

**République Algérienne démocratique et populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et la recherche scientifique**  
**Université Saad Dahlab Blida 1**



**Faculté des Sciences**

Département de chimie

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de master en

**Chimie des produits naturels**

**Titre**

**Synthèse de nanoparticules à base de cuivre par des extraits  
de feuilles d'*eucalyptus globulus*. Etude de l'activité  
Antioxydante et photocatalytique**

Présenté par

**Nour Benmerzouga**

Soutenu le 02/07/2024 à Blida, devant le jury composé de :

|                 |     |                    |              |
|-----------------|-----|--------------------|--------------|
| Mme Z. Zeffouni | MCB | université Blida 1 | présidente   |
| Mme S. Brahimi  | MCB | université Blida 1 | examinatrice |
| Mme O. Touafek  | MCA | université Blida 1 | promotrice   |

Promotion 2023/2024

## Remerciement

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers Dieu Tout-Puissant pour m'avoir accordé le courage, la force, la volonté et la patience nécessaires à l'accomplissement de cet humble travail.

Mes remerciements les plus sincères vont à mon encadrante, madame Touafek Ouassila, qui a dirigé ce travail avec bienveillance. Sa guidance éclairée, ses nombreux encouragements et ses précieux conseils ont été déterminants dans la réalisation de ce mémoire.

Je remercie vivement les membres du jury, madame Zeffouni et madame Brahimi, pour l'honneur qu'elles me font en acceptant d'évaluer ce travail et de faire partie du cercle d'honneur.

Ma gratitude s'étend également à l'ensemble des membres du Laboratoire de département de chimie pour leur accueil et leur soutien tout au long de mes recherches. Je remercie également tous les enseignants de la formation master chimie des produits naturels pour leur dévouement et leurs enseignements précieux qui ont grandement contribué à ma formation et à la réalisation de ce mémoire.

Enfin, je remercie énormément Dr. Zerki Asmaa pour son aide précieuse et son soutien inestimable tout au long de ce parcours.

## اهداء

الى شعاع النور في حياتي الى التي جعلتني المرأة التي انا عليها اليوم بتعبها وتضحياتها ملجئي في الأوقات الصعبة الى من يعود لها الفضل في انجاز هذا العمل حيث كانت تقوم بكل المهام بدلا عني ليتسنى لي الوقت للدراسة لك يا صاحبة القلب الطيب و الوجه البشوش اليك امي

الى مثلي الأعلى وبطلني الخارق معظفي في ليالي العمر الباردة الى من علمني حب العلم والتعلم الى سندي الدائم اليك ابي الى من يهون على التعب ويضحكني في اعز تعاستي اخي ساجد

الى من علمني معنى الامومة والاخوة في ان واحد الى من يضيفي نكهة حلوة الى حياتي اخي محمد

الى صديقة عمري واختي رفيقة دربي التي تد عملي دائما ومعني في الضراء قبل السراء مروة

الى صديقتي الصدوقة مريم وأصدقائي اكرام وهاجر والذين كانوا لي نعم الصحبة الصالحة

الى جدتي عواوش وجدتي عمر واخوالي سفيان ومحمد وخالتي امينة الذين وقفوا بجاني ودعموني ماديا ومعنويا

الى زملائي في الدراسة مروة وراضية وشهرزاد الى كل من يحمل لقب بن مرزوقة وكل من ساهم من بعيد او قريب لإنجاز هذا العمل لكم خالص الشكر والامتنان

الى كل الاخوة الفلسطينيين الذين لم يستطيعوا مناقشة مشروع تخرجهم بسبب الحرب الى كل المرابطين على الثغور في سبيل الله اهدي لكم هذا العمل واسأل الله ان ينفع بي هذه الامة

## Tables des matières

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| Introduction générale ..... | 1 |
|-----------------------------|---|

### **Chapitre I : Généralités sur les nanoparticules et leurs applications**

|  |    |
|--|----|
| I.1. La Nanotechnologie .....                            | 4  |
| I.2. Les Nanomatériaux.....                              | 4  |
| I.3. Les Nano-objets .....                               | 5  |
| I.4. Les nanoparticules .....                            | 8  |
| I.4.1. Définition .....                                  | 8  |
| I.4.2. Propriétés physicochimiques .....                 | 8  |
| I.4.2.1. Propriétés physiques .....                      | 9  |
| I.4.2.3 Propriétés mécaniques.....                       | 9  |
| I.4.2.4 Propriétés électriques et magnétiques.....       | 9  |
| I.4.2.5. Propriétés optiques.....                        | 10 |
| I.4.2.6. Propriétés catalytiques .....                   | 10 |
| I.4.2.7. Propriétés électriques, photocatalytiques ..... | 10 |
| I.4.3. Propriétés biologiques .....                      | 11 |
| I.4.4. Classification des nanoparticules.....            | 12 |
| I.4.4.1. NPs métalliques.....                            | 12 |
| I.4.4.2. NPs semi-conductrices.....                      | 12 |
| I.4.4.3. NPs céramiques.....                             | 12 |
| I.4.4.4. NPs polymériques.....                           | 13 |

|   |    |
|---|----|
| I.4.5. Procédés d'élaboration des nanoparticules .....  | 13 |
| I.4.6. Applications des nanoparticules.....   | 14 |
| I.5. Généralité sur les nanoparticules de l'oxyde de cuivre .....                                 | 15 |
| I.5.1. Introduction.....  | 15 |
| I.5.2. Définition de cuivre et d'oxyde de cuivre .....  | 16 |
| I.5.3. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de cuivre .....                                    | 16 |
| I.5.3.1. Propriétés structurales.....   | 16 |
| I.5.3.2. Propriétés physiques.....  | 17 |
| I.5.3.3. Propriétés électriques.....  | 17 |
| I.5.3.4. Propriétés optiques.....   | 18 |
| I.5.3.5. Propriétés catalytiques.....   | 18 |
| I.5.3.6. Propriétés magnétiques.....  | 18 |
| I.5.4. Applications de nanoparticules d'oxyde de cuivre.....                                      | 18 |
| I.5.4.1. Applications photovoltaïques.....  | 18 |
| I.5.4.2. Applications dans les batteries au lithium.....  | 19 |
| I.5.4.3. Applications catalytiques.....   | 19 |
| I.5.4.4. Applications environnementales.....  | 19 |
| I.5.5. Méthodes de synthèse des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre .....               | 19 |
| I.5.5.1. Méthodes physiques.....  | 19 |
| I.5.5.2. Méthodes chimiques.....  | 20 |
| I.5.5.3 Méthodes vertes.....  | 20 |
| I.6. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre par méthodes vertes .....                      | 21 |
| I.6.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre par microorganismes.....                     | 21 |
| I.6.2. Synthèse des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre par les extraits de plantes.... | 23 |

|  |    |
|--|----|
| I.6.2.1. Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits de plantes.....                     | 26 |
| I.7. Activité antioxydante des nanoparticules de l'oxyde de cuivre .....                                     | 27 |
| I.7.1. Définition de l'activité antioxydante .....   | 27 |
| I.7.2. Propriétés antioxydantes des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre.....                       | 28 |
| I.7.3. Eude antérieur sur l'activité antioxydante des nanoparticules de cuivre et de l'oxyde de cuivre ..... | 28 |
| I.8. Activité photocatalytique des nanoparticules de l'oxyde de cuivre .....                                 | 29 |
| I.8.1. Définition de quelques notions de la photocatalyse.....   | 29 |
| I.8.1.1. Les colorants organiques .....  | 29 |
| I.8.2. Propriétés photocatalytique des nanoparticules de cuivre et de l'oxyde de cuivre .....                | 30 |
| I.8.3. Eude antérieur sur l'activité photocatalytique des nanoparticules de l'oxyde de cuivre.               | 31 |

## **Chapitre II : Généralité sur l'espèce *Eucalyptus globulus***

|  |     |
|--|-----|
| II. Généralité sur l'espèce <i>Eucalyptus globulus</i> .....   | 32  |
| II.1. Description botanique et répartition géographiques de <i>E. globulus</i> .....                     | 32  |
| II.2. Taxonomie .....  | 33  |
| II.3. Propriétés biologiques et utilisation de <i>l'Eucalyptus globulus</i> .....                        | 34  |
| II.4. Composition chimique de <i>l'Eucalyptus globulus</i> .....   | 35. |
| II.5. Utilisation des extraits de <i>l'Eucalyptus globulus</i> dans la synthèse des nanoparticules ..... | 36  |

## **Chapitre III : Matériels et méthodes**

|  |    |
|--|----|
| III.1 Matériel.....                    | 38 |
| III.1.1. Le matériel végétal .....     | 38 |
| III.1.2. Produits chimiques .....      | 39 |
| III.1.3 Appareilles et verreries ..... | 39 |

|  |     |
|--|-----|
| III.2. Méthodes .....  | 40  |
| III.2.1. Préparation des extraits d' <i>Eucalyptus globulus</i> .....    | 40  |
| III.2.1.1. Préparation de l'extrait Ethanolique .....                    | 40  |
| III.2.1.2. Préparation de l'extrait aqueux .....                         | 42  |
| III.2.2. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre .....             | 42  |
| III.2.3. Dosage des polyphénols totaux .....                             | 45  |
| III.2.3.1. Principe.....   | 45. |
| III.2.3.2. Mode opératoire.....  | 45  |
| III.2.4. Dosage des flavonoïdes totaux.....                              | 45  |
| III.2.4.1. Principe.....   | 45  |
| III.2.4.2. Mode opératoire.....  | 45  |
| III.2.5. Caractérisation des nanoparticules.....                         | 46  |
| III.2.5.1. Spectroscopie UV-visible.....                                 | 46  |
| III.2.5.2 Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FT-IR)..... | 47  |
| III.2.5.3. Diffraction des Rayons X (DRX).....                           | 47  |
| III.2.6. Eude de l'activité antioxydante .....                           | 48  |
| III.2.6.1. Principe du test de DPPH.....                                 | 48  |
| III.2.6.2. Mode opératoire .....   | 49  |
| III.2.7. La photocatalyse .....  | 50  |
| III.2.7.2 Mode opératoire .....  | 51  |

## **Chapitre IV : Résultats et discussion**

|   |           |
|---|-----------|
| IV.1. Calcul de Rendement .....   | <b>53</b> |
| IV.1.1. Rendements d'extraction.....  | <b>53</b> |
| IV.1.2. Masses et rendements de biosynthèse des nanoparticules de l'oxyde de cuivre.....  | <b>53</b> |
| IV.2. Dosage des polyphénols totaux .....   | <b>54</b> |
| IV.3. Dosage des flavonoïdes totaux.....  | <b>55</b> |
| IV.4. Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de cuivre .....                          | <b>57</b> |
| IV.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)..... | <b>57</b> |
| IV.4.2. Caractérisation par UV –Visible.....  | <b>58</b> |
| IV.4.3. Caractérisation par Diffraction des rayons .....                                  | <b>59</b> |
| IV.5. Evaluation de l'activité antioxydante .....   | <b>60</b> |
| IV.5.1. Évaluation de l'activité antioxydante des extrais d'eucalyptus globulus .....     | <b>61</b> |
| IV.5.2. Évaluation de l'activité antioxydante des nanoparticules à base de cuivre .....   | <b>64</b> |
| Conclusion générale .....   | <b>70</b> |

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure I.1</b> : Exemple de nanoparticule (a), nanofibre et nanotube (b), nanoplats (c).....                           | 6  |
| <b>Figure I.2</b> : gamme de tailles des nanoparticules comparés à celles des principales structures                      | 8  |
| <b>Figure I.3</b> : Proportion d'atomes en surface en fonction de la taille d'une particule.....                          | 9  |
| <b>Figure I.4</b> : Schéma illustrant les différentes familles des nanomatériaux.....                                     | 13 |
| <b>Figure I.5</b> : Les différentes méthodes de synthèse pour l'élaboration des nanoparticules.....                       | 14 |
| <b>Figure I.6</b> : Les différents domaines d'application des nanoparticules.....   | 15 |
| <b>Figure I.7</b> : Structure cristalline de CuO.....   | 17 |
| <b>Figure I.8</b> : Diverses ressources naturelles utilisées pour la synthèse verte de nanoparticules                     | 21 |
| <b>Figure I.9</b> : Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques par des extraits de plantes ..... | 26 |
| <b>Figure I.10</b> : Le modèle et la structure de la molécule de colorant BM.....   | 30 |
| <b>Figure II.1</b> : Eucalyptus globulus .....  | 33 |
| <b>Figure II.2</b> : structures de quelques composés phénoliques présente dans d'eucalyptus globulus.....                 | 36 |
| <b>Figure III.1</b> : feuilles d'eucalyptus globulus .....  | 38 |
| <b>Figure III.2</b> : Montage d'extraction Soxhlet .....  | 40 |
| <b>Figure III.3</b> : (a) Extraction par Soxhlet, (b) extrait éthanolique concentré.....                                  | 41 |
| <b>Figure III.4</b> : (a) Extraction par macération à chaud, (b) extrait aqueux .....                                     | 42 |
| <b>Figure III.5</b> : protocole de synthèse des nanoparticules de cuivre.....   | 44 |
| <b>Figure III.6</b> : spectroscopie UV- visible.....  | 46 |
| <b>Figure III.7</b> : spectroscopie infrarouge .....  | 47 |
| <b>Figure III.8</b> : diffractomètre .....  | 48 |
| <b>Figure III.9</b> : Schéma de La réaction de DPPH avec un antioxydant .....   | 49 |
| <b>Figure III.10</b> : exposition de solution au rayons solaire avec agitation.....                                       | 51 |
| <b>Figure IV.1</b> : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.....   | 54 |
| <b>Figure IV.2</b> : courbe d'étalonnage de la quercétine .....   | 56 |
| <b>Figure IV.3</b> : Les spectres FTIR des NPsCuO-EEt , NPsCuO-Eaq(2) ,NPsCuO-Eaq(1) et NPsCuO-VitC .....                 | 57 |
| <b>Figure IV.4</b> : Analyse UV des NPsCuO-EEt, NPsCuO-Eaq et NPsCuO-VitC .....   | 58 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figure IV.5 :</b> Analyse DRX des NPsCuO-EEt, NPsCuO-Eaq et NPsCuO-VitC .....  | <b>60</b> |
| <b>Figure IV.6:</b> Pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction de la concentration des deux extraits de l'EG et de l'acide ascorbique .....   | <b>62</b> |
| <b>Figure IV.7 :</b> Histogramme des valeurs d'IC50 des extraits éthanolique et aqueux l'EG de standard acide ascorbique .....  | <b>63</b> |
| <b>Figure IV.8 :</b> variation du Pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction de la concentration des nanoparticules à base de cuivre synthétisée à partir des extraits de l'eucalyptus globulus et de l'acide ascorbique..... | <b>65</b> |
| <b>Figure IV.9 :</b> Histogramme des valeurs d'IC50 des NPsCuO .....  | <b>66</b> |
| <b>Figure IV.10 :</b> courbe de dégradation photocatalytique de BM par : NPsCuO-Eaq(1), NPsCuO EEt, NPsCuO-Eaq (2) et NPsCuO-VitC .....   | <b>68</b> |

## Liste des tableaux

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau I.1</b> : Quelques exemples de nanomatériaux.....   | 7  |
| <b>Tableau I.2</b> : Propriétés physique de CuO.....   | 17 |
| <b>Tableau I.3</b> : synthèse verte des nanoparticules de l'oxyde de cuivre en utilisant différents microorganismes.....   | 22 |
| <b>Tableau I.4</b> : Synthèse verte de NPs de CuO en utilisant des extraits de plantes avec leurs activités biologiques .....                                    | 24 |
| <b>Tableau II.1</b> : classification botanique d'eucalyptus globulus .....   | 33 |
| <b>Tableau III.1</b> : Les nanoparticules obtenues en fonction de l'extrait d'eucalyptus globulus utilisés.....  | 43 |
| <b>Tableau IV.1</b> : La masse et le rendement des NPs CuO .....   | 54 |
| <b>Tableau IV.2</b> : teneur en polyphénols dans les deux extraits éthanolique at aqueux de l'espèce Eucalyptus globulus .....                                   | 55 |
| <b>Tableau IV.3</b> : teneur en flavonoïdes dans les deux extraits éthanolique at aqueux de l'espèce Eucalyptus globulus .....                                   | 56 |
| <b>Tableau IV.4</b> : le pourcentage d'inhibition et absorbance en fonction de concentration des extraits d'eucalyptus globulus et de l'acide ascorbique .....   | 58 |
| <b>Tableau IV.5</b> : le pourcentage d'inhibition pour les NPs de l'oxyde de cuivre synthétisée par les deux extrait aqueux et éthanolique et la vitamine C..... | 61 |
| <b>Tableau IV.6</b> : Comparaison, en fonction du temps, de l'effet des 4 photocatalyseurs sur la dégradation de BM.....   | 64 |

## Liste des abréviations

**Å** : Ångström (1 Å=10<sup>-10</sup> nm)

**Co** : Cobalt

**Cu** : Cuivre

**CuO** : Oxyde de cuivre

**DRX** : Diffraction des rayons X

**ERO** : Espèce réactive de l'oxygène

**eV** : électronvolt

**IUPAC** : Union internationale de chimie pure et appliquée

**MO** : Oxyde métallique

**nm** : Nanomètre

**NPs** : Nanoparticules

**-OH** : Groupe hydroxyle

**PNP** : Nanoparticules polymère

**pH** : Potentiel d'hydrogène

**UV-Vis** : Ultraviolet-Visible

## Résumé

Le présent travail porte sur la synthèse des nanoparticules de l'oxyde du cuivre par une méthode verte en utilisant des extraits de plante *Eucalyptus globulus* (Myrtaceae).

Deux extraits de cette espèce sont préparés, éthanolique par extraction par Soxhlet et aqueux par macération à chaud.

Les résultats du dosage des polyphénols totaux et des flavonoïdes indiquent des teneurs élevées (350mgEAG/g E et 270mg EQ/ g E) pour l'extrait aqueux.

La synthèse des nanoparticules de l'oxyde de cuivre(NPsCuO) est réalisée par les deux extraits de *Eucalyptus globulus* et par l'acide ascorbique avec des rendements de 30,33% à 58.61%.

Les méthodes de caractérisation utilisés IR, UV-vis et le DRX montrent la synthèse réussie NPsCuO par cette méthode verte.

L'étude du pouvoir antioxydant par la méthode de piégeage du radical libre DPPH, révèle la présence de propriétés élevées avec  $IC_{50}=0,18$  et  $0,04$  mg /ml pour les extraits et de  $0,26$  à  $0,31$ mg/ml pour les NPsCuO.

L'activité photocatalytique des NPsCuO et également étudié, les résultats obtenus montrent une efficacité remarquable, dont l'effet le plus élevé est enregistré pour NPsCuO-Eaq synthétisée à partir de l'extrait aqueux qui dégrade 80% du bleu de méthylène en 150 minutes sous irradiation solaire.

Mots clés : *Eucalyptus globulus*, NPsCuO, activité antioxydante, photocatalytique

## Abstract

The present work concerns the synthesis of copper oxide nanoparticles by a green method using extracts of the plant *Eucalyptus globulus* (Myrtaceae).

Two extracts of this species were prepared, ethanolic by Soxhlet extraction and aqueous by hot maceration.

The results of the total polyphenol and flavonoid assays indicated high levels (350mgEAG/g E and 270mg EQ/g E) for the aqueous extract.

The synthesis of copper oxide nanoparticles (NPsCuO) was carried out using the two *Eucalyptus globulus* extracts and ascorbic acid, with yields ranging from 30.33% to 58.61%.

The characterization methods used IR, UV-vis and XRD show the successful synthesis of NPsCuO by this green method.

A study of the antioxidant capacity using the DPPH free radical scavenging method revealed the presence of high properties with  $IC_{50}=0.18$  and  $0.04$  mg/ml for the extracts and  $0.26$  to  $0.31$ mg/ml for the NPsCuO.

