<100 g/mol) tels les acides phénoliques à des composés hautement polymérisés (>30 000 g/mol) comme les tanins [23].

Leur nomenclature est basée sur la distinction entre les composés non-flavonoïdes et les flavonoïdes [24] (Fig I.9).

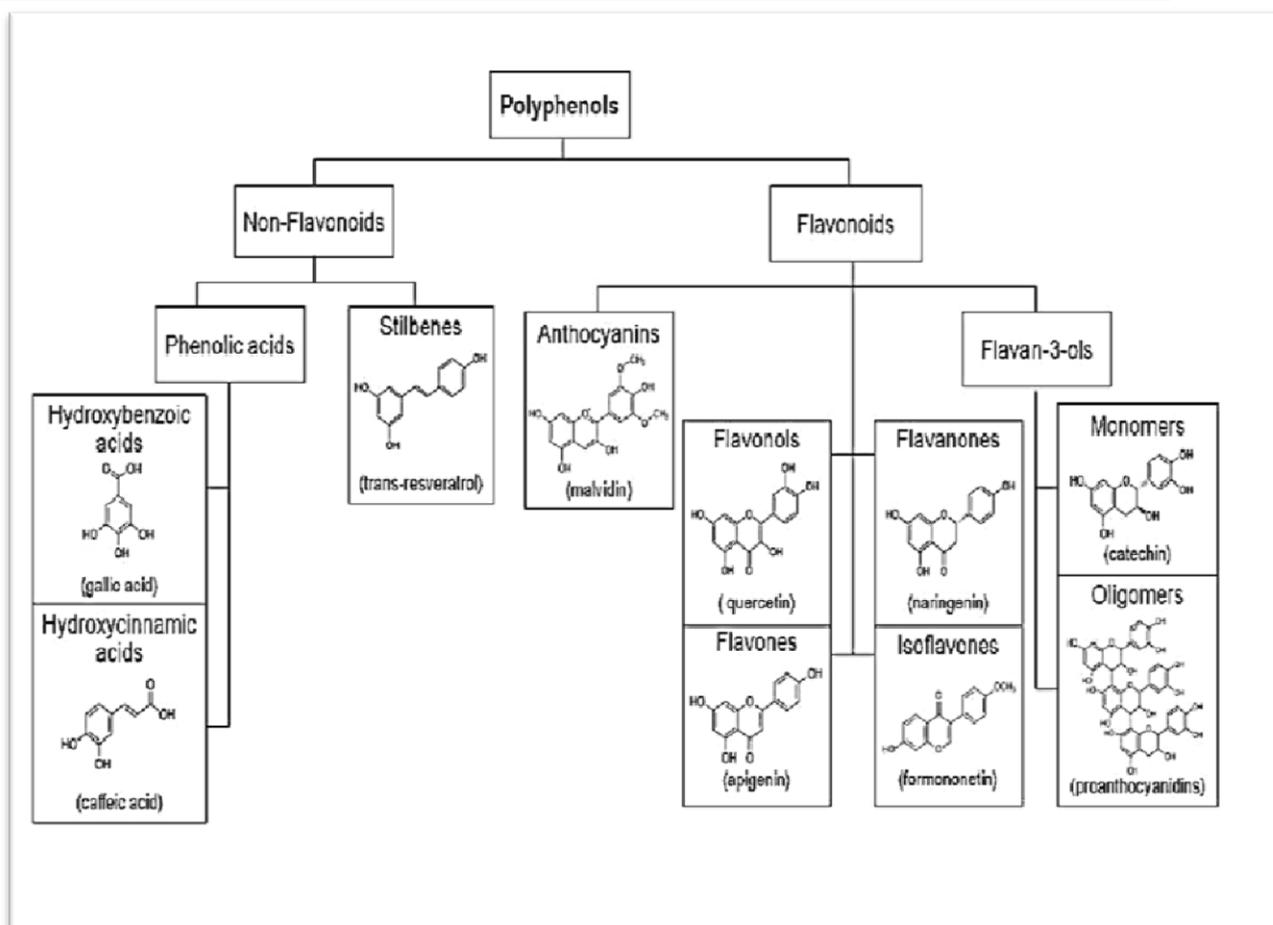


Fig I.9 : Classification et structures chimiques des composés phénoliques [25]

II.2.1 Les composés non-flavonoïdes

Les composés non-flavonoïdes contiennent les acides phénoliques, divisés en acides hydroxybenzoïques et acides hydroxycinnamiques, porteurs d'une chaîne latérale insaturée, mais également d'autres dérivés phénoliques comme les stilbènes dont la molécule la plus connue est le resvératrol.

II.2.1.1 Les acides phénoliques

Ils comportent deux groupes : les acides hydroxybenzoïques et les acides hydroxycinnamiques (Fig I.9).

II.2.1.1.1 Les acides hydroxybenzoïques

Les acides hydroxybenzoïques (fig I.10) sont les acides phénoliques les plus simples trouvés dans la nature, Ils sont dérivés de l'acide benzoïque avec une structure de base de type (C6-C1) [26]. Cinq acides benzoïques appartiennent à ce groupe, Ils se différencient par la substitution de leur noyau benzénique, ce sont les acides : gallique, p-hydroxybenzoïques, protocatechique, vanillique et syringique [23].

II.2.1.1.2 Les acides hydroxycinnamiques

Les acides hydroxycinnamiques (fig I.10) sont des composés aromatiques qui possèdent 9 atomes de carbone, Ils représentent une classe très importante dont la structure de base (C6-C3) dérive de celle de l'acide hydroxycinnamique. Leurs structures de bases se différencient par les substituant du noyau aromatique. Parmi les acides cinnamiques, les acides p-coumarique, férulique, caféique et sinapique sont les plus communs dans la nature [27].

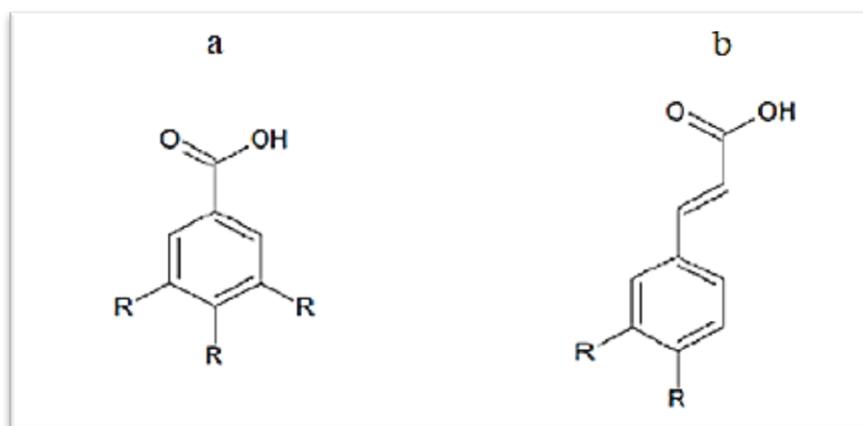


Fig I.10 : Squelette des acides phénoliques (a : acides hydroxybenzoïques, b : acides hydroxycinnamiques) [28]

II.2.1.2 Les stilbènes

Les stilbènes sont des composés phénoliques naturels, contenant au minimum deux noyaux aromatiques reliés par une double liaison (fig I.11). Cette particularité leur confère une grande réactivité due à la résonance des électrons sur la totalité de la molécule. Ils sont présents dans de nombreuses familles de végétaux supérieurs [29].

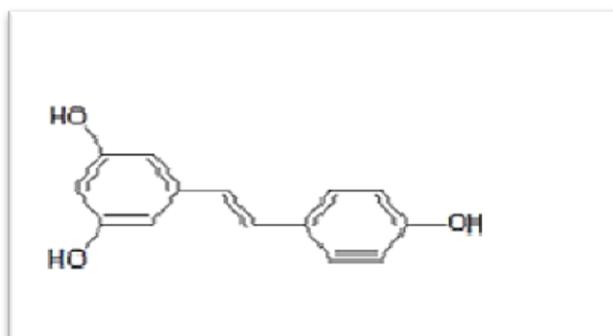


Fig I.11 : Squelette des Stilbènes [28]

II.2.2 Les composés flavonoïdes

Le terme flavonoïde provient du latin « *flavus* » signifiant jaune. C'est une grande famille constituée de plus de 4000 variétés de métabolites secondaires des végétaux [30].

Les composés flavonoïdes représentent la majorité des composés phénoliques dans les plantes. Ces molécules possèdent un même squelette de base à quinze atomes de carbones, constitué de deux unités aromatiques, ils ont une origine biosynthétique. La structure de l'hétérocycle central et son degré d'oxydation permettent de distinguer les différentes classes de flavonoïdes [31].

II.2.2.1 Les anthocyanes

Ces molécules faisant partie de la famille des flavonoïdes et capables d'absorber la lumière visible (fig I.12). Les anthocyanes sont des pigments naturellement colorés et hydrophiles qui donnent ces couleurs allant du bleu, rouge, mauve, rose et orange aux végétaux.

On trouve également les anthocyanes dans les racines, tiges, feuilles et graines, Leur structure de base est caractérisée par un noyau "flavon" généralement glucosylé [32]. A l'état libre, ces composés sont chimiquement instables et en fonction des propriétés physico-chimiques du milieu d'extraction (pH, présence de SO₂,...), ils sont susceptibles de perdre leur couleur. Les anthocyanes ont de larges possibilités de valorisation dans le domaine industriel grâce à leur capacité anti-oxydante et à leur importante activité biologique [22].

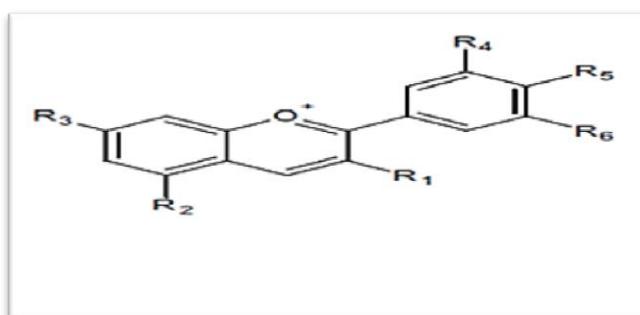


Fig I.12 : Squelette des anthocyanes [28]

II.2.2.2 Les flavanols

Contrairement à d'autres classes de flavonoïdes, les flavanols ne sont pas glycosylés dans les aliments (fig I.13). Les flavanols existent sous forme de monomères et sous une forme plus ou moins polymérisée appelée tanins condensés, sont des dimères, oligomères et polymères de catéchines qui sont reliés entre eux par des liaisons entre C4 et C8 (ou C6). L'unité la plus simple des monomères est la catéchine qui est les flavanols principaux des fruits [33].

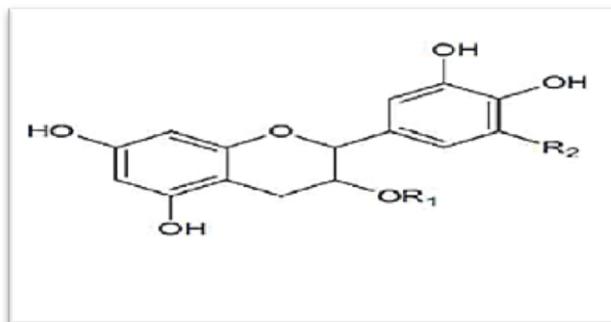


Fig I.13 : Squelette des flavanols [28]

II.2.2.3 Les flavonols

Les flavonols ce sont les flavonoïdes les plus présents dans les aliments et souvent ils se trouvent sous forme glycosylée (fig I.14). Ces composés possèdent un très fort pouvoir antioxydant en raison de leur structure chimique favorable au piégeage des radicaux libres [34].

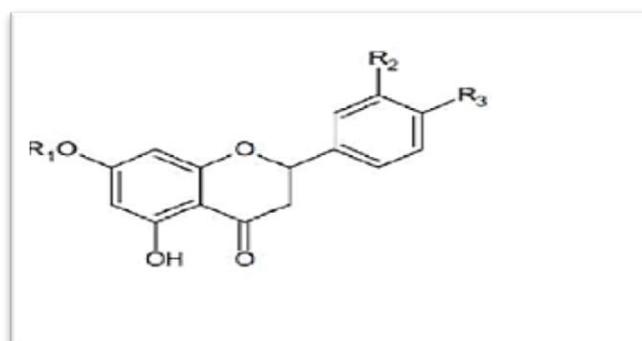


Fig I.14 : Squelette des flavonols [28]

II.2.2.4 Les flavones

Les flavones sont beaucoup moins abondantes que les flavonols dans les fruits et les légumes. Caractérisés par une structure C6-C3-C6 (fig I.15), Certaines sont responsables de l'aspect blanc de certaines fleurs, comme les roses et les œillets. Ils ont des activités

physiologiques remarquables, notamment des propriétés antimicrobiennes et antivirales [35].

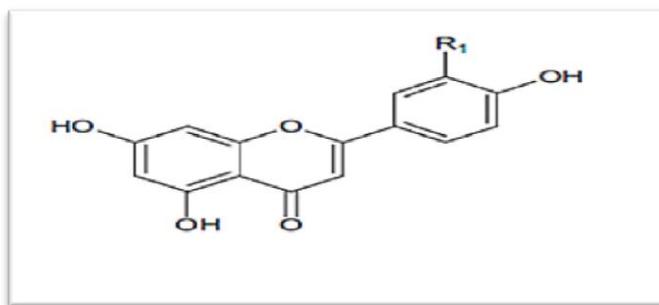


Fig I.15 : Squelette des flavones [28]

II.2.2.5 Les Flavanones

Les flavanones sont des composés que l'on retrouve dans les tomates, certaines plantes comme la menthe, et sont présents en grandes quantités dans les agrumes. Les flavanones ont une structure similaire à celle des flavones qui possèdent une saturation au niveau de l'hétérocycle (fig I.16). On retrouve parmi leurs caractéristiques des propriétés antioxydantes, antimicrobiennes et anticancéreuses. Dans ce type de polyphénols, on trouve des molécules comme la naringénine, l'hespéridine dans l'orange et l'ériodictyol dans le citron [36, 37].

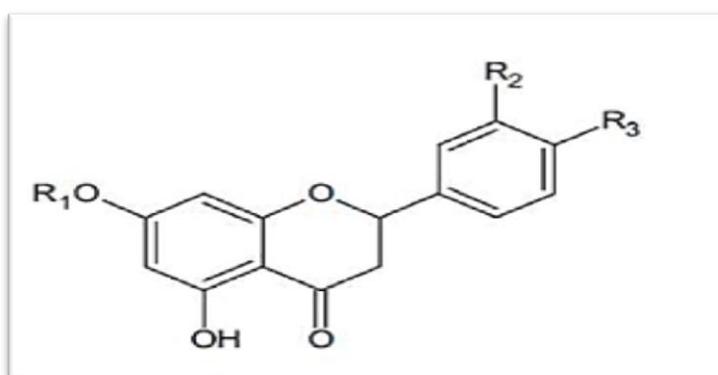


Fig I.16 : Squelette des flavanones [28]

II.2.2.6 Les isoflavones

Ce sont des composés à 15 atomes de carbones comme les flavonoïdes (fig I.17), les isoflavones fait partie des iso flavonoïdes. Ces composés sont classés en fonction du degré d'oxydation et de l'existence ou non d'hétérocycles supplémentaires. Dans la nomenclature, on trouve aussi les isoflavones, les isoflavanones, les isoflavanols, les isoflavanes. Les isoflavones se retrouve dans les légumes et les produits dérivés du soja qui

sont la principale source d'isoflavones dans l'alimentation, On les rencontre aussi dans les légumineuses [38].

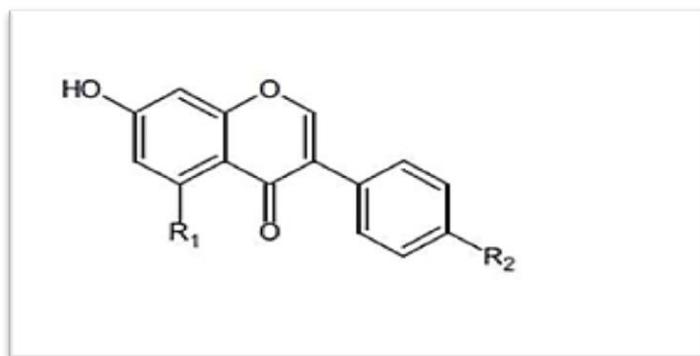


Fig I.17 : Squelette des isoflavones [28]

II.3 Propriétés chimiques des composés phénoliques

II.3.1 Nucléophilie

Littéralement un nucléophile est un composé chimique qui aime les noyaux, donc qui aime les charges positives, un nucléophile réagit en donnant des électrons à des composés électrophiles pour former une liaison chimique. Le cycle A de la catéchine et des autres flavanols présente 2 centres C6 et C8 fortement nucléophiles car situés en ortho et en para de 3 groupements OH ou OR à effet +M. Le noyau A est également activé par le groupement carboné saturé en C4. Cette nucléophilie autorise des réactions de substitutions électrophiles aromatiques [39].

II.3.2 Propriétés réductrices

Le potentiel d'ionisation (PI) d'une molécule est l'énergie minimale qu'il faut lui fournir pour lui arracher un électron. Plus un composé aromatique est substitué par des groupements donneurs d'électrons, plus son PI est faible et plus son caractère réducteur est grand. Il peut alors subir une oxydation mono-électronique qui conduit au radical correspondant. Dans le cas d'un phénol ArOH, le radical-cation formé est un acide fort qui se déprotone aussitôt pour conduire à un radical phénoxy ou aryloxy ArO.

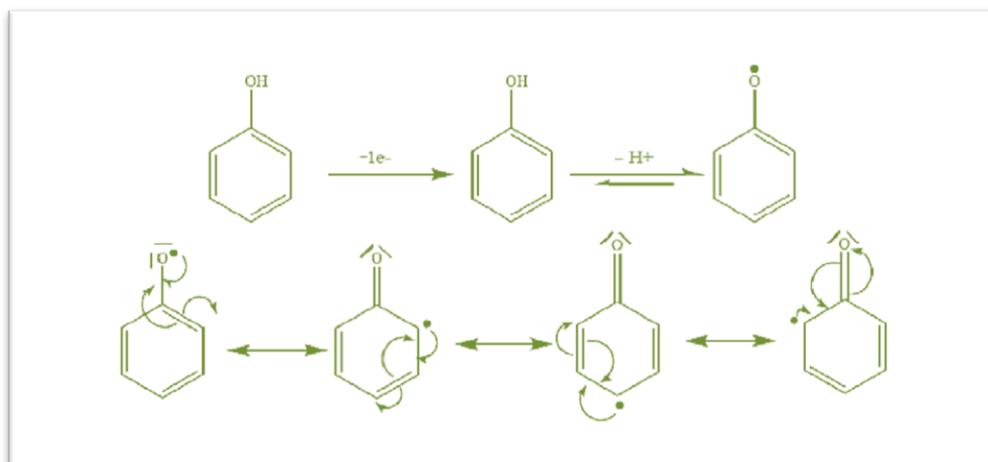


Fig I.18 : Oxydation mono-électronique d'un phénol et formes mésomères du radical aryloxy formé

Le radical aryloxy ($\text{ArO}\cdot$) peut être formé directement par transfert d'hydrogène phénolique vers un radical de haute énergie telle que les radicaux oxyl ($\text{RO}\cdot$) et peroxy ($\text{ROO}\cdot$) formés par exemple au cours de l'autoxydation des lipides (fig I.18).

Ces réactions de transfert d'atome H et/ou d'électrons avec conversion d'un radical très réactif en radical aryloxy stabilisé par résonance sont l'un des principaux mécanismes d'action antioxydant des phénols. La capacité du phénol à céder un atome H peut être quantifiée par l'énergie de dissociation homolytique de la liaison OH (bond dissociation

energy BDE). Plus la BDE d'un phénol est faible, plus fort est son caractère donneur d'hydrogène [40].

II.3.3 Acidité

La présence du cycle benzénique associé à une ou plusieurs fonctions hydroxyles confère aux polyphénols une propriété importante, est leur acidité due à la labilité des protons acides, qui entraînent la formation d'anions phénoxydes (fig I.19) stabilisés par résonance. Cet anion, a la possibilité de perdre un électron pour former un radical [41]. La structure aromatique du radical phénoxyde ainsi formé lui confère une certaine stabilité, donc une réactivité plus faible. Généralement, ce sont des acides faibles ($\text{pK}_a \leq 10$) mais leur pK_a dépend de la structure globale de la molécule et de la position des groupements phénoliques et de la nature des substituants sur le noyau aromatique [22].

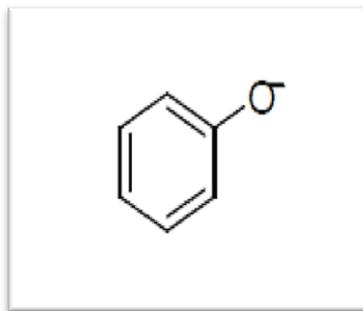


Fig I.19 : Structure chimique de l'ion phenoxyde

II.3.4 Liaison hydrogène

En plus des liaisons hydrogènes « classiques » avec des molécules d'eau, les composés phénoliques peuvent former des liaisons hydrogènes inter- et/ou intramoléculaires. Les liaisons hydrogènes intramoléculaires sont communes entre groupements hydroxyles adjacents (ortho-substitution), ou des groupes en position ortho par rapport à un groupe carbonyle. La catéchine est un bon exemple pour illustrer cette capacité. Cette dernière a la capacité de créer une liaison hydrogène entre l'oxygène de l'hétérocycle central et un groupement hydroxyle de ce même cycle (fig I.20).

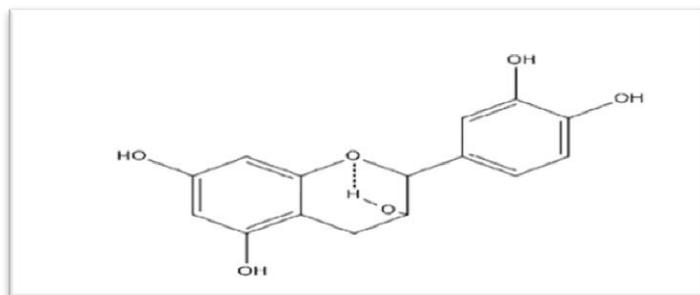


Fig I.20 : Exemple de liaisons hydrogènes intramoléculaire de la catéchine

La formation de liaisons hydrogène au niveau des composés phénoliques peuvent être résumées comme suit [39] :

- Tous les composés phénoliques prennent part à des liaisons hydrogène, sauf pour cause d'encombrement stérique.
- Les liaisons hydrogène intramoléculaires sont moins stables que des liaisons hydrogène intermoléculaires.
- La formation de liaisons hydrogène intramoléculaire diminue la réactivité.

II.3.5 Polarisabilité

La polarisabilité des phénols leur permet de développer de fortes interactions moléculaires de dispersion (composante attractive des interactions de Vander Waals) avec autres composés polarisables. Ce phénomène résulte du couplage entre les fluctuations électroniques de deux molécules voisines. Ainsi, en solution aqueuse, l'interaction du noyau benzénique apolaire du phénol avec une autre entité polarisable telle qu'un second cycle aromatique est favorisée par l'effet hydrophobe [40].

III. Conclusion

Dans ce chapitre, dans la première partie, nous avons présenté une description morphologique de palmier dattier, leurs exigences écologiques et sont répartition géographique. Dans la deuxième partie nous avons présenté une classification de composés phénolique et ces propriétés chimiques, nous retenons que l'Algérie est riche en palmier dattier, après la récolte chaque année, les feuilles de palmier dattier soit brulée ou jetés ce qui a une influence sur l'environnement et l'écosystème.

En effet, le palmier dattier est plus nombreux dans l'Algérie et provenant une source d'une matière première renouvelable ce qui permet de la mise en œuvre dans plusieurs domaines.

IV. Références bibliographique

- [1] M. Siddiq, S. M. Aleid, and A. A. Kader, "Postharvest Science, Processing Technology and Health Benefits," *Processing Technology and Health Benefits*, 2013.
- [2] L. Eoin, "Systematics: Blind dating," *Nature plants*, vol. 2, p. 16069, 2016.
- [3] Z. Ashraf and Z. Hamidi-Esfahani, "Date and date processing: a review," *Food reviews international*, vol. 27, pp. 101-133, 2011.
- [4] A. Al-Harrasi, N. U. Rehman, J. Hussain, A. L. Khan, A. Al-Rawahi, S. A. Gilani, *et al.*, "Nutritional assessment and antioxidant analysis of 22 date palm (*Phoenix dactylifera*) varieties growing in Sultanate of Oman," *Asian Pacific journal of tropical medicine*, vol. 7, pp. S591-S598, 2014.
- [5] K. M. Hazzouri, J. M. Flowers, H. J. Visser, H. S. Khierallah, U. Rosas, G. M. Pham, *et al.*, "Whole genome re-sequencing of date palms yields insights into diversification of a fruit tree crop," *Nature communications*, vol. 6, p. 8824, 2015.
- [6] M. Tengberg, "Beginnings and early history of date palm garden cultivation in the Middle East," *Journal of Arid Environments*, vol. 86, pp. 139-147, 2012.
- [7] S. Ghnimi, S. Umer, A. Karim, and A. Kamal-Eldin, "Date fruit (*Phoenix dactylifera* L.): An underutilized food seeking industrial valorization," *NFS journal*, vol. 6, pp. 1-10, 2017.
- [8] S. M. Al-Turki, "Antioxidant properties of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) cultivars," Colorado State University, 2008.
- [9] M. Djerbi, "Précis de phoeniciculture," *Ed. FAO, Rome*, pp. 23-191, 1994.
- [10] P. Munier, "The date palm," *Techniques Agricoles et Productions Tropicales*, 1973.
- [11] A. B. ABDALLAH, "La phoeniciculture," *Toutain G.(ed.) Les systèmes agricoles oasiens, Montpellier: CIHEAM. Options Méditerranéennes: Série A. Séminaires Méditerranéens*, 1990.
- [12] M. H. Sedra, "Le palmier dattier base de la mise en valeur des oasis au Maroc," *Maroc: INRA Édition*, 2003.
- [13] A. Daher Meraneh, "Détermination du sexe chez le palmier dattier: Approches histo-cytologiques et moléculaires," Montpellier 2, 2010.
- [14] M. Belguedj, "Les ressources génétiques du palmier dattier, caractéristiques des cultivars de dattiers dans les palmeraies du Sud-Est Algérien," *Institut national de la recherche agronomique d'Algérie*, vol. 1, p. 289, 2002.
- [15] G. Peyron, *Cultiver le palmier-dattier*: Editions Quae, 2000.

- [16] S. E. LAOUINI, "Etude phytochimique et activité biologique d'extrait de des feuilles de Phoenix dactylifera L dans la région du Sud d'Algérie (la région d'Oued Souf)," Université Mohamed Khider Biskra, 2014.
- [17] V. Cheynier, G. Comte, K. M. Davies, V. Lattanzio, and S. Martens, "Plant phenolics: recent advances on their biosynthesis, genetics, and ecophysiology," *Plant Physiology and Biochemistry*, vol. 72, pp. 1-20, 2013.
- [18] M. Cuendet, "Recherche de nouveaux composés capteur de radicaux libres et antioxydants à partir d'une plante d'Indonésie: *Fragraea blumei* (Loganiaceae) et de trois plantes d'altitude: *Bartsia alpina* (Scrophulariaceae), *Loiseleuria procumbens* (Ericaceae) et *Campanula ba*," Université de Lausanne, Faculté des sciences, 1999.
- [19] A. Bhattacharya, P. Sood, and V. Citovsky, "The roles of plant phenolics in defence and communication during *Agrobacterium* and *Rhizobium* infection," *Molecular plant pathology*, vol. 11, pp. 705-719, 2010.
- [20] C. I. Johansson, J. N. Saddler, and R. P. Beatson, "Characterization of the polyphenolics related to the colour of western red cedar (*Thuja plicata* Donn) heartwood," *Holzforschung*, vol. 54, pp. 246-254, 2000.
- [21] Y. Dacosta, *Les phytonutriments bioactifs: 669 références bibliographiques*: Ed. Yves Dacosta, 2003.
- [22] M. Bouras, "Etude comparative et optimisation de prétraitements des écorces de bois pour l'extraction des composés phénoliques," Compiègne, 2015.
- [23] N. Balasundram, K. Sundram, and S. Samman, "Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses," *Food chemistry*, vol. 99, pp. 191-203, 2006.
- [24] I. Ignat, I. Volf, and V. I. Popa, "A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables," *Food chemistry*, vol. 126, pp. 1821-1835, 2011.
- [25] Z. Rasines-Perea and P.-L. Teissedre, "Grape polyphenols' effects in human cardiovascular diseases and diabetes," *Molecules*, vol. 22, p. 68, 2017.
- [26] M. D Archivio, C. Filesi, R. Di Benedetto, R. Gargiulo, C. Giovannini, and R. Masella, "Polyphenols, dietary sources and bioavailability," *Annali-Istituto Superiore di Sanita*, vol. 43, p. 348, 2007.
- [27] M. Giada, "Food phenolic compounds: main classes, sources and their antioxidant power," *Oxidative stress and chronic degenerative diseases—A role for antioxidants. InTech*, pp. 87-112, 2013.