The photocatalytic activity of NPsCuO was also studied, and the results obtained showed remarkable efficiency, with the highest effect recorded for NPsCuO-Eaq synthesised from the aqueous extract, which degraded 80% of the methylene blue in 150 minutes under solar irradiation.

Key words: *Eucalyptus globulus*, NPsCuO, antioxidant activity, photocatalytic

## Introduction générale

Les nanotechnologies, issues du préfixe grec "nanos" signifiant nain, concernent la manipulation et la fabrication de matériaux à l'échelle nanométrique, soit un milliardième de mètre ( $10^{-9}$  m). Ce domaine en plein essor est devenu un pilier de l'innovation technologique moderne, influençant divers secteurs tels que la biomédecine, l'agriculture, l'environnement et l'industrie. Les nanoparticules (NPs), en particulier celles métalliques, présentent des propriétés distinctes par rapport aux matériaux massifs correspondants en raison de leur taille réduite et de leur surface spécifique élevée. Ces caractéristiques leur confèrent des propriétés optiques, magnétiques, électriques et catalytiques uniques. [1]

Les méthodes traditionnelles de synthèse des nanoparticules, souvent basées sur des procédés physicochimiques tels que la déposition en phase vapeur et la réduction chimiques, peuvent entraîner des risques environnementaux et sanitaires significatifs en raison de l'utilisation de substances toxiques et de conditions extrêmes de température et de pression. La production de nanoparticules métalliques a suscité un intérêt croissant ces dernières années en raison de leurs nombreuses applications dans les sciences biomédicales, l'industrie chimique, l'électronique, la vectorisation de médicaments et les biocapteurs [2] toutefois, en raison des préoccupations environnementales et de sécurité, Les méthodes vertes de synthèse des nanoparticules ont gagné en importance. Ces méthodes utilisent des précurseurs biologiques, des solvants aqueux, et des conditions de réaction douces, souvent inspirés des processus biologiques.[3]

En réponse à ces défis, la communauté scientifique explore de plus en plus la synthèse verte des nanoparticules, utilisant des agents réducteurs naturels dérivés de bactéries, de champignons, de plantes et de levures. Les extraits végétaux, en particulier, offrent une méthode écologique et économique pour la fabrication de nanoparticules métalliques. Cette méthode exploite les métabolites secondaires des plantes pour réduire les ions métalliques en nanoparticules, évitant ainsi le recours aux réactifs chimiques nocifs. En plus de minimiser les impacts négatifs sur l'environnement, la synthèse verte offre des avantages économiques et simplifie le processus de production. Ces extraits végétaux contiennent des composés bioactifs, notamment des phénols, des flavonoïdes et des polyphénols qui agissent comme réducteur et stabilisant naturels [4].

Les nanoparticules de l'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ) ont trouvé des applications dans divers domaines en raison de leurs propriétés physicochimiques distinctives. En médecine elles sont utilisées pour leurs effets antibactériens et antifongiques, ce qui les rend utiles dans la fabrication de

pansement et de dispositifs médicaux .En catalyse ,elles sont employées comme catalyseurs dans des réactions chimiques importantes, telles que l'oxydation du monoxyde de carbone et la décomposition des polluants organiques .En environnement ,elles sont utilisées pour la dépollution de l'eau et de l'air Grâce à leurs capacités photocatalytiques ,permettant la dégradation de substances toxiques et de contaminants organiques .ces applications variées montrent le potentiel des nanoparticules de CuO à transformer et améliorer des technologies dans des secteurs clés .

Les extraits de la plante *Eucalyptus globulus* ont été utilisés avec succès dans la synthèse de diverses nanoparticules, telles que le zinc, l'oxyde de zinc (ZnO), l'argent (Ag), le cuivre et l'oxyde de cuivre(CuO) [5].

Dans ce travail, nous avons synthétisé des nanoparticules de l'oxyde de cuivre (NPsCuO) en utilisant la plante d'*Eucalyptus globulus*. Nous avons ensuite étudié leurs propriétés antioxydantes .de plus nous avons exploré leurs applications en tant que photocatalyseur dans la dégradation d'un polluant organique le bleu de méthylène.

Nous avons subdivisé ce travail quatre chapitres complémentaires

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres distincts, suivis d'une conclusion générale :

- **Le premier chapitre :** constitue une revue bibliographique approfondie sur les nanoparticules. Leurs méthodes de synthèse conventionnelles et leurs diverses applications. Il offre un aperçu général de leurs caractéristiques, applications et méthodes de synthèse, avant de se concentrer spécifiquement sur les nanoparticules d'oxyde de cuivre. Les propriétés, utilisations potentielles et techniques de production de ces dernières sont détaillées, fournissant ainsi une introduction complète couvrant les aspects fondamentaux et appliqués des nanoparticules, en particulier celles d'oxyde de cuivre.
- **Le deuxième chapitre :** abordera des généralités sur la plante *Eucalyptus globulus*, en mettant l'accent sur sa composition phytochimique riche en composés phénoliques, susceptibles d'agir comme agents réducteurs et stabilisants dans la synthèse verte.
- **Le troisième chapitre :** détaillera les matériels et les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. Il décrira les procédures de préparation des extraits de feuilles d'*Eucalyptus globulus*, ainsi que la synthèse des nanoparticules à base de cuivre par voie verte. Les techniques de caractérisation employées, telles que l'UV-Visible, la

spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX), seront également présentées. Enfin, les méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante et photocatalytique des nanoparticules seront expliquées.

- **Le quatrième chapitre** : sera consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Il comprendra une analyse approfondie des données de caractérisation des nanoparticules de CuO, ainsi qu'une interprétation de leurs performances antioxydantes et photocatalytiques. Les résultats seront confrontés à la littérature scientifique existante, mettant en évidence les avantages et les défis de cette approche de synthèse verte.

On terminera par une conclusion générale .

## **Chapitre I : généralités sur les nanoparticules et les nanoparticules de l'oxyde de cuivre**

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique sur les nanomatériaux, en particulier les nanoparticules (NPs) de cuivre et d'oxyde de cuivre (CuO). Il aborde les différentes méthodes de synthèse des NPs, leurs mécanismes de formation et leurs applications. L'accent est mis sur la biosynthèse verte des NPs CuO à partir d'extraits végétaux. Cette étude bibliographique pluridisciplinaire vise à comprendre et maîtriser la biosynthèse de nanomatériaux remarquables à partir de ressources biosourcée locales, dans une optique éco-compatible.

### **I.1. La Nanotechnologie**

Les nanosciences et les nanotechnologies constituent un domaine de recherche et d'innovation pluridisciplinaire qui se concentre sur l'étude, la manipulation et l'exploitation des matériaux et des dispositifs à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire à l'échelle des atomes et des molécules. Le terme "nanotechnologie" englobe un large éventail d'applications scientifiques et technologiques basées sur les principes et les propriétés émergents à cette échelle.

L'objectif principal des nanotechnologies est la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, de dispositifs et de systèmes dont au moins une dimension se situe dans la gamme nanométrique, typiquement inférieure à 100 nanomètres. Cette échelle confère aux matériaux des propriétés physiques, chimiques et biologiques uniques, distinctes de celles observées à des échelles plus grandes.

Les nanotechnologies relèvent du domaine de la recherche appliquée et présentent un potentiel économique considérable dans de nombreux secteurs clés, tels que la médecine, la chimie, l'énergie, l'économie des ressources et l'environnement. L'exploitation de ces propriétés singulières à l'échelle nanométrique ouvre la voie à des applications innovantes et à des améliorations significatives dans divers domaines technologiques. [6]

### **I.2. Les Nanomatériaux**

Le 18 octobre 2011, la Commission européenne publie ses recommandations relatives à la définition des nanomatériaux (recommandation 2011/696/UE) : « on entend par "nanomatériau" un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la

répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm » [7].

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

- Les nano-objets
- Les matériaux nanostructurés

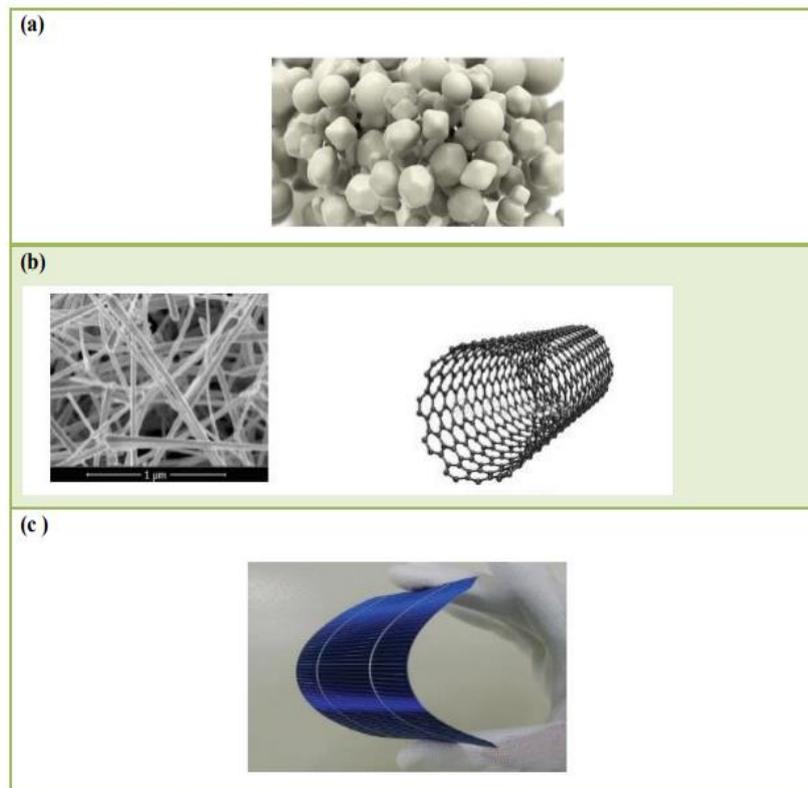
### **I.3. Les nano-objets**

La définition du terme "nano-objet" n'est pas unique et fait l'objet de différentes interprétations. Selon une première définition, un nano-objet est un objet dont l'ensemble des dimensions spatiales se situent dans la gamme nanométrique, c'est-à-dire comprises approximativement entre 1 et 100 nanomètres. Une autre définition, plus large, considère comme nano-objets les objets possédant au moins une dimension (longueur, diamètre ou épaisseur) comprise dans cette même gamme de 1 à 100 nm.

Les nano-objets peuvent se présenter sous diverses formes, telles que des particules, des fibres, des tubes, des couches minces ou des constituants structurels à l'échelle nanométrique. Ils peuvent être utilisés directement en tant que tels ou servir à l'élaboration de nouveaux matériaux nanostructurés [8].

Nous distinguerons :

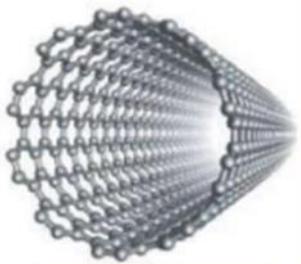
- ❖ Si les 3 dimensions externes sont inférieures à 100 nm : ce sont des nanoparticules
- ❖ Si 2 dimensions externes sont inférieures à 100 nm, ce sont des nanofibres
- Nanofibres creuses : ce sont les nanotubes
- Nanofibres pleines : ce sont les nanotiges
- Nanofibres électriquement conductrices ou semi-conductrices : ce sont les nanofils
- ❖ Si 1 dimension externe est inférieure à 100 nm, ce sont les nanoplaques (sachant que les dimensions externes les plus grandes ne sont pas nécessairement à l'échelle nanométrique) : Nanofeuils ; Nanocouches ; Nanorevêtements

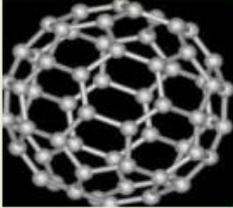
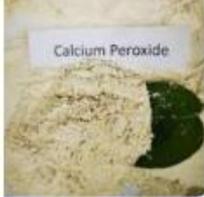
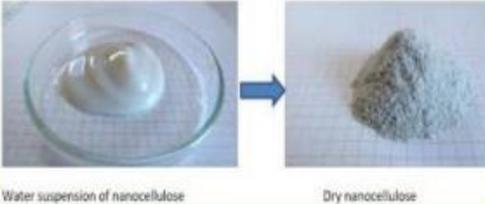


**Figure I.1:** Exemple de nanoparticule (a), nanofibre et nanotube (b), nanoplats (c)..

**Tableau I.1 :** Quelques exemples de nanomatériaux

Parmi nanomatériaux les plus utilisés on trouve [9] :

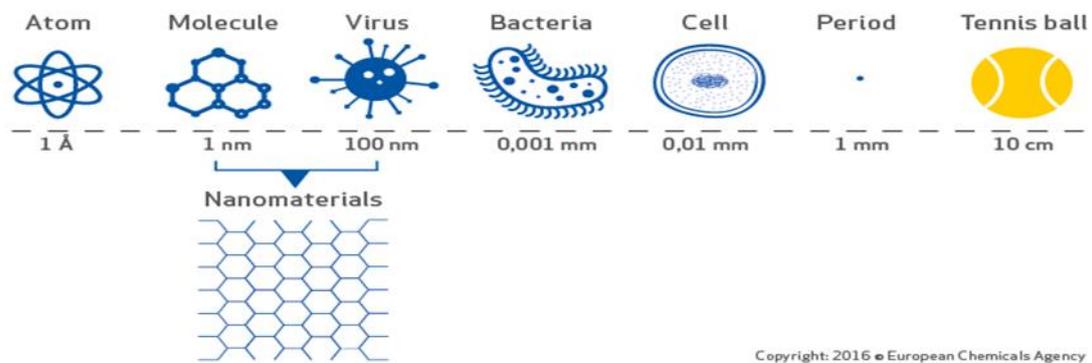
|  |  |
|--|--|
| <p><b>Noir de carbone (ou « carbon black », ou suie synthétique) :</b> pigment noir conducteur-électronique, renforce les matériaux.</p> |  |
| <p><b>Nanotubes de carbone à parois multiples :</b> renforcent et allègent les structures des-matériaux des véhicules.</p>               |  |

|   |  |
|---|--|
| <p><b>Fullerènes</b> : renforce des matériaux.</p>                        |    |
| <p><b>Oxyde de Cuivre (CuO)</b> : antisalissure (coque des bateaux).</p>  |    |
| <p><b>Nanoparticules d'or</b> : catalyseur, détection de pathologies.</p> |    |
| <p><b>Peroxyde de calcium</b> : agent de blanchiment.</p>                 |   |
| <p><b>Oxyde de chrome</b> : colorant vert.</p>                            |  |
| <p><b>Oxyde de fer</b> : colorant minéral.</p>                            |  |
| <p><b>Nanocellulose</b> : agent rhéologique.</p>                          |  |

## I.4. Les nanoparticules

### I.4.1. Définition

Une nanoparticule (NP) est un agglomérat des millions d'atomes qui forment une molécule dont la dimension est comprise entre 5 et 200 nm ou plus globalement inférieure à  $1\mu\text{m}$ . La taille nanométrique augmente la surface de contacts entre les matériaux, ce qui leur confère une plus grande réactivité. Les tailles des nanoparticules sont donc du même ordre que les protéines et les virus [10]



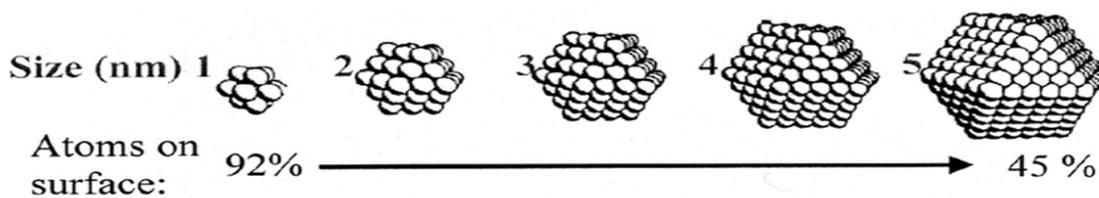
**Figure I.2:** gamme de tailles des nanoparticules comparés à celles des principales structures [11]

### I.4.2. Propriétés physicochimiques

Les nanoparticules présentent des propriétés qui sont fonction de leur composition, de leur structure cristalline, de la surface exposée ainsi que de leur procédé de synthèse. Cependant, quelle que soit leur origine, les nanoparticules possèdent des propriétés physiques communes qui découlent notamment de leur dimension. Lorsque la taille diminue, la surface spécifique augmente, le nombre d'atomes en surface devenant plus important. Cela a pour conséquence une modification des propriétés optiques, électriques, magnétiques, physiques (abaissement de la température de fusion), catalytiques (réactivité accrue) du matériau sous forme nanoparticulaire par comparaison au même matériau à l'échelle microscopique (1,10) [11]

### I.4.2.1. Propriétés physiques

Les nanoparticules possèdent des propriétés physiques (optiques, mécaniques, magnétiques, thermiques, conductrice, etc.) que ne possèdent pas les objets de plus grande taille, elles 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 surface spécifique importante, ce qui induit une réactivité élevée entre le matériau et son environnement. Ces atomes surfaciques ne possèdent pas la même configuration électronique, et le pourcentage d'atomes en surface d'une particule nanométrique peut dépasser 90 % [12]



**Figure I.3 :** Proportion d'atomes en surface en fonction de la taille d'une particule [7]

### I.4.2.3 Propriétés mécaniques

La structuration du matériau à l'échelle nanométrique permet d'obtenir des tailles de grains de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés, par exemple, le comportement mécanique d'un matériau dépend de ses défauts de dislocations. Une plus grande interface à l'intérieur du matériau permet d'améliorer des propriétés mécaniques et tribologiques, entre autres. Par exemple, les céramiques nanostructurées sont plus résistantes et plus ductiles que les céramiques traditionnelles. [13]

### I.4.2.4 Propriétés électriques magnétiques

Des isolants peuvent également devenir conducteurs par incorporation, à un faible pourcentage, des nanoparticules conductrices (par exemple, des nanotubes de carbone dans une matrice d'alumine). En diminuant la taille d'un matériau isolant (une couche mince, par exemple), il est aussi possible de le rendre conducteur électriquement par effet tunnel. En empilant des couches alternées de matériaux de natures différentes et d'épaisseur nanométrique, on peut obtenir des

effets particuliers de magnétorésistance, de ferromagnétisme et de conductivité électronique. [14]

#### **I.4.2.5. Propriétés optiques**

La faible taille des nanoparticules, quand celle-ci est inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible (380-780 nm), confère au matériau des propriétés optiques spécifiques. Il est également possible de modifier la couleur d'un matériau en jouant sur la taille et la forme des particules [13]

#### **I.4.2.6. Propriétés catalytiques**

Le large pourcentage d'atomes de surface rend les matériaux plus réactifs d'un point de vue chimique, ce qui en fait des candidats potentiels très prometteurs pour les applications en catalyse hétérogène. La mise en évidence des nanoparticules d'or d'environ 3 nm de diamètre catalyse activement l'oxydation du CO tandis qu'elles sont inactives pour des tailles supérieures à 10 nm. Depuis ces observations, des efforts considérables ont été faits afin d'étudier l'influence de la taille des nanoparticules sur l'activité catalytique. L'oxydation catalytique du monoxyde de carbone (CO) augmente avec la taille des nanoparticules de ruthénium de 2 à 6 nm de diamètre. Il est important de noter que d'autres facteurs tels que la forme, la composition ou l'état d'oxydation des nanoparticules peuvent également jouer un rôle dans la réactivité des nanoparticules [15].

#### **I.4.2.7. Propriétés électriques, photocatalytiques**

Les nanoparticules possèdent des propriétés électriques et photocatalytiques remarquables découlant de leurs dimensions nanométriques et de leur rapport surface/volume élevé. Sur le plan électrique, les nanoparticules métalliques comme l'or, l'argent et le cuivre présentent une résonance plasmon de surface locale hautement dépendante de leur taille, forme et environnement diélectrique. [17]. Les nanoparticules semi-conductrices telles que TiO<sub>2</sub>, ZnO et CdS exhibent quant à elles d'excellentes propriétés photocatalytiques en raison de leur bande interdite adaptée et de leur capacité à générer des paires électron-trou sous irradiation lumineuse. Ces nanoparticules photocatalytiques sont largement exploitées pour la dégradation de polluants organiques, la production d'hydrogène par photolyse de l'eau et les cellules photovoltaïques. [18].