- [28] G. Costa, V. Francisco, M. C Lopes, M. T Cruz, and M. T Batista, "Intracellular signaling pathways modulated by phenolic compounds: application for new anti-inflammatory drugs discovery," *Current Medicinal Chemistry*, vol. 19, pp. 2876-2900, 2012.
- [29] M. Rodriguez-Delgado, S. Malovana, J. Perez, T. Borges, and F. G. Montelongo, "Separation of phenolic compounds by high-performance liquid chromatography with absorbance and fluorimetric detection," *Journal of Chromatography A*, vol. 912, pp. 249-257, 2001.
- [30] F. Fang, J.-M. Li, Q.-H. Pan, and W.-D. Huang, "Determination of red wine flavonoids by HPLC and effect of aging," *Food Chemistry*, vol. 101, pp. 428-433, 2007.
- [31] S. Kumar and A. K. Pandey, "Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview," *The Scientific World Journal*, vol. 2013, 2013.
- [32] A. Barry, F. Garcia, and L. Thrupp, "An improved single-disk method for testing the antibiotic susceptibility of rapidly-growing pathogens," *American Journal of Clinical Pathology*, vol. 53, pp. 149-158, 1970.
- [33] S. Chacar, "Effet des composés phénoliques sur le vieillissement cardiaque et rénal: étude expérimentale chez le rat," Université de Poitiers; Université Saint-Joseph (Beyrouth), 2018.
- [34] H. Liu, L. Zhang, and S. Lu, "Evaluation of antioxidant and immunity activities of quercetin in isoproterenol-treated rats," *Molecules*, vol. 17, pp. 4281-4291, 2012.
- [35] H. A. Stafford, *Flavonoid metabolism*: CRC press, 1990.
- [36] K. Hisayoshi, Y. Masashi, and S. Koichi, "A novel cytotoxic prenylated flavonoid from the root of *Morus alba*," *Journal of Insect Biotechnology and Sericology*, vol. 73, pp. 113-116, 2004.
- [37] J. F. Stevens, C. L. Miranda, B. Frei, and D. R. Buhler, "Inhibition of peroxynitrite-mediated LDL oxidation by prenylated flavonoids: the α , β -unsaturated keto functionality of 2'-hydroxychalcones as a novel antioxidant pharmacophore," *Chemical research in toxicology*, vol. 16, pp. 1277-1286, 2003.
- [38] T. Iwashina, "The structure and distribution of the flavonoids in plants," *Journal of Plant Research*, vol. 113, pp. 287-299, 2000.
- [39] É. Gaston, "Les polyphénols du vin rouge : des propriétés pour prévenir les cancers ?," *Université de Bordeaux*, vol. thèse de doctorat, 2016.

- [40] E.-z. Nkhili, "Polyphénols de l'Alimentation: Extraction, Interactions avec les ions du Fer et du Cuivre, Oxydation et Pouvoir antioxydant," *Université Cadi Ayyad-Marrakech*, 2009.
- [41] A. Rezaire, "Activité anti-oxydante, et caractérisation phénolique du fruit de palmier amazonien *Oenocarpus bataua* (patawa)," Antilles-Guyane, 2012.

Chapitre II

L'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

I. Généralités sur l'oxyde de zinc

I.1 Introduction

L'oxyde de zinc a suscité l'intérêt des chercheurs et de l'industrie, car il possède toujours des propriétés phénoménales couvrant un large éventail d'utilisations.

En raison de ces propriétés physico-chimiques, il est reconnu que de nombreux autres éléments constituent l'un des oxydes de métaux les plus importants pouvant être utilisés dans de nombreuses applications.

Ce chapitre est consacré à une revue de littérature de toutes les notions qui nous semblaient importantes pour mieux aborder ce projet de recherche. Le présent chapitre comporte deux parties importantes.

Tout d'abord, dans la première partie, nous présentons quelques généralités et classification des nanomatériaux avant de décrire quelques caractéristiques et propriétés cristallines, optiques, chimiques et catalytiques de l'oxyde de zinc (ZnO) qui lui confèrent des aptitudes remarquables pour des utilisations très diversifiées. Nous expliciterons ensuite les différentes techniques employées pour l'élaboration de ce matériau. Enfin, les principaux champs d'applications de l'oxyde de zinc.

Dans la deuxième partie, nous présentons les différentes techniques de caractérisations utilisées dans cette étude pour caractériser les nanoparticules de ZnO préparé par la synthèse verte.

I.2 Généralités sur les Nanomatériaux

La nanotechnologie et les nanosciences étudient les propriétés des systèmes de dimensions de l'ordre de quelques angströms à une centaine de nanomètres. Les nanomatériaux établissent un espace de recherche et de développement impliquant l'utilisation de procédés permettant l'organisation de la matière au niveau moléculaire ou atomique à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres (nm). Les matériaux sont produits à partir de la destruction d'un matériau macroscopique, ou par l'aménagement d'un groupes d'atomes ou de molécules, Ces nanoparticules peuvent avoir différentes formes (nano sphères, nanotubes, nano fils, cellules, monocristaux...).

Les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique, grâce à leur taille. Certainement, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par unité de masse croît. Les nanoparticules possèdent des propriétés qui dépendent de leurs tailles en raison de la proportion importante des atomes

existants sur leurs surfaces par rapport à leurs volumes, ce qui entraîne une importante surface spécifique [1].

Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières différant parfois des propriétés du même matériau à une échelle différente [2].

I.3 L'oxyde de zinc

L'oxyde de Zinc est un composé chimique de formule «ZnO», Il est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge de ce fait. Le ZnO est un semi-conducteur du groupe II-VI de largeur de bande 3.30 eV [3], piézoélectrique avec le coefficient piézoélectrique le plus élevé et la plus grande énergie de liaison d'excitons ($E = 60$ meV) de tous les semi-conducteurs. Il n'absorbe donc pas la lumière visible ce qui explique sa transparence. Il se caractérise aussi par un coefficient de transmission environ 80 % dans le spectre visible.

L'oxyde de Zinc se présente sous la forme d'une poudre inodore, de couleur blanche habituellement appelée « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Les principales applications de l'oxyde de zinc étaient dirigées vers les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique, pendant de nombreuses années. Actuellement, les matériaux à base de ZnO sont largement utilisés pour différentes applications, ceci a été alimenté par la non-toxicité, le contrôle sur la forme et la taille, le faible coût de production et la disponibilité. Plusieurs facteurs influençant les propriétés de ZnO à savoir le temps de vieillissement de la solution de départ [4], la nature de solvant [5], la concentration de la solution aqueuse [6, 7], le traitement thermique [8].

I.4 Propriétés de l'oxyde de zinc

I.4.1 Propriétés cristallines

Principalement l'oxyde de Zinc cristallise selon trois structures cristallographiques différentes: Ce sont la structure cubique nommée Rock Salt, la structure blende et la structure hexagonale nommée Würtzite [9-11].

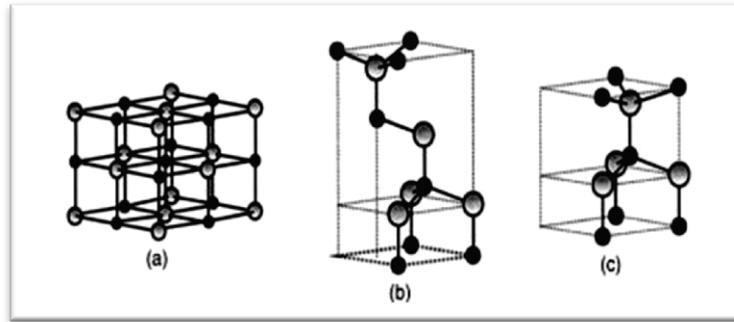


Fig II.1 : Structures cristallines du ZnO (a) NaCl (Rocksalt) (b) Zinc blende et (c) Würtzite [3]

La structure würtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement la plus stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) peut être déposée sur certains substrats de symétrie cubique, et la structure Rock Salt est obtenue lorsque la structure würtzite est sous pression hydrostatique (10-15 GPa), Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique [12]. Le tableau (II.1) illustre la différence entre les structures würtzite et zinc blende.

Tableau II.1: Quelques différences entre les deux structures du ZnO [12]

	Paramètres de maille (Å)	Coordination (Z)	Densité (g/cm ³)	Groupe spatial	Condition d'apparition (kpa)
Würtzite	a=3.2498 c=5.2066	2	5.7	P63mc	Pression atmosphérique
Zinc blende	a=4.28	4	6.9	Fm3m	Haute pression p≥100

La structure hexagonale compacte de type Würtzite est décrite par deux réseaux hexagonaux compacts ; l'un de Zn⁺² et l'autre de O⁻² décalés d'un vecteur $u = 0,379 c$, qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. Il en résulte une structure avec un empilement de tétraèdres ZnO₄ imbriqués les uns dans les autres. La figure II.2, représente la maille primitive de la structure hexagonale Würtzite ZnO dont les paramètres de maille sont : $a = 3.2498 \text{ \AA}$ et $c = 5.2066 \text{ \AA}$.

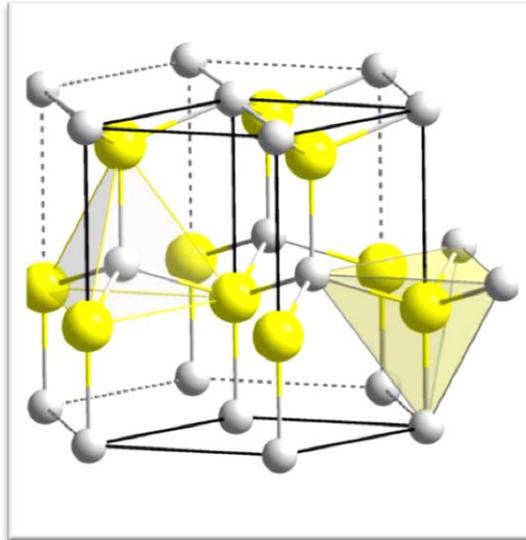


Fig II.2 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite) [13]

En réalité, l'atome de Zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11 Å dans la direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [14]. D'après les principales caractéristiques structurales d'oxyde de zinc (tableau II.2), on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et de l'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0.95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [15].

Tableau II.2: Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO [15]

Réseau	Hexagonale Wurtzite		
	$a=3.2499\text{Å}$	$c=5.2060\text{Å}$	$c/a=1.6019$
Paramètres de maille	Suivant l'axe c	$d=1.96\text{Å}$	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+}	Pour les autres voisins	$d=1.98\text{Å}$	
Rayon atomique	$Zn^{2+} = 0.60\text{Å}$	$O^{2-} = 1.38\text{Å}$	

I.4.2 Structure électronique de la bande

La structure électronique de ZnO est représentée sur la figure II.3. On constate sur cette figure l'existence d'une bande vide d'états entre 0 et 3,4 eV. Cette bande est la bande interdite ou "gap" du matériau.

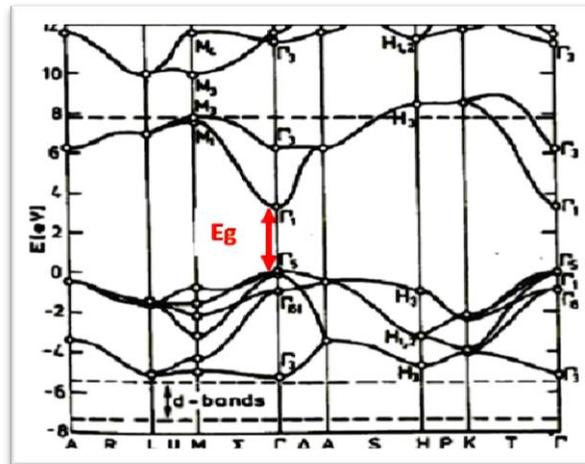
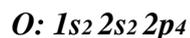
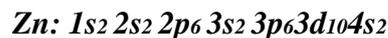


Fig II.3 : Structure de bandes du ZnO [16]

Egalement, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même axe Γ , ce qui permet de classer le ZnO parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Le gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. La figure II.3 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ [17].

On rappelle que les structures électroniques de bande du zinc et de l'oxygène sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ses deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



I.4.3 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est aujourd'hui utilisé comme un oxyde transparent. Lorsqu'il est de qualité cristalline, il laisse passer jusqu'à 80% de la lumière visible. Les propriétés optiques de ZnO peuvent être mesurées par différentes techniques comme l'absorption optique, la transmission, la réflexion et la photoluminescence PL. Les spectres de la photoluminescence montrent l'existence de 2 pics d'émission, un premier pic situé dans le domaine ultra-violet (350 nm) attribuée à la recombinaison de la paire excitonique, et un deuxième dans le domaine du visible (550 nm) correspondrait à la présence de défauts au sein de la structure des nanoparticules de ZnO tels que des lacunes d'oxygène, de zinc interstitiel [18].

I.4.4 Propriétés électriques

L'énergie thermique est suffisante pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui fait de l'oxyde de zinc un semi-conducteur intrinsèque. Les propriétés de transports de l'oxyde de zinc peuvent être décrites par la conductivité électrique σ , qui peut être décrite par une loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{Eq II.1})$$

Où E_a représente l'énergie d'activation, kT l'agitation thermique, et σ_0 la conductivité qui dépend de la mobilité des porteurs, du nombre de porteurs disponibles participant au transport du courant électrique, et de leur efficacité à vectorisé le courant. Pour un semi-conducteur idéal, l'énergie d'activation est égale à une énergie située à mi gap, nommée l'énergie du niveau de Fermi E_f , lorsque le niveau de Fermi est situé dans l'une des bandes permises c'est-à-dire la bande de conduction ou la bande de valence, le ZnO est un semi-conducteur dégénéré, de conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle et/ou la déficience en oxygène [19].

En conséquence, le niveau de Fermi E_f est situé dans la bande de conduction tel que :

$$E_f - E_C \gg k_B T \quad (\text{Eq II.2})$$

Où : E_C est le minimum de la bande de conduction, k_B la constante de Boltzmann et T la température ambiante.

Les propriétés électriques de ZnO peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène [20], ou par dopage approprié, en particulier par substitution

cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents si l'on veut augmenter la conductivité, ou par des atomes monovalents si l'on veut la réduire. Ceci modifie également les propriétés optiques du matériau [21].

I.4.5 Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices [22].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) ou d'humidité [23-25]. Le ZnO possède également des propriétés catalytiques très prometteuses dues à l'efficacité du processus d'oxydoréduction. Les poudres en suspension dans l'eau jouent un rôle essentiel de catalyseur photochimique pour les réactions d'oxydation de l'oxygène en ozone, la dégradation de polluants organiques (pesticides, colorants...) [26, 27].

Comme tous les catalyseurs, l'efficacité du ZnO dans un système dépend essentiellement de sa méthode de synthèse, de son réseau cristallin, de ses propriétés de surface, de sa nature chimique et du dopage du ZnO [28]. Ces nombreuses propriétés physico-chimiques en font un matériau particulièrement intéressant dans le domaine photo catalytique pour dégrader des polluants organiques.

I.4.6 Propriétés piézoélectriques

La piézoélectricité est la propriété que présentent certains cristaux de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique. Cette polarisation induite est proportionnelle à la contrainte mécanique appliquée et change de signe avec celle-ci. Ce phénomène décrit la piézoélectricité directe. A l'inverse, l'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique du cristal : c'est l'effet piézoélectrique inverse.

Les principaux avantages de la structure Würtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. De ce fait la surface de ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} le long de l'axe C. L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement (0001) de Zn et négativement (0001) de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe C [29]. L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux

piézoélectriques. Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tout le semi-conducteur (constante diélectrique relative égale à 8.75) [30].

I.5 Procédés de synthèse de l'oxyde de zinc

Dans la littérature, il existe de nombreuses stratégies permettant d'élaborer des nanoparticules d'oxyde de zinc. Les nanoparticules de ZnO sont généralement synthétisées selon deux méthodes : la première dite "chimique", qui a généralement lieu en milieu liquide, et la deuxième dite "physique" qui concerne des synthèses sous vide. Plusieurs paramètres doivent être maîtrisés, à savoir la taille, la structure cristalline et la forme, pour obtenir des nanoparticules conformes.

Aujourd'hui, deux grandes approches ont été développées dans la littérature scientifique pour élaborer des nanomatériaux : La première approche est la « Top-Down » dite descendante qui regroupe les méthodes physiques consistant à découper un matériau massif jusqu'à la taille nanométrique. Les nanoparticules synthétisées sont miniaturisées par réduction de taille de métaux ou d'oxyde métallique. Ces méthodes ne permettent pas le contrôle de la composition chimique [31, 32]. La seconde approche est le « Bottom-up », dite ascendante, Elle utilise des processus physico-chimiques à l'échelle atomique ou moléculaire (fig II.4). Ces méthodes construisent les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule et sont généralement assez faciles à mettre en œuvre. Ces méthodes sont également moins exigeantes en énergie que les précédentes et permettent un meilleur contrôle de la taille, de la composition et de la forme [33].

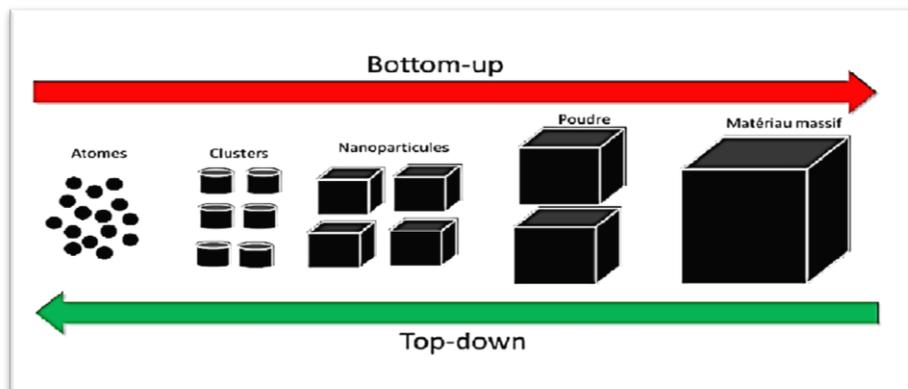


Fig II.4 : Schématisation des démarches « bottom-up » et « top-down » dans la construction de nanomatériaux

I.5.1 Méthodes physiques

Beaucoup de travaux sur la synthèse de l'oxyde de zinc par voie physique ont été publiés. Le principe d'élaboration des nanoparticules par voie physique est réalisé le plus

souvent à partir d'une phase vapeur. L'extraction de la vapeur saturée est effectuée lors de la mise sous fusion ou sous bombardement ionique d'une surface d'un matériau appelé cible suivie d'une croissance des particules et pour certaines techniques d'une condensation des espèces [34].

Ces méthodes de synthèse demandent l'emploi de haute température et la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Parmi ces méthodes de synthèse physiques on cite : La condensation de vapeur, les méthodes laser, la méthode de pyrolyse par jet.

I.5.1.1 La condensation de vapeur

Dans un premier temps, une poudre métallique est condensée sous gaz inerte après qu'une sursaturation d'une vapeur en métal concerné soit obtenue au sein de la chambre de préparation. Ensuite, dans un second temps, la poudre est oxydée en introduisant de l'oxygène à l'intérieur de la chambre réactionnelle. Il s'agit d'une réaction fortement exothermique qui peut atteindre environ 1000°C. Une étape conséquente de recuit à plus haute température est souvent nécessaire pour achever l'oxydation. Après refroidissement, les nanostructures se sont formées sur la paroi du four [35].

I.5.1.2 Les méthodes laser

L'évaporation par laser est obtenue par la mise au point d'un laser pulsé à haute énergie sur un barreau du métal souhaité. La température au point de focus peut excéder 10000K et peut vaporiser toute substance. Des atomes métalliques chauds sont alors obtenus et peuvent réagir avec l'oxygène pour former une phase vapeur d'oxyde métallique[36].

I.5.1.3 La méthode de pyrolyse par jet

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 [37, 38]. Les matériaux de départ sont des précurseurs chimiques, généralement des sels, en solution. Le procédé nécessite de générer un aérosol constitué de gouttes par « atomisation » de la solution de départ. Les gouttes subissent une évaporation suivie d'une condensation, d'un séchage, d'une thermolyse des particules précipitées à haute température pour former des particules microporeuses, et finalement, une étape de recuit est nécessaire pour obtenir les particules denses [39].

I.5.2 Méthodes chimiques

Contrairement aux méthodes physiques, les méthodes chimiques sont utilisées pour l'obtention de dispersions nanométriques dans des matrices, ces méthodes ont l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, elles permettent généralement un bon contrôle de la morphologie. Les méthodes les plus pertinentes et les plus rencontrées dans la littérature sont : la méthode sol-gel, la méthode solvo/hydrothermale, la méthode de précipitation, synthèse par voie organométallique.

Les méthodes chimiques telles que les voies : hydrothermale, solvothermale et sol-gel sont une succession de réactions entre un ou plusieurs précurseurs (solubles ou insolubles) dans un système fermé en présence de solvants aqueux ou non aqueux. L'hydrolyse accompagnée de condensation et de thermolyse sont généralement les processus de réaction impliqués dans ces synthèses de produits. Par décantation ou séchage, les particules obtenues peuvent être séparées du solvant. Les nanoparticules peuvent être de différentes tailles, formes et compositions chimiques en fonction des conditions expérimentales (pression, température, nature du solvant et précurseurs).

I.5.2.1 La méthode sol-gel

La méthode sol-gel est la méthode la plus utilisée pour obtenir des oxydes métalliques nanostructurés. Le terme sol-gel signifie « solution gélification », La littérature fournit un grand nombre de publications mettant en jeu cette méthode de synthèse. La synthèse des nanoparticules d'oxyde par sol-gel consiste à préparer une solution homogène de précurseurs métalliques puis un traitement thermique de ce dernier pour obtenir l'oxyde et la formation du cristal. Les nanoparticules de ZnO synthétisé par le mélange de l'acétate de zinc et l'acide oxalique dans l'éthanol. Le principe de cette réaction est basé sur la substitution des ions acétates par les ions oxalate afin d'obtenir un gel. Ce gel est ensuite séché à une température de 500°C pour obtenir des poudres nanostructurées [40].

Bien que cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques de synthèse de nano poudre d'oxydes métalliques. Notons, qu'il est également possible d'obtenir des nanoparticules de ZnO par méthode sol-gel à température ambiante, sans étape de recuit [41, 42].

I.5.2.2 La méthode Solvothermale /hydrothermale

La synthèse de nanoparticules par voie solvothermale se déroule en présence de solvants aqueux tels que la triméthylamine ou le dyméthylformamide à une température supérieure à leur température d'ébullition. Les nanoparticules obtenues par cette méthode

sont séparées du solvant par décantation [43, 44]. Les synthèses réalisées par voie solvothermale assurent un meilleur contrôle de la morphologie, de la cristallinité et de la mono dispersité des nanoparticules que par la voie hydrothermale [45].

La méthode hydrothermale est une technique simple qui n'implique aucun traitement supplémentaire ni utilisation de solvants organiques. La synthèse a lieu dans un autoclave où le mélange de réactifs est chauffé progressivement à une température comprise entre 100 et 300 ° C et laissé pendant plusieurs jours. Les graines cristallines sont façonnées puis se croissent à la suite du refroidissement. Cette méthode de synthèse basée sur l'utilisation de solutions aqueuses pour dissoudre, à haute température et à haute pression, des substances (sulfures ou oxydes) pratiquement insolubles dans des conditions normales. le produit synthétisé possède un haut degré de cristallinité et le produit obtenue est pure [46, 47].

I.5.2.3 La méthode de précipitation

Ce procédé est parmi les méthodes les plus conventionnelles pour la préparation de nanoparticules d'oxydes métalliques. Celle-ci met en jeu d'une réaction de précipitation par ajout d'une base à une solution d'un sel de zinc. Les oxydes métalliques se forment et précipitent généralement dans l'eau en ajoutant une solution basique telle qu'une solution d'hydroxyde d'ammonium ou d'hydroxyde de sodium. Après un lavage et une filtration, les sels chlorés résiduels (NaCl ou NH₄Cl) sont nettoyés et séparés et l'hydroxyde de métal est calciné pour obtenir la poudre finale [48]. L'oxyde de zinc a pu ainsi être préparé par ajout de KOH à une solution aqueuse d'acétate de zinc [49]. L'un des moyens utilisés pour empêcher la croissance de cristallites est l'utilisation d'agents tensioactifs dans les procédés de synthèse de nanoparticules par précipitation. La présence de ces composés affecte non seulement la nucléation et la croissance des particules, mais également leur coagulation et leur floculation [50].

I.5.2.4 La méthode organométallique

En ce qui concerne la méthode organométallique, elle implique des précurseurs moléculaires avec des liaisons métal-carbone qui se décomposent de différentes manières (par exemple H₂, O₂, H₂O). Cette décomposition implique la coupure des liaisons métal-carbone du précurseur organométallique. Il forme alors des particules élémentaires "noyaux ou nuclei". Cette transformation s'appelle l'étape de la nucléation. Ainsi, les "noyaux" formés grossissent, par un phénomène de croissance, jusqu'à atteindre une taille optimale. Les étapes de nucléation et de croissance sont suivies d'une étape finale appelée

mûrissement d'Ostwald, qui permet la production de nanoparticules dont la dispersion diminue avec le temps [51].

I.5.3 Synthèse verte

Le besoin de biosynthèse de nanoparticules a augmenté étant donné que les processus physiques et chimiques étaient coûteux. Pour réduire les coûts, les chercheurs ont utilisé des extraits de plantes et des microorganismes pour la synthèse de nanoparticules. Les méthodes vertes encouragent les scientifiques à minimiser l'utilisation de produits chimiques toxiques et à réduire la production de déchets en effectuant des opérations en milieu aqueux [52]. La synthèse verte est une nouvelle approche pour lutter contre la pollution en prévenant les problèmes environnementaux.

La synthèse des nanoparticules de ZnO est dominée par diverses méthodes physiques et chimiques qui nécessitent de haute pression et température. En général, les méthodes physiques consomment de l'énergie supplémentaire et le vide poussé obligatoire [53, 54], alors que les méthodes chimiques sont des méthodes de production de masse coûteuses et nuisibles [55, 56]. Ainsi, Les méthodes de synthèse chimique conduisent souvent à la présence de certaines espèces chimiques toxiques adsorbées sur la surface qui peuvent avoir des effets indésirables dans les applications médicales [57]. La synthèse verte des nanoparticules devance les autres méthodes car elle est simple, rentable et relativement reproductible et se traduit souvent par des matériaux plus stables. Les matériaux à base de plantes semblent être les meilleurs candidats. Ce sont des nanoparticules de production à grande échelle et des alternatives respectueuses de l'environnement aux méthodes physiques et chimiques [58].

Des techniques pourraient être envisagées pour la synthèse de nanoparticules de métal d'origine naturelle à l'aide de réactifs tels que des plantes (feuilles, racines, latex, graines et tiges) et des microorganismes.

L'utilisation des plantes pour synthétiser des nanoparticules de zinc a pour principal avantage de permettre leur disponibilité, de les manipuler en toute sécurité et d'avoir une grande capacité de transformation des métabolites lorsqu'elles peuvent contribuer à la réduction.

La synthèse verte de nanoparticules est un type d'approche ascendante dans laquelle la réaction principale est la réduction / oxydation. Les phytochimiques végétaux antioxydants ou les enzymes microbiennes sont généralement responsables de la réduction des

composés métalliques dans leurs propres nanoparticules. L'agent actif primordial dans certaines de ces synthèses est les composés phénoliques.

De nos jours, on s'intéresse de plus en plus à l'utilisation de précurseurs non toxiques et respectueux de l'environnement, l'abaissement de la température de réaction, l'absence de rejets de sous-produits non désirés et la pollution sont les principaux problèmes qui méritent une attention particulière dans une stratégie de synthèse verte.

I.6 Notion sur la formation des nanoparticules

Le processus de formation des nanoparticules métalliques est souvent considéré comme une succession en plusieurs étapes. De nombreux paramètres peuvent intervenir dans la formation des nanoparticules : température, concentration et nature des réactifs et du réducteur.

Le processus mis en jeu repose sur trois étapes différentes : la nucléation, la croissance, le mûrissement d'Ostwald [51, 59]. Le contrôle de ces étapes revient à contrôler la taille, la forme et l'organisation des nanoparticules.

I.6.1 La nucléation

Les précurseurs métalliques sont dissous puis réduits pour donner des atomes métalliques de valence zéro. La sursaturation élevée en atomes insolubles conduit à la formation des particules élémentaires, appelées « nucleis ou noyaux » se forment par un processus appelée la nucléation. La nucléation consiste à la formation d'un noyau stable qui constitue l'embryon du futur cristal. Il existe deux types de nucléation homogène et hétérogène, la nucléation homogène correspond à la condensation spontanée des atomes du métal, c'est une propriété de stabilité intrinsèque, par contre la nucléation hétérogène caractérisée par l'apparition d'un cristal catalysée par une impureté ou une paroi [60].