### **I.4.3. Propriétés biologiques**

Les nanoparticules présentent des propriétés antimicrobiennes remarquables contre divers pathogènes, notamment les bactéries, les champignons et les virus. Cette activité antimicrobienne est principalement attribuée à la petite taille des nanoparticules, leur grande surface spécifique et leurs propriétés physico-chimiques uniques [19]. Plusieurs mécanismes d'action ont été proposés pour expliquer leur efficacité. Les nanoparticules métalliques, telles que l'argent, le cuivre et l'or, exercent un effet bactéricide en perturbant la membrane cellulaire des microorganismes, induisant la formation d'espèces réactives de l'oxygène et interagissant avec les acides nucléiques[20]. Les nanoparticules d'oxyde métallique, comme l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre, génèrent également des espèces réactives de l'oxygène qui endommagent les composants cellulaires essentiels [21]. Les nanoparticules polymériques cationiques perturbent l'intégrité membranaire par des interactions électrostatiques [22] . De plus, les nanoparticules peuvent inhiber la formation de biofilms microbiens et prévenir ainsi la propagation des infections [23]. Ces propriétés antimicrobiennes uniques ouvrent la voie à de nombreuses applications dans des domaines tels que la médecine, l'agroalimentaire, le traitement de l'eau et l'emballage antimicrobien. [24] Par ailleurs, les nanoparticules possèdent des propriétés Immunomodulatrices significatives, activant les cellules immunitaires comme les macrophages pour combattre les tumeurs. Par exemple, les nanoparticules dérivées du virus de la mosaïque du papayer ont montré qu'elles pouvaient activer les cellules immunitaires et réduire les métastases chez les souris. Elles peuvent également être fonctionnalisées pour cibler sélectivement des antigènes ou des récepteurs sur les cellules cibles, ce qui est particulièrement utile en thérapie anticancéreuse. Les interactions des nanoparticules avec des protéines plasmatiques, comme les opsonines, influencent leur capture cellulaire et leur biodistribution, et les nanoparticules magnétiques peuvent voir leurs propriétés modifiées par l'environnement biologique. De plus, elles peuvent altérer les réactions biochimiques au niveau cellulaire, notamment en modifiant l'expression de gènes codant pour des métallothionéines, ce qui peut avoir des implications pour la santé humaine, surtout en cas d'expositions involontaires par inhalation. Ces propriétés Immunomodulatrices doivent être prises en compte pour évaluer les risques potentiels des nanoparticules pour la santé humaine et pour développer de nouvelles stratégies thérapeutiques. [25]

#### **I.4.4. Classification des nanoparticules**

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

##### **I.4.4.1. NPs métalliques**

Les NPs métalliques sont constituées uniquement de précurseurs métalliques. En raison des caractéristiques bien connues de la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR), ces NPs possèdent des propriétés optoélectroniques uniques. Les NPs des métaux alcalins et nobles tels que le cuivre, l'argent et l'or présentent une large bande d'absorption dans la zone visible du spectre électromagnétique solaire. La synthèse contrôlée de la facette, de la taille et de la forme des NPs métalliques revêt une importance cruciale dans les matériaux de pointe actuels [26].

##### **I.4.4.2. NPs semi-conductrices**

Les matériaux semi-conducteurs possèdent des propriétés situées entre celles des métaux et des non-métaux, ce qui leur confère diverses applications dans la littérature [27,28]. Les NPs semi-conductrices présentent de larges bandes interdites et donc une modification significative de leurs propriétés grâce à l'ajustement de la bande interdite. Par conséquent, elles sont des matériaux très importants dans la photocatalyse, la photo-optique et les dispositifs électroniques [29].

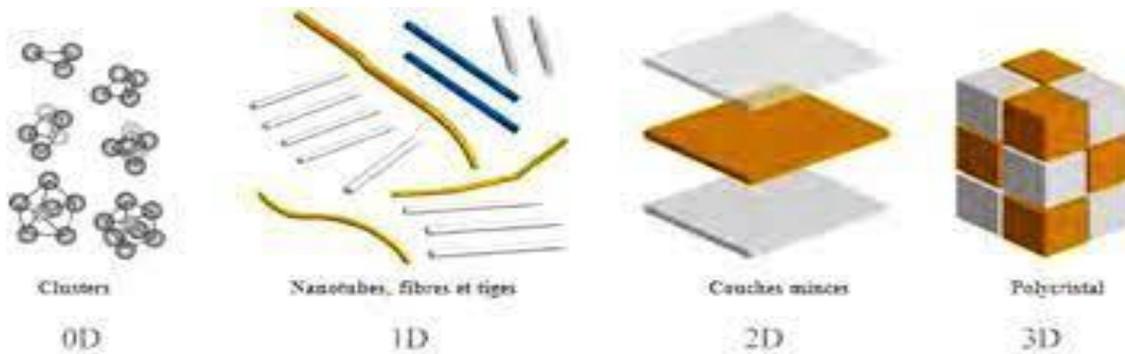
##### **I.4.4.3. NPs céramiques**

Les NPs céramiques sont des solides inorganiques non métalliques, synthétisés par chauffage et refroidissement successifs. Elles peuvent se présenter sous des formes amorphes, polycristallines, denses, poreuses ou creuses [30].

#### I.4.4.4. NPs polymériques

Il s'agit généralement de NPs à base organique, et dans la littérature, on utilise le terme spécial de nanoparticules polymères (PNP) pour les désigner. Elles sont principalement sous forme de nanosphères ou de nanocapsules [31].

Le schéma ci-dessous représente des nanoparticules selon leur forme d'utilisation

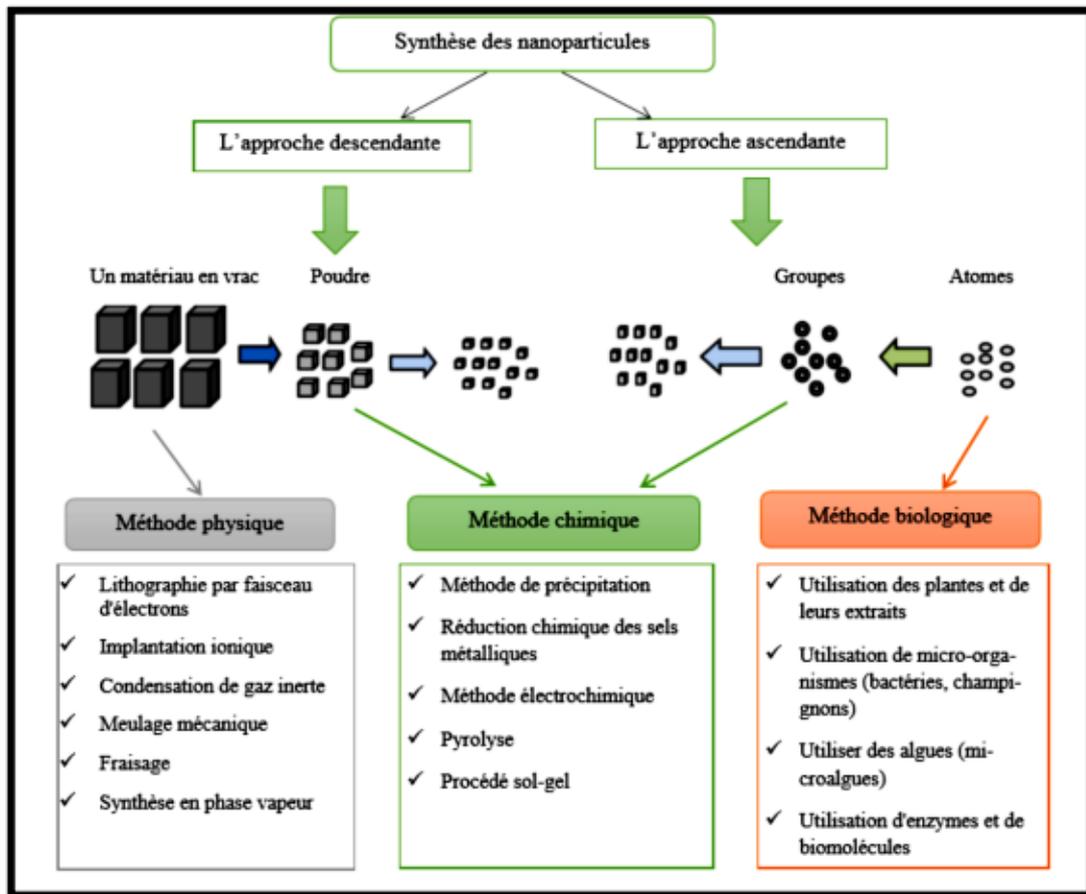


**Figure I.4** : Schéma illustrant les différentes familles des nanomatériaux [32]

#### I.4.5. Procédés d'élaboration des nanoparticules

La synthèse des nanoparticules peut être réalisée par deux approches principales : l'approche descendante (top-down) et l'approche ascendante (bottom-up).

L'approche descendante consiste à réduire la taille des matériaux massifs jusqu'à atteindre l'échelle nanométrique, en utilisant principalement des procédés physiques tels que le broyage à haute énergie, l'évaporation, la condensation ou l'ablation laser. Bien que cette méthode permette d'obtenir de grandes quantités de nanoparticules, elle offre un contrôle limité sur leur taille, leur forme et leur distribution. À l'inverse, l'approche ascendante repose sur l'assemblage d'atomes, de molécules ou de clusters pour construire les nanoparticules. Cette voie implique l'utilisation de précurseurs, d'agents réducteurs et d'agents stabilisants, permettant un contrôle précis des caractéristiques des nanoparticules en ajustant les paramètres de réaction comme la température, la concentration des réactifs et la nature des agents stabilisants. Comparée à l'approche descendante, l'approche ascendante est moins énergivore et génère moins de déchets, mais sa mise en œuvre peut s'avérer plus complexe [33].



**Figure I.5:** Les différentes méthodes de synthèse pour l'élaboration des nanoparticules [33]

#### I.4.6. Applications des nanoparticules

Les nanoparticules offrent un large éventail d'applications dans de nombreux domaines grâce à leurs propriétés uniques découlant de leur taille nanométrique. Dans le secteur biomédical, elles permettent une administration ciblée des médicaments en le véhicule spécifiquement vers les cellules ciblées, notamment les effets secondaires indésirables [34]. L'ingénierie tissulaire bénéficie également des nanoparticules pour la régénération et la réparation des tissus endommagés. Les nanoparticules semi-conductrices telles que le tellure de plomb, le soufre de cadmium ou le séléniure de zinc sont exploitées dans les diodes électroluminescentes pour les écrans haute luminosité. L'électronique portable profite de l'utilisation de nanoparticules dans les batteries à haute capacité, légères et rechargeables moins fréquemment. Les nanoparticules de dioxyde de titane et d'oxyde de zinc confèrent une photoprotection efficace contre les rayons UV dans les crèmes solaires cosmétiques, tout en restant invisibles grâce à leur échelle nanométrique. La catalyse représente un autre champ d'application majeur où le



des propriétés physico- chimiques bien déterminées. Parmi les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont attiré plus d'attention en raison de leurs propriétés uniques [38]. L'oxyde de cuivre a deux phases importantes et thermodynamiquement stables, l'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) cuprite et l'oxyde cuivrique ( $\text{CuO}$ ) ténorite. Ces deux oxydes ont des couleurs, des structures cristallines et des propriétés physiques différentes [39] qui peuvent être entièrement exploitées dans plusieurs champs. Des applications ont été envisagées en cellules solaires [40], les batteries [41], les supraconducteurs [42], les systèmes de stockage magnétiques [43], les capteurs de gaz [45], catalyse [46], revêtements électrochromes [47] et les matériaux diélectriques pour microondes [48].

### **I.5.2. Définition de cuivre et d'oxyde de cuivre**

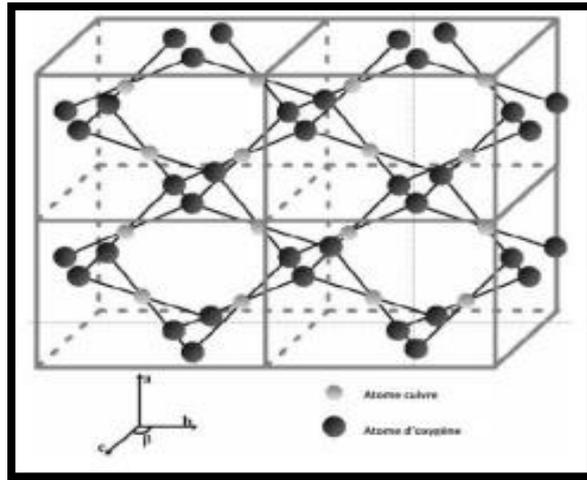
- ❖ Le cuivre est un élément de transition de numéro atomique  $Z = 29$ , de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal caractérisé par deux degrés d'oxydation stables il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages, les cupro-alliages [49].
- ❖ L'oxyde de cuivre pur  $\text{CuO}$  est un solide noir, il est insoluble dans l'eau et non dangereux [49].

### **I.5.3. Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de cuivre**

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre possèdent plusieurs propriétés intéressantes qui les rendent utiles dans divers domaines d'applications.

#### **I.5.3.1. Propriétés structurales**

- Structure cristalline monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$ .
- Paramètres de maille :  $a = 0,47 \text{ nm}$ ,  $b = 0,34 \text{ nm}$ ,  $c = 0,51 \text{ nm}$  et  $\beta = 99,54^\circ$ .
- Arrangement atomique : chaque atome de cuivre est entouré de quatre atomes d'oxygène formant un rectangle, et chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre de cuivre légèrement déformé [50].



**Figure I.7 :** Structure cristalline de CuO

### I.5.3.2. Propriétés physiques [51]

**Tableau I.1:** Propriétés physique de CuO

| Propriétés                 | Valeurs                                       |
|----------------------------|---|
| Masse molaire              | 79.55 g/mol                                   |
| Densité volumique          | 6,4 g/cm <sup>3</sup> .                       |
| Point de fusion            | 1330 °C                                       |
| Aspect                     | Poudre noire très fine, insoluble dans l'eau. |
| Longueur de la liaison CuO | 1,95 Å°                                       |

### I.5.3.3. Propriétés électriques

- Semi-conducteur de type p avec une énergie de bande interdite (gap) comprise entre 1,2 et 1,4 eV [52]
- Faible conductivité électrique, avec une résistivité variant de 1 à 107 Ω.cm en fonction de la méthode d'élaboration [52]

#### **I.5.3.4. Propriétés optiques [53]**

- Absorption forte du spectre visible en raison de la bande interdite.
- Décalage vers le bleu de la bande interdite pour les nanostructures, avec des valeurs rapportées allant de 1,2 à 2,1 eV, voire jusqu'à 4,13 eV pour des points quantiques de 10 nm.
- Légère transparence dans le visible et absorption dans l'UV pour les échantillons nanostructurés à grande bande interdite.

#### **I.5.3.5. Propriétés catalytiques [54]**

- Activité catalytique significative dans les réactions d'oxydation et de réduction.
- Utilisées dans la conversion des gaz d'échappement, la production d'hydrogène et d'autres réactions chimiques.

#### **I.5.3.6. Propriétés magnétiques [55]**

- Possibilité de présenter de faibles propriétés magnétiques, particulièrement lorsqu'elles sont dopées avec des éléments magnétiques.
- Propriétés antiferromagnétiques avec un moment magnétique local par maille unitaire de 0,60  $\mu\text{B}$
- Applications dans le stockage de données magnétiques et la thérapie magnétique.

### **I.5.4. Applications de nanoparticules d'oxyde de cuivre**

#### **I.5.4.1. Applications photovoltaïques**

- Étude pour les cellules solaires en raison de leur énergie de bande interdite appropriée (1,2-2,1 eV), leur absorbance solaire élevée, leur faible émittance thermique, leur non-toxicité et leur procédé de fabrication simple. [56]
- Matériau prometteur pour le photovoltaïque grâce à son excellente stabilité, ses bonnes propriétés électriques et sa concentration élevée en porteurs. [57]

#### **I.5.4.2. Applications dans les batteries au lithium [52]**

- Utilisation comme électrode positive dans les microbatteries au lithium, grâce à leur capacité volumique élevée ( $\approx 426 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ) et leur potentiel de réduction voisin de 1,4 V vs Li<sup>+</sup>/Li.
- Possibilité d'être utilisées comme électrode négative dans les microbatteries lithium-ion.

#### **I.5.4.3. Applications catalytiques**

- Catalyseurs importants et largement utilisés dans la catalyse.
- Activité catalytique supérieure aux matériaux massifs grâce à leur grande surface spécifique. [59]
- Catalyseurs potentiels pour les réactions d'oxydation du CO et pouvant remplacer les catalyseurs à base de métaux nobles. [60]

#### **I.5.4.4. Applications environnementales [61]**

- Détection de polluants dans l'eau, l'air et le sol.
- Assainissement de l'environnement par l'élimination de polluants tels que les colorants, les herbicides et les pesticides.

### **I.5.5. Méthodes de synthèse des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre**

#### **I.5.5.1. Méthodes physiques**

Généralement, les méthodes physiques sont privilégiées sur le plan commercial pour la synthèse de nanoparticules (NPs) [62]. Cette approche repose sur une nucléation homogène de vapeur sursaturée, suivie d'une croissance des particules par condensation [63]. Les techniques de synthèse physique les plus couramment utilisées incluent l'évaporation, la condensation, l'ablation au laser et le broyage mécanique. Bien que ces méthodes offrent l'avantage de produire des NPs pures de taille contrôlée, leur mise en œuvre est souvent coûteuse et consomme de l'énergie supplémentaire. En ce qui concerne la synthèse de nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre, les méthodes physiques se concentrent généralement sur des processus tels que la vaporisation, la condensation et la réduction de gaz. Il est essentiel de noter que ces approches physiques offrent généralement un meilleur contrôle sur la taille, la forme et

la distribution des nanoparticules par rapport aux méthodes chimiques [64]. Cependant, elles peuvent parfois nécessiter des équipements spécialisés ou être plus complexes. Le choix de la méthode dépend donc des exigences spécifiques de la synthèse et des propriétés désirées des nanoparticules.