I.6.2 La croissance

Les « nucleis » ainsi formés grossissent, par un phénomène de croissance cristalline, jusqu'à atteindre une taille optimale, cette étape de croissance est thermodynamiquement favorisée. Plus la concentration en atomes est importante plus les particules vont croître rapidement. La croissance des cristaux est un processus cinétique qui consiste à incorporer les molécules en solution aux germes cristallins déjà existants. La croissance peut être décrite par deux mécanismes: l'adsorption d'atomes sur le noyau en croissance ou la coalescence de clusters [61].

I.6.3 Le mûrissement

Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le taux de sursaturation continue de diminuer (il n'y a plus de monomères). La croissance ne peut plus se poursuivre et une dernière étape peut intervenir : c'est le phénomène de mûrissement d'Ostwald. Il s'agit de l'inter diffusion des monomères des plus petites particules vers les plus grosses. La force motrice de ce phénomène est la minimisation de l'énergie inter faciale totale du système [62].

I.7 Application de l'oxyde de zinc

Grace à ces propriétés semi-conductrices, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en poudre ou sous forme de couche minces a multiples applications dans des domaines très divers peuvent être envisagées, rappellerons ici les plus significatives.

I.7.1 Oxyde Conducteur Transparent (TCO)

Les propriétés de transparence à la lumière visible et la bonne conductivité électrique sont très intéressantes pour les dispositifs optoélectroniques nécessitant des électrodes transparentes.

L'oxyde de zinc est aussi envisagé comme matériau support dans les cellules solaires. En utilisant une surface nanostructurée de ZnO comme support, on peut envisager d'augmenter la surface effective de la cellule et d'en améliorer le rendement [63].

I.7.2 Diodes électroluminescentes

Une diode électroluminescente (LED : Light Emitting Diode) est un composant optoélectronique transformant l'électricité en lumière. Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED), l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap 3,37 eV qui se situe dans l'ultraviolet (UV). Cette propriété permettrait l'obtention des diodes émettant dans le spectre UV. La possibilité de générer de la lumière laser à partir des nano fils du ZnO permet également d'envisager la réalisation de nano laser. La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tels que Mg permet de moduler la valeur du band-gap et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de band-gap prédéfinies [64].

I.7.3 Capteur de gaz

La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz sur une surface d'une

couche sensible provoquant un changement de la conductivité électrique du détecteur. Des capteurs de gaz à base de l'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés pour la détection de méthanol et l'éthanol [65, 66], du monoxyde de carbone (CO) [67, 68].

I.7.4 Cellules photovoltaïques

La conversion directe de l'énergie électromagnétique en énergie électrique est l'effet photovoltaïque. La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une "couche absorbante" ou couche photoconductrice, qui transforme le rayonnement lumineux et est ensuite collectée en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Dans les cellules solaires, l'oxyde de zinc est envisagé comme matériau de support [69]. L'une des méthodes permettant d'accroître l'efficacité des cellules photovoltaïques consiste à incorporer des nano fils de ZnO dans celles-ci en tant que semi-conducteurs afin d'augmenter la surface de la couche active en contact avec la lumière. De plus, l'hybridation de ces nano fils avec des couleurs pourrait agrandir leur spectre d'absorption, ce qui rendrait également ces cellules plus efficaces [70].

I.7.5 Piézoélectricité

L'oxyde de zinc présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car les atomes d'oxygènes et de zinc forment des tétraèdres symétriques non centrés, ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition du moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. La piézoélectricité du ZnO a été étudiée et a trouvé des différents domaines d'applications, les nano générateurs d'électricité [63], les dispositifs à onde acoustique [71].

I.7.6 Varistances

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions. Des varistances à base d'oxyde de zinc ou des éclateurs sont commercialisées comme parafoudres. Ils permettent d'écouler les courants de foudre. Le fort non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. Par exemple, lorsque le courant est multiplié par 10^7 , la tension n'est multipliée que par 1,8 [72].

I.7.7 Protection UV

L'absorption de la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires, beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle...), curatif (produits hygiène et soin) ou préventif (crème solaire). Le ZnO agit comme un obstacle invisible qui dissipe le rayonnement ultraviolet de la peau plutôt que de permettre à son énergie destructive d'être absorbée [73, 74].

I.7.8 Agent de conservation

Les nanoparticules de zinc sont utilisées comme agent de conservation pour divers matériaux et produits tels que les plastiques, les céramiques, le verre, les pigments, les aliments, etc [75].

I.7.9 Agent antimicrobien

Le ZnO est considéré comme un agent antibactérien puissant et non toxique. La plupart des activités contradictoires ont porté sur l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de zinc pour les revêtements ou les nano composites. Diverses études ont également démontré et confirmé les effets antimicrobiens de composés biologiques naturels [76]. La taille des nanoparticules [77].

II. Techniques de caractérisation

II.1 Introduction

Il est important de passer en revue chaque échantillon développé par une série de techniques analytiques telles que, la spectroscopie infrarouge, l'UV-visible, la spectroscopie DRX et la microscopie électronique à balayage MEB, afin de comprendre les différentes propriétés des nanoparticules produites, de pouvoir tirer des conclusions de la procédure utilisée et de connaître les paramètres à produire pour obtenir de bons résultats. Nous présentons brièvement une description des différentes techniques de caractérisation des nanoparticules.

II.2 Spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques des échantillons dans les domaines de l'UV et du visible ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible.

➤ Principe

La spectroscopie électronique est une spectroscopie d'absorption concernant des transitions de l'état fondamental vers un état excité. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité (I_0) en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur (l) contenant une espèce absorbante [78].

La technique consiste à détecter et quantifier l'intensité du rayonnement dont la longueur d'onde varie entre 200 et 1400 nm, l'échantillon peut absorber, transmettre ou réfléchir les photons émis.

L'absorbance est régie par la loi de BEER-LAMBERT qui s'écrit comme suit :

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{Eq II.3})$$

Avec :

I_0 et I , les intensités de la lumière incidente et transmise respectivement

l : parcours ou trajet optique (correspond à la largeur de la cellule)

C : concentration en solution de l'espèce absorbante.

ε : coefficient d'extinction molaire.

Dans le cas des échantillons solides (poudre) on doit faire appel à la mesure de la réflectance diffuse. Les valeurs de la réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk [78] avec l'expression :

$$\alpha = \frac{(1-R)}{2R} \quad (\text{Eq II.4})$$

Où α est le coefficient d'absorption.

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. La méthode permettant son extraction consiste dans un premier temps à calculer le coefficient d'absorption α , en cm^{-1} , à partir de l'équation (Eq II.5) [78].

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot 10^3 \cdot A \cdot \rho}{l \cdot C} \quad (\text{Eq II.5})$$

Avec A l'absorbance, ρ la masse volumique de l'échantillon en g/cm^3 , l la largeur de la cuve d'analyse en cm et C la concentration de l'échantillon dans le solvant en g/L.

Pour un semi-conducteur tel que le ZnO la valeur de l'énergie de gap (E_g) peut être obtenu à partir de α par la relation de Tauc's.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq II.6})$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons en eV, (E_g) est l'énergie de gap, A est une constante indépendante à $h\nu$.

La méthode consiste ensuite à tracer la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses donne la valeur de la bande interdite (E_g).

II.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

II.3.1 Définition

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique caractérise les transitions vibrationnelles au sein des molécules ou cristaux, produit des spectres comportant des bandes d'adsorption dont la position est caractéristique des liaisons de vibration du composé étudié. Il existe différents types de vibration : l'élongation (symétrique ou antisymétrique), la déformation angulaire, le balancement, le mouvement hors plan ou la torsion. Les plus fréquentes sont l'élongation, la déformation angulaire et le mouvement hors plan.

II.3.2 Principe

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Lorsque la longueur d'onde

du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, cette technique a été utilisée afin d'identifier les fonctions de molécules présentes dans un échantillon ainsi que les molécules éliminées par le processus de synthèse comme dans notre cas.

II.3.3 Préparation des échantillons

Les échantillons peuvent être préparés de différentes méthodes :

- ❖ 1 mg de l'échantillon est broyé avec 100 mg d'un agent liant souvent du KBr dans un mortier avec un broyeur, ensuite le mélange est comprimé sous forte pression afin de former une pastille.
- ❖ La méthode consiste à broyer finement une quantité de l'échantillon avec un sel purifié généralement du bromure de potassium afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille transparente au travers de laquelle un faisceau du spectromètre peut passer.
- ❖ Une autre technique dite de déposition de film est principalement utilisée pour les matériaux polymères. L'échantillon est tout d'abord dissous dans un solvant non hygroscopique et adéquat. Une goutte de cette solution est déposée à la surface d'une cellule de KBr ou de NaCl. La solution est ensuite évaporée jusqu'à séchage complet et le film ainsi formé sur la cellule est analysé directement.

II.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Dans le cadre de notre étude, cette technique a été essentiellement utilisée pour identifier les potentielles phases cristallines en présence, déterminer les paramètres de maille de ces phases et estimer la taille moyenne des cristallites. Le bombardement de la matière par les rayons X, excitent une variation du nuage électronique par rapport aux noyaux dans les atomes ; ces oscillations provoquent une réémission des ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion cohérente de Thomson. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (Å).

II.4.1 Principe

La technique consiste à la diffraction des rayons x émis sur la surface d'un échantillon (fig II.5). Cette méthode est très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet la détermination des structures élaborés et identifiées les phases cristallisées présentes en comparaison avec la base des données JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard), elle permet aussi d'estimer les tailles des cristallites. L'orientation du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg [79] :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{Eq II.7})$$

Tel que :

d_{hkl} : représente la distance inter planaire du réseau cristallin.

λ la longueur d'onde du faisceau incident.

n un entier qui représentent l'ordre de réflexion.

θ représente l'angle d'incidence des rayons X.

La différence de marche entre deux rayons est égale à $2 d_{hkl} \sin \theta$.

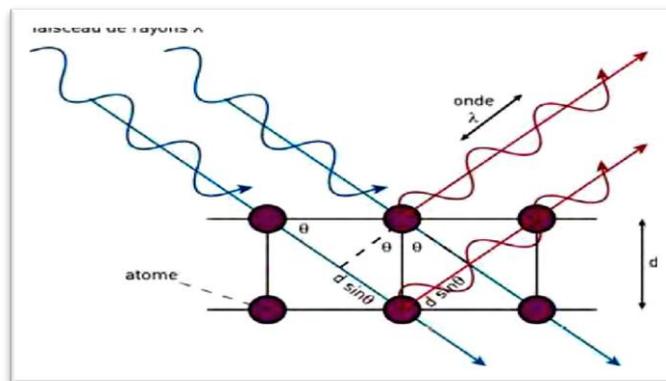


Fig II.5: Schéma illustrant la loi de Bragg

II.4.2 Appareillage

La structure cristalline des nanoparticules a été étudiée par un diffractomètre de rayon X (XRD, Mini Flex 600 Rigaku) avec le rayonnement de $K\alpha$ de Cu au 25 °C à la longueur d'onde 1.5406 Å dans la gamme 2 Théta de 20-90 degrés à 30 kilovolts et à 20 mA.

II.4.3 Extraction des informations

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance (d) par la formule de Bragg. Pour une maille, il existe une relation

reliant les plans (h, k, l) et la distance inter réticulaire (d) intervenir les paramètres de maille de l'échantillon.

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante [80] :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h+k+hk}{a} \right)^2 + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{Eq II.8})$$

a et c étant les paramètres de maille.

hkl : les indices de Miller du plan considéré.

De cette formule, on peut déterminer le paramètre (c) en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels $h=k=0, l=2$.

De plus il est possible d'estimer la taille de cristallite (D) à partir de la largeur à mi-hauteur des pics diffraction ($FWHM$) ou (β) en utilisant l'équation de Scherrer [14, 81].

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{Eq II.9})$$

$$\beta = \beta_{obs} - \beta_{std} \quad (\text{Eq II.10})$$

où D représente le diamètre de la cristallite

λ représente la longueur d'onde de radiation.

β_{obs} la largeur à mi-hauteur observée du pic de diffraction considéré en degrés.

β_{std} la contribution instrumentale à la largeur à mi-hauteur en degrés.

θ étant l'angle de Bragg.

Lorsque cette formule est utilisée, on considère que la largeur d'un pic est uniquement liée à la taille des cristallites ainsi qu'à la fonction instrumentale. Par conséquent, la taille des cristallites calculée est sous-estimée par rapport à la taille réelle puisque la largeur à mi-hauteur β utilisée pour le calcul est supérieure à la réalité. La formule de Scherrer donne donc une taille minimale des cristallites. Elle n'est pas adaptée au calcul exact de la taille des cristallites. Elle a donc été utilisée afin d'obtenir un ordre de grandeur de la taille moyenne des cristallites d'un échantillon et d'appréhender les variations de taille de cristallites d'un échantillon à l'autre. Afin de comparer les résultats obtenus d'un

échantillon à l'autre et d'optimiser la précision des résultats, la formule de Scherrer a toujours été appliquée aux pics les plus intenses des phases considérées [78].

II.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie permettant de produire des photographies de la surface des particules avec une résolution nanométrique supérieure à celle de la microscopie optique. Elle peut également donner des informations sur les particules. Dans le domaine des sciences des matériaux, il s'agit d'un outil puissant dans lequel l'état de surface présente un intérêt primordial. La technique permet de balayer la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de quelques nanomètres de diamètre. Cette technique permet également un grossissement extrême et une profondeur de champ accrue pour représenter les caractéristiques morphologiques, et probablement leur examen chimique lorsqu'ils sont associés à un système d'analyse de rayons X (EDS : spectroscopie d'énergie dispersive). La microscopie électronique à balayage basée sur l'analyse des interactions entre électrons et matière.

II.5.1 Principe

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface de l'échantillon étudié point par point, Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode d'énergie E_0 et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. Les plus utilisées en microscopie électronique à balayage sont : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X (Fig II.6) [78].

- Les électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et il est possible d'observer uniquement ceux obtenus sur la surface de l'échantillon. La topographie de l'échantillon est donnée aussi par ces électrons.
- Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons permettent d'obtenir une image de l'échantillon.
- Les rayons X, leur identification permet d'obtenir des données sur la composition moléculaire des matériaux à tester. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie d'énergie dispersive (EDS). Cette méthode permet d'obtenir une analyse qualitative et semi-quantitative des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Dans le cadre de notre étude, le MEB a principalement été utilisé afin d'obtenir deux types d'information : la taille et la morphologie des nanoparticules synthétisées d'une part ainsi que les éléments (nature et concentration relative) présents au sein de l'échantillon.

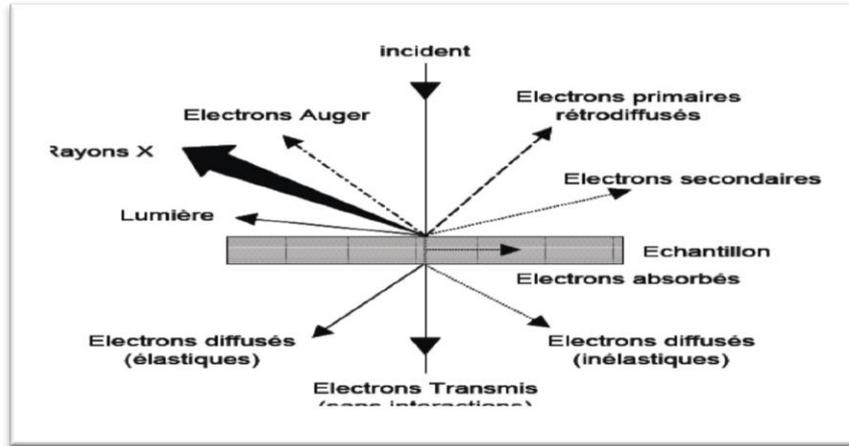


Fig II.6 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière [78]

II.5.2 Appareillage

Afin de visualiser l'état de surface de nanoparticules synthétisées, des images en Microscopie Electronique à Balayage ont été réalisées sur la poudre de ZnO synthétisés. Le microscope utilisé pour la caractérisation de notre poudre est un microscope électronique à balayage numérique de type Tescan Vega 3.

II.5.3 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons a consisté à suspendre une faible quantité de poudre dans l'éthanol. Une goutte de la suspension a été prélevée et déposée sur l'adhésive carbonée double face et collé à un porte-échantillon en aluminium.

III. Conclusion

Nous avons décrit dans la première partie de ce chapitre une généralité sur les nanomatériaux, ainsi que les propriétés cristallines, optiques, chimiques et catalytiques de ZnO qui lui donnent des aptitudes remarquables pour des utilisations très variées. Dans la deuxième partie nous avons exposé les différents techniques de caractérisation des nanoparticules. En effet nous avons utilisé la spectroscopie UV-visible pour spécifier les propriétés optiques telles que l'absorbance et la transmission pour l'estimation du gap optique. La spectroscopie infrarouge qui nous permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. La diffraction des rayons X qui nous permet

d'obtenir des informations sur la cristallographiques des nanoparticules (taille des grains, orientation préférentielle, ...). Ainsi que le MEB en raison de déterminer la morphologie et la texture de nanoparticules.

La connaissance de toutes ces techniques conduit à la détermination des propriétés spécifique de nos nanoparticules en vue de les orientés vers une application bien déterminé.

IV. Références bibliographiques

- [1] A. A. Ayachi, "Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires," 2015.
- [2] W. Bekhti, "Synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micro/nanostructures d'Oxyde de Zinc," Lyon 1, 2015.
- [3] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of applied physics*, vol. 98, p. 11, 2005.
- [4] Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen, and A. Wang, "Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 4543-4547, 2010.
- [5] N. Talebian, M. R. Nilforoushan, and N. Maleki, "Ultraviolet to visible-light range photocatalytic activity of ZnO films prepared using sol-gel method: The influence of solvent," *Thin Solid Films*, vol. 527, pp. 50-58, 2013.
- [6] C. Amutha, A. Dhanalakshmi, B. Lawrence, K. Kulathuraan, V. Ramadas, and B. Natarajan, "Influence of concentration on structural and optical characteristics of nanocrystalline ZnO thin films synthesized by Sol-Gel dip coating method," *Progress in Nanotechnology and Nanomaterials*, vol. 3, pp. 13-18, 2014.
- [7] L. Xu, G. Zheng, J. Miao, and F. Xian, "Dependence of structural and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films on sol concentration," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 7760-7765, 2012.
- [8] M. Wang, J. Wang, W. Chen, Y. Cui, and L. Wang, "Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel method," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 97, pp. 219-225, 2006.
- [9] S. Desgreniers, "High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters," *Physical Review B*, vol. 58, p. 14102, 1998.
- [10] J. Jaffe and A. Hess, "Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure," *Physical Review B*, vol. 48, p. 7903, 1993.
- [11] A. J. Skinner and J. P. LaFemina, "Surface atomic and electronic structure of ZnO polymorphs," *Physical Review B*, vol. 45, p. 3557, 1992.
- [12] P. Erhart, "Intrinsic point defects in zinc oxide: modeling of structural, electronic, thermodynamic and Kinetic properties," Technische Universität, 2006.
- [13] H. Morkoc and Ü. Özgür, "Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. 2009," ed: Weinheim: Wiley-VCH.

- [14] J. Jousot-Dubien, "Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5," ed: Masson & Cie, Paris, 1962.
- [15] A. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, "First-principles study of native point defects in ZnO," *Physical Review B*, vol. 61, p. 15019, 2000.
- [16] W. Hirschwald, "Zinc oxide," *Current Topics in Materials Science*, vol. 7, pp. 143-303, 1981.
- [17] V. Srikant and D. R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, pp. 5447-5451, 1998.
- [18] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, and X. Liu, "Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates," *Optical Materials*, vol. 26, pp. 239-242, 2004.
- [19] R. Wyckoff, "Crystal structures. Vol. II, Chapter 8, table page 24. Interscience Publishers," *Inc., New York*, 1960.
- [20] N. N. B. Yamna, "Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz," *université d'Oran*, 2013.
- [21] Y. Kageyama and Y. Taga, "Anisotropy of deposition rate in magnetron sputtering of CeO₂," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 9, pp. 604-608, 1991.
- [22] I. Kobiakov, "Elastic, piezoelectric and dielectric properties of ZnO and CdS single crystals in a wide range of temperatures," *Solid State Communications*, vol. 35, pp. 305-310, 1980.
- [23] A. Mortezaali and R. Moradi, "The correlation between the substrate temperature and morphological ZnO nanostructures for H₂S gas sensors," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 206, pp. 30-34, 2014.
- [24] A. Korniyushchenko, A. H. Jayatissa, V. Natalich, and V. Perekrestov, "Two step technology for porous ZnO nanosystem formation for potential use in hydrogen gas sensors," *Thin Solid Films*, vol. 604, pp. 48-54, 2016.
- [25] L. Rocha, C. Foschini, C. Silva, E. Longo, and A. Simões, "Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route," *Ceramics international*, vol. 42, pp. 4539-4545, 2016.
- [26] K. Byrappa, A. Subramani, S. Ananda, K. L. Rai, R. Dinesh, and M. Yoshimura, "Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO," *Bulletin of Materials Science*, vol. 29, pp. 433-438, 2006.

- [27] S. Navarro, J. Fenoll, N. Vela, E. Ruiz, and G. Navarro, "Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight," *Journal of hazardous materials*, vol. 172, pp. 1303-1310, 2009.
- [28] R. Saravanan, V. K. Gupta, V. Narayanan, and A. Stephen, "Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 181, pp. 133-141, 2013.
- [29] M. M. Woolfson, "Direct methods in crystallography," *Reports on Progress in Physics*, vol. 34, p. 369, 1971.
- [30] S. Chen, Y. Liu, H. Jiang, Y. Lu, J. Zhang, D. Shen, *et al.*, "Raman and photoluminescence studies on nanocrystalline ZnO grown on GaInPAs substrates," *Journal of crystal growth*, vol. 285, pp. 24-30, 2005.
- [31] H. Asoh, F. Arai, and S. Ono, "Site-selective chemical etching of silicon using patterned silver catalyst," *Electrochemistry Communications*, vol. 9, pp. 535-539, 2007.
- [32] K. Ouzaouit, "Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite," 2007.
- [33] N. Toshima and T. Yonezawa, "Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications," *New Journal of Chemistry*, vol. 22, pp. 1179-1201, 1998.
- [34] E. Gautron, M. Buffière, S. Harel, L. Assmann, L. Arzel, L. Brohan, *et al.*, "Microstructural characterization of chemical bath deposited and sputtered Zn (O, S) buffer layers," *Thin solid films*, vol. 535, pp. 175-179, 2013.
- [35] J. Hu, Q. Li, N. Wong, C. Lee, and S. Lee, "Synthesis of uniform hexagonal prismatic ZnO whiskers," *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 1216-1219, 2002.
- [36] X. Zhao, F. Zheng, Y. Liang, Z. Hu, and Y. Xu, "Preparation and characterization of single phase γ -Fe nanopowder from cw CO₂ laser induced pyrolysis of iron pentacarbonyl," *Materials Letters*, vol. 21, pp. 285-288, 1994.
- [37] F. Caillaud, A. Smith, and J.-F. Baumard, "Additives content in ZnO films prepared by spray pyrolysis," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 9, pp. 447-452, 1992.
- [38] M. Ortel and V. Wagner, "Leidenfrost temperature related CVD-like growth mechanism in ZnO-TFTs deposited by pulsed spray pyrolysis," *Journal of Crystal Growth*, vol. 363, pp. 185-189, 2013.

- [39] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, *et al.*, "Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers," *science*, vol. 292, pp. 1897-1899, 2001.
- [40] S. C. Pillai, J. M. Kelly, D. E. McCormack, P. O'Brien, and R. Ramesh, "The effect of processing conditions on varistors prepared from nanocrystalline ZnO," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, pp. 2586-2590, 2003.
- [41] F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D. Park, N. Saito, H. Haneda, *et al.*, "Synthesis and magnetic characterization of zinc ferrite nanoparticles with different environments: powder, colloidal solution, and zinc ferrite– silica core– shell nanoparticles," *Langmuir*, vol. 18, pp. 8209-8216, 2002.
- [42] N. S. Pesika, Z. Hu, K. J. Stebe, and P. C. Searson, "Quenching of growth of ZnO nanoparticles by adsorption of octanethiol," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 6985-6990, 2002.
- [43] A. B. Marai, K. Djessas, Z. B. Ayadi, and S. Alaya, "Preparation and characterization of CuInSe₂ nanoparticles elaborated by novel solvothermal protocol using DMF as a solvent," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 648, pp. 1038-1042, 2015.
- [44] R. Mendil, Z. B. Ayadi, and K. Djessas, "Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnS nanoparticles synthesized by solvothermal route," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 678, pp. 87-92, 2016.
- [45] L. Vauriot, "Synthèse microfluidique de nanomatériaux multifonctionnels par laser," Bordeaux 1, 2012.
- [46] A. B. Djuricic, X. Y. Chen, and Y. H. Leung, "Recent progress in hydrothermal synthesis of zinc oxide nanomaterials," *Recent patents on nanotechnology*, vol. 6, pp. 124-134, 2012.
- [47] T. Tsuzuki, R. He, J. Wang, L. Sun, X. Wang, and R. Hocking, "Reduction of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for UV protection applications," *International journal of nanotechnology*, vol. 9, pp. 1017-1029, 2012.
- [48] L. Guo, Y. L. Ji, H. Xu, P. Simon, and Z. Wu, "Regularly shaped, single-crystalline ZnO nanorods with wurtzite structure," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 14864-14865, 2002.

- [49] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, and A. Krysztafkiewicz, "Obtaining zinc oxide from aqueous solutions of KOH and Zn (CH₃COO)₂," *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 44, pp. 93-102, 2010.
- [50] C.-l. Ma and X.-d. Sun, "Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 5, pp. 751-755, 2002.
- [51] J. Jolivet and I. De la solution l'oxyde, "Editions/CNRS Edition," ed: Paris, 1994.
- [52] X. Wang, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang, "Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves," *Science*, vol. 316, pp. 102-105, 2007.
- [53] K. Ellmer, "Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes," *Nature Photonics*, vol. 6, p. 809, 2012.
- [54] S. Ameen, M. S. Akhtar, and H. S. Shin, "Highly dense ZnO nanowhiskers for the low level detection of p-hydroquinone," *Materials Letters*, vol. 155, pp. 82-86, 2015.
- [55] Y. Chen and S. Ma, "Preparation and photoluminescence studies of high-quality AZO thin films grown on ZnO buffered Si substrate," *Materials Letters*, vol. 162, pp. 75-78, 2016.
- [56] F. Fan, Y. Feng, P. Tang, and D. Li, "Facile synthesis and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles self-assembled spherical aggregates," *Materials Letters*, vol. 158, pp. 290-294, 2015.
- [57] U. K. Parashar, P. S. Saxena, and A. Srivastava, "Bioinspired synthesis of silver nanoparticles," *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, vol. 4, 2009.
- [58] P. Mohanpuria, N. K. Rana, and S. K. Yadav, "Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications," *Journal of nanoparticle research*, vol. 10, pp. 507-517, 2008.
- [59] R. Boistelle and J. Astier, "Crystallization mechanisms in solution," *Journal of Crystal Growth*, vol. 90, pp. 14-30, 1988.
- [60] F. Wetz, K. Soulantica, A. Falqui, M. Respaud, E. Snoeck, and B. Chaudret, "Hybrid Co–Au nanorods: controlling Au nucleation and location," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, pp. 7079-7081, 2007.
- [61] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, and F. Villain, "Metastable solid solutions in the system ZnO–CoO: synthesis by hydrolysis in polyol medium and study of the morphological characteristics," *Solid State Sciences*, vol. 3, pp. 31-42, 2001.

- [62] A. Andrieux-Ledier, "Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques: contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques," Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [63] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," *Journal of physics: condensed matter*, vol. 16, p. R829, 2004.
- [64] S. Saha, S. K. Arya, S. Singh, K. Sreenivas, B. Malhotra, and V. Gupta, "Nanoporous cerium oxide thin film for glucose biosensor," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 24, pp. 2040-2045, 2009.
- [65] T. Y. Tiong, C. F. Dee, A. A. Hamzah, B. Y. Majlis, and S. A. Rahman, "Enhancement of CuO and ZnO nanowires methanol sensing properties with diode-based structure," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 202, pp. 1322-1332, 2014.
- [66] D. Barreca, D. Bekermann, E. Comini, A. Devi, R. A. Fischer, A. Gasparotto, *et al.*, "Urchin-like ZnO nanorod arrays for gas sensing applications," *CrystEngComm*, vol. 12, pp. 3419-3421, 2010.
- [67] N. Van Hieu, N. D. Khoang, N. Van Duy, and N. D. Hoa, "Comparative study on CO₂ and CO sensing performance of LaOCl-coated ZnO nanowires," *Journal of hazardous materials*, vol. 244, pp. 209-216, 2013.
- [68] P. K. Kannan, R. Saraswathi, and J. B. B. Rayappan, "CO₂ gas sensing properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO thin film," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 13115-13122, 2014.
- [69] Q. Ahsanulhaq, J. H. Kim, and Y.-B. Hahn, "Etch-free selective area growth of well-aligned ZnO nanorod arrays by economical polymer mask for large-area solar cell applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, pp. 476-481, 2012.
- [70] H. Bozetine, "Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications," Université Mouloud Mammeri, 2017.
- [71] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. Gu, and T. Fahidy, "On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, p. L71, 1998.
- [72] C. Pages, "Étude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique: étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation," Toulouse 3, 2007.

-
- [73] M. Xu, D. Fujita, S. Kajiwara, T. Minowa, X. Li, T. Takemura, *et al.*, "Contribution of physicochemical characteristics of nano-oxides to cytotoxicity," *Biomaterials*, vol. 31, pp. 8022-8031, 2010.
- [74] D. Krishnan and T. Pradeep, "Precursor-controlled synthesis of hierarchical ZnO nanostructures, using oligoaniline-coated Au nanoparticle seeds," *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, pp. 3889-3897, 2009.
- [75] A. H. Battez, R. González, J. Viesca, J. Fernández, J. D. Fernández, A. Machado, *et al.*, "CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants," *Wear*, vol. 265, pp. 422-428, 2008.
- [76] D. S. Cha and M. S. Chinnan, "Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review," *Critical reviews in food science and nutrition*, vol. 44, pp. 223-237, 2004.
- [77] O. Yamamoto, "Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide," *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, pp. 643-646, 2001.
- [78] L. Truffault, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires," 2010.
- [79] S. Venkatachalam, Y. Iida, and Y. Kanno, "Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD," *Superlattices and Microstructures*, vol. 44, pp. 127-135, 2008.
- [80] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, and C.-H. Fischer, "Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 3518-3520, 2002.
- [81] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, and J.-L. Gardette, "Influence of the chemical structure of polycarbonates on the contribution of crosslinking and chain scissions to the photothermal ageing," *European polymer journal*, vol. 38, pp. 1349-1363, 2002.

Chapitre III

Effet de la concentration d'acétate de zinc sur le type du produit

1. Introduction

La toxicité des produits chimiques utilisés pour synthétiser les nanoparticules conduit à des sous-produits qui peuvent avoir des effets nocifs sur l'environnement. La biosynthèse des nanoparticules est une méthode prometteuse qui utilise des extraits végétaux pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde métallique. En effet, la biosynthèse s'est révélée être une technique écologique efficace pour synthétiser les nanoparticules d'oxyde métallique [1]. Par conséquent, la présente étude a été menée pour la première fois pour examiner l'efficacité de l'extrait de *Phoenix Dactylifera*. Avec le sel d'acétate de zinc dans la synthèse verte de nanoparticules de ZnO. L'effet de la concentration de l'acétate de zinc dans l'extrait sur les propriétés des nanoparticules de ZnO élaborées a été étudié.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Préparation de l'extrait de feuille

Des feuilles de *Phoenix Dactylifera. L* ont été recueillies dans la région d'El Oued. Les feuilles fraîches ont d'abord été lavées plusieurs fois à l'eau du robinet, puis suivies d'eau distillée pour éliminer les impuretés et la poussière. Les feuilles obtenues ont été séchées à l'ombre à température ambiante pendant 5 à 7 jours, puis broyées pour obtenir une poudre fine, cette dernière a été entreposée dans un contenant loin de l'air. L'extrait a été préparé en mettant 10g de poudre avec 100ml d'eau distillée dans un bécher de verre de 500ml. Le mélange a été remué pendant 24 heures à température ambiante. L'extrait a été filtré avec un papier filtre (Whatman N° 42) et stocké dans un flacon hermétique à 6 °C pour utilisation immédiate.

2.2 Préparation des nanoparticules d'oxyde de zinc

L'extrait aqueux de *Phoenix Dactylifera. L* a réagi avec six concentrations différentes de la solution d'acétate de zinc déshydratant ($Zn(CH_3COO)_2, 2H_2O$) dans un système de bain aqueux avec agitation continue à 80 °C pendant 30 minutes. Le rapport de volume entre l'extrait de feuille et l'acétate de zinc à concentration différente (0,01-0,6M) a été pris comme 100ml/200ml. Pour chaque expérience, la formation de nanoparticules d'oxyde de zinc est indiquée par un changement de couleur de la solution de mélange du vert au brun foncé. Quelques quantités de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisé ont été conservées pour la mesure des rayons UV. Les produits obtenus ont été recueillis par centrifugation à 4000 tr/min pendant 15 minutes, puis lavé à l'eau distillée et séché à

100°C avant son recuit à 450°C pendant 3 heures. Les poudres ainsi obtenues ont été stockées dans des récipients pour différentes caractérisations.

3. Caractérisation des nanoparticules de ZnO

3.1 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Vis est une technique largement utilisée pour examiner les propriétés optiques telles que la transparence et l'énergie de gap du produit élaboré. Pour cela spectrophotomètre Shimadzu UV-Vis modèle 1800 fonctionnant dans la gamme 200-900nm a été utilisé.



Fig III.1 : Spectrophotomètre Shimadzu UV-Vis modèle 1800

3.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier a été utilisé d'abord pour identifier la présence de groupes fonctionnels chimiques dans l'extrait de feuilles, ensuite pour étudier la formation de liaisons Zn-O après le précipité de recuit à 450°C. À cette fin, On a utilisé un appareil de réflectivité atténuée totale (ATR) Thermo scientific-Nicolet iS5 de l'ordre de 4000-400cm⁻¹.



Fig III.2: Spectrophotomètre infrarouge Thermo scientific-Nicolet iS5

3.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristalline des nanoparticules a été étudiée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (XRD, Mini Flex 600 Rigaku) avec rayonnement $K\alpha$ de cuivre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) dans une plage de 2θ de 20 à 90°, alors que les rayons X ont été produits avec 30 kilovolts et à 20 mA, les tâches structurales ont été effectuées concernant la carte N° 01-089-0510 de poudre de ZnO selon la base des données JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard).



Fig III.3 : Diffractomètre à rayons X (Mini Flex 600 Rigaku)

3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour déterminer l'agglomération ainsi que la morphologie des poudres synthétisées, pour cela un microscope électronique à balayage Tescan Vega 3 a été utilisé.



Fig III.4 : Microscopie électronique à balayage MEB (Tescan Vega 3)

4. Résultats et discussion

4.1 UV-Visible

Spectres UV-Vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisé, à l'aide de l'extrait de *PhoenixDactylifera. L* est représenté dans la Figure III. 5, Comme on peut le voir sur cette figure, l'absorption maximale de la bande est d'environ 350nm, ce qui est attribué à la formation d'oxyde de zinc [2]. Une augmentation de l'intensité du pic de la bande avec la concentration d'acétate de zinc est observée. Cela peut être dû au nombre croissant de nanoparticules formées en raison des transformations des ions de zinc, qui peuvent être causées par l'enlèvement complet des (ions de zinc) par l'extrait.

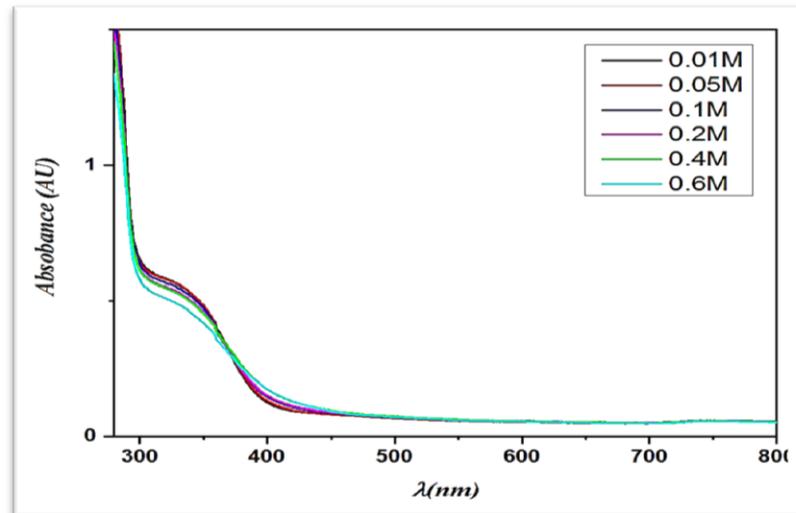


Fig III.5 : Absorbance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisé avec différentes concentrations d'acétate de zinc

La Figure III.6 représente les spectres de transmittance UV-Vis des mêmes échantillons, qui pour tous ceux étaient plus de 88% dans la région (400-800nm). Une diminution brusque de cette transmission dans la région inférieure à 400nm a été observée, qui représente les bandes d'absorption fondamentales (bande de valence à bande de conduction des nanoparticules de ZnO). Il convient de noter que l'estimation de l'énergie de gap (E_g) des nanoparticules d'oxyde de zinc est généralement réalisée à partir de cette diminution de la transmittance en utilisant la relation de Tauc [3].

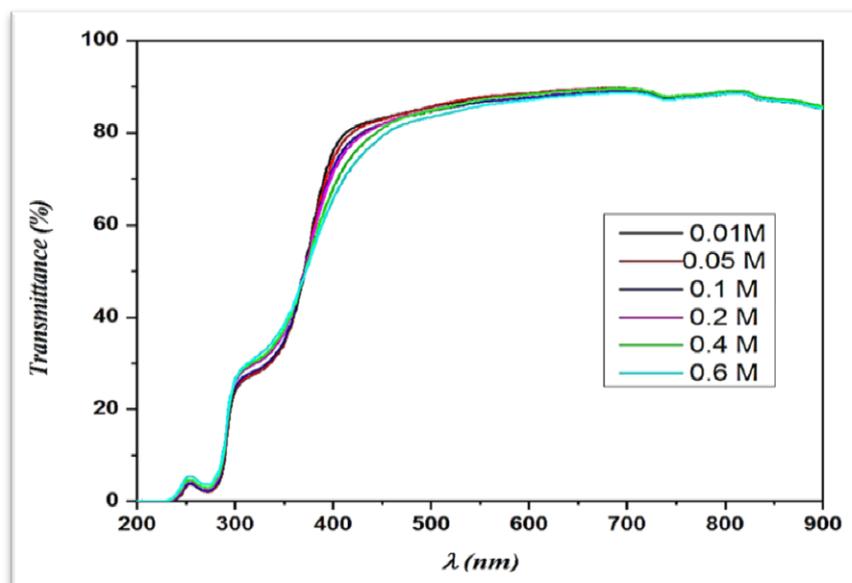


Fig III.6 : Spectres de transmittance UV-vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparée avec différentes concentrations

❖ Détermination des valeurs de la bande interdite (énergie de gap E_g)

L'énergie de gap E_g des nanoparticules de ZnO synthétisées a été déterminée à partir du spectre de l'absorbance. La figure III.7 montre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ l'énergie de gap (E_g) des nanoparticules estimé à l'aide de la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq III.1})$$

où ν est l'énergie de photon.

E_g est l'énergie de gap.

A est la constante indépendante sur $h\nu$.

Les valeurs E_g ont été déduites de l'extrapolation $(\alpha h\nu)^2=0$ et illustrées dans le tableau III.1, elles se sont révélées être comprises entre 3,20 et 3,27eV. De plus, l'énergie d'Urbach (E_u), qui est directement associée au désordre dans le réseau des nanoparticules a

été estimée par relation d'Urbach [4].

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu / E_u) \quad (\text{Eq III.2})$$

où α , $h\nu$ et E_u sont respectivement le coefficient d'absorption, l'énergie des photons et l'énergie d'Urbach, où α_0 est un constant. Comme indiqué dans la partie encadré de la Figure III.7, le tiré de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie de photon ($h\nu$) a été utilisé pour déduire l'énergie d'Urbach. Les valeurs de l'énergie d'Urbach ont été rapportées dans le tableau III.1, elles ont été obtenues en inversant la pente de $\ln\alpha$ par rapport à $(h\nu)$; dont les valeurs sont extrêmement constantes (0,1 eV), révélant les désordres absents du réseau et conduisant à une énergie de gap invariable.

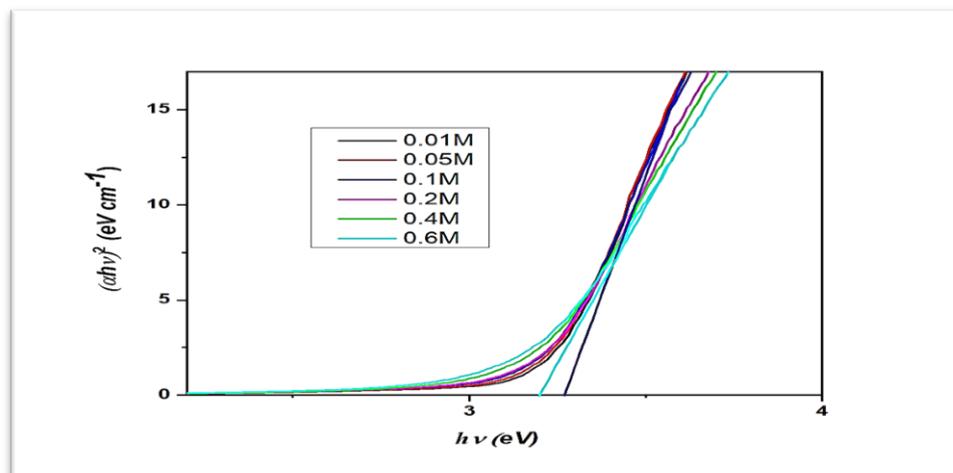


Fig III.7: Estimation de l'énergie de gap (E_g) des nanoparticules de ZnO préparées à partir de la relation de Tauc

Tableau III.1: Valeurs des paramètres optiques : energie de gap (E_g), énergie d'Urbach E_u , et transmittance de la synthèse verte de ZnO avec différentes concentrations

Concentrations (M)	Energie de gap E_g (eV)	Energie d'Urbach E_u (meV)	Transmittance (%)
0.01	3.21	100	90
0.05	3.22	108	88.88
0.1	3.27	104	88.74
0.2	3.23	117	88.50
0.4	3.25	121	88.38
0.6	3.20	135	88.14

La figure III.8 représente la variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction de différentes concentrations de l'acétate de zinc, montre que les variations de l'énergie E_g et E_u sont très bien inversées, il est clair que la bande interdite optique est opposée au désordre. La réduction de l'énergie d'Urbach avec la diminution de la concentration de l'acétate de zinc est due à l'augmentation de la consistance cristalline des nanoparticules synthétisées. D'autre part, L'énergie d'Urbach est plus grande pour les échantillons plus concentrés que les échantillons moins concentrés. La diminution de l'énergie de gap au fur et à mesure avec l'augmentation de l'énergie d'Urbach indique que des défauts et les impuretés provenant de l'excès d'atome de zinc interstitiel Zn^+ apparaissent lorsque la concentration de l'acétate de zinc augmente, ce qui permet de réorganiser la structure. Comme cette énergie est associée au trouble du réseau micro structurel, on peut conseiller que la diminution de la concentration de l'acétate de Zinc pendant la synthèse des nanoparticules de ZnO entraîne une diminution du désordre et des défauts dans les nanoparticules de ZnO.

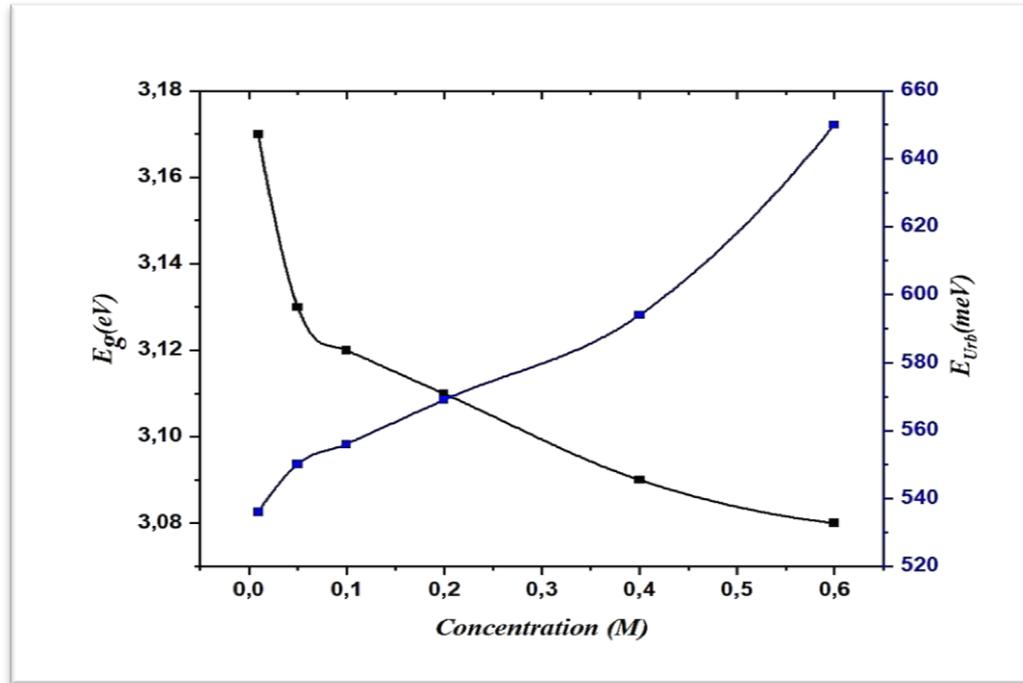


Fig III.8 : variation de l'énergie de gap et l'énergie d'urbach en fonction de différentes concentrations de l'acétate de zinc

4.2 Spectroscopie infrarouge

Une étude par spectroscopie infrarouge a été utilisée pour trouver les biomolécules possibles dans l'extrait de *Phoenix Dactylifera. L* impliquées dans la formation et la stabilisation de nanoparticules de ZnO. Les groupes fonctionnels possibles de l'extrait avant son utilisation sont illustrés à la figure III.9. Également dans cette figure, les spectres d'absorption des nanoparticules de ZnO synthétisés et l'extrait après son utilisation dans la préparation des nanoparticules de ZnO (cas de l'échantillon 0,4 M de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) ont été exposés. Pour les échantillons de nanoparticules ZnO synthétisés et recuits à 450°C, des pics d'adsorption à 593 et 674 cm^{-1} sont attribués aux nanoparticules de ZnO synthétisés par voie vert [5].

De plus, le spectre infrarouge de l'extrait avant utilisation montre de forts pics et bandes à 3422, 2934, 1631, 1402, 1208 et 1070 cm^{-1} . La bande vibrante d'étirement la plus large correspond à 3422 cm^{-1} est liée à O—H libre dans les liaisons de molécule et de groupe O—H. Les bandes de 2934, 1631, 1402 et de 1208 à 1070 cm^{-1} représentent les hydrocarbures saturés C—H (C_{sp^3} -H), le groupe carbonyle (C=O), le cycle aromatique C=C et les liaisons C—OH, respectivement.

Alors que la bande autour de 2354 cm^{-1} correspond au mode de vibration CO_2 [6], qui peut être entré dans l'extrait, de son environnement. Le spectre infrarouge de l'extrait après son

utilisation montre une diminution remarquable de la bande de vibration d'étirement de 3422 cm^{-1} , liée aux disparitions des liaisons O—H de l'extrait utilisé.

Une diminution similaire dans les bandes à 2934 , 1631 , 1402 et 1208 à 1070 cm^{-1} représentant les obligations citées ci-dessus a été remarquée. Comme il est bien connu que les composés phénoliques contiennent des liaisons telles que C=C, C—H et C—OH avec bien sûr les radicaux et basé sur une étude précédente [7] dans laquelle il a été montré que la disparition des bandes citées entre 3422 et 1070 cm^{-1} , sont crédités aux composés phénoliques, qui ont été impliqués dans la formation des oxydes de cuivre NPS. De telles conceptions nous amènent à proclamer que les agents responsables de la formation de nanoparticules de ZnO et des mono cristaux sont les composés phénoliques. Il convient de noter que l'apparition de pics à 593 et 674 cm^{-1} dans le spectre de l'extrait après son utilisation peut être attribuée aux nanoparticules de ZnO résiduels dans l'extrait.

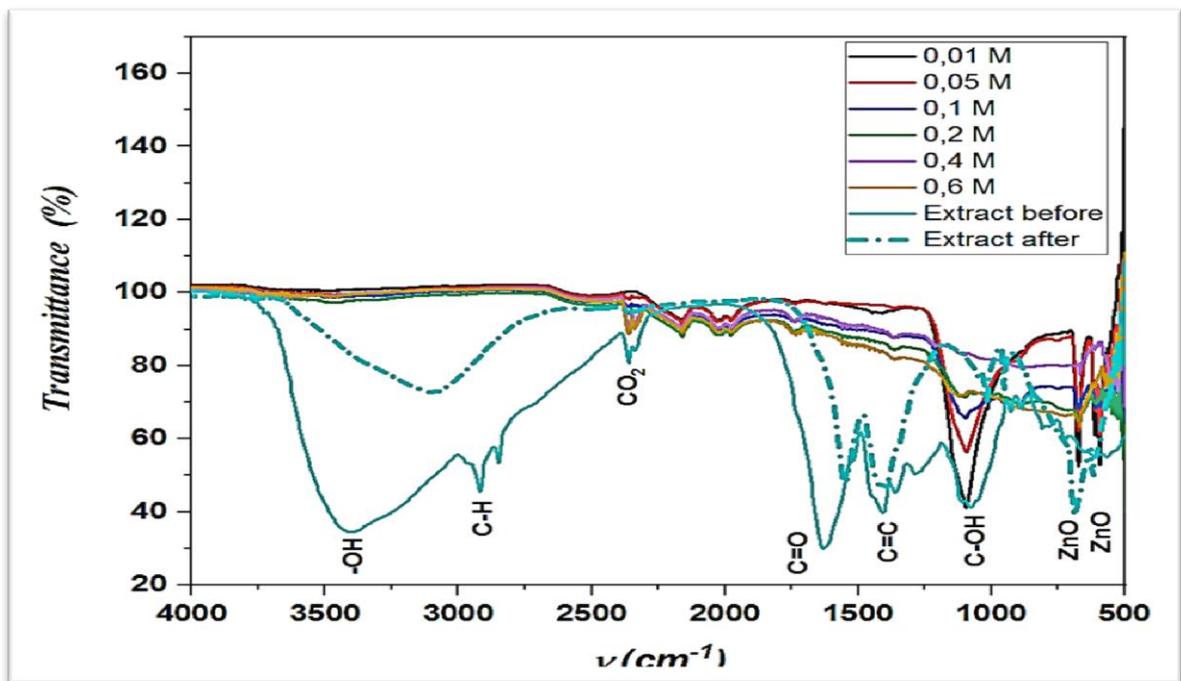


Fig III.9 : Spectres infrarouge de l'extrait de Phoenix Dactylifera. L et les nanoparticules de ZnO synthétisées avec différentes concentrations

4.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.10 présente les résultats de DRX des nanoparticules de ZnO synthétisées et recuites à 450 °C à différentes concentrations d'acétate de zinc. On voit clairement que les pics de diffraction sont présents dans tout le spectre de l'échantillon. Divers plans de cristal tels que (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (202) (104) et (203)

correspondent bien avec la structure würtzite hexagonal de ZnO ayant la carte JCPDS N° : 01-089-0510. Les intensités des pics (100), (002) et (101) augmentent légèrement avec l'augmentation de la concentration d'acétate de zinc dans la solution jusqu'à 0,4 M, puis diminuent pour la dernière concentration. La présence de pics (100),(002) et (101) dans le spectre de DRX indique la formation de la haute pureté de cristallisation des nanoparticules de ZnO [8]. De plus, aucun pic n'a été observé pour d'autres impuretés.

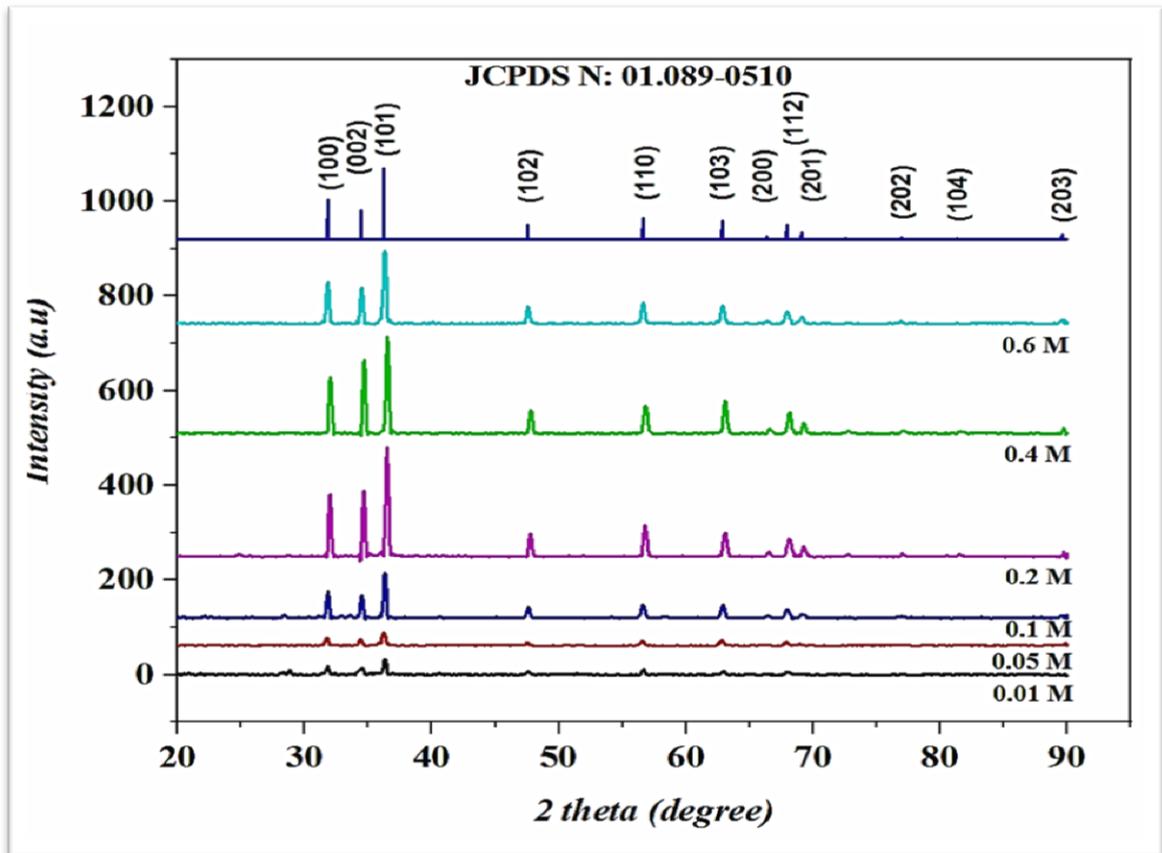


Fig III.10 : Diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO en fonction de la concentration

❖ **Calcul de la taille de grain des nanoparticules de ZnO**

La taille moyenne de la cristallite des nanoparticules de ZnO a été estimée selon l'équation de Scherrer [9].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq III.3})$$

Où D est la taille cristalline, β la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense (FWHM), λ la longueur d'onde des rayons X (1,5406 Å) et θ est l'angle de Bragg. Comme

indiqué au tableau III.2 et illustré dans la figure III.11, la taille moyenne des cristaux se situait dans la gamme de 19,77 et 26,28nm.