### **I.5.5.2. Méthodes chimiques**

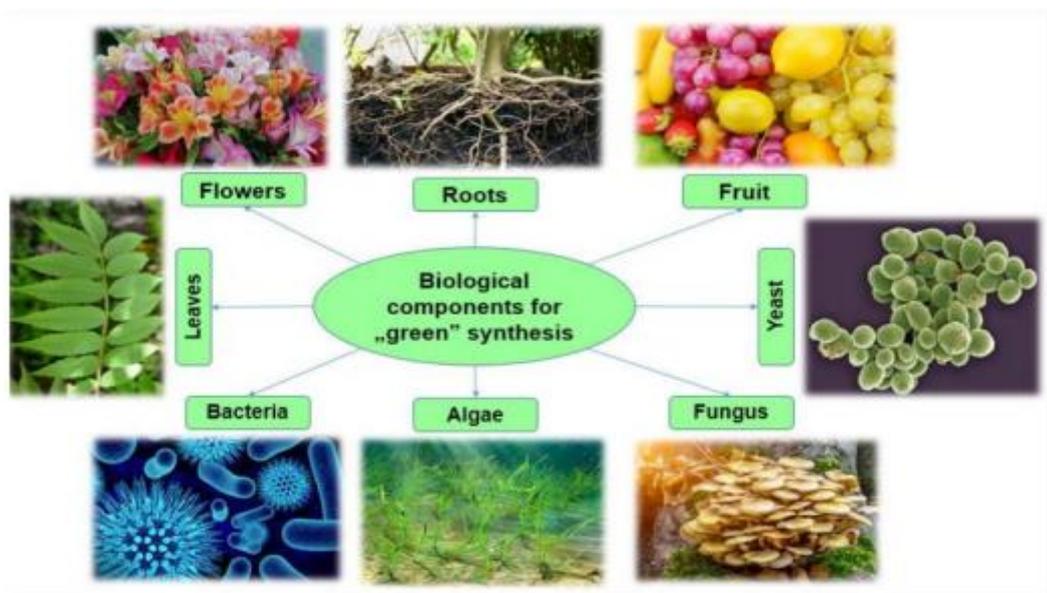
Les méthodes chimiques fournissent une alternative aux approches physiques pour la synthèse de nanoparticules (NPs) de cuivre et d'oxyde de cuivre, se distinguant par leur simplicité relative, leur coût généralement plus bas et leur adaptabilité à la production à grande échelle. Cependant, elles présentent des limitations telles que l'utilisation de produits chimiques toxiques, une consommation d'énergie importante et une potentielle pollution de l'environnement. Malgré ces inconvénients, les méthodes chimiques restent largement utilisées pour obtenir des NPs de cuivre. Diverses approches sont employées, notamment la réaction sono-chimique, la synthèse hydrothermale, l'électrochimie, la réduction chimique et le sol-gel. Ainsi, le choix entre les méthodes physiques et chimiques dépend des exigences spécifiques de la synthèse et des propriétés recherchées des nanoparticules. [65]. Les méthodes chimiques sont des méthodes de production de masse coûteuses et nuisibles [66, 67]. 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 [68].

### **I.5.5.3 Méthodes 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. La synthèse verte est une nouvelle approche pour lutter contre la pollution en prévenant les problèmes environnementaux. En 1991, l'agence américaine pour la protection de l'environnement (« U.S. Environmental Protection Agency ») lance la première initiative de recherche en chimie verte en proposant la définition suivante : « La chimie verte a pour but de concevoir et de développer

des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses ». Dans cette définition, le terme « dangereuses » est pris au sens le plus large : le danger peut être physique (substance inflammable, explosive...), toxicologique (cancérigène, mutagène...) ou global (destruction de la couche d'ozone, changement climatique...). [69]

Afin d'obtenir des nanoparticules « vertes » avec la forme, la taille et les propriétés requises, différents matériaux biologiques, tels que des extraits de plantes, des champignons, des bactéries, etc., sont utilisés dans la synthèse « verte » des NPs métalliques et oxydes métalliques [70,71].



**Figure I.8** : Diverses ressources naturelles utilisées pour la synthèse verte de nanoparticules

## **I.6. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre par méthode verte**

### **I.6.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre des microorganismes**

Divers types de bactéries sont capables de réduire les ions métalliques et jouent un rôle important dans l'obtention des NPs. En particulier, les bactéries procaryotes et les actinomycètes sont largement utilisés pour la synthèse de NPs métalliques ou d'oxydes métalliques [72].

Les Champignons sont préférables pour la production de NPs de métaux et d'oxydes métalliques en raison de diverses enzymes intracellulaires. Les champignons appropriés peuvent synthétiser

plus de nanoparticules que les bactéries. De plus, la présence de composants réducteurs, d'enzymes, de protéines dans leurs cellules leur confère un avantage sur les autres organismes. Le mécanisme probable de formation des nanoparticules métalliques est une réduction enzymatique (réductase) dans la paroi cellulaire ou à l'intérieur de la cellule fongique [73]. de nombreux groupes de recherche ont porté la synthèse réussie de nanoparticules/nanomatériaux à l'aide de levure. [ 74]

Des travaux effectués pour la synthèse et l'activité biologique des NPs de cuivre et d'oxyde de cuivre en utilisant des microorganismes sont résumés dans le tableau suivant

**Tableau I.2 :** synthèse verte des nanoparticules de l'oxyde de cuivre en utilisant différents microorganismes

| Microorganismes                             | Précurseurs   | Conditions de synthèse          | Taille (nm) | Activité biologique | références |
|---|---|---------------------------------|-------------|---------------------|------------|
| <i>Bacille sp .</i>                         | CuSO <sub>4</sub><br>5H <sub>2</sub> O                  | 37 °C, 48 à<br>96 h             | 2-41        | antibactérienne     | [109]      |
| <i>E. coli</i>                              | CuSO <sub>4</sub>                                       | 28 °C, 42 h                     | 10-40       | –                   | [110]      |
| <i>Gluconacetobactera<br/>hnseniendnote</i> | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>NH <sub>4</sub> OH | 1h<br>Chaufage150<br>°C, 3–48 h | 25-35       | antimicrobienne     | [111]      |
| <i>Halomonas elongate</i>                   | CuSO <sub>4</sub>                                       | 28 °C, 10 min                   | 57-79       | antibactérienne     | [112]      |
| <i>Lactobacillus casei</i>                  | CuSO <sub>4</sub>                                       | 37 °C, pH 6,<br>48 h ;          | 40-110      | Anticancéreuse      | [113]      |
| <i>Morganella<br/>morganii</i>              | CuSO <sub>4</sub><br>5H <sub>2</sub> O                  | 37 °C, 24 h                     | 7           | antibactérienne     | [114]      |
| <i>Morganella<br/>psychrotolérante</i>      | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                       | 30 °C, pH 7 ;                   | 10          | -                   | [115]      |
| <i>Proteus mirabilis</i>                    | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                       | 30 °C, pH 7 ;                   | 8-15        | antimicrobienne     | [115]      |
| <i>Pseudomonas<br/>stutzeri</i>             | CuSO <sub>4</sub>                                       | 37 °C, 48 h                     | 10-30       | -                   | [116]      |
| <i>Serratia sp .</i>                        | CuSO <sub>4</sub><br>5H <sub>2</sub> O                  | 30–32 °C, 1 h                   |             | antimicrobienne     | [117]      |
| <i>Streptomyces<br/>cyaneus</i>             | CuSO <sub>4</sub><br>5H <sub>2</sub> O                  | 30 °C, 48 h ;                   |             | anticancéreuse      | [118]      |

|                                     |  |                         |        |                 |       |
|-------------------------------------|--|-------------------------|--------|-----------------|-------|
| <i>Streptomyces sp.</i>             | CuSO <sub>4</sub><br>5H <sub>2</sub> O   | 30 °C, 1 h, pH<br>8     |        | antimicrobienne | [117] |
| <i>Streptomyces<br/>zaomyeticus</i> | CuSO <sub>4</sub><br>5H <sub>2</sub> O   | 30 °C, 6 h, pH<br>9     | 78     | antilarvicide   | [118] |
| <i>Aspergillus fumige</i>           | Cu(Ac) <sub>2</sub><br>2H <sub>2</sub> O | 30 °C, 48 h ;           | 10-60  | antimicrobienne | [119] |
| <i>Penicillium<br/>chrysogenum</i>  | CuCl <sub>2</sub> _                      | 25 °C, pH 9, 5<br>jours | 5 - 20 | -               | [120] |

### I.6.2. Synthèse des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre par les extraits de plantes

La synthèse de nanoparticules (NPs) à l'aide d'extraits végétaux suscite un intérêt croissant en raison de son caractère éco-compatible, peu coûteux et facilement mise en œuvre. Les plantes possèdent la capacité d'accumuler des métaux lourds dans diverses parties telles que les feuilles, les racines et les fruits [75]. Cette propriété est exploitée pour la synthèse "verte" de nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques par réduction et stabilisation à partir d'extraits végétaux.

De nombreuses espèces végétales ont été utilisées avec succès pour la biosynthèse de NPs, en exploitant les extraits préparés à partir de différentes parties de la plante (tiges, fleurs, feuilles, racines, pousses, pétales, fruits, pelures). Ces extraits, riches en composés phytochimiques aux propriétés réductrices, sont mélangés aux solutions de précurseurs métalliques dans des conditions de réaction adaptées (température, pH, concentrations).

Les composés phytochimiques présents dans les extraits végétaux, tels que les amides, les acides carboxyliques, les aldéhydes, les cétones, les sucres, les terpénoïdes et les flavones, jouent un rôle clé dans le processus de bioréduction des ions métalliques en nanoparticules. Leur capacité à réduire rapidement les sels métalliques grâce à leurs groupements fonctionnels les rend particulièrement efficaces par rapport aux bactéries ou aux champignons [76].

En outre, les plantes contiennent des composés biologiquement actifs comme les glucides, les coenzymes et les protéines, qui confèrent une excellente capacité de réduction des sels métalliques en nanoparticules [77]. Cette approche biosourcée représente ainsi une alternative prometteuse pour la synthèse contrôlée de nanomatériaux aux propriétés remarquables.

Quelques travaux réalisés pour la synthèse et l'activité biologique des NPs de l'oxyde de cuivre en utilisant des extraits de plantes sont présentés dans le tableau suivant

**Tableau I.3 :** Synthèse verte de NPs de CuO en utilisant des extraits de plantes avec leurs activités biologiques

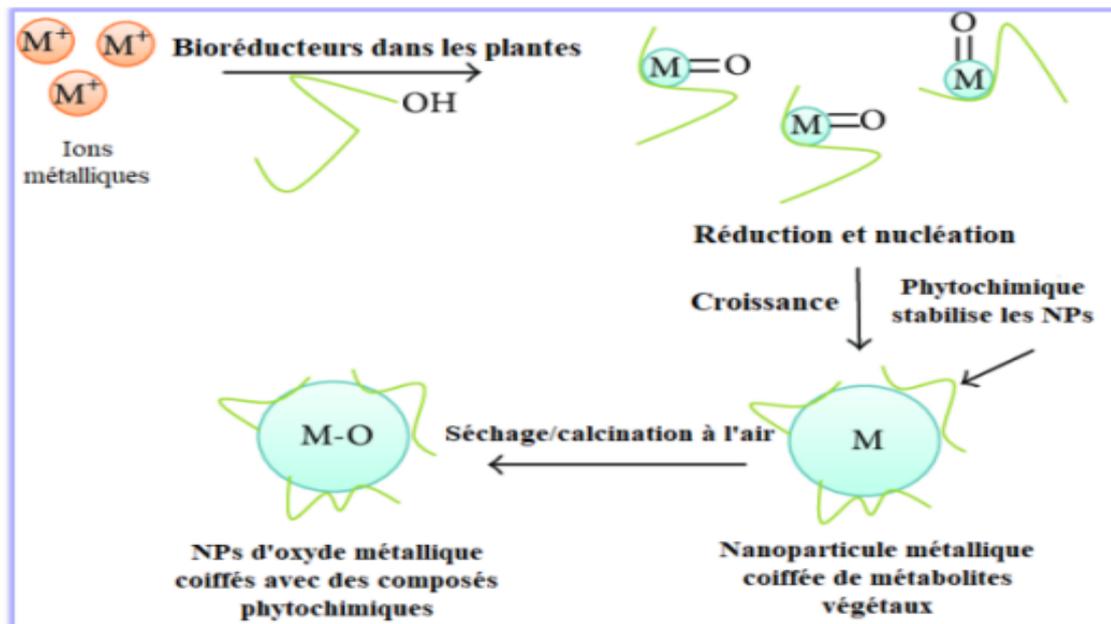
| <b>Nom botanique et partie de la plante</b>   | <b>Morphologie des nanoparticules</b> | <b>Taille (nm)</b> | <b>Activités biologiques</b>                            | <b>Références</b> |
|---|---------------------------------------|--------------------|---|-------------------|
| <i>Abies spectabilis</i><br>(feuilles )       | Sphérique                             | 50                 | Anti-nociceptif<br>anti-inflammatoire                   | [121]             |
| <i>Acalypha indica</i><br>(feuilles )         | Sphérique                             | 26-30              | antimicrobienne   | [121]             |
| <i>Acanthospermum hispidum</i><br>(feuilles ) | Sphérique                             | 9-21               | antipaludique<br>Antimycobactérienne<br>antimicrobienne | [122]             |
| <i>Aglaia elaeagnoidea</i><br>(feuilles )     | Sphérique                             | 20-45              | Dégradation du colorant                                 | [122]             |
| <i>Alchornée cordifolia</i><br>(feuilles )    | Sphérique                             | 16-25              | Cytotoxicité sur cellules Hela                          | [123]             |
| <i>Allium sativum</i><br>(feuilles )          | sphérique et ovale                    | 20-40              | antioxydante<br>antilarvicide                           | [124]             |
| <i>Aloe barbadensis</i><br>(feuilles )        | Sphérique                             | 5 -30              | Dégradation du colorant                                 | [125]             |
| <i>Lycée Berberis</i><br>(feuilles )          | sphères                               | 18-52              | Nano-biocapteurs  | [126]             |
| <i>Aloé vera</i><br>(feuilles )               | Sphérique                             | 22                 | antibactérienne   | [126]             |
| <i>Alternanthera sessilis</i><br>(feuilles )  | sphérique                             | 23-25,             | —   | [127]             |

|   |               |        |  |       |
|---|---------------|--------|--|-------|
| <i>Anacardium occidentale</i><br>(coquille de noix) | –             | 15-20  | antibactérienne                            | [127] |
| <i>Annona muricata</i><br>(feuilles)                | sphérique     | 30-40  | Dégradation photocatalytique du colorant   | [128] |
| <i>Anthémis nobilis</i><br>(fleurs)                 | –             | –      | Catalyseur pour la réaction de couplage A3 | [129] |
| <i>Arbutus unedo</i><br>(feuilles)                  | sphérique     | 30     | Cytotoxicité                               | [129] |
| <i>Artabotrys Hexapetalus</i><br>(feuilles)         | sphérique     | 14-21- | photocatalytique                           | [130] |
| <i>Asperge racemosus</i><br>(racines)               | Tige          | 75     | antibactérienne                            | [130] |
| <i>Azadirachta indica</i><br>(feuilles)             | sphérique     | 40 ± 5 | Régénération des callosités                | [131] |
| <i>Pelure de banane</i><br>(peler)                  | sphérique     | 23     | photocatalytique                           | [132] |
| <i>Bauhinia tomentose</i><br>(feuilles)             | sphérique     | 22-40  | antibactérienne                            | [133] |
| <i>Lycée Berberis Royle</i><br>(feuilles)           | cluster comme | 54.13  | antioxydante                               | [121] |
| <i>Poudre de café</i><br>(graine)                   | -             | 20-60  | -  | [29]  |

### I.6.2.1. Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes

Le processus de formation des nanoparticules métalliques dans les extraits de plantes constitue une approche verte de synthèse ascendante impliquant principalement des réactions d'oxydo-réduction. Ce processus se déroule généralement en trois phases distinctes.

- La phase d'activation : Pendant cette période la réduction des ions métalliques et la nucléation des atomes métalliques réduits se produisent.
- La phase de croissance : Pendant cette période, de petites nanoparticules adjacentes fusionnent spontanément en particules plus grosses, ce qui s'accompagne par augmentation de la stabilité thermodynamique des nanoparticules.
- La phase de terminaison : Le processus déterminant la forme finale des nanoparticules [78, 79].



**Figure I.9** : Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques par des extraits de plantes [80]

Cependant, de nombreux paramètres, notamment la température, la concentration des réactifs, la nature des agents réducteurs et la composition de l'extrait végétal, peuvent influencer significativement ce processus complexe de biosynthèse des nanoparticules.

Par exemple une concentration plus élevée du précurseur métallique donne des NPs plus petites et sphériques, tandis qu'une concentration plus faible peut donner des NPs plus grandes et de morphologies différentes.

En outre une concentration plus élevée de l'extrait végétal donne des NPs plus petites [81]

En conclusion, parmi les avantages de biosynthèse des NPs nous citons :

- Facilement mis à l'échelle pour une synthèse à grande échelle de nanoparticules.
- Les nanoparticules métalliques produites par les plantes sont plus stables.
- Le taux de synthèse est plus rapide.
- Les nanoparticules produites sont de formes et des tailles plus variées : leurs tailles et morphologies peuvent être contrôlées en faisant varier des conditions de synthèse critiques telles que la concentration du sel métallique, le temps de contact, le rapport de mélange, le pH et la température d'incubation.
- Rentable : élimine l'utilisation de produits chimiques coûteux.
- Pas besoin d'utiliser de haute pression, énergie ou température.
- Minimise les risques pour l'environnement et la santé humaine en éliminant l'utilisation de réactifs corrosifs ou toxiques lors de la synthèse.
- Produits et sous-produits biodégradables (puisqu'ils proviennent de plantes ou de microorganismes).
- Biocompatibles

## **I.7. Activité antioxydante des nanoparticules de l'oxyde de cuivre**

### **I.7.1. Définition de l'activité antioxydante**

L'activité antioxydante peut être définie scientifiquement comme la capacité d'une substance à neutraliser les effets néfastes des radicaux libres et des espèces réactives de l'oxygène (ERO) dans un système biologique ou chimique. Les radicaux libres et les ERO sont des molécules hautement réactives produites lors des processus métaboliques normaux ou en réponse à des stress environnementaux tels que la pollution, le rayonnement UV, ou une mauvaise alimentation.

L'activité antioxydante est mesurée par diverses méthodes analytiques qui évaluent la capacité d'une substance à neutraliser les radicaux libres ou à inhiber leur formation. Les antioxydants peuvent agir en donnant des électrons aux radicaux libres pour les stabiliser, en capturant et en neutralisant les radicaux libres, ou en augmentant l'activité des enzymes antioxydantes endogènes, telles que la superoxydes dismutase (SOD) et la catalase (CAT), qui neutralisent les radicaux libres.[95]

### **I.7.2. Propriétés antioxydantes des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre**

Les nanoparticules de cuivre (Cu NPs) et d'oxyde de cuivre (CuO NPs) sont reconnues pour leurs propriétés antioxydantes, leur capacité à neutraliser les radicaux libres, des molécules instables responsables de dommages oxydatifs dans l'organisme. Grâce à leur petite taille, ces nanoparticules bénéficient d'une absorption améliorée dans les cellules, ce qui augmente leur biodisponibilité et leur efficacité. En réduisant le stress oxydatif, elles protègent les cellules contre les dommages et contribuent à la prévention de maladies liées à ce phénomène, telles que le vieillissement prématuré, les maladies cardiovasculaires, la maladie d'Alzheimer et certains cancers [95]

### **I.7.3. Eude antérieur sur l'activité antioxydante des nanoparticules de cuivre et de l'oxyde de cuivre**

Les études antérieures ont mis en évidence le potentiel antioxydant significatif des nanoparticules de cuivre (Cu NPs) et d'oxyde de cuivre (CuO NPs), qu'elles soient synthétisées par des méthodes chimiques ou biologiques. Par exemple, il a été montré que les Cu NPs, synthétisées à l'aide d'extraits de feuilles de thé vert, possédaient une activité antioxydante comparable à celle de l'acide ascorbique, démontrée par leur capacité à réduire les radicaux DPPH. D'autres études ont également souligné la forte capacité antioxydante des Cu NPs, synthétisées chimiquement, en utilisant des essais FRAP et de piégeage des radicaux libres, tout en mettant en avant leur biocompatibilité pour des applications biomédicales. En ce qui concerne les CuO NPs, il a été rapporté une activité antioxydante notable des CuO NPs synthétisées via des extraits de feuilles de *Morinda citrifolia*, évaluée par des essais DPPH et de réduction du fer. Il a également été démontré que les CuO NPs, obtenues par la méthode sol-gel, présentaient une activité antioxydante supérieure à certains antioxydants naturels, en plus de leurs propriétés catalytiques exceptionnelles pour la décomposition des peroxydes. De plus, il a été révélé que les CuO NPs, synthétisées biologiquement avec des extraits de *Tridax procumbens*, montraient une activité antioxydante et une stabilité accrues par rapport à celles synthétisées chimiquement, évaluées par les essais DPPH et FRAP. En conclusion, ces recherches soulignent l'importance et le potentiel des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre dans diverses applications. [96]

## **I.8. Activité photocatalytique des nanoparticules de l'oxyde de cuivre**

### **I.8.1. Définition de quelques notions de la photocatalyse**

La photocatalyse est un procédé chimique accéléré par l'activation d'un catalyseur sous l'influence de la lumière, principalement dans les domaines du rayonnement ultraviolet ou

visible. Le catalyseur, souvent un semi-conducteur, agit en tant que photocatalyseur capable d'absorber les photons incidents et d'utiliser leur énergie pour catalyser des réactions d'oxydation ou de réduction à sa surface. Ce processus, connu sous le nom de photocatalyse hétérogène, se déroule lorsque le photocatalyseur est solide, tel qu'un semi-conducteur, et interagit avec un milieu réactionnel qui peut être une phase liquide ou gazeuse. La lumière incidente excite les électrons dans le photocatalyseur, créant des paires électron-trou qui peuvent initier des réactions chimiques en participant à des transferts d'électrons avec les espèces réactives présentes dans l'environnement. La photocatalyse hétérogène est largement explorée pour ses applications potentielles dans la dégradation des polluants, la purification de l'eau et de l'air, ainsi que dans la production d'énergie solaire et d'autres technologies environnementales avancées. [98]

#### **I.8.1.1. Les colorants organiques**

Les colorants organiques sont utilisés dans de nombreux domaines industriels, notamment le textile, les papeteries, les encres, les cosmétiques, l'industrie alimentaire, le plastique, le cuir et les industries pharmaceutiques pour l'être humain [99]. Pour la bonne vie de l'homme et la protection de l'environnement, ils doivent être traités, mais la complexité et la couleur de ces polluants affectent grandement l'efficacité des traitements traditionnellement appliqués (adsorption et coagulation).