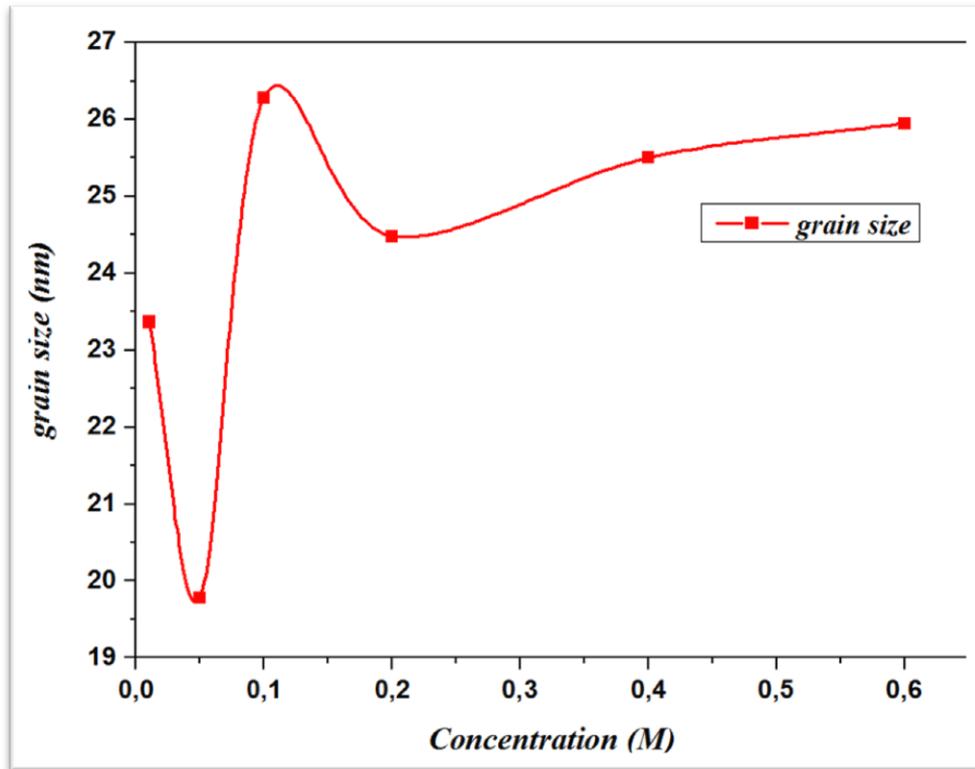


Fig III.11 : Taille de grain de nanoparticules de ZnO avec différentes concentrations d'acétate de zinc

D'après la figure III.11 qui donne la relation entre la taille des grains de nanoparticules et la concentration de l'acétate de zinc, on peut constater que la taille de nanoparticules augmente au fur et à mesure avec l'augmentation de la concentration du précurseur, cela peut être due au phénomène de croissance pendant la formation de nanoparticules de ZnO

❖ **Détermination de coefficients de texture $TC(hkl)$**

Différents coefficients de texture $TC(hkl)$ qui mesurent le degré relatif d'orientation préférée parmi les plans de cristaux, ont été calculés à partir des données radiographiques à l'aide de la formule suivante [10, 11]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl) / I_o(hkl)}{N^{-1} \sum_n I(hkl) / I_o(hkl)} \quad (\text{Eq III.4})$$

Où $I(hkl)$ est l'intensité relative mesurée du plan (hkl) dans ce travail, $I_0(hkl)$ est l'intensité standard du plan considéré (hkl) , prise à partir des données JCPDS, N est le nombre de réflexion et n est le nombre de pics de diffraction (dans ce travail est égal à 9). Pour différentes concentrations, seules les valeurs $TC(hkl)$ de (002), (100), (101), qui sont les intensités de pics les plus élevées sont indiquées dans la figure III.12.

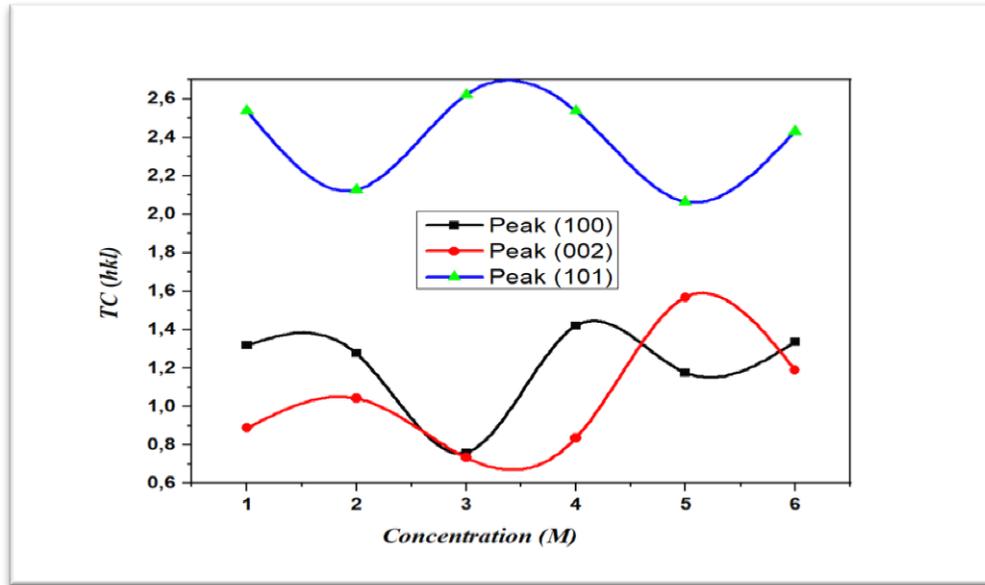


Fig III.12 : Coefficient de texture des nanoparticules de ZnO à différentes concentrations

Les paramètres du réseau (a et c) sont donnés comme suit [12]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{Eq III.5})$$

et

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq III.6})$$

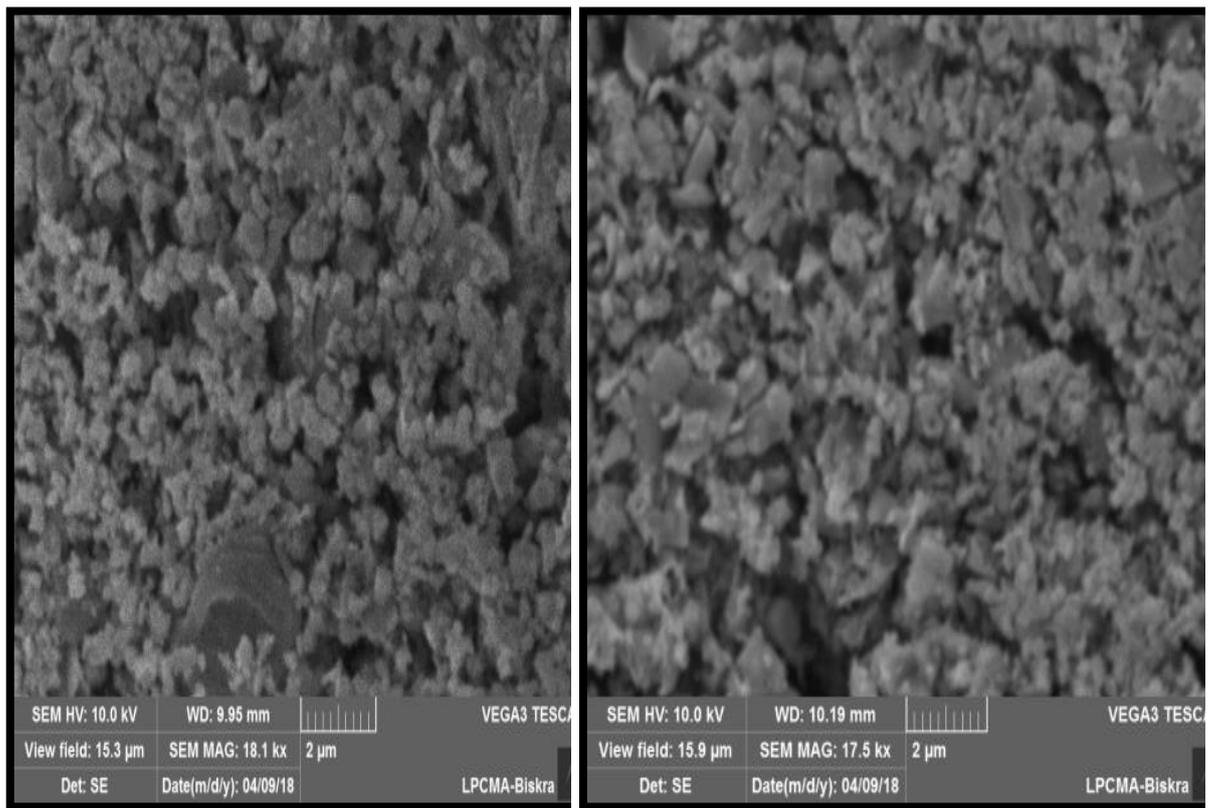
Où d_{hkl} et (hkl) sont la distance inter planaire et les indices de Miller, respectivement. Les constantes du réseau (a et c) sont indiquées dans le tableau III.2, Elles sont presque égales à celles de la carte JCPDS N° 01-089-0510, ($a_0 = b_0 = 3.2488 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5.2054 \text{ \AA}$) sont par exemple dans le cas d'un échantillon de 0.1M ($a = b = 3.2472 \text{ \AA}$, $c = 5.1964 \text{ \AA}$).

Tableau III.2: Valeurs des paramètres : d_{hkl} , taille moyenne du grain, paramètres de réseau de la synthèse verte de ZnO avec différentes concentrations

Concentration (M)	hkl	θ (°)	paramètres de réseau (Å) $\Delta a = a - a_0, \Delta c = c - c_0$	d (Å) standard	d (Å) calculé	D (nm) moyenne
0.01	100	1.817	$a = 3.2472$	2.81354	2.81258	
	002	4.418	$c = 5.2151$	2.60270	2.60755	23.3632
	101	6.288	$\Delta a = -0.0016$	2.47513	2.47607	
	102	7.518	$\Delta c = 0.0097$	1.91058	1.91348	
0.05	100	1.724	$a = 3.2569$	2.81354	2.82057	
	002	4.397	$c = 5.2146$	2.60270	2.60732	19.7798
	101	6.198	$\Delta a = 0.0081$	2.47513	2.48160	
	102	7.503	$\Delta c = 0.0092$	1.91058	1.91407	
0.1	100	1.724	$a = 3.2281$	2.81354	2.80054	
	002	4.397	$c = 5.1964$	2.60270	2.59071	26.2841
	101	6.198	$\Delta a = 0.0207$	2.47513	2.47059	
	102	7.503	$\Delta c = 0.009$	1.91058	1.91047	
0.2	100	1.724	$a = 3.2281$	2.81354	2.79568	
	002	4.397	$c = 5.1964$	2.60270	2.59824	24.4817
	101	6.198	$\Delta a = 0.0207$	2.47513	2.46410	
	102	7.503	$\Delta c = 0.009$	1.91058	1.91047	
0.4	100	1.957	$a = 3.2301$	2.81354	2.79741	
	002	4.624	$c = 5.1753$	2.60270	2.58767	25.4999
	101	6.365	$\Delta a = 0.0187$	2.47513	2.46225	
	102	7.598	$\Delta c = 0.0300$	1.91058	1.90100	
0.6	100	1.724	$a = 3.2524$	2.81354	2.81674	
	002	4.397	$c = 5.2032$	2.60270	2.60162	25.9489
	101	6.198	$\Delta a = -0.0036$	2.47513	2.47589	
	102	7.503	$\Delta c = 0.0021$	1.91058	1.91060	

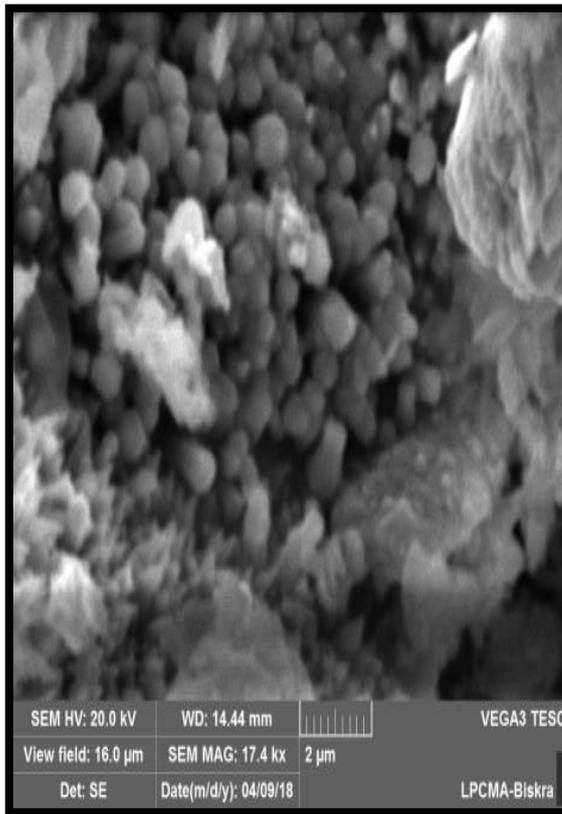
❖ **Etude Morphologique**

La figure III.13 (a-f) présente des images MEB des nanoparticules de ZnO synthétisés. Il est clairement démontré que, de manière générale, les nanoparticules sont plus dépendantes de la concentration d'acétate de zinc. Différentes formes irrégulières sont observées; un mélange de coton séché et de feuilles (Figure III.13a et b) dans le cas des concentrations (0,01 et 0,05M). Tandis que pour 0,2 et 0,6 M, les nanoparticules deviennent plus grandes et ont des formes de laine polaire comme on le voit dans (Figure III.13d et f). Mais, pour la concentration de 0,1 et 0,4 M d'acétate de zinc, comme le montrent leurs images MEB (Figure III.9c, c', e et e' (agrandies)), on a observé qu'il y a plus d'une forme (le long bâton forme des nanoparticules et n'a qu'une forme longitudinale) et même ils deviennent plus grands en dimension et contenant, parfois, des monocristaux (Figure III.13 c' et e').

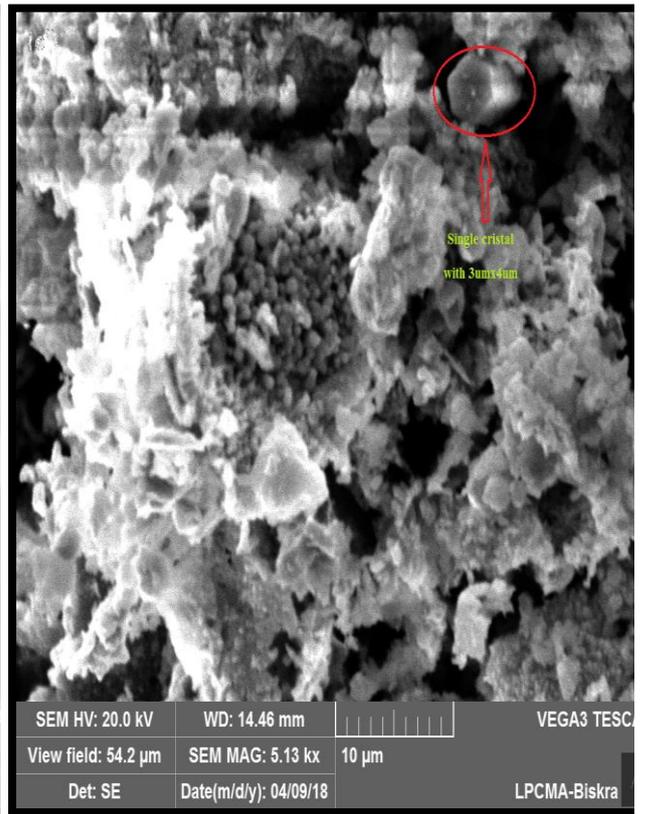


a

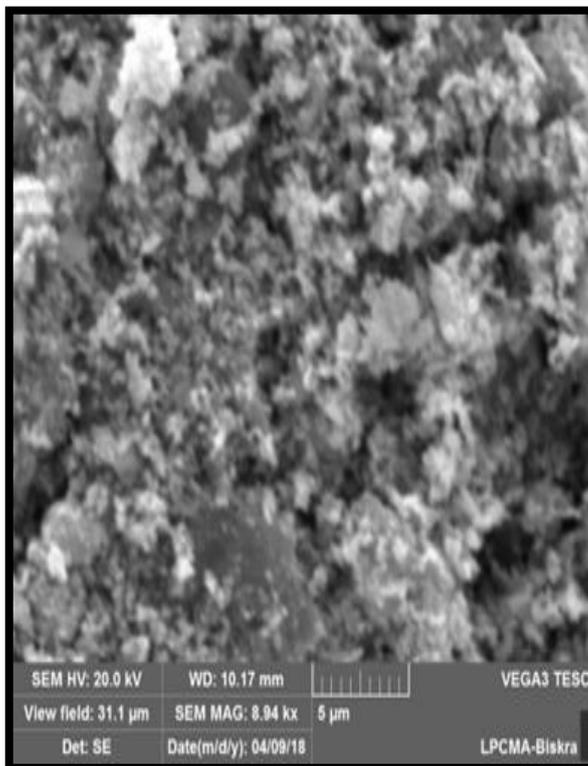
b



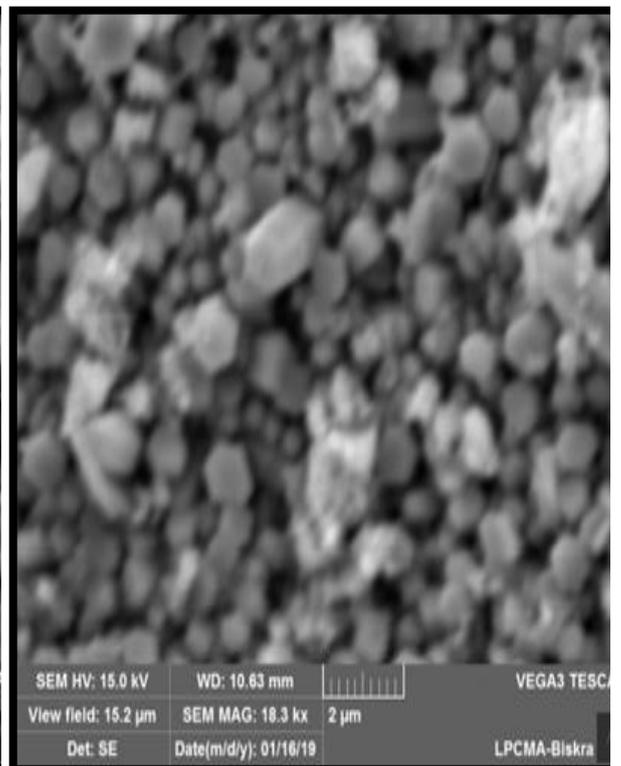
c



c'



d



e

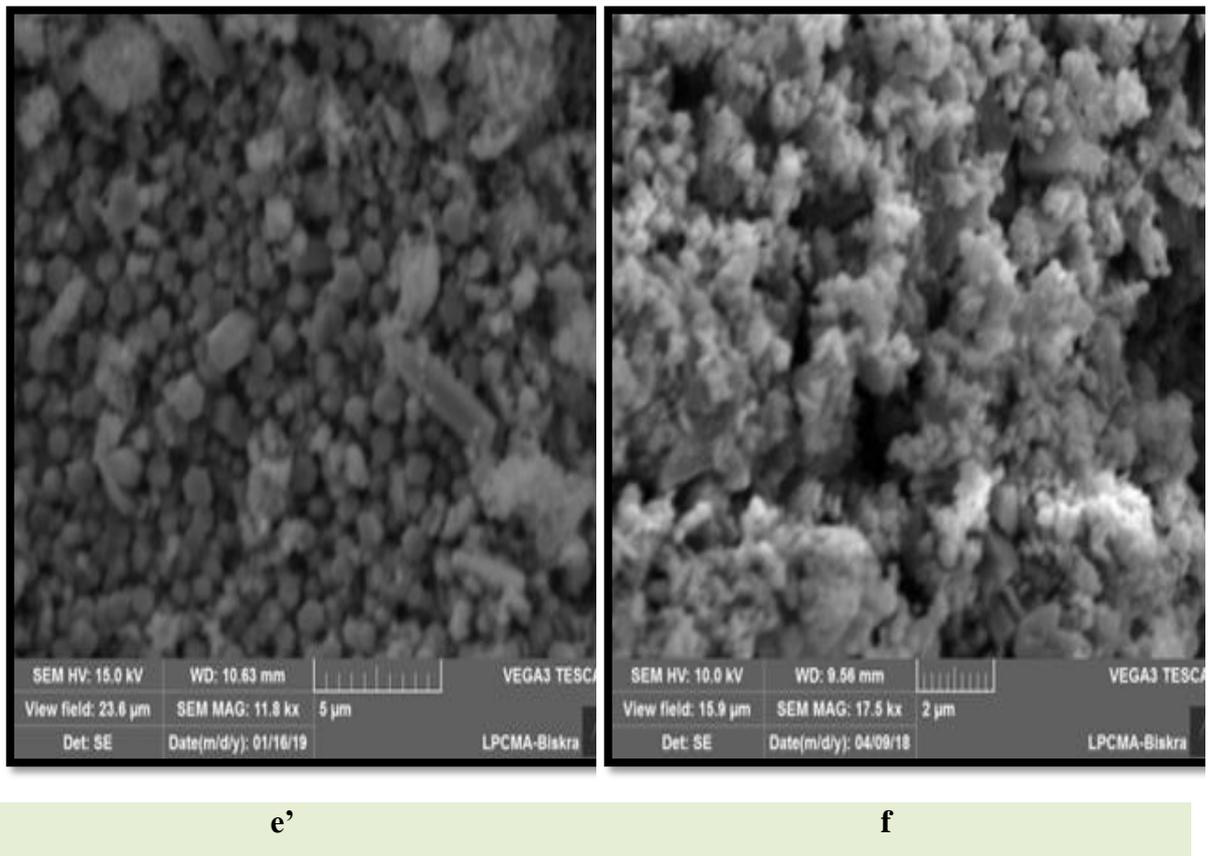


Fig III.13 : Images MEB de nanoparticules de ZnO : (a) 0.01 M, (b) 0.05 M, (c) 0.1 M, (c') 0.1 M image focalisée, (d) 0.2 M, (e) 0.4 M, (e') 0.4 M image focalisée, (f) 0.6 M

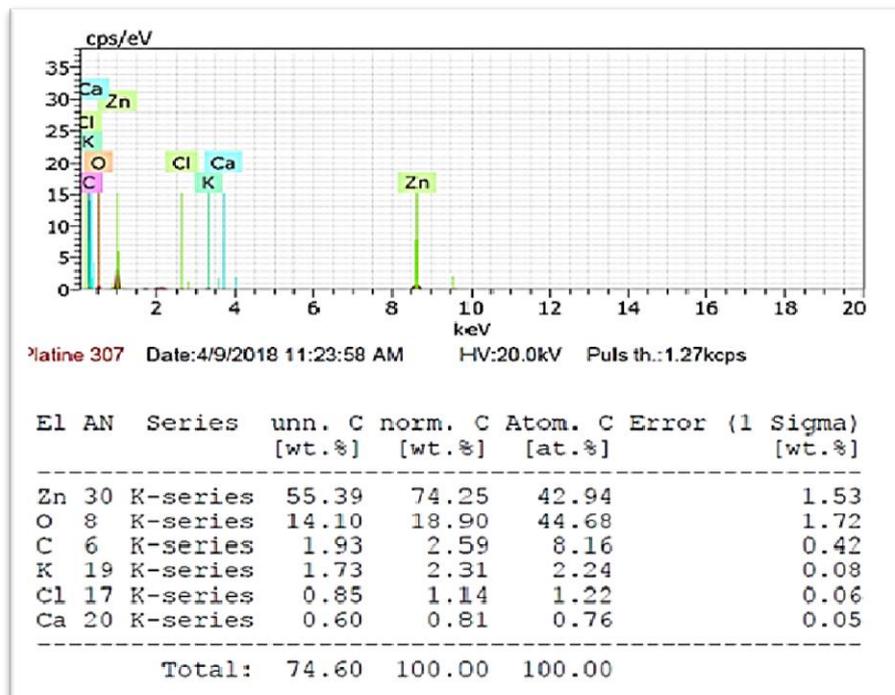


Fig III.14 : EDX de nanoparticules de ZnO

Une analyse plus poussée des nanoparticules d'oxyde de zinc, par EDX, comme le montre la Figure III.14 et ses données associées, confirme la présence de zinc et d'oxygène, avec un pourcentage de poids d'environ 42,94 % Zn et 44,68 % O.

En conséquence de cette synthèse verte de nanoparticules de ZnO, il nous semble que la quantité d'acétate de zinc dans le rapport (acétate / extrait de feuille) joue un rôle clé dans la production et la stabilisation de nanoparticules de l'oxyde de zinc. Il a constaté qu'en augmentant la concentration, la taille et la forme des nanoparticules change aussi; parfois, cela conduit à une formation des monocristaux de ZnO. Seulement comme information, la réduction verte des sels de zinc commence rapidement, et la formation de nanoparticules d'oxyde de zinc est indiquée par des changements dans la couleur de la solution de mélange, du vert au brun foncé, comme cela a été observé dans des travaux précédents de la synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de cuivre [7]. Sur la base de la présence de bandes d'absorbance à 3264, 1605, 1442, 1283 et 1049 cm^{-1} de polyphénols, puis de sa disparition de l'extrait après son utilisation comme indiqué dans la figure 4, il nous semble que ce dernier joue un rôle primordial dans la stabilisation des nanoparticules d'oxyde de zinc et du monocristaux.

5. Conclusion

Dans cette étude, nanoparticules de ZnO et monocristaux ont été préparés avec succès à partir de l'extrait de *Phoenix Dactylifera. L* pour la première fois. On a étudié l'effet de la concentration d'acétate de zinc dans la gamme de (0,01 à 0,6 M) sur la formation de nanoparticules. DRX montre la bonne qualité cristalline du produit ZnO avec des pics très bien définis le long (002), (100), (101), qui sont les plus hautes intensités de pics et indexés comme une structure hexagonale (würtzite). La taille des grains de nanoparticules de ZnO synthétisés sont comprises entre 19,77 et 26,28 nm. Le MEB a montré que les nanoparticules de synthèse verte contiennent parfois des monocristaux de ZnO ayant une dimension supérieure à $4\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$, obtenus avec une concentration d'acétate de zinc de 0,1 et 0,4M. L'extrait de feuilles de *Phoenix Dactylifera. L* offre une méthode de synthèse des nanoparticules moins coûteuse et respectueuse de l'environnement. La variation de la concentration en acétate de zinc nous permet de contrôler strictement la taille et la forme des nanoparticules de ZnO.

6. Références bibliographique

- [1] N. Thovhogi, A. Diallo, A. Gurib-Fakim, and M. Maaza, "Nanoparticles green synthesis by Hibiscus sabdariffa flower extract: main physical properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 647, pp. 392-396, 2015.
- [2] S. Talam, S. R. Karumuri, and N. Gunnam, "Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles," *ISRN Nanotechnology*, vol. 2012, 2012.
- [3] F. Urbach, "The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids," *Physical Review*, vol. 92, p. 1324, 1953.
- [4] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium," *physica status solidi (b)*, vol. 15, pp. 627-637, 1966.
- [5] A. C. Taş, P. J. Majewski, and F. Aldinger, "Chemical preparation of pure and strontium-and/or magnesium-doped lanthanum gallate powders," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 2954-2960, 2000.
- [6] V. Bharathi, M. Sivakumar, R. Udayabhaskar, H. Takebe, and B. Karthikeyan, "Optical, structural, enhanced local vibrational and fluorescence properties in K-doped ZnO nanostructures," *Applied Physics A*, vol. 116, pp. 395-401, 2014.
- [7] D. Berra, S. Laouini, B. Benhaoua, M. Ouahrani, D. Berrani, and A. Rahal, "GREEN SYNTHESIS OF COPPER OXIDE NANOPARTICLES BY PHEONIX DACTYLIFERA L LEAVES EXTRACT," *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 13, pp. 1231-1238, 2018.
- [8] P. Nethravathi, G. Shruthi, D. Suresh, H. Nagabhushana, and S. Sharma, "Garcinia xanthochymus mediated green synthesis of ZnO nanoparticles: photoluminescence, photocatalytic and antioxidant activity studies," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 8680-8687, 2015.
- [9] P. Scherrer, "Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, ed: Springer, 1912, pp. 387-409.

- [10] G. Leonhardt, "VV Nemoshkalenko, VG Aleshin. Electron Spectroscopy of Crystals. Plenum Press New York 1979 XIV, 360 Seiten, 187 Abbildungen, 53 Tabellen, 510 Literaturzitate. Preis US \$49.50," *Kristall und Technik*, vol. 16, pp. 982-982, 1981.
- [11] P. Paufler, "CS Barrett, TB Massalski. Structure of Metals. Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris Frankfurt/M 1980 654 Seiten, 113 Abbildungen, 19 Tabellen und über 1400 Literaturhinweise. Preis US \$20.-," *Kristall und Technik*, vol. 16, pp. 982-982, 1981.
- [12] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernede, M. Addou, M. A. Lamrani, M. Regragui, *et al.*, "Physico-chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis," *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 1823-1829, 2006.

Chapitre IV

Effet de différents sels

métalliques de zinc sur le type

du produit

1. Introduction

Actuellement, la synthèse verte de nanoparticules de ZnO via des extraits aqueux de plantes, est un meilleur choix en raison de la simplicité de la technique de la synthèse, le faible coût d'énergie et respectueux de l'environnement. Parmi les plantes utilisées pour la synthèse des nanoparticules de ZnO, on cite: *Carica papaya* [1], *prunus dulcis* [2], *Tecoma castanifolia* [3], *Phoenix Dactylifera. L* [4]. *Phoenix Dactylifera. L* est une plante très importante dans les zones arides et semi-arides chaudes. À l'heure actuelle, il n'y a aucun rapport antérieur sur la synthèse de ZnO avec différents sels métalliques avec l'extrait de feuilles *Phoenix Dactylifera. L*. Par conséquent, dans ce travail, nous étudions les effets de différents sels métalliques avec l'extrait de feuilles *Phoenix Dactylifera. L* dans la synthèse verte des nanoparticules de ZnO, ainsi que la caractérisation des matériaux obtenus.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Préparation d'extrait de *Phoenix Dactylifera. L*

Immerger 50 g de feuilles de *Phoenix Dactylifera. L* séchées, nettoyées et bien écrasées dans 500 ml d'eau distillée sous agitateur magnétique pendant 24 heures à la température ambiante. Le mélange a été filtré avec le papier filtre. L'extrait de *Phoenix Dactylifera. L* filtré a été conservé au réfrigérateur à 6 ° C pour d'autres applications.

2.2 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc

Tous les sels métalliques utilisés dans l'expérience proviennent de sources commerciales et sont utilisés sans autre purification. On prépare trois solutions aqueuse de différents sels métalliques telle que l'acétate de zinc déshydratant ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), nitrate de zinc hexa hydraté ($Zn(NO_3)_2$) et sulfate de zinc ($ZnSO_4$), la concentration et le volume de chaque solution aqueuse est 0.4 M et 200 ml respectivement. 200 ml de chaque sel de zinc préparé été mélangé goutte a goutte avec 100 ml d'extrait filtré de *Phoenix Dactylifera. L*. Les trois mélanges homogènes obtenus sont chauffée à 80°C sur une plaque chauffante sous une agitation pendant 30minutes. Les mélange obtenus ont été recueillis par centrifugation à 4000 tr/min pendant 15 minutes, puis lavé à l'eau distillée pour éliminer tout résidu de l'extrait et séché à 100°C avant son recuit à 450°C pendant 3 heures pour éliminer les impuretés. Les poudres ainsi obtenues ont été stockées dans des récipients pour différentes caractérisations.

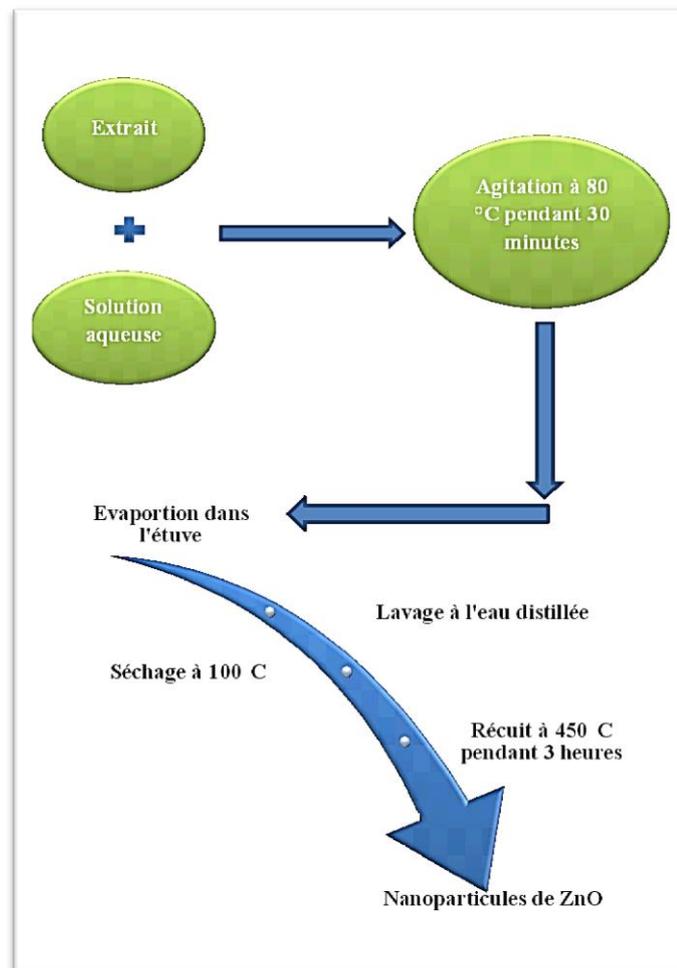


Fig IV.1 : Schéma de la synthèse des nanoparticules



Fig IV.2 : Nanoparticules synthétisées par différents sels métalliques

2.3 Propriétés physiques des produits utilisées

➤ **L'acétate de zinc**

La formule moléculaire : $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (déshydratant)

Apparence : Solide cristallin

Masse molaire : 219,50 g/mol

État physique : Solide

Densité : 1,735 g/cm³ à 20°C

Point de fusion : 237°C

Solubilité dans l'eau : 43 g/100 ml (20 °C)

➤ **Nitrate de zinc**

La formule moléculaire : $Zn(NO_3)_2$ (hexahydrate)

Apparence : cristaux incolores et déshydratés

Masse molaire : 297.49 g/mol

État physique : Solide

Densité : 2.065 g/cm³

Point de fusion : 36.4 °C

Solubilité dans l'eau : 184.3 g/100 ml, 20 °C

➤ **Sulfate de zinc**

La formule moléculaire : $ZnSO_4$ (heptahydrate)

Apparence : poudre blanche

Masse molaire : 287.53 g/mol

État physique : Solide

Densité : 2.072 g/cm³

Point de fusion : 100 °C

Solubilité dans l'eau : 57.7 g/100 ml à 20 °C

3. Caractérisation des nanoparticules de ZnO

3.1 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Vis est une technique largement utilisée pour examiner les propriétés optiques des matériaux examinés, elle offre des informations sur les transitions électroniques possibles qui peuvent se produire dans la poudre synthétisée. Le spectre d'absorption UV-Vis résultant offre des renseignements sur les transitions entre les orbitales des ions qui situer dans le solide ainsi que la largeur de bande interdite. Pour

obtenir les spectres d'absorption UV-Vis, un spectrophotomètre Shimadzu UV-Vis modèle 1800 fonctionnant dans la gamme 200-900 nm a été utilisé.

3.2 Spectroscopie FTIR

Un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier a été utilisé d'abord pour identifier la présence de groupes fonctionnels chimiques dans l'extrait de feuilles, ensuite pour étudier la formation de liaisons Zn-O après le précipité de recuit à 450°C. À cette fin, On a utilisé un appareil de réflectivité atténuée totale (ATR) Thermo scientific-Nicolet iS5 de l'ordre de 4000-400cm⁻¹.

3.3 Diffraction des rayons X (XRD)

La structure cristalline ainsi que la taille des nanoparticules a été étudiée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (XRD, Mini Flex 600 Rigaku) avec rayonnement K α de cuivre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) dans une plage de 2θ de 20 à 90°, alors que les rayons X ont été produits avec 30 kilovolts et à 20 mA. Pour identifier les phases présentes dans le solide, les tâches structurelles ont été effectuées concernant la carte N° 01-089-1397 de poudre de ZnO selon la base des données JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard).

4. Résultats et discussions

4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X de nanoparticules de ZnO avec différentes sels métalliques sont présentés sur la Figure IV.3. Pour l'acétate et le nitrate de zinc, on observe les différents pics appartenant à (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (104) et (203) plans qui indiquent que les nanoparticules de ZnO sont de nature poly cristalline. De plus, nous pouvons observer l'écart de position de pointe par rapport aux données de référence du ZnO (JCPDS N°: 00-089-1397). (100), (002) et (101) l'intensité des pics diminue avec le nitrate de zinc mais augmente avec l'acétate de zinc. Pour le sulfate de zinc, le spectre indique la présence de würtzite hexagonale et de structure orthorhombique (ZnO) et (ZnSO₄). Les pics de réflexion de Bragg ont observé les plans (020), (110), (130), (040) et (002) des structures orthorhombiques ZnSO₄ et bien compatible avec les données de référence JCPDS N° : 00 – 032 – 1476 (Joint Committee Powder Diffraction System) confirmant la formation du produit des nanoparticules de ZnSO₄. Alors que les pics restants des structures cristallines hexagonales de ZnO vont bien adaptée avec le (JCPD N°: 00 – 089 – 1397).

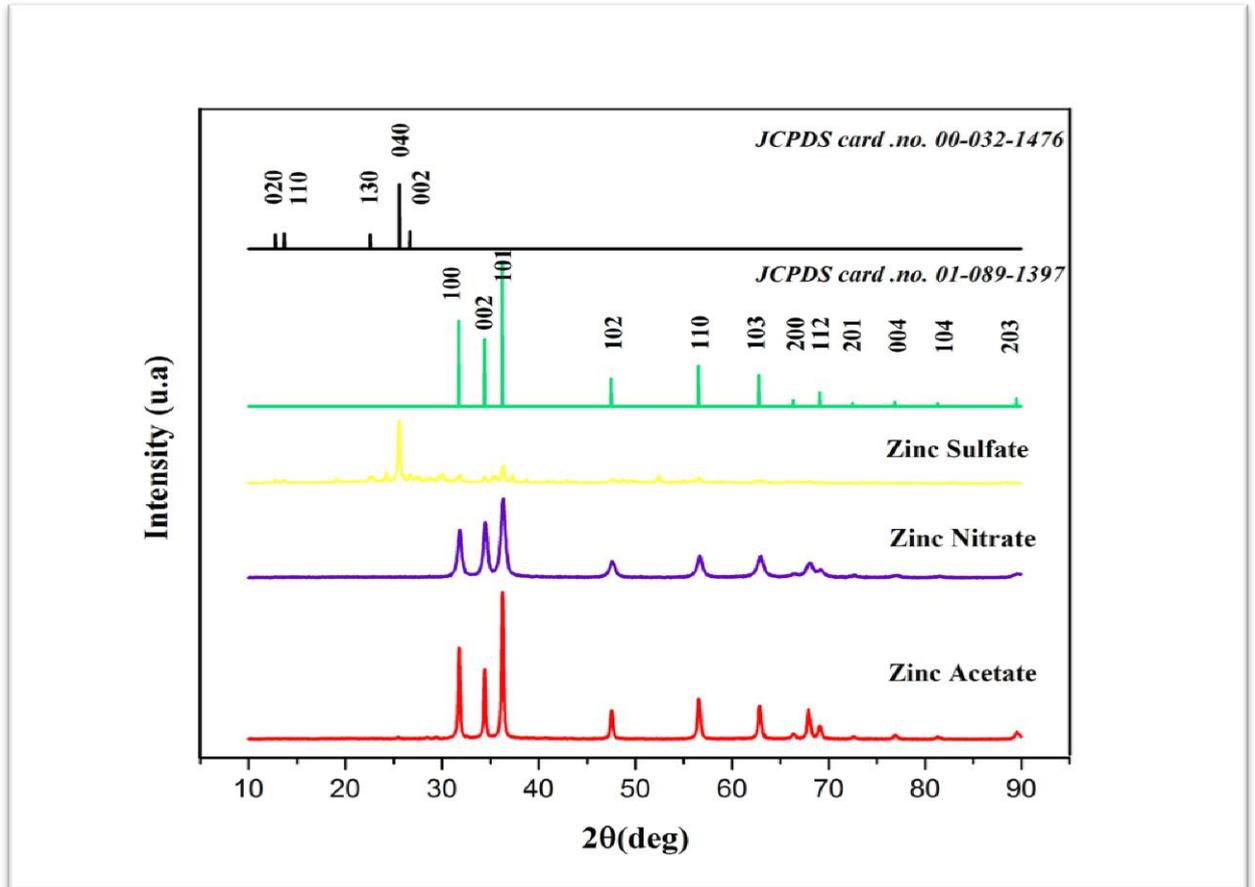


Fig IV.3 : Diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO en fonction de différents sels métalliques

❖ **Calcul de la taille de grain des nanoparticules**

La taille des cristallites (D) du ZnO a été calculée à l'aide de la formule de Debye-Scherrer [5].

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq IV.1})$$

Où

λ est la longueur d'onde (1,54 Å).

β est la largeur à mi-hauteur (FWHM).

θ est l'angle de Bragg.

Comme indiqué dans le tableau IV.1et illustré dans la figure IV.4, la taille moyenne des cristallites se situait dans l'intervalle de 19,73 à 41,20 nm.

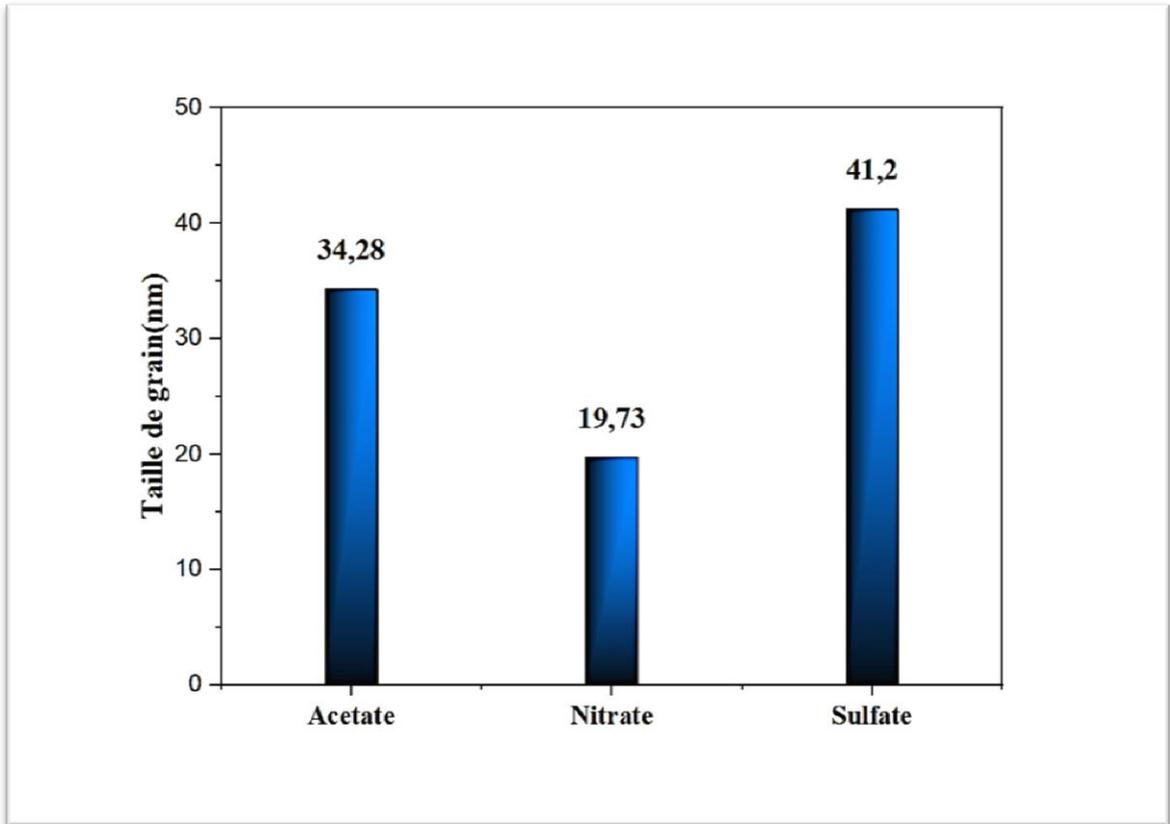


Fig IV.4 : Taille de grain de nanoparticules de ZnO en fonction de différents sels métalliques

❖ **Détermination de coefficients de texture $TC(hkl)$**

Différents coefficients de texture $TC(hkl)$ qui mesurent le degré relatif d'orientation préférée parmi les plans de cristaux, ont été calculés à partir des données radiographiques à l'aide de la formule suivante [6, 7]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl) / I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n I(hkl) / I_0(hkl)} \quad (\text{Eq IV.2})$$

Où

$I(hkl)$ est l'intensité relative mesurée du plan (hkl) dans cette étude.

$I_0(hkl)$ est l'intensité standard du plan considéré (hkl) , prise à partir des données JCPDS.

N est le nombre de réflexion.

n est le nombre de pics de diffraction (dans ce travail est égal à 9).

Les paramètres de réseau pour l'acétate de zinc et le nitrate (a et c) sont donnés comme suit [8].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eq IV.3})$$

et

$$1/d_{hkl}^2 = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq IV.4})$$

Les paramètres de réseau pour le sulfate de zinc (a, b et c) sont donnés comme suit :

$$1/d_{hkl}^2 = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq IV.5})$$

Où d_{hkl} et (hkl) sont la distance inter planaire et les indices de Miller respectivement. Les constantes de réseau (a, b et c) pour le ZnO et (a, b et c) pour le ZnSO₄ sont présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Estimation des paramètres structural des nanoparticules de ZnO et ZnSO₄

Sel métallique	hkl	2θ (Deg)	paramètres de réseau (nm)	$d(\text{Å})$ standard	$d(\text{Å})$ Calculé	Taille de grain (nm)
Acétate de Zinc	100	31.37	a= 0.32473	2.81718	2.818715	34.28
	002	34.34	b= 0.32473	2.606050	2.606053	
	101	36.21	c= 0.52153	2.47842	2.47840	
	102	47.48		1.91322	1.91324	
Nitrate de Zinc	100	31.77	a= 0.32490	2.81415	2.81425	19.73
	002	34.44	b= 0.32490	2.60345	2.60336	
	101	36.25	c= 0.52162	2.47570	2.47582	
	102	47.54		1.91107	1.91100	
Sulfate de Zinc	020	12.67	a= 0.73600	6.98100	6.98110	41.20
	110	13.56	b= 1.39600	6.52400	6.52450	
	130	22.54	c= 0.67900	3.94100	3.94120	
	040	25.45		3.49600	3.49650	

4.2 Spectroscopie infrarouge

La figure IV.5 montre les spectres infrarouges de l'extrait naturel de *Phoenix Dactylifera. L.* avant son utilisation et le produit synthétisé à base de différents sels métalliques qui a été séché à 100°C ainsi que les nanoparticules de ZnO obtenues suite au recuit à 450°C. le spectre infrarouge de l'extrait avant utilisation montre une large bande vibrante d'étirement correspond à 3422 cm⁻¹ est liée à O—H libre dans les liaisons de molécule et de groupe O—H. Les pics à 2935 et 1402 cm⁻¹ peuvent être attribués à —CH₂— et C—C dans le cycle aromatique, respectivement.

Chapitre IV : Effet de différents sels métalliques de zinc sur le type du produit

Les bandes de 1631 et de 1208 à 1070 cm^{-1} représentent le groupe carbonyle (C=O) et les liaisons C—OH, respectivement. Alors que le pic autour de 2354 cm^{-1} correspond au mode de vibration CO_2 [9], qui peut être dû à l'absorption du dioxyde de carbone atmosphérique par l'extrait.

Dans le spectre de nanoparticules de ZnO synthétisés, de larges pics sont observés aux tours de 3150 et 2250 cm^{-1} , représentant les étirements OH et carbonyle dû par la présence d'acide phénolique et d'alcool respectivement. Le pic à 2100 cm^{-1} peut être dû à l'absorption de l'oxyde de carbone atmosphérique par les cations métalliques. Un pic à 1650 cm^{-1} peut provenir du groupe C=O de l'acide carboxylique et des esters. Le pic près de 1450 cm^{-1} a été attribué aux vibrations de flexion C—H de la fonction aldéhyde ou cétonique.

Les pics environs 1000-500 cm^{-1} identifiés dans la zone d'empreintes digitales des oxydes métalliques qui sont généralement définis par des bandes intrinsèques d'absorption inférieures à 1000 cm^{-1} résultant de vibrations interatomiques, ainsi, les pics sont dû à la vibration C-O-C et sont affectés à diverses fonctionnalités aromatiques qui coexistent dans l'extrait [10, 11]. Tous les échantillons présentent une bande à 550 cm^{-1} attribuée aux vibrations de flexion du Zn-O, ce qui confirme sa formation [12].

Le spectre infrarouge de nanoparticules de ZnO calcinés, Un pic apparaît à environ 1083 cm^{-1} dû à l'acide carboxylique (COOH), bien que des pics soient observés à 1550 et à 1370 cm^{-1} en raison de l'étirement asymétrique et symétrique du carboxylate de zinc, cela est dû à l'oxydation des matériaux carbonés réactifs lors de la calcination.

Les résultats obtenus par les spectres infrarouges montrent que les composés phénoliques, flavonoïdes et autres composés de l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera. L.* peuvent exciter la stabilisation et la réduction des sels de zinc [13].

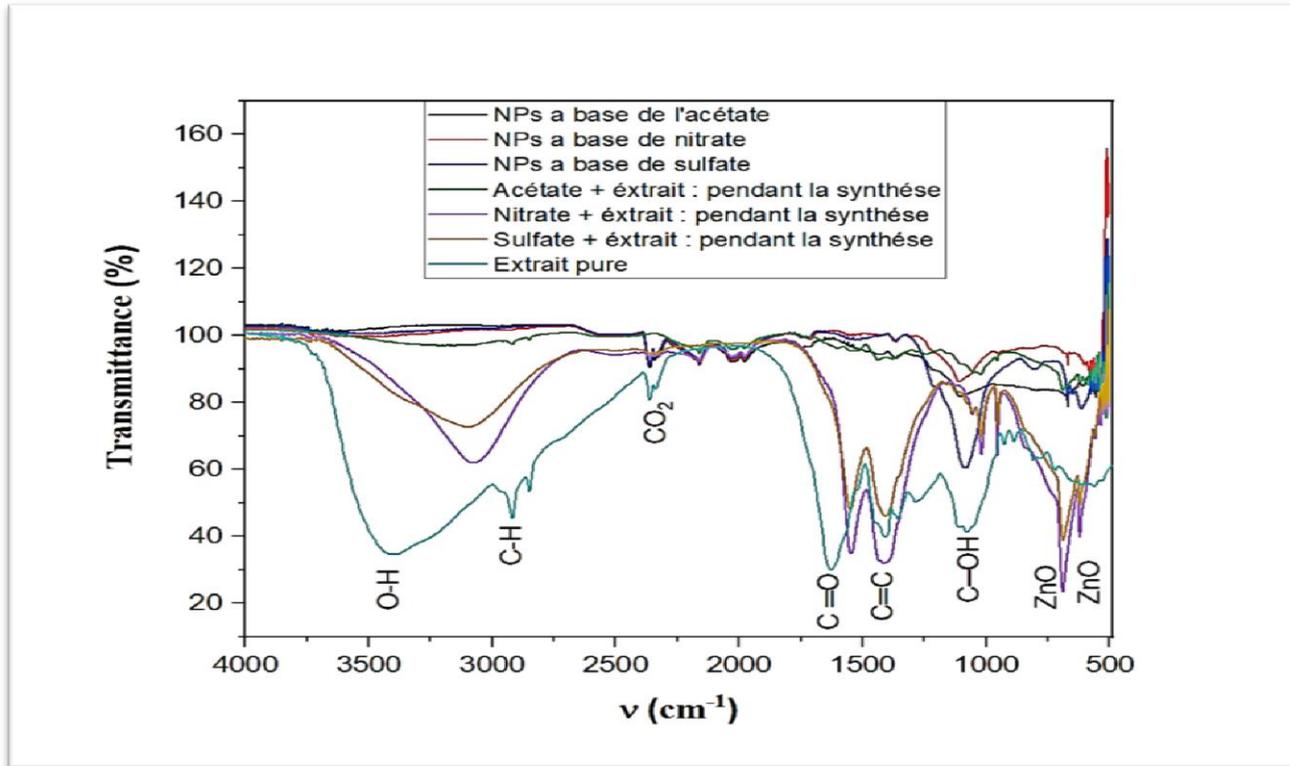


Fig IV.5 : Spectres infrarouge de l'extrait de Phoenix Dactylifera. L et les nanoparticules de ZnO synthétisées avec différents sels métalliques

4.3 UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-visible des nanoparticules de ZnO (Fig IV.6) révèlent un pic d'absorption caractéristique de ZnO observée dans la longueur d'onde 271 nm pour l'acétate de zinc, nitrate de zinc et la sulfate de zinc, le spectre d'adsorption des nanoparticules de ZnO a été enregistré dans l'intervalle de 200 à 800 nm [2], qui peut être associé à l'absorption intrinsèque de la bande interdite de ZnO liée à l'électron transitions de la bande de valence à la bande de conduction ($O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$) [14].

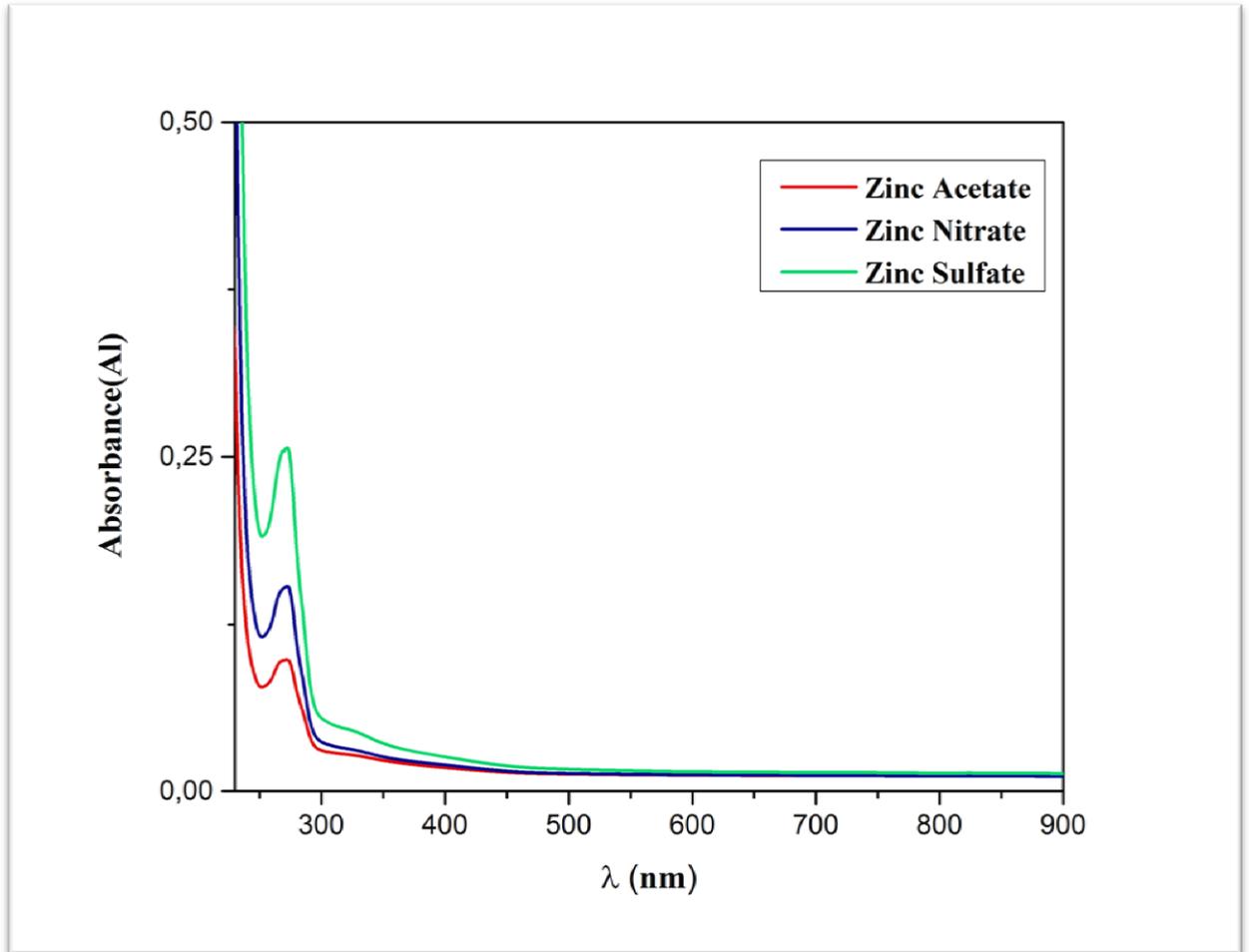


Fig IV.6 : Spectres de l'absorbance UV-vis des solutions de nanoparticules d'oxyde de zinc préparée avec différents sels métalliques

La Figure IV.7 représente les spectres de transmittance UV-Vis des mêmes échantillons, qui pour les nanoparticules de ZnO à base de l'acétate de zinc et le nitrate de zinc étaient plus de 85 % et pour les nanoparticules à base de sulfate de zinc étaient plus de 73 % dans la région (500-900nm). Une diminution brusque de cette transmission dans la région inférieure à 500nm a été observée, qui représente les bandes d'absorption fondamentales (bande de valence à bande de conduction des nanoparticules de ZnO).