Parmi les derniers développements figure la photocatalyse hétérogène, qui est un traitement alternatif prometteur principalement dans le domaine de la purification de l'eau, car elle peut conduire à la dégradation de diverses substances dangereuses, notamment les polluants organiques atmosphériques et aqueux, en produits primaires moins toxiques [100].

Parmi les colorants organiques les plus utilisés dans l'industrie nous citons le bleu de méthylène, la rhodamine, l'orange me méthylène

##### **❖ Bleu de méthylène**

BM est un colorant basique hétérocyclique aromatique ayant un poids moléculaire de 319,85 g mol<sup>-1</sup>. BM est un colorant thiazine cationique et primaire bien connu avec une formule moléculaire - C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>ClS, ayant  $\lambda$  max de 663 nm. Il est hautement soluble dans l'eau. BM appartient à la classe des colorants polyméthine avec une unité aminée autochrome et est un composé chargé positivement. Son nom chimique, selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), est [chlorure de 3,7- bis(diméthylamino)phénothiazine chlorure de

tétraméthylthionine avec un indice de couleur (IC) de 52015. MB est un indicateur redox et non un indicateur de pH [101]



Figure II.11: Le modèle et la structure de la molécule de colorant BM [101]

Ce colorant caractérisé par sa couleur bleu foncé est largement utilisé dans diverses industries en raison de ses propriétés uniques. Dans l'industrie textile, il est employé comme colorant pour sa capacité à produire des teintes vives et stables. En médecine, le bleu de méthylène sert de colorant vital pour la détection de tissus vivants et morts lors des chirurgies, ainsi que dans le traitement de certaines intoxications, comme l'intoxication au cyanure, où il agit comme un antidote en favorisant la conversion de la méthémoglobine en hémoglobine fonctionnelle. En biotechnologie, il est utilisé comme indicateur redox dans les processus de culture cellulaire et de laboratoire, permettant de visualiser les changements dans les conditions redox. De plus, le bleu de méthylène est employé dans le traitement des eaux usées pour ses propriétés de décoloration et de réduction des composés organiques, améliorant ainsi la qualité des effluents industriels. [102]

### **I.8.2. Propriétés photocatalytique des nanoparticules de cuivre et de l'oxyde de cuivre**

Les nanoparticules de cuivre et l'oxyde de cuivre exhibent des propriétés photocatalytiques significatives en réponse à la lumière, notamment la lumière ultraviolette, offrant des applications potentielles dans divers domaines comme la dégradation des contaminants, la purification de l'air et la production d'énergie solaire. Lors de leur exposition à la lumière, ces nanoparticules peuvent générer des paires électron-trou, initiées par l'absorption de photons, qui réagissent avec les molécules d'eau ou d'oxygène environnantes pour produire des espèces réactives d'oxygène, notamment les radicaux hydroxyle. Ces espèces sont efficaces dans la décomposition des polluants organiques et inorganiques présents dans l'environnement. De plus, les nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre possèdent une capacité catalytique qui permet de faciliter les réactions de réduction et d'oxydation sous l'effet de la lumière, ce qui les

rend particulièrement pertinentes pour des processus comme la conversion de l'eau en hydrogène et la dégradation de composés organiques nocifs [97].

### **I.8.3. Etude antérieure sur l'activité photocatalytique des nanoparticules de l'oxyde de cuivre**

Plusieurs études antérieures ont investigué l'activité photocatalytique des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre, révélant leur efficacité dans plusieurs applications clés. Une recherche a démontré que ces nanoparticules sont capables de dégrader efficacement des colorants organiques en solution sous l'irradiation UV, en produisant des espèces réactives d'oxygène qui catalysent la dégradation des colorants. Une autre étude a examiné leur utilisation comme photocatalyseurs pour la dégradation de polluants organiques dans l'eau, montrant qu'elles peuvent efficacement dégrader des composés comme les phénols et les colorants azoïques sous lumière UV. De plus, des recherches ont exploré leur potentiel dans la production d'hydrogène à partir de l'eau sous l'irradiation solaire, confirmant leur capacité à agir comme des photocatalyseurs pour la décomposition de l'eau et la production d'hydrogène avec un rendement notable. Ces études soulignent ainsi le fort potentiel des nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre dans des applications environnementales et énergétiques [98].

### **Conclusion**

Les nanoparticules, avec leurs caractéristiques uniques, ouvrent des perspectives nouvelles dans divers domaines, allant de la médecine à l'industrie. Les nanoparticules d'oxyde de cuivre, en particulier, se démarquent par leurs propriétés remarquables et leurs applications variées, notamment dans les domaines de la catalyse et de l'antioxydation. La maîtrise des procédés de synthèse est cruciale pour optimiser leurs performances et élargir leurs usages. En somme, les nanoparticules représentent une avenue prometteuse pour le développement de technologies avancées et durables

## **Chapitre II : généralités sur l'espèce d'*eucalyptus globulus* (Myrtaceae)**

L'*Eucalyptus globulus*, une espèce emblématique de l'Australie, est largement reconnu pour ses multiples applications thérapeutiques et industrielles. Ce chapitre se propose de détailler les caractéristiques botaniques et géographiques de cette plante, d'examiner sa taxonomie et de mettre en lumière ses propriétés biologiques et ses utilisations variées. En outre, nous explorerons la composition chimique de l'*Eucalyptus globulus* et ses extraits, ainsi que leur rôle innovant dans la synthèse de nanoparticules, en particulier d'oxyde de cuivre, en soulignant les propriétés antioxydantes et photocatalytiques de ces nanoparticules. Une revue des études antérieures sur l'activité antioxydante et photocatalytique de ces nanoparticules complétera cette exploration.

### **II.1. Description botanique et répartition géographiques de l'*eucalyptus globulus***

L'*Eucalyptus globulus*, communément appelé *eucalyptus bleu* ou *eucalyptus géant*, est une espèce d'arbre de grande taille il peut atteindre une hauteur impressionnante de 60 à 70 mètres. Son tronc est droit, cylindrique et recouvert d'une écorce lisse d'une teinte gris-bleu caractéristique. Les feuilles sont alternes, falciformes, coriaces et aromatiques, mesurant 10 à 30 cm de long. Les inflorescences sont des ombelles axillaires composées de 7 à 11 fleurs blanches. [81]

L'*Eucalyptus globulus*, est une espèce d'arbre endémique de l'île de Tasmanie et du sud-est de l'Australie continentale. Bien que son aire de répartition naturelle soit restreinte à cette région, cette myrtacée a été largement introduite et cultivée dans de nombreuses régions du globe en raison de son taux de croissance élevé et de ses multiples applications. Les principales zones d'introduction intentionnelle et de plantations à grande échelle comprennent le bassin méditerranéen, la Californie, le Chili, l'Afrique du Sud et l'Inde.

En Algérie au début du XXe siècle, les plantations d'eucalyptus couvraient une superficie de 5855 hectares, dont plus de la moitié se trouvait dans la région de l'Oranie. Cette expansion s'est poursuivie, et aujourd'hui, on retrouve des eucalyptus bordant les côtes d'El Kala et d'Azeffoun, mais aussi dans les régions de Mitija et du Hodna. [83]



**Figure II.9 :** *Eucalyptus globulus*

## II.2. Taxonomie

La classification de l'E. globulus dans la systématique botanique est la suivante :

Tableau II.1 : classification botanique d'*eucalyptus globulus*. [84]

|             |                            |
|-------------|----------------------------|
| Règne       | Plantae                    |
| Sous-règne  | Tracheobionta              |
| Division    | Magnoliophyta              |
| Classe      | Magnoliopsida              |
| Sous-classe | Rosidae                    |
| Ordre       | Myrtales                   |
| Famille     | Myrtaceae                  |
| Genre       | <i>Eucalyptus</i>          |
| Espèce      | <i>Eucalyptus globulus</i> |

Les différents noms vernaculaires d'*Eucalyptus globulus* :

- En Français : Gommier bleu, Arbre de koala, arbre de la fièvre
- En Arabe : Kalitûs, calibtous

### II.3. Propriétés biologiques et utilisation de l'*Eucalyptus globulus*

L'*eucalyptus globulus*, s'est répandu à travers le monde en raison de ses nombreuses vertus et de sa capacité à s'adapter à divers environnements. Son bois, ses feuilles et son huile essentielle trouvent des applications dans une multitude de domaines, faisant de cet arbre une ressource précieuse et polyvalente.

En phytothérapie, les préparations à base de feuilles d'eucalyptus sont exploitées pour leurs vertus antitussives, expectorantes, anti-asthmatiques, antibronchitiques et antirhumatismales. Les infusions, décoctions et fumigations de feuilles sont employées dans le traitement des affections des voies respiratoires supérieures comme la toux, le rhume, l'amygdalite, ainsi que des troubles urinaires et hémorragiques [85].

D'un point de vue phytochimique, l'huile essentielle d'*eucalyptus globulus* riche en 1,8-cinéole confère à la plante des activités biologiques remarquables. Outre ses propriétés expectorantes, antihypertensives, vasodilatatrices et cicatrisantes, l'huile essentielle d'*eucalyptus globulus* présente des effets antiviraux contre les virus de l'herpès simplex et du VIH, ainsi que des activités antifongiques, immunostimulantes, antiparasitaires et antiacnéiques [86].

Les feuilles d'*eucalyptus globulus* contiennent également des flavonoïdes en abondance, responsables d'effets hypoglycémiant démontrés dans plusieurs études. Par ailleurs, des propriétés sédatives légères sur le système nerveux central ont été attribuées à cette plante. L'arôme caractéristique de l'eucalyptus, principalement dû à la présence de 1,8-cinéole, est utilisé comme arôme naturel dans diverses préparations alimentaires comme les confiseries, les boissons non alcoolisées, les produits laitiers et les glaces. Cet arôme apporte une note fraîche, camphrée et légèrement mentholée très appréciée. Par ailleurs, l'huile essentielle d'eucalyptus riche en composés terpéniques et phénoliques possède des propriétés antimicrobiennes et antioxydantes intéressantes pour la conservation des aliments [87].

En outre l'huile essentielle d'*eucalyptus globulus*, de par ses vertus assainissantes, purifiantes et antiseptiques, est incorporée dans les formulations de produits capillaires comme les shampoings, après-shampoings et masques. Les extraits de feuilles d'*eucalyptus globulus*, riches en tanins et en composés phénoliques, présentent quant à eux des propriétés astringentes intéressantes pour la formulation de soins visage et corps [88].

L'*Eucalyptus globulus* est également reconnu pour ses nombreuses autres propriétés biologiques, principalement attribuées à ses composés phénoliques et flavonoïdes. Il possède

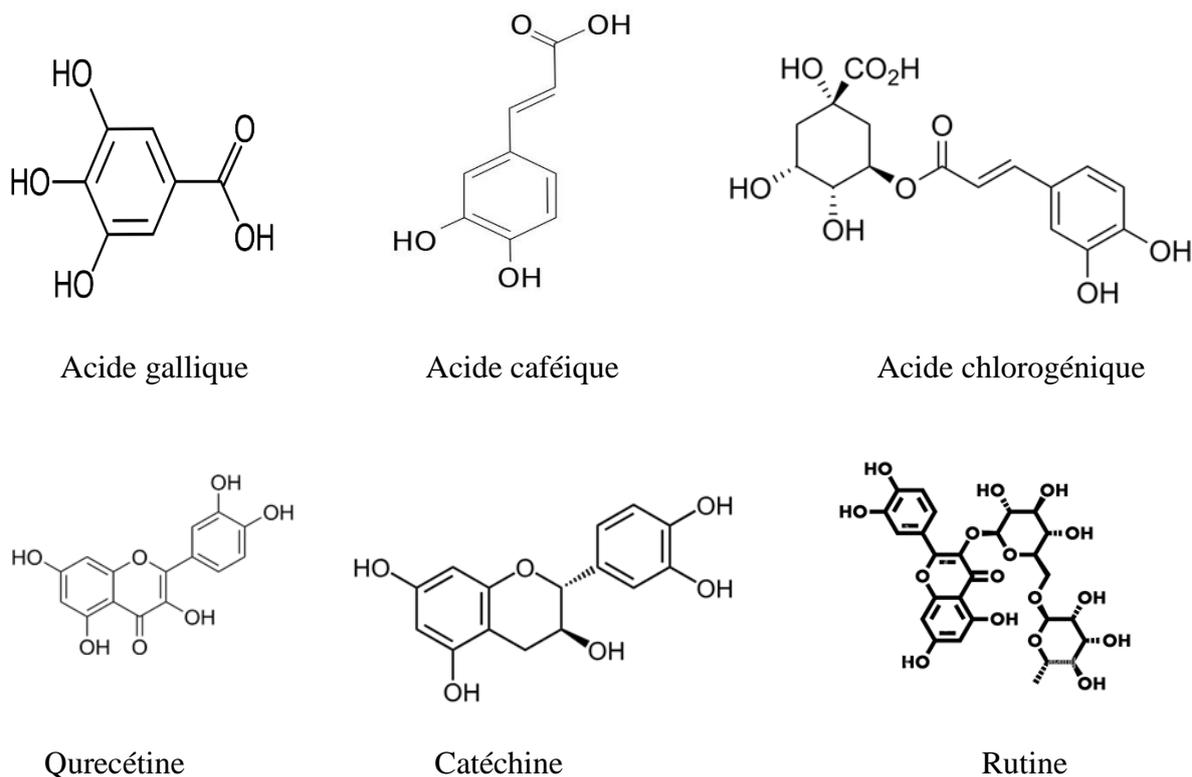
une forte activité antioxydante, réduisant le stress oxydatif et protégeant contre les maladies chroniques. Ses propriétés antimicrobiennes sont efficaces contre diverses bactéries, virus et champignons. Il montre également des propriétés anti-inflammatoires et analgésiques, utiles pour réduire l'inflammation, la douleur, et traiter l'arthrite et les maux de tête. Ses effets expectorants et mucolytiques aident à dégager les voies respiratoires et à soulager la toux et les congestions bronchiques [89].

#### **II.4. Composition chimique de l'*Eucalyptus globulus***

*L'Eucalyptus globulus* est une plante riche en une grande diversité de métabolites secondaires bioactifs. Les parties aériennes telles que les feuilles, tiges et racines contiennent des composés phénoliques variés comme les flavonoïdes, les acides phénoliques et les tanins condensés. On y retrouve également des alcaloïdes et des propanoïdes phénoliques. Cependant, la fraction la plus abondante et la mieux étudiée reste l'huile essentielle d'*Eucalyptus globulus*. Celle-ci est riche en monoterpènes oxygénés à l'instar de l'eucalyptol ou 1,8-cinéole qui en constituent le principal composé avec des teneurs pouvant atteindre 70 à 85%. L'huile essentielle contient également d'autres monoterpènes hydrocarbonés comme l'alpha-pinène, le limonène, le gamma-terpinène et le para-cymène. Les sesquiterpènes y sont représentés par l'aromadendrone et le sesquiterpénol globulol [90]. Cette riche composition phytochimique, particulièrement en huiles essentielles terpéniques et en composés phénoliques, confère à *l'eucalyptus globulus* ses nombreuses propriétés biologiques et applications thérapeutiques traditionnelles et modernes.

*L'Eucalyptus globulus* est une plante riche en composés bioactifs, parmi lesquels les composés phénoliques et les terpénoïdes jouent un rôle prépondérant. Ces composés sont responsables des diverses propriétés pharmacologiques de la plante, notamment ses activités antioxydantes, anti-inflammatoires, antimicrobiennes et expectorantes [91].

Les composés phénoliques les plus abondants dans *l'Eucalyptus globulus* incluent l'acide gallique, l'acide caféique, l'acide chlorogénique et divers flavonoïdes telles que la quercétine catéchine, l'épicatéchine et la rutine. Ces composés présentent une structure chimique caractérisée par un ou plusieurs anneaux aromatiques phénoliques



**Figure II.10 :** structures de quelques composés phénoliques présente dans d'*eucalyptus globulus*

Les terpènes sont effectivement présents en abondance dans *Eucalyptus globulus*. Parmi les principaux terpènes identifiés dans cette espèce, on retrouve principalement des monoterpènes et des monoterpénoïdes, tels que l'eucalyptol (1,8-cinéole), l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène et le limonène. [92]

## II.5. Utilisation des extraits de l'*Eucalyptus globulus* dans la synthèse des nanoparticules

Les extraits d'*Eucalyptus globulus*, riches en composés phénoliques tels que l'acide gallique et l'acide caféique, ainsi qu'en terpénoïdes, présentent des propriétés réductrices et stabilisantes qui facilitent la synthèse verte de diverses nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques. Les nanoparticules d'argent (NPs Ag), de zinc (NPs ZnO), de cuivre (NPs Cu) et d'oxyde de magnésium (NPs MgO) peuvent être efficacement synthétisées en utilisant les extraits d'*Eucalyptus globulus* comme agents réducteurs et stabilisants. Cette approche de synthèse verte présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes chimiques conventionnelles, notamment une meilleure biocompatibilité et des propriétés antimicrobiennes, antioxydantes et

catalytiques améliorées. Par exemple, les NPsAg synthétisées avec des extraits d'*Eucalyptus globulus* montrent une activité antimicrobienne et insecticide accrue, tandis que les NPs MgO présentent des propriétés biophysiques optimisées [93]. Les études antérieures ont démontré le potentiel remarquable de cette approche écologique et économique. Les premières recherches ont rapporté la synthèse verte de nanoparticules d'argent (NPsAg) avec des propriétés antibactériennes significatives, et cette approche a ensuite été étendue aux nanoparticules d'or (AuNPs), révélant leur stabilité élevée et leur potentiel anticancéreux. D'autres travaux ont exploré la synthèse de nanoparticules de cuivre (CuNPs), mettant en évidence leur activité antibactérienne et antioxydante pour des applications biomédicales et environnementales. La synthèse de nanoparticules de zinc (NPsZnO) a également été étudiée, présentant des propriétés antifongiques et antibactériennes prometteuses pour les traitements phytosanitaires. Enfin, des recherches ont porté sur la production de nanoparticules d'oxyde de titane (NPs TiO<sub>2</sub>) avec une activité photocatalytique élevée, utile pour la dégradation des polluants organiques. Ces études illustrent collectivement la polyvalence des extraits d'*Eucalyptus globulus* dans la synthèse verte de divers types de nanoparticules, offrant un large éventail d'applications. [94]

### Chapitre III : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons la biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) en utilisant des extraits aqueux et éthanoliques de feuilles d'*Eucalyptus globulus*, ainsi que de l'acide ascorbique comme agent réducteur. Nous décrivons également les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser les propriétés des nanoparticules synthétisées. De plus, nous évaluons leur activité antioxydante par le test de DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) et leur activité photocatalytique par la dégradation de polluants naturels.