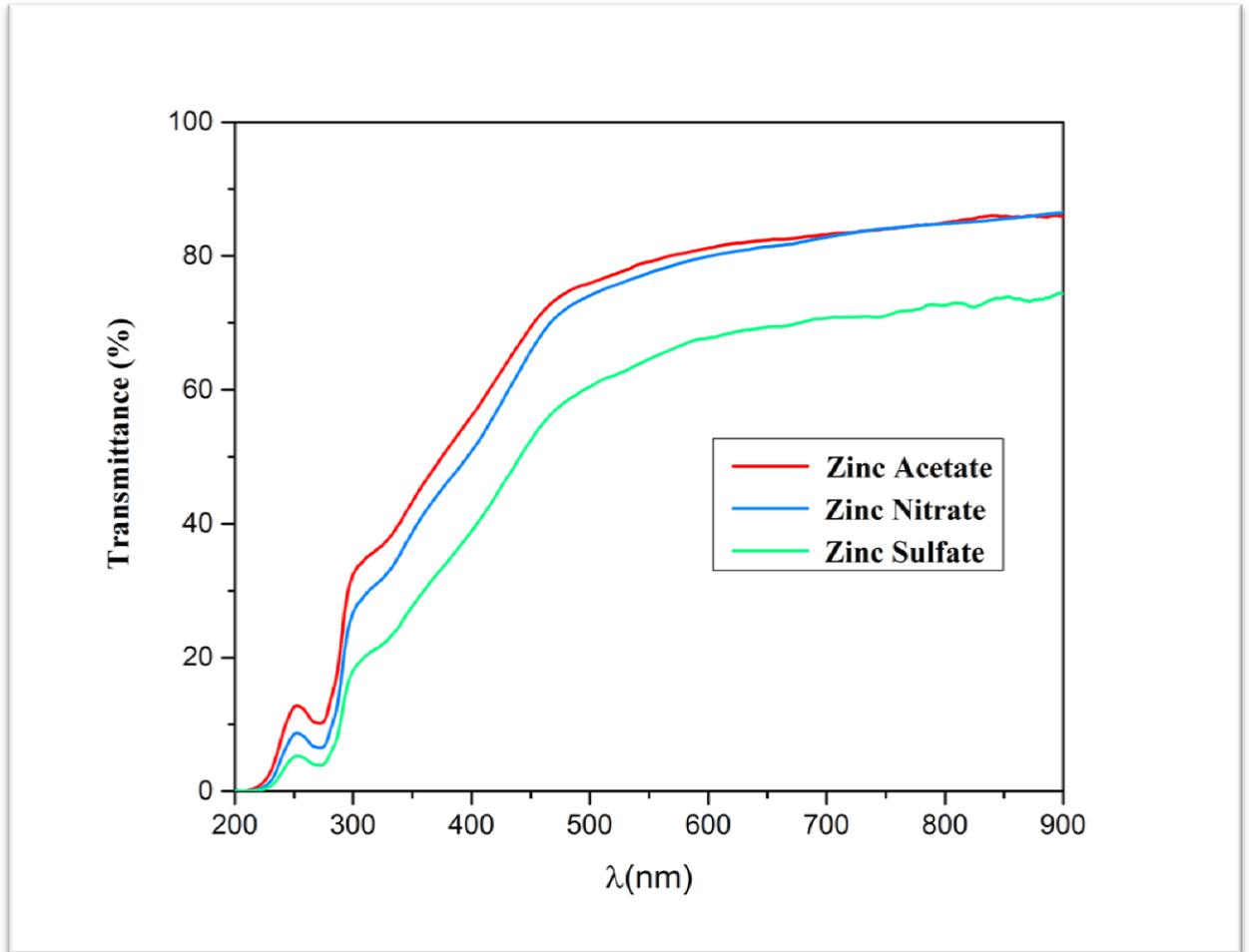


Fig IV.7 : Spectres de transmittance UV-Vis des solutions de nanoparticules d'oxyde de zinc préparée avec différents sels métalliques

❖ **Détermination des valeurs de la bande interdite (énergie de gap E_g)**

La bande interdite correspondante des nanoparticules de ZnO synthétisées a été calculée en utilisant la formule de Tauc [15].

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq IV.6})$$

Où

α est le coefficient d'absorption optique.

$h\nu$ est l'énergie photonique.

E_g c'est la bande interdite.

A est une constante.

Les valeurs E_g ont été déduites de l'extrapolation $(\alpha h\nu)^2=0$ et illustrées dans le tableau IV. 2 et la figure IV.8. L'énergie de bande interdite correspondante était de 2,78 eV ; 3,20 eV et 3,21 eV pour la sulfate de zinc, nitrate de zinc et l'acétate de zinc respectivement.

Chapitre IV : Effet de différents sels métalliques de zinc sur le type du produit

Les valeurs se situent dans la gamme rapportée dans la littérature pour les nanoparticules de ZnO [16-18].

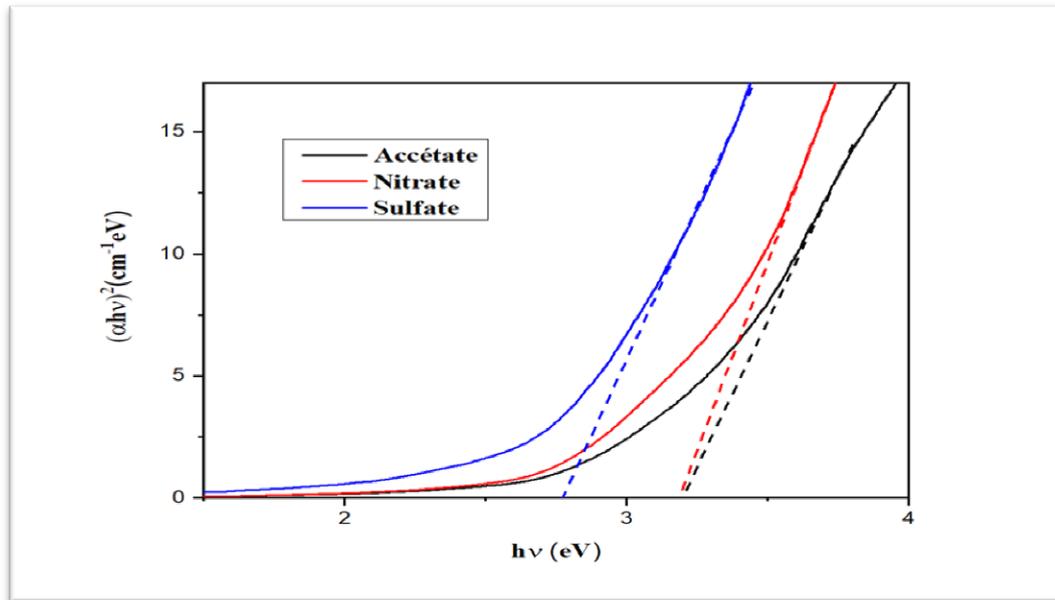


Fig IV.8: Estimation de l'énergie de gap (E_g) des nanoparticules de ZnO préparées à partir de la relation de Tauc

L'énergie de gap des nanoparticules synthétisées varie en fonction de la variation du sels métalliques utilisés, et il peut être démontré que chaque sel métallique utilisé dans la procédure de synthèse conduirait à une synthèse de nanoparticules spécifiques ayant des caractéristiques différentes.

Tableau IV.2: Valeurs des paramètres optiques : énergie de gap (E_g), énergie d'Urbach (E_u), et transmittance de la synthèse verte de ZnO avec différents sels métalliques

Sel métallique	Énergie de gap E_g (eV)	Énergie d'Urbach E_u (meV)	Transmittance (%)
Acétate de zinc	3.21	109	82
Nitrate de zinc	3.20	122	80
Sulfate de zinc	2.78	159	68

La figure IV.9 représente la variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction de différents sels métalliques, montre que les variations de l'énergie E_g et E_u sont très bien inversées, il est clair que la bande interdite optique est opposée au désordre.

L'énergie d'Urbach est plus grande pour les nanoparticules synthétisées par le sulfate de zinc devant les nanoparticules synthétisées par l'acétate de zinc et le nitrate de zinc.

D'autre part, comme cette énergie est associée au trouble du réseau micro structurel, la réduction de l'énergie d'Urbach avec la variabilité du sel métallique utilisé est due à l'augmentation de la consistance cristalline des nanoparticules synthétisées.

L'augmentation de l'énergie de gap au fur et à mesure avec la diminution de l'énergie d'Urbach indique que les défauts et les impuretés provenant de l'atome de zinc interstitiel disparaissent lorsqu'un meilleur précurseur tel que l'acétate de zinc et le nitrate de zinc est sélectionné pour la synthèse des nanoparticules de ZnO, ce qui permet de réorganiser la structure.

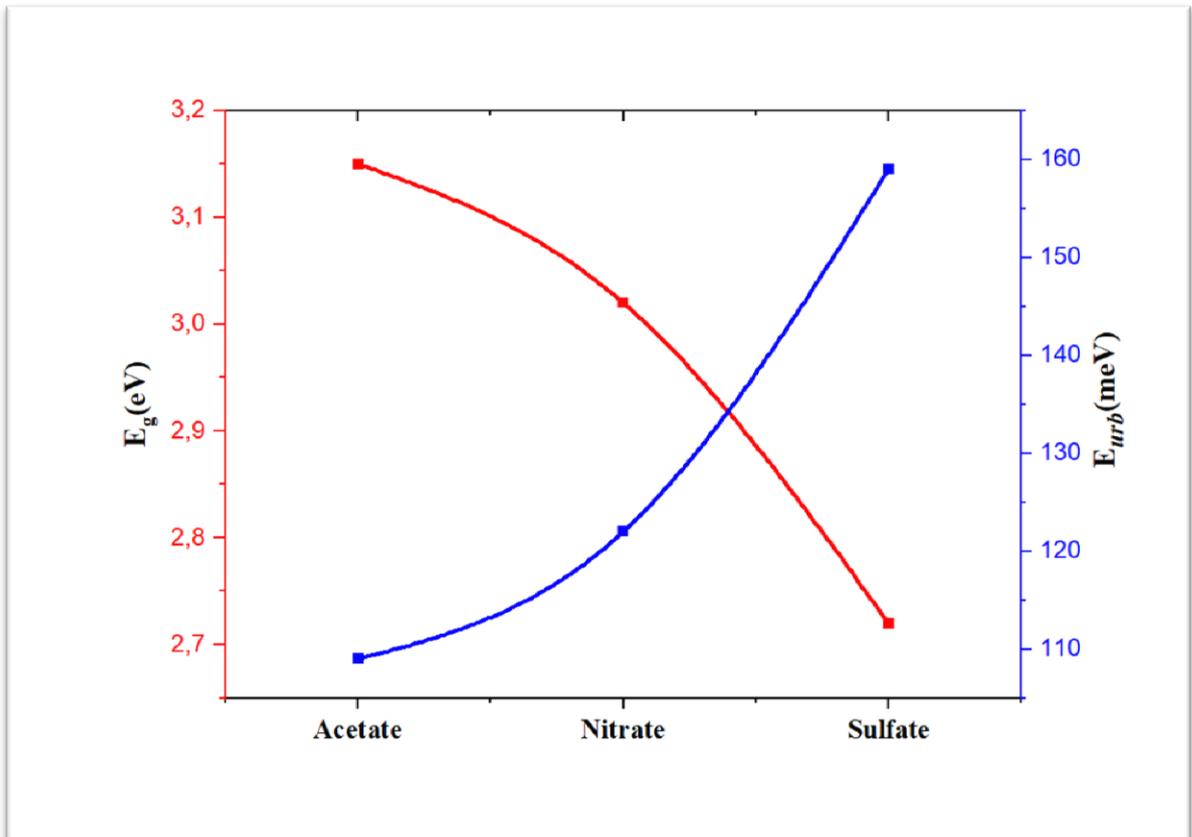


Fig IV.9 : variation de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach en fonction de différents sels métalliques

5. Conclusion

Dans ce travail, des nanoparticules de ZnO ont été synthétisées avec succès par l'extrait naturel de *Phoenix Dactylifera. L* utilisant différents sels métalliques et caractérisées à l'aide de différentes techniques.

L'analyse structurale des spectroscopies DRX confirme que les nanoparticules de ZnO résultants par l'acétate et le nitrate de zinc présentaient une phase cristalline avec des pics très bien définis (002), (100), (101), qui sont les plus hautes intensités de pics et indexés

Chapitre IV : Effet de différents sels métalliques de zinc sur le type du produit

comme une structure hexagonale (würtzite). et la taille des nanoparticules de ZnO a été calculée par la formule de Scherrer, d'après laquelle la taille des particules varie entre 19,7 et 34,2 nm pour le nitrate et l'acétate de zinc respectivement, et des nanoparticules de ZnSO₄ résultant par le sulfate de zinc dont la taille des particules 41,2 nm. Les résultats par DRX sont bien adaptés à la carte JCPDS N° : 00 – 0896 – 1397 pour les nanoparticules synthétisées utilisant l'acétate de zinc et le nitrate de zinc, par contre les résultats sont bien adaptés à la carte JCPDS N° : 00 – 032 – 1476 pour les nanoparticules synthétisées utilisant le sulfate de zinc. De plus, les spectres d'absorption infrarouge et UV-Vis confirme la présence de bande ZnO et présentaient certaines différences, selon le sel métallique de synthèse, où l'énergie de gap de NPs synthétisées à partir de l'acétate et le nitrate de zinc (3,20 et 3,21 eV) correspond bien avec la bande interdite du ZnO dans la littérature, par contre la valeur E_g de NPs préparées à partir de sulfate de zinc (2,78 eV) été inférieur à celle du ZnO, c'est une valeur estimée pour les NPs de ZnSO₄. La variation de sels métalliques comme précurseur nous permet de contrôler strictement non seulement la taille et la forme des nanoparticules, mais aussi la couleur et le type de nanoparticules ZnO ou ZnSO₄.

Les résultats obtenus démontrent que l'extrait naturel de *Phoenix Dactylifera. L* est un agent efficace et respectueux de l'environnement qui permet la production de nanoparticules de ZnO de taille contrôlées et de forme hautement cristallines.

6. Références bibliographique

- [1] R. Rathnasamy, P. Thangasamy, R. Thangamuthu, S. Sampath, and V. Alagan, "Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Carica papaya* leaf extracts for photocatalytic and photovoltaic applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, pp. 10374-10381, 2017.
- [2] G. T. Anand, D. Renuka, R. Ramesh, L. Anandaraj, S. J. Sundaram, G. Ramalingam, *et al.*, "Green synthesis of ZnO nanoparticle using *Prunus dulcis* (Almond Gum) for antimicrobial and supercapacitor applications," *Surfaces and Interfaces*, vol. 17, p. 100376, 2019.
- [3] G. Sharmila, M. Thirumarimurugan, and C. Muthukumaran, "Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Tecoma castanifolia* leaf extract: characterization and evaluation of its antioxidant, bactericidal and anticancer activities," *Microchemical Journal*, vol. 145, pp. 578-587, 2019.
- [4] D. Barani, B. Benhaoua, S. Laouini, H. Bentemam, N. Allag, D. Berra, *et al.*, "GREEN SYNTHESIS OF ZnO NANOPARTICLES USING PHOENIX DACTYLIFERA. L LEAF EXTRACT: EFFECT OF ZINC ACETATE CONCENTRATION ON THE TYPE OF PRODUCT," *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, vol. 14, 2019.
- [5] M. Golmohammadi, S. J. Ahmadi, and J. Towfighi, "Catalytic supercritical water destructive oxidation of tributyl phosphate: Study on the effect of operational parameters," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 140, pp. 32-40, 2018.
- [6] G. Leonhardt, "VV Nemoshkalenko, VG Aleshin. Electron Spectroscopy of Crystals. Plenum Press New York 1979 XIV, 360 Seiten, 187 Abbildungen, 53 Tabellen, 510 Literaturzitate. Preis US \$49.50," *Kristall und Technik*, vol. 16, pp. 982-982, 1981.
- [7] P. Paufler, "CS Barrett, TB Massalski. Structure of Metals. Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris Frankfurt/M 1980 654 Seiten, 113 Abbildungen, 19 Tabellen und über 1400 Literaturhinweise. Preis US \$20.-," *Kristall und Technik*, vol. 16, pp. 982-982, 1981.
- [8] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernede, M. Addou, M. A. Lamrani, M. Regragui, *et al.*, "Physico-chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis," *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 1823-1829, 2006.

- [9] V. Bharathi, M. Sivakumar, R. Udayabhaskar, H. Takebe, and B. Karthikeyan, "Optical, structural, enhanced local vibrational and fluorescence properties in K-doped ZnO nanostructures," *Applied Physics A*, vol. 116, pp. 395-401, 2014.
- [10] N. Matinise, X. Fuku, K. Kaviyarasu, N. Mayedwa, and M. Maaza, "ZnO nanoparticles via Moringa oleifera green synthesis: Physical properties & mechanism of formation," *Applied Surface Science*, vol. 406, pp. 339-347, 2017.
- [11] M. Ganesh, S. G. Lee, J. Jayaprakash, M. Mohankumar, and H. T. Jang, "Hydnocarpus alpina Wt extract mediated green synthesis of ZnO nanoparticle and screening of its anti-microbial, free radical scavenging, and photocatalytic activity," *Biocatalysis and agricultural biotechnology*, vol. 19, p. 101129, 2019.
- [12] M. Geetha, H. Nagabhushana, and H. Shivananjaiah, "Green mediated synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using Euphorbia Jatropa latex as reducing agent," *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 1, pp. 301-310, 2016.
- [13] C. Soto-Robles, P. Luque, C. Gómez-Gutiérrez, O. Nava, A. Vilchis-Nestor, E. Lugo-Medina, *et al.*, "Study on the effect of the concentration of Hibiscus sabdariffa extract on the green synthesis of ZnO nanoparticles," *Results in Physics*, vol. 15, p. 102807, 2019.
- [14] A. Zak and M. Abrishami, "WH Abd majid, R. Yousefi, SM Hosseini," *Ceram. Int*, vol. 37, pp. 393-398, 2011.
- [15] K. Sadaiyandi, A. Kennedy, S. Sagadevan, Z. Z. Chowdhury, M. R. B. Johan, F. A. Aziz, *et al.*, "Influence of Mg doping on ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic evaluation and antibacterial analysis," *Nanoscale research letters*, vol. 13, p. 229, 2018.
- [16] P. Nethravathi, G. Shruthi, D. Suresh, H. Nagabhushana, and S. Sharma, "Garcinia xanthochymus mediated green synthesis of ZnO nanoparticles: photoluminescence, photocatalytic and antioxidant activity studies," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 8680-8687, 2015.
- [17] A. Erazo, S. A. Mosquera, and J. Rodríguez-Paéz, "Synthesis of ZnO nanoparticles with different morphology: Study of their antifungal effect on strains of *Aspergillus niger* and *Botrytis cinerea*," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 234, pp. 172-184, 2019.
- [18] M. Zare, K. Namratha, M. Thakur, and K. Byrappa, "Biocompatibility assessment and photocatalytic activity of bio-hydrothermal synthesis of ZnO nanoparticles by

Chapitre IV : Effet de différents sels métalliques de zinc sur le type du produit

Thymus vulgaris leaf extract," *Materials Research Bulletin*, vol. 109, pp. 49-59, 2019.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, notre objectif était l'élaboration et l'optimisation des conditions opératoires de la synthèse et l'étude des propriétés structurales et optiques, ainsi que la morphologie des nanoparticules de ZnO, partant du fait que la diminution de la taille des grains, jusqu'à l'échelle nanométrique, offrent des propriétés physiques nouvelles et ouvrent des perspectives prometteuses en termes d'applications dans différents domaines.

Au cours de ce travail, nous avons acquis une bonne expérience dans l'utilisation de la synthèse verte des nanoparticules de ZnO, par l'extrait de *Phoenix Dactylifera. L.*, utilisant une technique simple, peu coûteuse et préservant l'environnement.

Plusieurs échantillons de nanoparticules de ZnO dans diverses conditions opératoires et avec différents traitements ont été caractérisés, par Diffractomètre à rayons X, Microscopie électronique à balayage, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et UV-visible. L'ensemble de ces techniques expérimentales nous ont permis d'analyser les propriétés structurales, optiques et électriques, ainsi que la morphologie et la qualité des nanoparticules synthétisées.

Dans la première partie de l'expérimentale (chapitre III), des nanoparticules de ZnO et monocristaux ont été préparés avec succès, à partir de l'extrait de *Phoenix Dactylifera. L.*, pour la première fois. On a étudié l'effet de la concentration d'acétate de zinc dans la gamme de (0,01 à 0,6 M) sur la formation de nanoparticules. DRX a montré la bonne qualité cristalline du produit ZnO, avec des pics très bien définis dans les plans (002), (100) et (101), qui présentent les plus hautes intensités de pics et indexés comme une structure hexagonale (würtzite). La taille des grains de nanoparticules de ZnO synthétisés sont comprises entre 19,77 et 26,28 nm. Le MEB a montré que les nanoparticules de synthèse verte contiennent parfois des monocristaux de ZnO, ayant une dimension supérieure à 4 μ m x 3 μ m, obtenus avec une concentration d'acétate de zinc de 0,1 et 0,4M. La variation de la concentration en acétate de zinc nous a permis de contrôler strictement la taille et la forme des nanoparticules de ZnO.

Dans la deuxième partie de l'expérimentale (chapitre IV), des nanoparticules de ZnO ont été synthétisées avec succès par l'utilisation de différents sels métalliques. L'analyse structurale des spectroscopies DRX confirme que les nanoparticules de ZnO résultantes par l'acétate et le nitrate de zinc présentaient une phase cristalline avec des pics très bien définis dans les plans (002), (100) et (101), qui sont les plus hautes intensités de pics et

indexés comme une structure hexagonale (würtzite). La taille des nanoparticules de ZnO a été calculée par la formule de Scherrer, d'après laquelle la taille des particules varie entre 19,7 et 34,2 nm, pour le nitrate et l'acétate de zinc respectivement, et des nanoparticules de ZnSO₄ résultant par le sulfate de zinc dont la taille des particules est de 41,2 nm. Les résultats par DRX sont bien adaptés à la carte JCPDS N° 00-0896-1397 et N° 00-032-1476. L'analyse MEB a révélé une morphologie hexagonale pour les nanoparticules de ZnO.

De plus, les spectres d'absorption IR et UV-Vis confirment la présence de bande ZnO et présentaient certaines différences, selon le sel métallique de synthèse. La variation des sels métalliques comme précurseur nous a permis de contrôler strictement non seulement la taille et la forme des nanoparticules, mais aussi la couleur et le type des nanoparticules ZnO et ZnSO₄.

Les résultats obtenus démontrent que l'extrait naturel de *Phoenix Dactylifera. L* est un agent efficace et préservant l'environnement, qui permet la production de nanoparticules de ZnO de tailles contrôlées et de formes hautement cristallines.

Les perspectives recommandées d'après ce travail sont nombreuses. Il conviendrait de poursuivre les travaux concernant l'optimisation des conditions de synthèse, telle que l'étude sur l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales et optiques de nanoparticules de ZnO, ainsi que le dopage par des nanoparticules métalliques et terres rares. Des efforts supplémentaires quant au contrôle de la dispersion des nanoparticules de ZnO sont nécessaires pour poursuivre les travaux sur l'utilisation de ces nanoparticules comme agent antioxydant, antimicrobien et de dépollution des eaux.

Production scientifique

❖ **Publication**

- Intitulé de la Publication :

« *GREEN SYNTHESIS OF ZnO NANOPARTICLES USING PHOENIX DACTYLIFERA. L LEAF EXTRACT: EFFECT OF ZINC ACETATE CONCENTRATION ON THE TYPE OF PRODUCT* »

- Intitulé de la Revue : Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 14, N° 3, July - September 2019, p 581 – 591.
- Indexation de la revue : ISI Thomson Reuters / Scopus. Catégorisation : A

❖ **Séminaires international**

Participation au séminaire international sur la chimie verte et l'ingénierie durable (ISGCSE 2019) sous le thème intitulé :

« *Green synthesis of ZnO nanoparticles using Phoenix Dactylifera. L leaf extract* »

❖ **Séminaires national**

- Participation au séminaire national sur la technologie des matériaux et applications (SNTMA2018) sous le thème intitulé :

« *Synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide de l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera. L* »

- Participation au séminaire national de génie des procédés (SNGP 2017) sous le thème intitulé :

« *Optimisation de la synthèse verte des nanoparticules de ZnO* »

- Participation comme co-auteur au séminaire national de génie des procédés (SNGP 2017) sous le thème intitulé :

« *Elaboration et caractérisation des couches d'oxyde de zinc par spray* »

GREEN SYNTHESIS OF ZnO NANOPARTICLES USING *PHOENIX DACTYLIFERA. L* LEAF EXTRACT: EFFECT OF ZINC ACETATE CONCENTRATION ON THE TYPE OF PRODUCT

D. BARANI^{a,b}, B. BENHAOUA^{c,d,*}, S. E. LAOUINI^b, H. BENTEMAM^a,
N. ALLAG^e, D. BERRA^a, A. GUERRAM^{a,b}

^aFaculty of Technology, Univ. Mohamed kheider, Biskra 07000, Algeria

^bDepartment of Process engineering, Faculty of Technology, University of Echahid Hamma Lakhdar, El Oued 39000, Algeria

^cLab. VTRS, Faculty of Science & Technology, Univ. El-Oued, El oued 39000, Algeria

^dUnit of Renewable Energy Development in Arid Zones (UDERZA), Univ. El-Oued, El Oued 39000, Algeria

^eDepartment of mechanics , Faculty of Technology, University of Echahid Hamma Lakhdar, El Oued 39000, Algeria

In this study, green synthesis of ZnO nanoparticles and single crystals were successfully prepared from *Phoenix Dactylifera.L* leaves extract. Effect of 0.01-0.6M zinc acetate concentration on the nanoparticles and single crystals ZnO formation was studied. UV-Vis, FT-IR spectrophotometer, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and EDAX techniques are used for this purpose. UV-Vis absorption spectra exhibited a maximum absorbance plate at 350nm related to the zinc oxide. Optical band gaps values of the ZnO products were closely equal to the bulk one. FT-IR spectra display a feeble peak at 593 and 674cm⁻¹, which are accredited to ZnO vibration. XRD showed a good crystalline quality of the ZnO product with very well defined highest peaks intensities along (002), (100), (101) indexing the hexagonal structure (wurtzite). Deduced grain sizes of the synthesized ZnO nanoparticles were in the range of 19.77-26.28nm. SEM showed that the green synthesizing nanoparticles contain sometimes micro single ZnO crystals. As a result, use of *Phoenix Dactylifera. L* leaves extract offers a low cost and kindly environmentally nanoparticles synthesizing process.

(Received May 22, 2019; Accepted July 18, 2019)

Keywords: ZnO nanoparticles, *Phoenix Dactylifera. L*, Zinc acetate, Green synthesis, XRD

1. Introduction

Because of its increasing application, green synthesis of metal oxide nanoparticles is becoming important as an environmentally friendly choice to conventional manufacturing methods. Currently, research and development in nanotechnology are considered a novelty in modern materials science. Due to their structural, optical, catalytic, electronic, and significant magnetic characteristics [1-3], the nanostructure of transition metal oxides and semiconductors have attracted considerable interest for many research areas such as chemistry, physics, materials science and biotechnology.

Zinc oxide (ZnO) is an important semiconductor due to its adjustable, multifunctional morphological, photonic and spintronic properties [4, 5], which is characterized by a direct broad band space of 3.37eV at room temperature and an energy high excitation of 60meV [6]. The intrinsic properties of ZnO make it an excellent candidate as a potential material in short-wave optoelectronic applications [7]. Also, zinc oxide nanoparticles are easy to produce and are non-toxic and biocompatible; such advantages make them ideal candidates for biological applications [8]. ZnO as materials is successfully applied in a wide range of uses as anti-microbial [9, 10],

* Corresponding author: salah_laouini@yahoo.fr

anticancer in the pharmaceutical industry [11]. It is applied as an ointment due to its antiseptic properties [12], in sunscreens, paints and coatings since to its visible light transparence and high offering UV absorption [13], surface acoustic wave treatment and gas detection [14, 15]. It is also used as UV filter in products for sun protection and LED production [16, 17].

A wide variety of physical and chemical processes have been used to synthesize ZnO: homogenous precipitation techniques [18], sol-gel [19], electrolytic deposition [20], organometallic synthesis [21], microbial wave [22], jet pyrolysis [23], thermal evaporation [24], spray method [25], pulsed laser deposition [26], thermal decomposition [27] and sono chemistry [28]. Several of them are not friendly environmental.

The toxicity of the used chemicals for synthesizing nanoparticles leads to byproducts that can have harmful effects on the environment. The bio synthesis of nanoparticles is a promising method that uses plant extracts for synthesizing metal oxide nanoparticles. Indeed biosynthesis has been demonstrated to be an effective ecological technique to synthesize metal oxide nanoparticles [29]. Therefore, the present study was conducted for the first time to examine the effectiveness of *Phoenix Dactylifera. L* leaves extract with zinc acetate salt in greenly synthesizing ZnO nanoparticles (ZnO NPs). The effect of salt concentration in the extract on elaborated ZnO NPs properties was studied.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of the leaf extract

Phoenix Dactylifera. L leaves have been collected from the El Oued region. Fresh leaves were firstly washed several times with tap water, and then followed by distilled water to remove impurities and dust. The obtained leaves were dried in the shade at room temperature for 5-7 days, and then crushed to obtain a fine powder. The later was stored in a container away from the air. The extract was prepared by putting 10g of powder's leaves with 100ml of distilled water in a 500ml glass beaker. The mixture was stirred for 24 hours at room temperature. The extract was filtered by means of a filter paper (Whatman No: 42) and stored in an airtight bottle at 6°C for consequent use.