Les sections suivantes détaillent les matériaux et méthodes employés, y compris les processus d'extraction des feuilles d'*Eucalyptus globulus*, les conditions spécifiques de la biosynthèse des nanoparticules, et les techniques de caractérisation telles que la spectroscopie UV-visible, la diffraction des rayons X (DRX), et la spectroscopie infrarouge (IR)

#### III.1 Matériel

##### III.1.1. Le matériel végétal

Matériel végétal utilisé dans cette étude est constitué de feuilles d'*Eucalyptus globulus*, récoltées en mars 2023 dans la région de Tipaza. Les feuilles ont été séchées à l'air libre à température ambiante, à l'abri de la lumière. Une fois séchées, elles ont été broyées à l'aide d'un broyeur électrique pour obtenir une poudre. Cette poudre servira ensuite à préparer les extraits nécessaires à la synthèse des nanoparticules à base de cuivre.



**Figure III.1** : feuilles d'*eucalyptus globulus*

### III.1.2. Produits chimiques

- Acétate de cuivre monohydrate
- Hydroxyde de sodium
- Chlorure d'aluminium
- Bleu de méthylène
- 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl
- Méthanol
- Ethanol
- n-hexane
- Acide ascorbique
- Acide gallique

### III.1.3 Appareilles et verreries

| Appareilles   | Verreries          |
|---|--------------------|
| Balane analytiques                                    | Béchers.           |
| Plaque chauffante et agitatrice                       | Verre de montre.   |
| Etuve de séchage                                      | Spatule.           |
| Chauffe ballon  | Entonnoir.         |
| Appareil centrifugeuse                                | Ballon             |
| Pompe sous vide                                       | Erlenmeyer.        |
| Evaporateur rotatif                                   | Eprouvette gradué  |
| Broyeur électrique                                    | Réfrigérant        |
| Fourre de calcination                                 | Barreau magnétique |
| Appareil diffraction des rayons X                     | Thermomètre        |
| Appareil spectroscopie Ultra-violet UV                | Papier filtre      |
| Spectroscopie infrarouge transformé de Fourier (FTIR) | Papier aluminium   |

## III.2. Méthodes

### III.2.1. Préparation des extraits d'*Eucalyptus globulus*

L'extraction solide-liquide peut être effectuée de différentes manières, notamment par macération, percolation, ou Soxhlet, chacune adaptée à des situations spécifiques en fonction des propriétés du solvant et du solide à extraire.

#### III.2.1.1. Préparation de l'extrait Ethanolique

La préparation de l'extrait éthanolique a été réalisée à chaud, en utilisant le Soxhlet

Le principe du Soxhlet repose sur un cycle continu de vaporisation et de condensation d'un solvant organique approprié. La matrice solide est placée dans une cartouche en cellulose ou en verre fritté, tandis que le solvant est chauffé dans un ballon jusqu'à ébullition. Les vapeurs de solvant ascendantes se condensent dans un réfrigérant à air ou à eau et retombent sur l'échantillon, permettant une lixiviation efficace des analytes. Le solvant enrichi s'accumule progressivement dans le ballon inférieur. Ce processus est répété jusqu'à extraction complète des composés cibles. Les principaux avantages sont une exposition prolongée de l'échantillon au solvant neuf, une grande surface de contact et un renouvellement continu du système



**Figure III.2 :** Montage d'extraction au Soxhlet

Nous avons commencé par la délipidation des feuilles d'*Eucalyptus globulus*. Une quantité de 55g est placée dans une cartouche en cellulose. dans le ballon de distillation propre et sec le on introduit 400 ml de n-hexane, un solvant apolaire. La cartouche contenant l'échantillon est positionnée dans la chambre d'extraction du Soxhlet, l'ensemble est connecté au réfrigérant à eau. Le ballon est chauffé à l'aide d'un chauffe-ballon pour amorcer le cycle de siphonage, et le

processus d'extraction est laissé se dérouler pendant environ 5 heures ou jusqu'à ce que le solvant redevienne incolore, soit environ 8 cycles de siphonage.

Une fois l'extraction terminée, la source de chaleur est retirée et le système est laissé pour refroidissement. L'extrait lipidé est récupéré en retirant la cartouche, puis évaporé à sec et stocké dans un flacon ambré hermétiquement fermé, à l'abri de la lumière, de la chaleur et de l'humidité.

La deuxième extraction de l'échantillon délipidé par 400ml d'éthanol absolu. Le solvant s'évapore, se condense et s'accumule cycliquement dans la cartouche jusqu'au niveau de siphonage dépendant de retour dans le ballon. Ce processus est poursuivi pendant 5 à 6 heures, correspondant à environ 12 cycles, jusqu'à décoloration complète du solvant, signe d'épuisement de la matrice.

L'extrait éthanolique contenu dans le ballon est ensuite concentré par évaporation rotative sous vide. Son principe repose sur la rotation d'un ballon contenant la solution à évaporer, immergé dans un bain de chauffage thermostaté, combinée à une diminution de la pression au moyen d'une pompe à vide.



Le vide appliqué abaisse la température d'ébullition du solvant selon la loi de Raoult, permettant une évaporation douce à des températures inférieures au point d'ébullition normal, ce qui est particulièrement intéressant pour les composés thermosensibles.

Les vapeurs de solvant sont condensées par un réfrigérant à eau ou à air et récupérées dans un ballon récepteur. Cette technique permet une évaporation rapide et efficace des solvants avec une minimisation des pertes, tout en concentrant les composés non volatils jusqu'à l'obtention d'un résidu sec si désiré.



(a)



(b)

**Figure III.3 :** (a) Extraction par Soxhlet, (b) extrait éthanolique concentré

### III.2.1.2. Préparation de l'extrait aqueux

On pèse avec précision 10 g de feuilles d'*Eucalyptus globulus* préalablement séchées et broyées. La matière végétale est transférée dans un erlenmeyer de 100 ml auquel on ajoute 50 ml d'eau distillée. L'erlenmeyer est ensuite placé sur un agitateur magnétique chauffant avec un barreau aimanté pour assurer l'agitation. On met en route l'agitation et le chauffage jusqu'à atteindre 60°C. Une fois cette température atteinte, on poursuit le chauffage avec agitation pendant 1 heure à 60°C. après refroidissement, le mélange est filtré sur entonnoir buchner muni d'un papier filtre. Enfin le filtrat obtenu est ensuite conservé à basse température



(a)



(b)

**Figure III.4:** (a) Extraction par macération à chaud, (b) extrait aqueux

### III.2.2. Synthèse de nanoparticules de l'oxyde de cuivre

Dans un bécher de 100 mL, dissoudre 1 g d'acétate de cuivre monohydraté dans 50 mL d'eau distillée sous agitation magnétique. Ensuite, le bio-réducteur (l'extrait aqueux, l'extrait éthanolique de l'*E. globulus*, et l'acide ascorbique) est ajouté goutte-à-goutte, séparément, à la solution de sel de cuivre sous vive agitation. Un changement de couleur du bleu ciel vers le brun foncé est observé, la solution est ensuite chauffée à 60 °C sous agitation pendant 1 heure. Le chauffage est arrêté et la solution est laissée à refroidir à température ambiante. Le traitement commence par une centrifugation à 4000 tours/min pendant 10 minutes, suivie de plusieurs

lavages du culot avec de l'eau distillée. Le produit récupéré est ensuite séché dans une étuve pendant 24 à 48 heures.

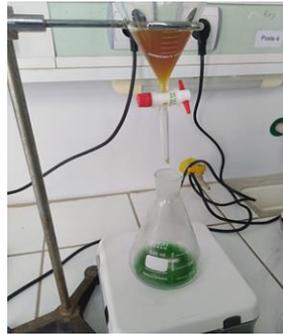
Dans une étape finale, les nanoparticules obtenues subissent une calcination à 400°C pendant 4 heures. Ce traitement thermique permet d'éliminer les résidus organiques et d'obtenir des nanoparticules de l'oxyde de cuivre (NPsCuO-Eaq, NPsCuO-EET et NPsCuO-VitC) bien cristallisées et thermiquement stables.

**Tableau III.1** : Les nanoparticules obtenues en fonction de l'agent bioréducteur utilisés.

| <b>Agent bioréducteur</b> | <b>Nanoparticules obtenues</b> |
|---------------------------|--------------------------------|
| Extrait aqueux            | NPsCuO-Eaq(1)                  |
| Extrait aqueux            | NPsCuO-Eaq(2)                  |
| Extrait éthanolique       | NPsCuO-EET                     |
| Vitamine C                | NPsCuO-VitC                    |



Solution d'acétate de cuivre monohydraté



Addition de l'extrait de l'E. globulus



Chauffage et agitation



Séchage dans étuve



Le culot



Centrifugation et lavage



Calcination



Nanoparticules sèches et cristallisés

**Figure III.5** : protocole de synthèse des nanoparticules de l'oxyde de cuivre

### **III.2.3. Dosage des polyphénols totaux**

#### **III.2.3.1. Principe**

La méthode est basée sur l'oxydation de composés phénoliques avec le réactif Folin-Ciocalteu, un mélange de complexes d'acides phosphotungstiques et phosphomolybdiques jaunes. Cette oxydation déclenche la formation d'un nouveau complexe bleu molybdène-tungstène qui absorbe à 765 nm et dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de polyphénols présents. [103]

#### **III.2.3.2. Mode opératoire**

Pour réaliser le dosage des polyphénols totaux, une gamme d'étalonnage est d'abord préparée à partir d'une solution mère d'acide gallique à 1 mg/mL dans l'eau distillée. Des dilutions allant de 0 à 1 mg/mL sont réalisées, et 0,4 mL de chaque dilution est transféré dans des tubes à hémolyse en verre. On ajoute alors 2 mL de réactif de Folin-Ciocalteu dilué 10 fois, on agite et on laisse incuber 5 minutes à l'obscurité et à température ambiante. Après cette période, 1,6 mL de solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 7,5% sont ajoutés, le mélange est agité et incubé pendant 2h à l'abri de la lumière et à température ambiante. L'absorbance est enfin mesurée à 765 nm contre un blanc. Pour le dosage des échantillons, 0,4 mL de chaque extrait à analyser (aqueux, éthanolique, etc.) sont transférés dans des tubes et suivent le même protocole que la gamme étalon. Un témoin est également préparé dans les mêmes conditions en utilisant l'acide gallique. La courbe d'étalonnage permet ensuite de déterminer par régression linéaire les concentrations en équivalents acide gallique des extraits, exprimées en mg EAG/g d'extrait sec.

### **III.2.4. Dosage des flavonoïdes**

#### **III.2.4.1. Principe**

En présence de chlorure d'aluminium, les flavonoïdes forment des complexes jaunâtres grâce aux groupements hydroxyles libres. La couleur jaune obtenue est proportionnelle à la quantité de flavonoïdes dans l'extrait.[103]

### III.2.4.2. Mode opératoire

Pour le dosage des flavonoïdes totaux, 1.5 mL de trichlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$  à 2%) est ajouté à 1.5 mL de l'échantillon (0.2mg/mL). Le mélange est laissé réagir pendant 30 minutes à température ambiante, à l'abri de la lumière. La lecture de l'absorbance est effectuée à 430 nm. La concentration des flavonoïdes totaux est calculée à partir de l'équation de régression de la gamme d'étalonnage établie avec la quercétine et est exprimée en  $\mu\text{g}$  d'équivalent de quercétine par milligramme d'extrait ( $\mu\text{g EQ/mg}$  d'extrait) .

### III.2.5. Caractérisation des nanoparticules

#### III.2.5.1. Spectroscopie UV-visible

Spectroscopie UV-visible est une technique très utilisée pour les substances organiques et minérales, elle repose sur la transition d'électrons de valence qui passent de l'état fondamental à l'état excité grâce à une onde électromagnétique. Cette transition s'accompagne des propriétés rotationnelles et vibrationnelles des molécules qui requiert une énergie assez forte qui correspond à la longueur d'onde de l'UV-visible [104].



**Figure III.6 :** spectroscopie UV- visible

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ) absorbent fortement dans l'UV et le visible (200-800 nm), avec une bande interdite de 1,2-1,9 eV. Leurs propriétés d'absorption dépendent de leur taille et de leur forme, démontrant un effet de confinement quantique et une faible résonance plasmonique de surface. Ces caractéristiques les rendent utiles pour diverses applications optiques et photocatalytiques [105]

### III.2.5.2. Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FT-IR)

L'infrarouge est une méthode très utilisée pour la caractérisation et l'identification des composés ou de leurs groupements fonctionnels (liaisons chimiques) dans un mélange d'extraits. L'identification des liaisons se fait à l'aide du nombre d'onde correspondant et la détermination de groupe caractéristique par un spectre d'un composé inconnu qui sera identifié par comparaison à la bibliothèque des composés connus [106].



**Figure III.7:** spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) présentent également des propriétés intéressantes dans la région infrarouge du spectre électromagnétique. Leur absorption s'étend au-delà du visible, jusque dans le proche et le moyen infrarouge. Cette absorption dans l'infrarouge est principalement due aux vibrations du réseau cristallin et aux transitions électroniques entre les bandes de valence et de conduction. La taille et la forme des nanoparticules influencent leurs caractéristiques d'absorption infrarouge, avec des particules plus petites affichant généralement des photos d'absorption décalées vers des longueurs d'onde plus courtes. Cette propriété d'absorption infrarouge rend les nanoparticules de CuO particulièrement intéressantes pour des applications telles que les capteurs infrarouges, les revêtements thermiques et les dispositifs de conversion d'énergie thermique [105].

### III.2.5.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X est une méthode qui permet de déterminer les phases cristallisées d'un échantillon et d'identifier l'arrangement de ces atomes ainsi que leur distance interatomique. Cette technique consiste à observer l'interaction des rayons X avec la matière, lorsque la matière est bombardée par des rayons X un rayonnement émis dans toutes les

directions avec des ondes de même phase, de la même longueur d'onde, cette diffusion entraîne l'interférence entre les ondes diffusées par chaque plan atomique formant ainsi une onde diffractée dont les caractéristiques dépendent de la structure cristalline de la matière, le diffractogramme est enregistré sous forme d'un spectre. Les spectres peuvent être obtenus à partir d'un fragment solide ou de petite quantité de poudre [106].



**Figure III.8 :** diffractomètre

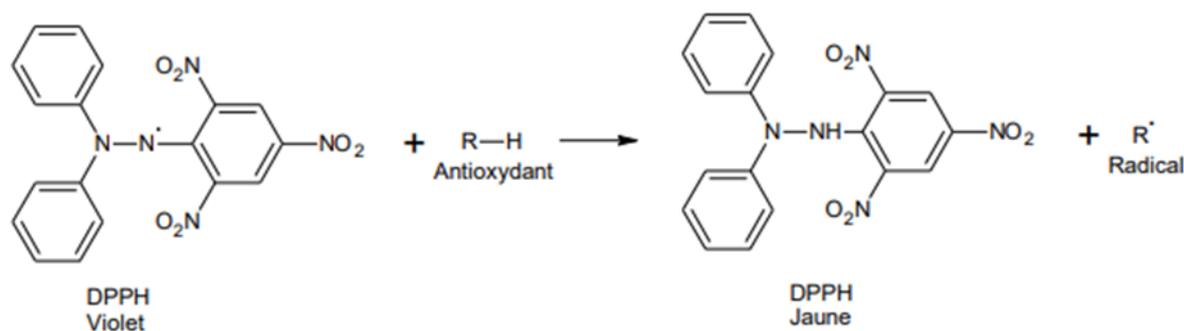
La diffraction des rayons X (DRX) permet de caractériser la structure cristalline des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO). Les motifs de diffraction révèlent les plans cristallographiques spécifiques du CuO, permettant d'identifier sa phase et de calculer la taille des cristallites via la formule de Scherrer. La DRX évalue également la pureté des nanoparticules en détectant les impuretés ou phases secondaires, fournissant des informations essentielles sur leur structure et leurs propriétés [105].

### **III.2.6. Etude de l'activité antioxydante**

Dans la pratique, plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour évaluer l'activité antioxydante des composés. Le test DPPH est l'une des méthodes les plus courantes et relativement rapides.

#### **III.2.6.1. Principe du test de DPPH**

Le DPPH• est un radical libre stable ayant un électron libre délocalisée sur la molécule entière, le maximum de son absorption se situe vers  $\lambda=517$  nm dans le méthanol . Le DPPH a une couleur violette sous sa forme oxydée, s'il se réduit, il devient jaune [107]



**Figure III.9:** Schéma de la réaction de DPPH avec un antioxydant.

Le test au DPPH consiste à mettre le radical DPPH• en présence de molécules dites

« antioxydante » afin de mesurer leur capacité à réduire le radical DPPH•. Lorsqu'une solution de DPPH est mélangée avec une substance qui peut donner un hydrogène ou un électron, alors cette réaction donne lieu à la forme réduite avec perte de la couleur violette, la forme réduite n'absorbe plus à  $\lambda=517$  nm, ce qui se traduit par une diminution de l'absorbance à cette longueur d'onde. La réaction de réduction de DPPH• est suivie par spectroscopie visible en enregistrant la décroissance de la bande d'absorption du DPPH• à  $\lambda=517$ nm (diminution de la coloration violette). Le DPPH est instable à la lumière c'est pourquoi les tests réalisés doivent se faire dans l'obscurité [19]

### III.2.6.2. Mode opératoire

Pour étudier l'activité antioxydante, on prépare d'abord la solution de DPPH en dissolvant 4 mg de DPPH dans 100 mL de méthanol et en agitant pendant 1 heure à l'abri de la lumière. Ensuite, on prépare une solution mère de chaque extrait (aqueux, éthanolique) à une concentration de 4 mg/mL, puis on réalise des dilutions allant de 4 mg/mL jusqu'à 0,03125 mg/mL. Parallèlement, on prépare la solution mère des nanoparticules de concentration de 2mg/ml dans le méthanol, puis des solution filles sont préparées à partir de cette solution. On verse ensuite 1,5 mL de chaque dilution des extraits et des nanoparticules dans des tubes à hémolyse en verre, et on ajoute 1,5 mL de la solution de DPPH à chaque tube. Après une incubation de 30 minutes à l'obscurité, on mesure l'absorbance de chaque échantillon à 517 nm

Pour évaluer l'activité antioxydante, la vitamine C est utilisée comme référence standard en raison de sa forte capacité antioxydante. Le pourcentage d'inhibition du DPPH est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$PI (\%) = (A_{\text{blanc}} - A_{\text{échantillon}} / A_{\text{blanc}}) \times 100$$

Où  $A_{\text{blanc}}$  c'est l'absorbance de la solution de DPPH sans échantillon (méthanol pur) et  $A_{\text{échantillon}}$  est l'absorbance de la solution de DPPH avec l'échantillon testé. Cette méthode permet de quantifier la capacité des extraits et des nanoparticules à neutraliser les radicaux libres DPPH.

### III.2.7. La photocatalyse

Sous l'effet d'un rayonnement lumineux, en présence d'oxygène et d'humidité, un électron du photocatalyseur semi-conducteur est excité de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant une lacune ou "trou" ( $h^+$ ) dans la bande de Valence. Cela crée un site d'oxydation (trou  $h^+$ ) et un site de réduction (électron-).

Les trous  $h^+$  réagissent ensuite avec des donneurs d'électrons comme  $H_2O$ ,  $OH^-$  ou des polluants organiques adsorbés à la surface, formant des radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  très oxydants et des radicaux organiques  $R^\bullet$  (réaction de photo-oxydation).

Les électrons  $e^-$  dans la bande de conduction réagissent quant à eux avec des accepteurs comme l' $O_2$  pour former des superoxydes radicaux  $O_2^{\bullet-}$ , puis  $H_2O_2$  (réaction de photo-réduction).

L'absorption de photons permet donc la génération d'espèces oxydantes ( $OH^\bullet$ ) et réductrices à la surface du semi-conducteur. Ces radicaux très réactifs, formés à partir de l'eau et de l'oxygène, vont pouvoir dégrader les polluants organiques adsorbés en attaquant leurs liaisons chimiques. [108]

Le processus complet peut se décomposer en 4 étapes :

- 1) Absorption de la lumière,
- 2) Séparation de la paire  $e^-/h^+$  et migration vers la surface,
- 3) Réactions redox à la surface,
- 4) Désorption des produits de dégradation.

### III.2.7.2 Mode opératoire

Pour étudier l'activité photocatalytique des nanoparticules de l'oxyde de cuivre, une solution de Bleu de Méthylène à 0,5 mg/100 mL est préparée, et 20 mg de nanoparticules à base de cuivre y sont ajoutés. La suspension est placée à l'obscurité sous agitation magnétique constante pendant 30 minutes pour obtenir un équilibre d'adsorption/désorption. La suspension est ensuite exposée aux rayons solaires avec une agitation magnétique pendant 2h30 minutes. Des prélèvements sont effectués toutes les 15 minutes pendant la première heure, puis toutes les 30 minutes pour le reste de l'expérience. Enfin l'absorbance de chaque prélèvement est mesurée à  $\lambda=663\text{nm}$ , en présence des nanoparticules d'oxyde de cuivre comme catalyseur, afin d'évaluer la dégradation photocatalytique du polluant organique.



**Figure III.10:** exposition de solution au rayons solaire avec agitation

### Conclusion

Ce chapitre a détaillé les divers matériaux, réactifs, et équipements utilisés dans la biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO), ainsi que les procédures spécifiques mises en œuvre pour chaque étape du processus. Nous avons décrit les méthodes d'extraction solide-liquide pour obtenir des extraits aqueux et éthanoliques de feuilles d'Eucalyptus globulus, ainsi que l'utilisation de l'acide ascorbique comme agent réducteur alternatif. et la méthode de biosynthèse des nanoparticules, Les protocoles pour le dosage des polyphénols et des flavonoïdes totaux ont été présentés, permettant de quantifier les composés bioactifs présents dans les extraits.

L'évaluation de l'activité antioxydante des nanoparticules par le test de DPPH, ainsi que l'étude de leur activité photocatalytique par la dégradation de polluants naturels, ont été intégralement décrites. Enfin, les techniques de caractérisation telles que la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX) ont été détaillées pour permettre une analyse complète des propriétés des nanoparticules synthétisées.

## **Chapitre IV : Résultats et discussion**

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus au cours de notre étude. Nous avons tout d'abord procédé au dosage des polyphénols et des flavonoïdes dans les extraits aqueux et éthanolique de feuilles d'*Eucalyptus globulus*, afin d'évaluer leur potentiel antioxydant. Ensuite, nous avons analysé l'activité antioxydante de ces extraits. Par ailleurs, nous avons étudié l'activité antioxydante des nanoparticules de l'oxyde de cuivre. Enfin, nous avons évalué l'activité photocatalytique de ces nanoparticules en examinant leur capacité à dégrader le bleu de méthylène dans un milieu aqueux. Les nanoparticules ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge (IR), spectroscopie UV-Vis, et diffraction des rayons X (DRX). Les résultats obtenus fournissent une compréhension approfondie des propriétés antioxydantes et photocatalytiques des différents échantillons testés, et permettent d'envisager des applications potentielles dans le domaine de la dépollution et des nanotechnologies.

### **IV.1. Calcul du Rendement**

#### **IV.1.1. Rendement d'extraction**

Le rendement d'extraction est un indicateur clé de l'efficacité d'une méthode d'extraction solide-liquide. Dans notre expérience, nous avons utilisé un appareil Soxhlet pour extraire les composés présents dans les feuilles d'*eucalyptus globulus* à l'aide de l'éthanol comme solvant, et cela après dégraissage par le n-Hexane

Ce processus d'extraction, nous a permis d'obtenir un rendement de 23,3%, calculé par la relation suivante :

$$R = \frac{\text{masse extraite}}{\text{masse initiale de la substance}} \times 100$$

Donc en divisant la masse de l'extrait sec (12,80 g) par la masse initiale des feuilles (55 g) et en multipliant le résultat par 100. Ce rendement reflète la proportion de substances solubles extraites par rapport à la quantité totale de matière première utilisée

#### **IV.1.2. Masse et rendement de biosynthèse des nanoparticules de l'oxyde de cuivre**

Le rendement e biosynthèse de nanoparticules de l'oxyde de cuivre a été calculé par la relation donné précédemment et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

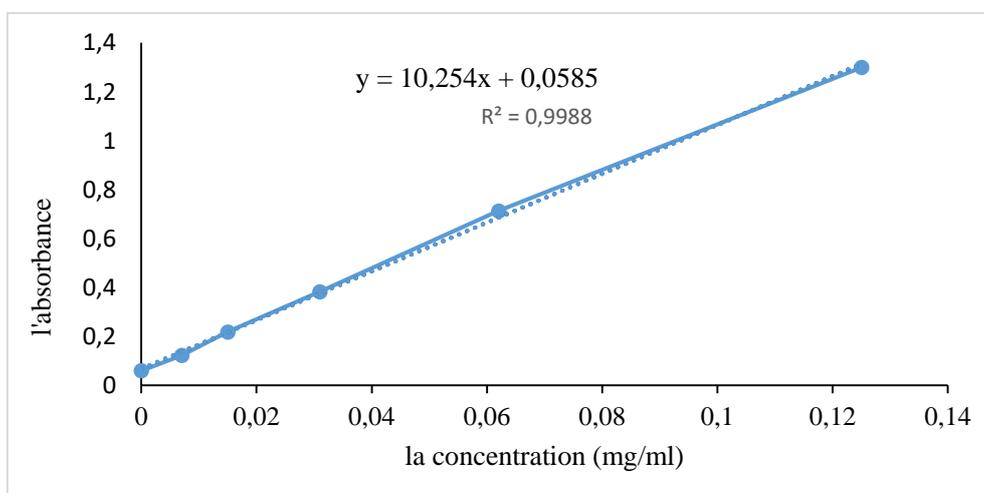
**Tableau IV.1 :** masses et le rendements des NPsCuO biosynthétisées

| NPs           | NPsCuO-EET | NPsCuO-Eaq | NPsCuO-VitC |
|---------------|------------|------------|-------------|
| Masse en (g)  | 0.3033     | 0.5861     | 0.318       |
| Rendement (%) | 30.33      | 58.61      | 31.8        |

La biosynthèse des nanoparticules via l'extrait aqueux d'*eucalyptus* présente un rendement plus élevé que celle via l'extrait éthanolique, Cela peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Les extraits aqueux et éthanoliques d'*eucalyptus globulus* contiennent des composés chimiques différents en raison de leurs solvants d'extraction distincts, et certains composés présents dans l'extrait aqueux peuvent agir comme réducteurs plus efficaces pour la biosynthèse des nanoparticules. De plus, les composés présents dans l'extrait aqueux peuvent avoir une activité réductrice plus élevée par rapport à ceux de l'extrait éthanolique, favorisant ainsi une réduction plus efficace des précurseurs métalliques pour former les nanoparticules.

#### IV.2. Dosage des polyphénols totaux

Les polyphénols sont des composés naturels présents dans de nombreux végétaux, y compris l'espèce *eucalyptus globulus*. Ils ont été largement étudiés pour leurs propriétés antioxydantes et autres effets bénéfiques sur la santé. Le dosage des polyphénols totaux est une méthode courante pour évaluer la teneur en composés phénoliques d'un extrait végétal



**Figure IV.1 :** Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

Les quantités correspondantes des polyphénols totaux (PPT) ont été rapportées en milligramme équivalents à l'acide gallique par gramme d'extrait (mg EAG / g d'extrait). La méthode est basée sur l'équation de régression linéaire de la courbe de titrage de l'acide gallique, basée sur les valeurs d'absorption des extraits d'*eucalyptus globulus* réalisées par la méthode de Folin-Ciocalteu.

**Tableau IV.2:** teneur en polyphénols dans les deux extraits éthanolique et aqueux de l'espèce *Eucalyptus globulus*

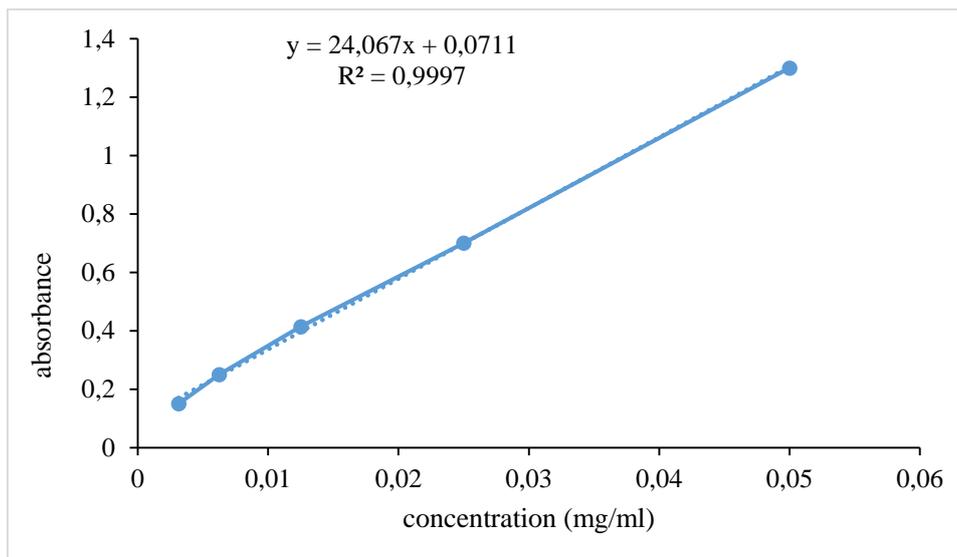
|  |   |
|--|---|
| Extrait aqueux d' <i>eucalyptus globulus</i> | Extrait éthanolique d' <i>eucalyptus globulus</i> |
| 350mg EAG/g EGaq                             | 300mg EAG/g EGE                                   |

D'après les résultats obtenus nous remarquons que la teneur en polyphénols totaux dans les deux extraits est proche et avec une légère supériorité de l'extrait aqueux par rapport à l'extrait éthanolique, cela peut être expliqué par la solubilité des composés polyphénoliques et les propriétés des solvants utilisés. L'eau, solvant polaire, extrait efficacement les polyphénols hydrophiles comme les flavonoïdes, tanins et acides phénoliques. L'éthanol étant moins polaire, mais extrait une gamme diversifiée de composés, y compris ceux légèrement apolaires.

En résumé, la concentration plus élevée de polyphénols dans l'extrait aqueux par rapport à l'extrait éthanolique est due aux différences de polarité des solvants et leur capacité d'extraction.

### IV.3. Dosage des flavonoïdes

Les flavonoïdes sont des composés bioactifs naturellement présents dans de nombreuses plantes, dont l'*Eucalyptus globulus*. Ils sont particulièrement étudiés pour leurs propriétés antioxydantes et leurs effets bénéfiques sur la santé humaine. Le dosage des flavonoïdes est une méthode couramment utilisée pour évaluer leur teneur dans un extrait végétal.



**Figure IV.2** : courbe d'étalonnage de la quercétine

Les quantités de flavonoïdes ont été déterminées en milligrammes équivalents de quercétine par gramme d'extrait (mg EQ / g d'extrait). La méthode utilisée repose sur une équation de régression linéaire dérivée de la courbe de titrage avec la quercétine, utilisant les valeurs d'absorption des solutions mesurées par la méthode spectrophotométrique de trichlorure d'aluminium et comparées à des étalons de quercétine équivalents.

**Tableau IV.3** : teneur en flavonoïdes dans les deux extraits éthanolique et aqueux de l'espèce *Eucalyptus globulus*

| Extrait aqueux <i>d'eucalyptus globulus</i> | Extrait éthanolique <i>d'eucalyptus globulus</i> |
|---|--|
| 270 mg EAQ/g EGaq                           | 205 mg EAQ/g EGE                                 |

D'après les résultats obtenus la teneur en flavonoïdes dans l'extrait aqueux *d'eucalyptus globulus* (270 mg EAQ / g extrait) est supérieure à celle de l'extrait éthanolique (205 mg EAQ / g extrait)

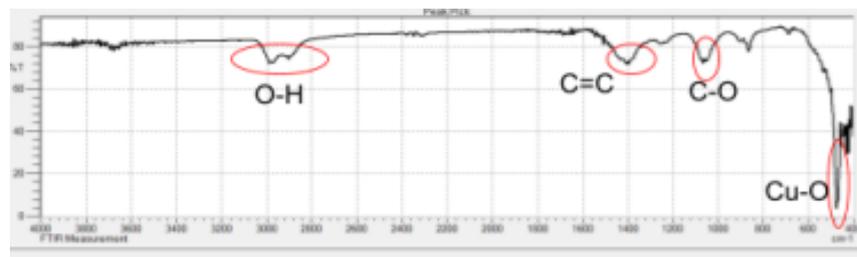
Cette différence s'explique principalement par la polarité relativement élevée des flavonoïdes, composés phénoliques possédant de nombreux groupements hydroxyles leur conférant un caractère hydrophile modéré à élevé. Ainsi, l'eau, solvant polaire, présente une meilleure affinité pour extraire ces composés de la matrice végétale en établissant des interactions moléculaires favorables, telles que les liaisons hydrogène, avec les groupements hydroxyles des flavonoïdes. L'éthanol, moins polaire, extrait moins efficacement ces composés hydrophiles, bien qu'il puisse solubiliser d'autres polyphénols plus lipophiles. De plus, la composition

qualitative en différents types de flavonoïdes (flavonols, flavones, flavanones, etc.) peut varier entre les deux extraits en fonction de l'affinité respective de chaque sous-classe pour les solvants d'extraction utilisés. Enfin, les conditions opératoires d'extraction, comme la température, le temps de contact et le rapport solvant/matière végétale, peuvent moduler le rendement et la sélectivité du procédé d'extraction des flavonoïdes

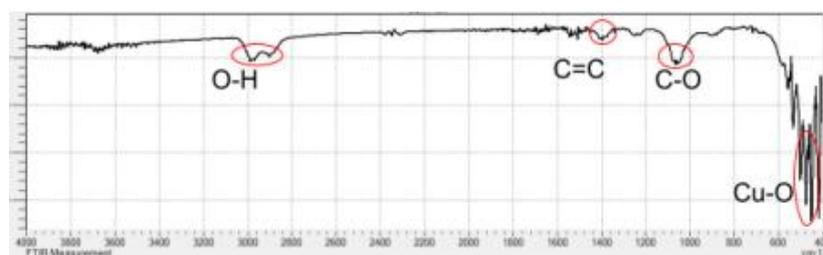
#### IV.4. Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de cuivre

##### IV.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

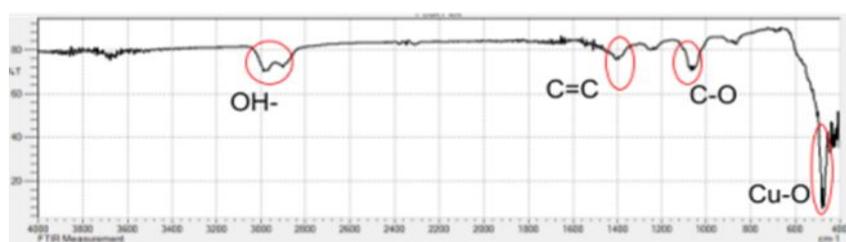
L'étude FTIR a été effectuée par spectrophotomètre FTIR(Cary670) dans la gamme de fréquence 4000- 400 cm<sup>-1</sup> (Figure IV.3)



NPsCuO-EEt



NPsCuO-Eaq



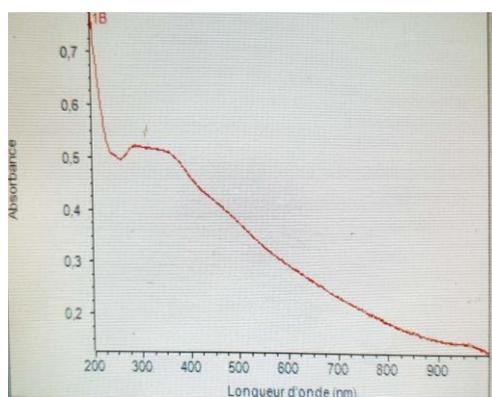
NPsCuO-VitC

**Figure IV.3 :** Analyse FTIR des NPsCuO-EEt, NPsCuO-Eaq et NPsCuO-VitC

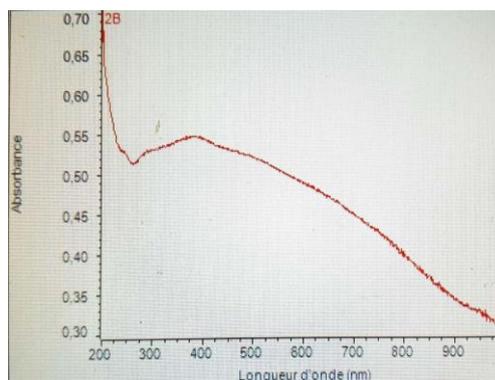
L'examen du spectre infrarouge des nanoparticules de CuO révèle plusieurs bandes d'absorption caractéristiques. La bande située à  $3000\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements alcooliques et phénoliques. La bande entre  $1200$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ , centrée autour de  $1400\text{ cm}^{-1}$ , correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C=C des cycles aromatiques. La plage des vibrations d'élongation des liaisons C-O se situe entre  $1000$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$ , avec un pic notable à  $1056\text{ cm}^{-1}$ . Enfin, les pics observés entre  $530$  et  $550\text{ cm}^{-1}$  sont assignés aux vibrations de valence des liaisons Cu-O, confirmant ainsi la formation des nanoparticules d'oxyde de cuivre. Ces observations confirment la présence des différentes liaisons chimiques et valident la synthèse des nanoparticules de CuO. [134]

#### IV.4.2. Caractérisation par UV –Visible

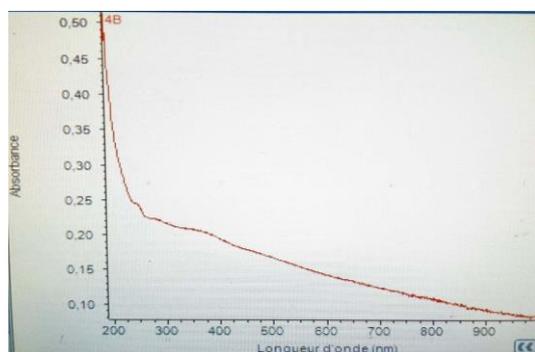
La formation des nanoparticules de NPsCuOa été suivie en mesurant le spectre UV-Visible dans la gamme de longueur d'onde de  $190$  à  $800\text{ nm}$ , les spectres enregistrés sont montrés dans les figures suivantes :