2.2. Preparation of zinc oxide nanoparticles

Phoenix Dactylifera. L aqueous extract was reacted with six different concentrations of the dehydrating zinc acetate solution ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in an aqueous bath system with continuous stirring at 80°C for 30 minutes. The volume ratio between the leaf extract and the zinc acetate with different concentration (0.01-0.6M) was taken as 100ml/200ml. For each experiment, the formation of zinc oxide nanoparticles is indicated by a change in the color of the mixture solution from green to the dark brown. A few amounts of the as synthesized zinc oxide nanoparticles solution was preserved for UV-visible measurements. The obtained products were collected by centrifugation at 4000 rpm for 15 minutes, then washed with distilled water and dried at 100°C before its annealing at 450°C for 3 hours. The resulting powders were stored in containers for different characterizations.

2.4. Characterization of ZnO nanoparticles

2.4.1. UV-visible spectroscopy

UV-Vis spectroscopy is a technique widely used to examine the optical properties such as the transparence and the gap of the elaborated product. For this Shimadzu UV-Vis spectrophotometer apparatus Model 1800 operating in the range of 200-900nm was used.

2.4.2. FTIR spectroscopy

A Fourier Transform Infrared Spectrophotometer was employed firstly to identify the presence of chemical functional groups in the leaves extract, secondly to study the Zn-O bonds formation after the precipitate annealing at 450°C. For this purpose, Thermo scientific-Nicolet iS5 Total Attenuated Reflectivity (ATR) apparatus operating in the range of 4000-400 cm^{-1} was used.

2. 4. 3. X-Ray Diffraction (XRD)

The crystalline structure of the nanoparticles was studied using X-ray diffractometer (XRD, Mini Flex 600 Rigaku) with $K\alpha$ radiation of copper ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) in 2θ range of $20-90^\circ$, whereas X-ray was generated with 30 kilovolts and at 20mA. The structural tasks were done regarding the ZnO Joint Comity Powder Diffraction System (JCPDS) card N° 01.089-0510.

4. Results and discussion

UV-Vis spectra of the as synthesized zinc oxide NPs solution, using *Phoenix Dactylifera*. L leaves extract, are shown in Fig. 1. As can be seen from this figure, plate peak absorption is exhibited at about 350nm, which is attributed to the formation of zinc oxide [3]. An increase in the intensity of the plate peak with the zinc acetate concentration is observed. This may be due to the increasing number of formed nanoparticles because of zinc ions transformations, which may be caused by the complete enlacement of them (zinc ions) by the extract.

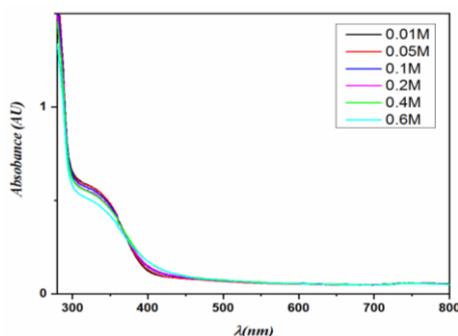


Fig. 1. UV-vis absorbance of the as synthesized zinc oxide nanoparticles solution with different zinc acetate concentration.

What shown in Fig. 2 are the UV-Vis transmittance spectra of the same samples, which for all those were more than 88% in the region (400-900nm). An abrupt decrease in this transmittance in the region below 400nm was observed, which represents the fundamental absorption bands (valence band to conduction band of ZnO nanoparticles). It is worth noting that the estimated optical band gap (E_g) of zinc oxide nanoparticles is generally carried out from this decrease in transmittance using Tauc's relation [30].

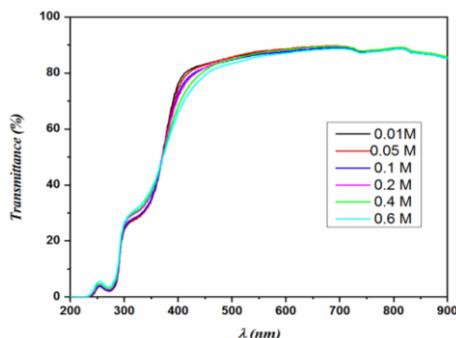


Fig. 2. UV-vis transmittance spectra of the as prepared zinc oxide nanoparticles solution with different concentrations.

Fig. 3 shows the estimated optical band gap (E_g) of the nanoparticles with the help of this relation:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

where $h\nu$ is the photon energy, (E_g) is the optical band gap, A is independent constant on $h\nu$. E_g values were deduced from the extrapolating $(\alpha h\nu)^2 = 0$ and illustrated in Table 1, they were found to be ranged in 3.20-3.27eV.

Table 1. Parameters values: d_{hkl} , average grain size, lattice parameters of ZnO green synthesized with different concentration.

Concentration (M)	hkl	2θ (°)	LatticeParameters(Å) $\Delta a = a - a_0, \Delta c = c - c_0$	d (Å) standard	d (Å) calculated	D average (nm)
0.01	100	31.817	$a = 3.2472$	2.81354	2.81258	23.3632
	002	34.418	$c = 5.2151$	2.60270	2.60755	
	101	36.288	$\Delta a = -0.0016$	2.47513	2.47607	
	102	47.518	$\Delta c = 0.0097$	1.91058	1.91348	
0.05	100	31.724	$a = 3.2569$	2.81354	2.82057	19.7798
	002	34.397	$c = 5.2146$	2.60270	2.60732	
	101	36.198	$\Delta a = 0.0081$	2.47513	2.48160	
	102	47.503	$\Delta c = 0.0092$	1.91058	1.91407	
0.1	100	31.724	$a = 3.2281$	2.81354	2.80054	26.2841
	002	34.397	$c = 5.1964$	2.60270	2.59071	
	101	36.198	$\Delta a = 0.0207$	2.47513	2.47059	
	102	47.503	$\Delta c = 0.009$	1.91058	1.91047	
0.2	100	31.724	$a = 3.2281$	2.81354	2.79568	24.4817
	002	34.397	$c = 5.1964$	2.60270	2.59824	
	101	36.198	$\Delta a = 0.0207$	2.47513	2.46410	
	102	47.503	$\Delta c = 0.009$	1.91058	1.90512	
0.4	100	31.957	$a = 3.2301$	2.81354	2.79741	25.4999
	002	34.624	$c = 5.1753$	2.60270	2.58767	
	101	36.365	$\Delta a = 0.0187$	2.47513	2.46225	
	102	47.598	$\Delta c = 0.0300$	1.91058	1.90100	
0.6	100	31.724	$a = 3.2524$	2.81354	2.81674	25.9489
	002	34.397	$c = 5.2032$	2.60270	2.60162	
	101	36.198	$\Delta a = -0.0036$	2.47513	2.47589	
	102	47.503	$\Delta c = 0.0021$	1.91058	1.91060	

Moreover, Urbach energy (E_u), which is directly associated with the disorder in the nanoparticles network, was estimated via F. Urbach relation [31].

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu / E_u) \quad (2)$$

where α , $h\nu$, and E_u are the absorption coefficient, the photon energy, and Urbach energy respectively; whereas α_0 is constant. As shown in the inset of Fig. 3, the drawn of $\ln\alpha$ upon the photon energy ($h\nu$) was used to deduce Urbach energy. E_u values were reported in Table 2 they were obtained by inverting the slope of $\ln\alpha$ versus ($h\nu$); values of which are extremely constant (0.1eV) revealing the disorders absence from the network and leads to unvarying band gap.

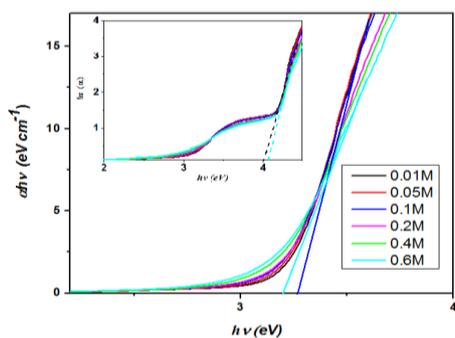


Fig. 3. Band gap (E_g) estimation of the prepared ZnO nanoparticles from Tauc's relation.

Table 2. Optical parameters values: optical gap E_g , Urbach energy E_u , and transmittance of ZnO green s synthesized with different concentration.

Concentrations(M)	Optical gap E_g (eV)	Urbach energy E_u (meV)	Transmittance (%)
0.01	3,21	100	90
0.05	3,22	108	88.88
0.1	3,27	104	88.74
0.2	3,23	117	88.50
0.4	3,25	121	88.38
0.6	3,20	135	88.14

FT-IR study was used to find the possible biomolecules in *Phoenix dactylifera*. L extract involved in the formation and stabilization of ZnO NPs. The possible functional groups of the extract before it use are shown in Fig. 4. Also in this figure, the absorption spectra of the prepared ZnO NPs and the extract after it use in preparing ZnO NPs (case of 0.4M of Zn $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sample) were exhibited. For the synthesized and annealed ZnO NPs samples at 450°C , adsorption peaks at 593 and 674 cm^{-1} are allotted to green synthesized ZnO NPs [32]. Furthermore, the FT-IR spectrum of the extract before it use show strong peaks and bands at 3422 , 2934 , 1631 , 1402 , 1208 , and 1070 cm^{-1} . The most remarkable wide stretching vibration band correspond to 3422 cm^{-1} is related to free O—H in molecule and O—H group bonds. The bands at 2934 , 1631 , 1402 and range from 1208 to 1070 cm^{-1} represent the C—H saturated hydrocarbons ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), carbonyl group (C=O), stretching C=C aromatic ring, and C—OH bonds, respectively. While the band around 2354 cm^{-1} corresponds to CO_2 vibration mode [33], which may be getting into the extract, from its surrounding environment. FT-IR spectrum of the extract after it use shows remarkable diminish in 3422 cm^{-1} wide stretching vibration band which is related to disappearances of O—H bonds from the used extract. A similar diminish in the bands at 2934 , 1631 , 1402 and 1208 to 1070 cm^{-1} representing the above cited bonds was remarked. As it is well known phenolic compounds contain bonds such as C=C, C—H, and C—OH with of course radicals and based on previous study [34] in which it was shown that disappearance of cited bands between 3422 and 1070 cm^{-1} , are credited to the phenolic compounds, which were involved in the formation of copper oxides NPs. Such conceptions lead us to proclaim that the agents responsible for the formation of ZnO NPs and single crystal are the phenolic compounds. It is worth noting that an appearance of peaks at 593 and 674 cm^{-1} in the extract spectrum after its use may be assigned to residual ZnO NPs in the extract.

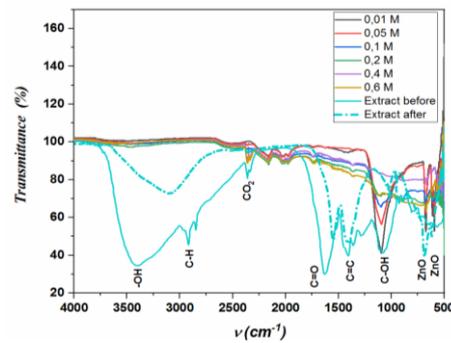


Fig. 4. FTIR spectrum of *Phoenix dactylifera*. L extract and the prepared ZnO nanoparticles as function of concentration.

Fig. 5 exhibits XRD patterns of the synthesized and annealed at 450°C ZnO nanoparticles with different concentrations of zinc acetate. It is clearly seen that diffraction peaks are present in all sample spectrum. Various crystal planes such as (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (202), (104) and (203) are matching well with the ZnO hexagonal wurtzite structure having JCPDS Card No. 01.089-0510. (100), (002), and (101) peaks intensities increase slightly with increasing zinc acetate concentration in the solution till 0.4M then decrease for the last concentration. The presence of peaks (100), (002) and (101) in the XRD spectrum indicates the formation of the high purity of crystallinity of the ZnO nanoparticles [35]. Moreover, no peak was observed due to other impurities.

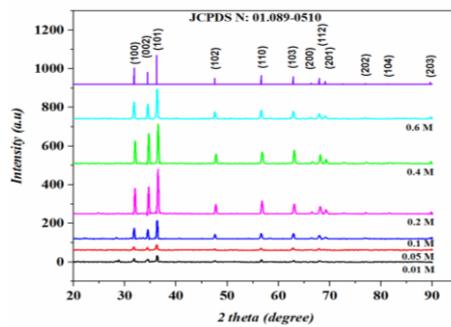


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of ZnO nanoparticles as function of concentration.

The average crystallite size was estimated according to the Scherrer equation [36].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

where D is the crystallite size, β the full width at half-maximum width (FWHM) of the most intense diffraction peak, λ the X-ray wavelength (1.5406 Å) and θ is the Bragg angle, as reported in Table 1 and plotted in Fig. 6, the average crystallite size was found to be in the range of 19.77-26.28 nm.

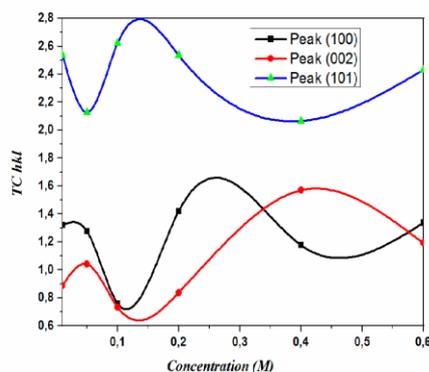


Fig. 6. Grain size with different concentration of zinc acetate.

Different texture coefficients $TC(hkl)$ that measure the relative degree of preferred orientation among the crystal planes, were calculated from X-ray data using the following formula [37, 38]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (4)$$

where $I(hkl)$ is the measured relative intensity of (hkl) plane in this work, $I_0(hkl)$ is the standard intensity of the considered (hkl) plane taken from JCPDS data, N is the reflection number and n is the number of diffraction peaks (in this work is equal to 9). For different concentrations, only $TC(hkl)$ values of (002) , (100) , (101) , which are the highest peaks intensities are shown in Fig. 7.

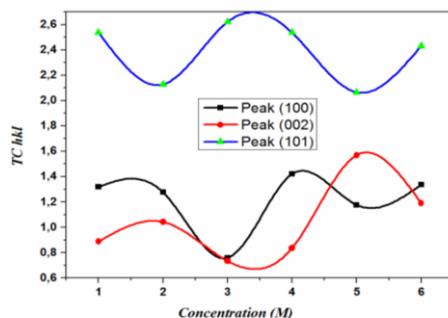


Fig. 7. Texture coefficient of ZnO nanoparticles with different concentration.

The lattice parameters (a and c) are given as follow [39]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (5)$$

and

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \quad (6)$$

where d_{hkl} and (hkl) are the interplanar distance and the Miller indices, respectively. The lattice constants (a and c) are shown in Table 1. They are closely equal to those of the JCPDS card N°

01.089-0510, ($a_0 = b_0 = 3.2488 \text{ \AA}$ and $c_0 = 5.2054 \text{ \AA}$) are for instance in the case of 0.1M sample ($a = b = 3.2472 \text{ \AA}$, $c = 5.1964 \text{ \AA}$).

Fig. 8 (a-f) exhibits SEM images of the synthesized ZnO NPs. It is clearly showed that, in general, the nanoparticles are more depending with the zinc acetate concentration. Different irregular shapes are observed; a mixture of dried cotton like and sheets (Fig. 8 a and b) in the cases of the concentrations (0.01 and 0.05M). Whereas for 0.2 and 0.6 M, the nanoparticles become greater and have fleece wool shapes as seen in (Fig. 8 d and f). But, for the 0.1 and 0.4M concentration of zinc acetate, as depicted in their SEM images (Fig. 8 c, c', e and e' (magnified)), it was observed that there is more than one shape (long stick forms nanoparticles and having only longitudinal shape) and even they become greater in dimension and containing, sometimes, single microcrystals (Fig. 8 c' and e').

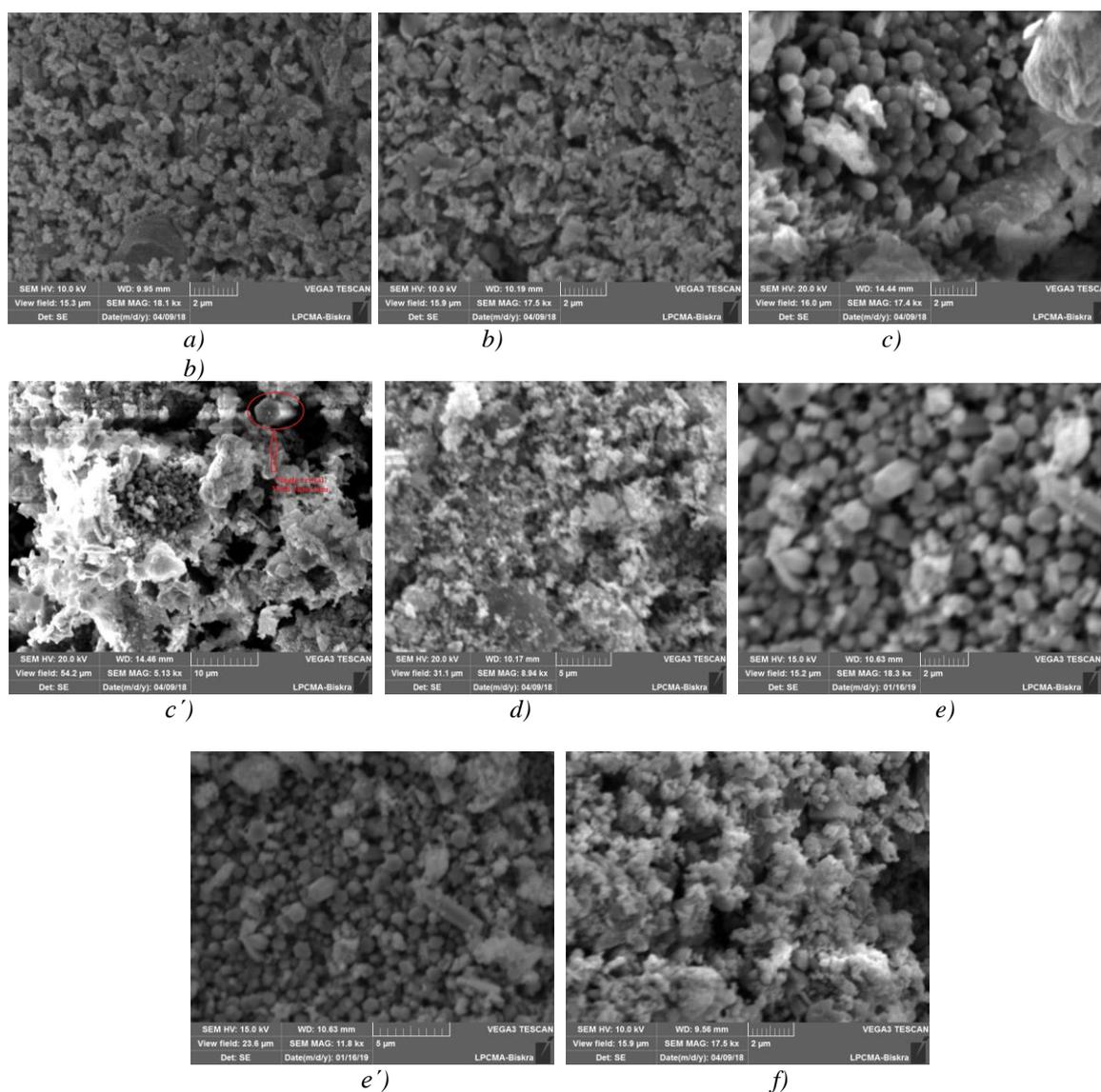


Fig. 8. SEM and EDAX images of green synthesized ZnO nanoparticles: a) 0.01 M, b) 0.05 M, c) 0.1 M, c') 0.1 M focused image, d) 0.2 M, e) 0.4 M, e') 0.4 M focused image, f) 0.6 M

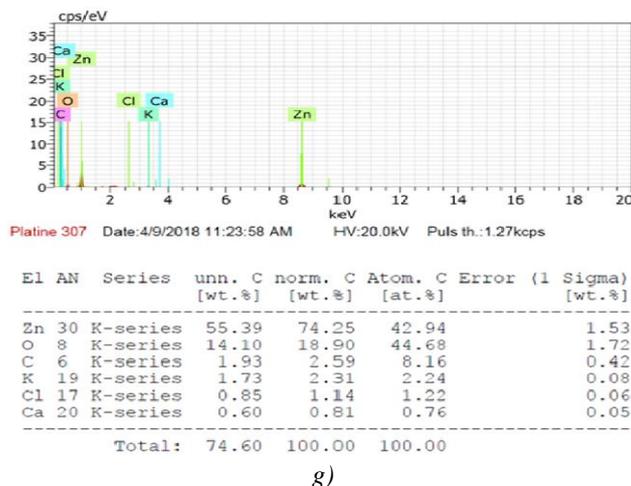


Fig. 8. SEM and EDAX images of green synthesized ZnO nanoparticles:
g)EDAX of ZnO nanoparticles.

Further analysis of Zinc oxide nanoparticles, by EDAX as shown in Fig. 8 g and its associated data, confirms the presence of zinc and oxygen, with the weight percentage of about 42.94% Zn and 44.68% O.

As a result to this green synthesized zinc oxide NPs, it seems to us that the amount of zing acetate (ratio of acetate/leaf extract) plays a key role in producing and stabilizing the zinc oxide NPs. It has found that by increasing the ratio, the shape and size of nanoparticles change too; sometimes leads to ZnO single crystal formation. Only as information, the green reduction of the zinc salts starts rapidly, and the formation of zinc oxide nanoparticles is indicated by changes in the mixture solution color from green to the dark brown as it was observed in previous work of green synthesized copper oxide NPs [34]. Based on the presence of the absorbance bands at 3264, 1605, 1442, 1283 and 1049 cm^{-1} of polyphenols then its disappearance from the extract after its use as seen in Fig.4, it seems to us that the latter has the foremost role in stabilizing the zinc oxide NPs and the micro single crystal.

4. Conclusion

In this study, ZnO nanoparticles and single crystal were successfully prepared from *Phoenix Dactylifera*.L leaves extract for the first time. Effect of zinc acetate concentration in the range of (0.01-0.6 M) on the nanoparticles formation was studied. The optical band gap, E_g , values were found to be ranged in 3.20-3.27eV closely to the bulk one. XRD shows the good crystalline quality of the ZnO product with very well defined peaks along (002), (100), (101), which are the highest peaks intensities and indexed as a hexagonal structure (wurtzite). The grain sizes of the synthesized ZnO nanoparticles are in the range of 19.77-26.28 nm. SEM showed that the green synthesizing nanoparticles contain sometimes ZnO single crystals having as dimension more than $4\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ which was obtained with zinc acetate concentration of 0.1 and 0.4M. Use of *Phoenix Dactylifera*. L leaves extract offers a low cost and friendly environmentally nanoparticles synthesis way. The variation of the zinc acetate concentration allows us to strictly control the size and shape of the ZnO nanoparticles.

Acknowledgments

This work was supported in part by UDERZA Unit of El-Oued University; we thank Madame Karoui RADJA for his help and assistance to measure UV-Visible data. X-ray diffraction

data in this work were acquired with an instrument supported by the University of Biskra. We thank B. Gasmi (Biskra University) for the assistance in XRD data acquisition. We thank also Youcef MEFTAH (Lab: VTRS El-Oued University) for her assistance in the organization of the manuscript and the helpful discussion.

References

- [1] G. Singhal, R. Bhavesh, K. Kasariya, A. R. Sharma, R. P. Singh, *Journal of Nanoparticle Research* **13**(7), 2981 (2011).
- [2] C. Vidya, S. Hiremath, M. Chandraprabha, M. L. Antonyraj, I. V. Gopal, A. Jain, K. Bansal, *Int. J. Curr. Eng. Technol.* **1**, 118 (2013).
- [3] S. Talam, S. R. Karumuri, N. Gunnam, *ISRN Nanotechnology* **2012** (2012).
- [4] F. Thema, E. Manikandan, M. Dhlamini, M. Maaza, *Materials Letters* **161**, 124 (2015).
- [5] F. Kaminsky, *Earth-Science Reviews* **110**(1-4), 127 (2012).
- [6] S. J. Yang, C. R. Park, *Nanotechnology* **19**(3), 035609 (2007).
- [7] A. Diallo, B. Ngom, E. Park, M. Maaza, *Journal of Alloys and Compounds* **646**, 425 (2015).
- [8] P. Jamdagni, P. Khatri, J. Rana, *Journal of King Saud University-Science* **30**(2), 168 (2018).
- [9] A. B. P. Jiménez, C. A. H. Aguilar, J. M. V. Ramos, P. Thangarasu, *Australian Journal of Chemistry* **68**(2), 288 (2015).
- [10] A. Shah, E. Manikandan, M. B. Ahamed, D. A. Mir, S. A. Mir, *Journal of Luminescence* **145**, 944 (2014).
- [11] L. He, Y. Liu, A. Mustapha, M. Lin, *Microbiological research* **166**(3), 207 (2011) .
- [12] C. Joel, M. S. M. Badhusha, *Der Pharmacia Lettre* **8**(11), 218 (2016) .
- [13] N. M. Franklin, N. J. Rogers, S. C. Apte, G. E. Batley, G. E. Gadd, P. S. Casey, *Environmental science & technology* **41**(24), 8484 (2007) .
- [14] S. Kalusniak, S. Sadofev, J. Puls, F. Henneberger, *Laser & Photonics Reviews* **3**(3), 233 (2009).
- [15] Y. Li, J.Z. Zhang, *Laser & Photonics Reviews* **4**(4), 517 (2010) .
- [16] U. Ozgur, D. Hofstetter, H. Morkoc, *Proceedings of the IEEE* **98**(7), 1255 (2010) .
- [17] K. Schilling, B. Bradford, D. Castelli, E. Dufour, J. F. Nash, W. Pape, S. Schulte, I. Tooley, J. Van Den Bosch, F. Schellauf, *Photochemical & Photobiological Sciences* **9**(4), 495 (2010).
- [18] J. H. Kim, W. C. Choi, H. Y. Kim, Y. Kang, Y.-K. Park, *Powder technology* **153**(3), 166 (2005).
- [19] H. Çolak, E. Karaköse, *Journal of Alloys and Compounds* **690**, 658 (2017) .
- [20] M.-H. Wang, X.-Y. Ma, F. Zhou, *Materials Letters* **142**, 64 (2015) .
- [21] J. Y. Park, Y. S. Yun, Y. S. Hong, H. Oh, J.-J. Kim, S. S. Kim, *Synthesis, Applied Physics Letters* **87**(12), 123108 (2005).
- [22] S. D. Abraham, S. T. David, R. B. Bennie, C. Joel, D. S. Kumar, *Journal of Molecular Structure* **1113**, 174 (2016) .
- [23] R. K. Sonker, S. Sabhajeet, S. Singh, B. Yadav, *Materials Letters* **152**, 189 (2015).
- [24] T. Tani, L. Mädler, S. E. Pratsinis, *Journal of Nanoparticle Research* **4**(4), 337 (2002).
- [25] M.-T. Chen, J.-M. Ting, *Thin Solid Films* **494**(1-2), 250 (2006).
- [26] Y. Wang, W. Ding, H. Wang, S. Peng, Y. Wang, W. Chai, *Materials Letters* **149**, 37 (2015).
- [27] B. Yao, Y. Chan, N. Wang, *Applied Physics Letters* **81**(4), 757 (2002).
- [28] G. K. Mani, J. B. B. Rayappan, *Materials Letters* **158**, 373 (2015) .
- [29] N. Thovhogi, A. Diallo, A. Gurib-Fakim, M. Maaza, *Journal of Alloys and Compounds* **647**, 392 (2015).
- [30] F. Urbach, *Physical Review* **92**(5), 1324 (1953).
- [31] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Physica Status Solidi B* **15**(2), 627 (1966) .
- [32] A. C. Taş, P. J. Majewski, F. Aldinger, *Journal of the American Ceramic Society* **83**(12), 2954 (2000).
- [33] V. Bharathi, M. Sivakumar, R. Udayabhaskar, H. Takebe, B. Karthikeyan, *Applied Physics A* **116**(1), 395 (2014).
- [34] D. Berra, S. Laouini, B. Benhaoua, M. Ouahrani, D. Berrani, A. Rahal, *Digest Journal of*

- Nanomaterials and Biostructures **13**(4), 1231(2018).
- [35] P. Nethravathi, G. Shruthi, D. Suresh, H. Nagabhushana, S. Sharma, *Ceramics International* **41**(7), 8680 (2015).
- [36] P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Springer1912, pp. 387-409.
- [37] G. Leonhardt, V. V. Nemoshkalenko, V. G. Aleshin. *Electron Spectroscopy of Crystals* **16**(9), 982 (1981).
- [38] P. Paufler, C. S. Barrett, T. B. Massalski, *Kristall und Technik* **16**(9), 982 (1981).
- [39] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernede, M. Addou, M. A. Lamrani, M. Regragui, H. Erguig, *Applied Surface Science* **253**(4), 1823 (2006).