NPsCuO-EEt



NPsCuO-Eaq



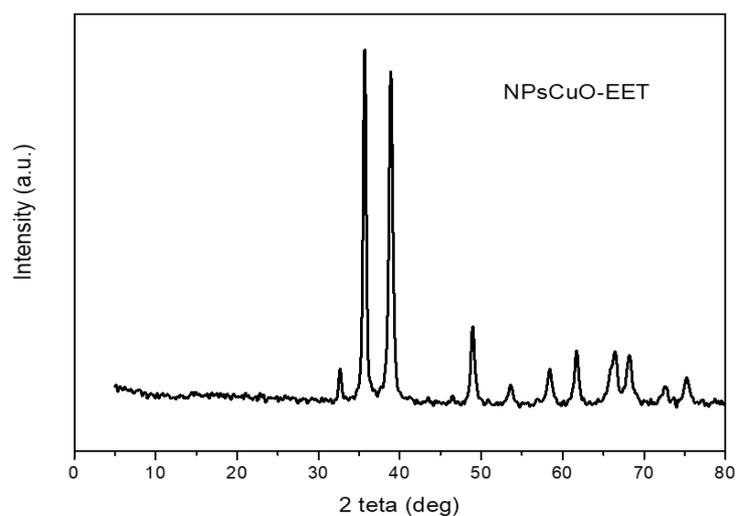
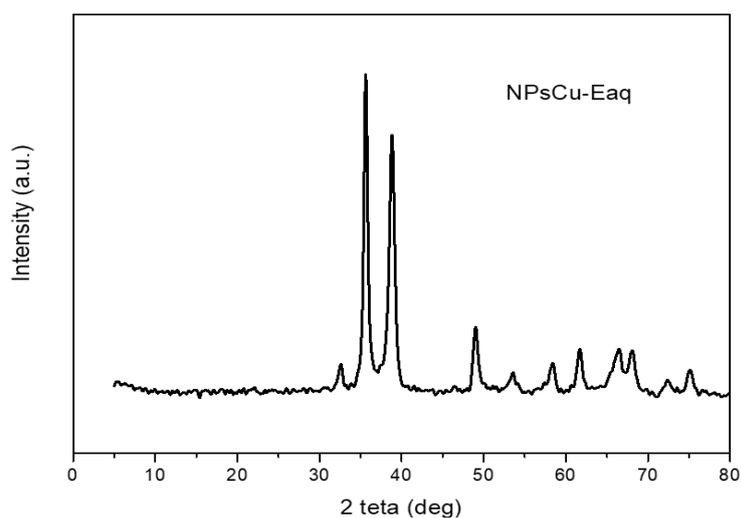
NPsCuO-VitC

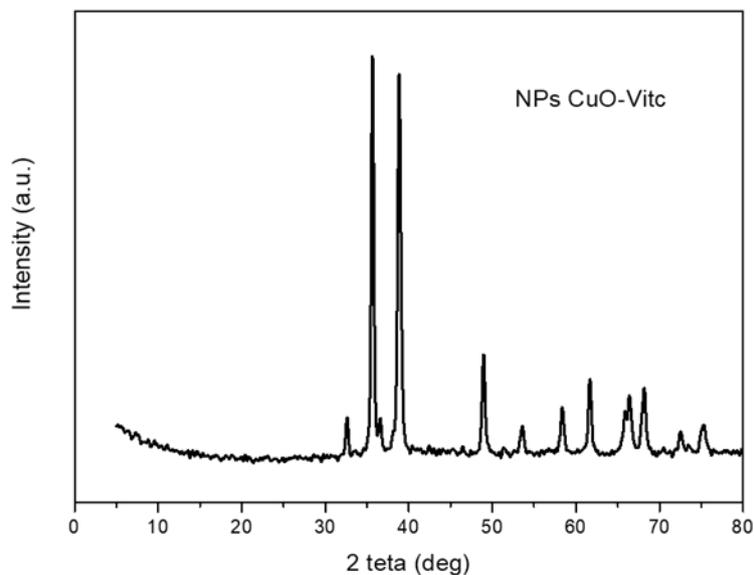
**Figure IV.4:** Analyse UV des NPsCuO-EEt, NPsCuO-Eaq et NPsCuO-VitC

Les spectres UV de tous les échantillons révèlent une bande d'absorption distincte à 274 nm, ce qui est caractéristique de l'oxyde de cuivre. Cette observation constitue une confirmation claire de la formation des nanoparticules de CuO dans tous les cas étudiés.

#### IV.4.3. Caractérisation par Diffraction des rayons

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée pour caractériser la structure cristalline de l'échantillon. Cette technique non destructive permet d'identifier les phases cristallines présentes et d'obtenir des informations sur la composition et l'organisation atomique du matériau. Le spectre DRX obtenu est présenté ci-dessous.





**Figure IV.5:**Analyse DRX des NPs<sub>CuO</sub>-EEt, NPs<sub>CuO</sub>-Eaq et NPs<sub>CuO</sub>-VitC

Lors de l'analyse par diffraction des rayons x (DRX) des échantillons NPs<sub>CuO</sub>-EEt, NPs<sub>CuO</sub>-Vit C et NPs<sub>CuO</sub>-Eaq, Figure IV.10 (a), (b) et (c), les résultats ont révélé des pics de diffraction caractéristiques, confirmant la présence de CuO dans les trois échantillons. Les principaux angles de diffraction ( $2\theta$ ) observés incluent environ  $32.5^\circ$ ,  $35.5^\circ$ ,  $38.7^\circ$ ,  $48.7^\circ$ ,  $53.5^\circ$ ,  $58.3^\circ$ ,  $61.5^\circ$  et  $66.2^\circ$ , correspondant respectivement aux plans cristallins (110), (002), (111), (202), (020), (202), (113) et (220) de la structure du CuO. L'apparition de ces pics indique une structure cristalline bien définie et homogène et confirme la présence de nanoparticules de l'oxyde de cuivre NPs<sub>CuO</sub> dans nos échantillons

#### IV.5. Evaluation de l'activité antioxydante

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode de piégeage du radical libre le DPPH pour évaluer l'activité anti-radicalaire des extraits de plante et des nanoparticules de l'oxyde de cuivre synthétisé par ces extraits. Les activités sont ensuite comparées avec un standard qui est l'acide ascorbique. et les nanoparticules synthétisées par l'acide ascorbique

La réaction de réduction du DPPH• est suivie par la spectrophotométrie visible à  $\lambda=517$ .

#### IV.5.1. Évaluation de l'activité antioxydante des extraits d'*Eucalyptus globulus*

L'absorbance mesurée à  $\lambda=517$  nm du DPPH et le pourcentage d'inhibition en fonction des concentrations des extraits testés de l'espèce *eucalyptus globulus* (extrait éthanolique et extrait aqueux) et le standard l'acide ascorbique sont représentés dans le tableau ci-dessous

**Tableau IV.4 :** pourcentage d'inhibition et absorbances en fonction de concentration des extraits d'*eucalyptus globulus* et de l'acide ascorbique

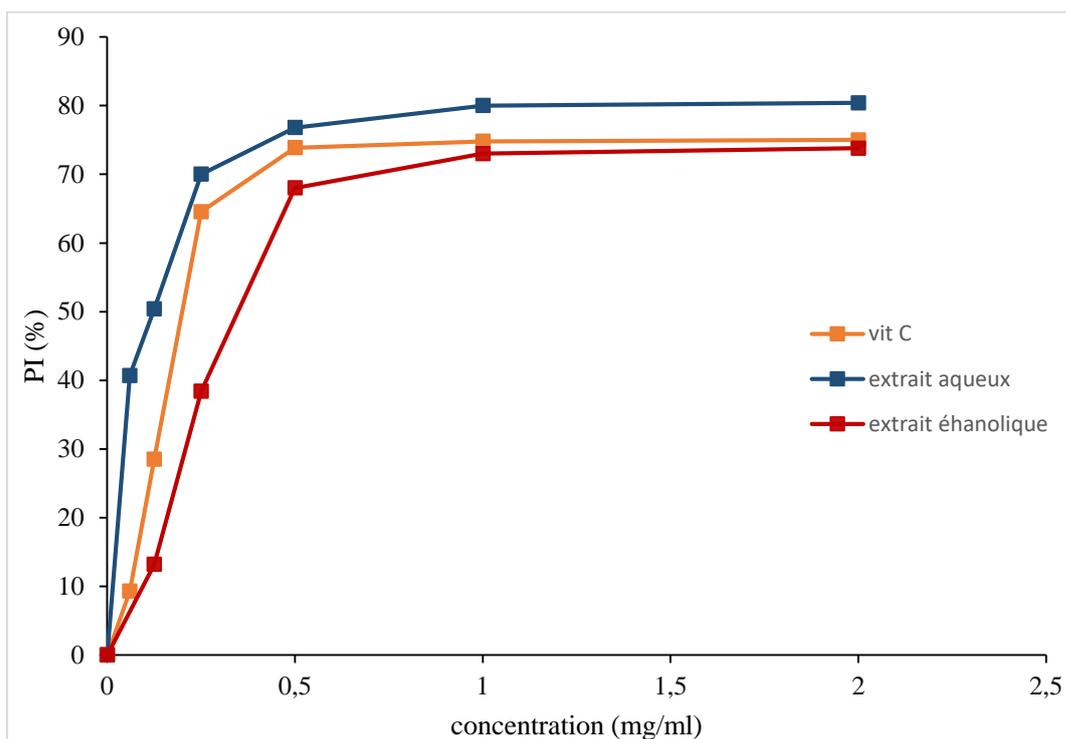
| Concentration (mg/ml)        | 0.03  | 0.06  | 0.125 | 0.25  | 0.5   | 1     |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Extrait aqueux               |       |       |       |       |       |       |
| Absorbance                   | 0.182 | 0.069 | 0.067 | 0.049 | 0.040 | 0.032 |
| Pourcentage d'inhibition(%)  | 47.7  | 57.4  | 77    | 83.8  | 85.5  | 87.4  |
| Extrait éthanolique          |       |       |       |       |       |       |
| Absorbance                   | 0.29  | 0.320 | 0.241 | 0.085 | 0.069 | 0.066 |
| Pourcentage d'inhibition (%) | 11.6  | 13.2  | 35.04 | 68    | 73.6  | 74    |
| Acide ascorbique             |       |       |       |       |       |       |
| Absorbance                   | 0.385 | 0.291 | 0.08  | 0.071 | 0.067 | 0.061 |
| Pourcentage d'inhibition     | 9.3   | 28.51 | 64.44 | 73.86 | 74.03 | 74.25 |

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

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

$$PI (\%) = (A_{\text{blanc}} - A_{\text{échantillon}} / A_{\text{blanc}}) \times 100$$

Les résultats obtenus sont utilisés pour tracer les courbes de la variation du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration  $PI\% = f(C)$



**Figure IV.6 :** Pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction de la concentration des deux extraits de l'EG et de l'acide ascorbique

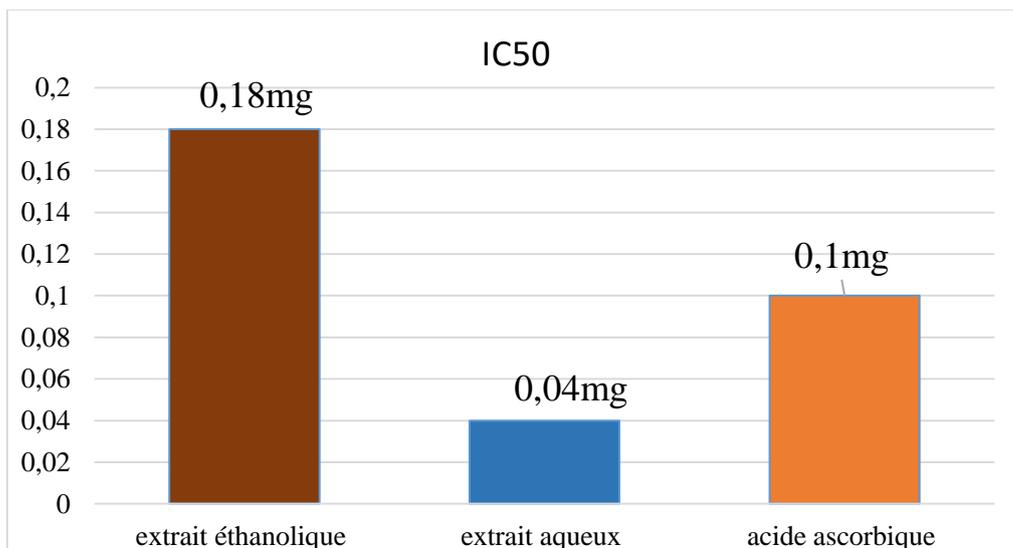
D'après la figure nous observons que l'acide ascorbique (courbe orange) présente une l'activité antioxydante, atteignant environ 74% d'inhibition de DPPH à 1 mg/ml. L'extrait aqueux d'*Eucalyptus globulus* (courbe bleue) affiche une augmentation exponentielle rapide de l'activité antioxydante à faibles concentrations, atteignant un plateau à environ 80% d'inhibition à partir de 1 mg/ml. L'extrait éthanolique (courbe rouge) montre un profil similaire, avec un plateau légèrement inférieur à environ 74% d'inhibition.

L'acide ascorbique, avec une augmentation linéaire de l'activité antioxydante, est conforme à ses propriétés bien documentées de piègeur de radicaux libres par don d'hydrogène. L'extrait aqueux d'*eucalyptus globulus*, qui atteint rapidement un plateau à 80% d'inhibition, suggère la présence de composés antioxydants très efficaces qui saturent rapidement les sites réactifs. Cela indique que l'eau extrait efficacement les composés antioxydants polaires présents dans la plante . L'extrait éthanolique, avec un plateau légèrement inférieur à 74% d'inhibition, montre que bien que l'éthanol soit également efficace, certains composés antioxydants sont mieux extraits par l'eau. Les composés phénoliques, tels que les flavonoïdes et les tanins, ainsi que les

terpènes, sont probablement responsables de cette activité antioxydante élevée, grâce à leurs mécanismes de neutralisation des radicaux libres, de chélation des ions métalliques et d'inhibition d'enzymes productrices d'espèces réactives de l'oxygène.

### Détermination d'IC50

La valeur de l'IC50 représente la concentration inhibitrice médiane de l'antioxydant nécessaire pour piéger et réduire 50% du radical libre DPPH, qui a été déterminée graphiquement en utilisant la régression linéaire de la courbe de variation du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration (Figure IV.6 ). Plus la valeur d'IC50 est faible plus l'activité est importante [8]. La valeur d'IC50 d'un produit quelconque est généralement comparée à celle des antioxydants standards. Les valeurs de l'IC50, exprimées en mg/ml, des deux extraits de plante EG et de l'acide ascorbique sont représentés sur la Figure ci-dessous



**Figure IV.7 :** Histogramme des valeurs d'IC50 des extraits éthanolique et aqueux d'*eucalyptus globulus* et du standard acide ascorbique

D'après l'histogramme des valeurs d'IC50, l'extrait aqueux présente la valeur d'IC50 la plus basse (0.04mg/ml) , indiquant la meilleure capacité antioxydante. La vitamine C, utilisée comme standard, a une valeur intermédiaire. L'extrait éthanolique a la valeur d'IC50 la plus

élevée, signifiant qu'une concentration plus importante est requise pour piéger 50% du radical DPPH, démontrant ainsi la capacité antioxydante la plus faible des trois échantillons testés.

#### IV.5.2. Évaluation de l'activité antioxydante des nanoparticules à base de l'oxyde de cuivre

L'évaluation de l'absorption mesuré à  $\lambda=517$  nm et le pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH pour les NPs de l'oxyde de cuivre synthétisée par les deux extrait aqueux et éthanolique, ainsi que par la vitamine C sont regroupées dans le tableau suivant

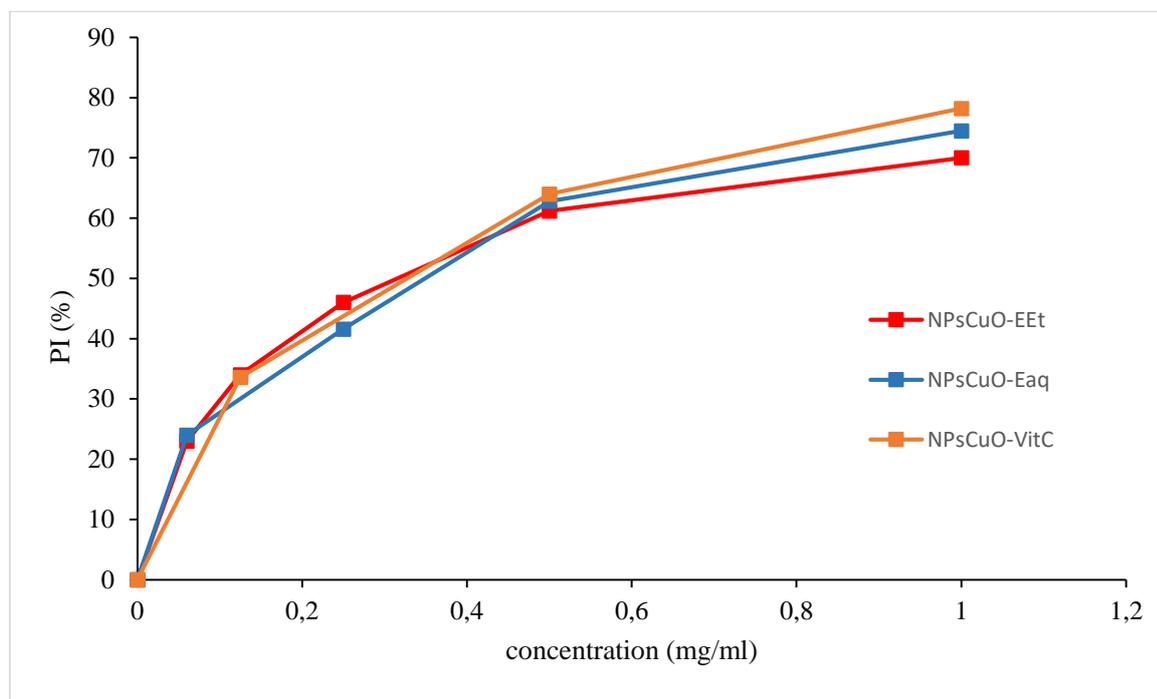
**Tableau IV.5 :** pourcentage d'inhibition pour les NPs de l'oxyde de cuivre synthétisée par les deux extraits aqueux et éthanolique et la vitamine C

| Concentration (mg/ml)        | 0.06  | 0.125 | 0.25  | 0.5   | 1     |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NPsCuO-Eaq                   |       |       |       |       |       |
| Absorbance                   | 0.445 | 0.4   | 0.326 | 0.291 | 0.141 |
| Pourcentage d'inhibition(%)  | 20.4  | 22.6  | 41.6  | 57.8  | 74.5  |
| NPs CuO -EEt                 |       |       |       |       |       |
| Absorbance                   | 0.418 | 0.370 | 0.3   | 0.2   | 0.168 |
| Pourcentage d'inhibition (%) | 25    | 34    | 46    | 64.2  | 70    |
| NPsCuO-VitC                  |       |       |       |       |       |
| Absorbance                   | 0.448 | 0.390 | 0.331 | 0.201 | 0.126 |
| Pourcentage d'inhibition (%) | 15    | 26.2  | 33.6  | 64    | 78.2  |

Nous observons que l'absorption diminue avec l'augmentation de la concentration des extraits, ce qui s'explique par la réduction de la concentration de DPPH. Le pourcentage d'inhibition pour chaque concentration est calculé selon la formule mentionné précédemment :

$$PI (\%) = (A_{\text{blanc}} - A_{\text{échantillon}} / A_{\text{blanc}}) \times 100$$

Les résultats obtenus sont utilisés pour tracer les courbes de la variation du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration  $PI\% = f(C)$



**Figure IV.8** : variation du Pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction de la concentration des nanoparticules à base de cuivre synthétisée à partir des deux extraits de *l'eucalyptus globulus* et de l'acide ascorbique.

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées à partir de l'extrait éthanolique en milieu basique de NaOH affichent une activité antioxydante atteignant 68% légèrement inférieur à celle des nanoparticules de l'oxyde cuivre synthétisée via l'extrait aqueux en milieu basique (NPsCuO-Eaq. Cette activité est attribuée à leur capacité à transférer des électrons, neutralisant ainsi les radicaux libres. La grande surface spécifique des nanoparticules permet une interaction efficace avec ces radicaux

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre obtenues par synthèse en milieu basique à l'aide d'un extrait aqueux montrent une activité antioxydante la plus élevée grâce à une plus grande quantité d'ions hydroxyde, favorisant une interaction plus efficace avec les radicaux libres, en plus d'une solubilité accrue permettant une meilleure dispersion.

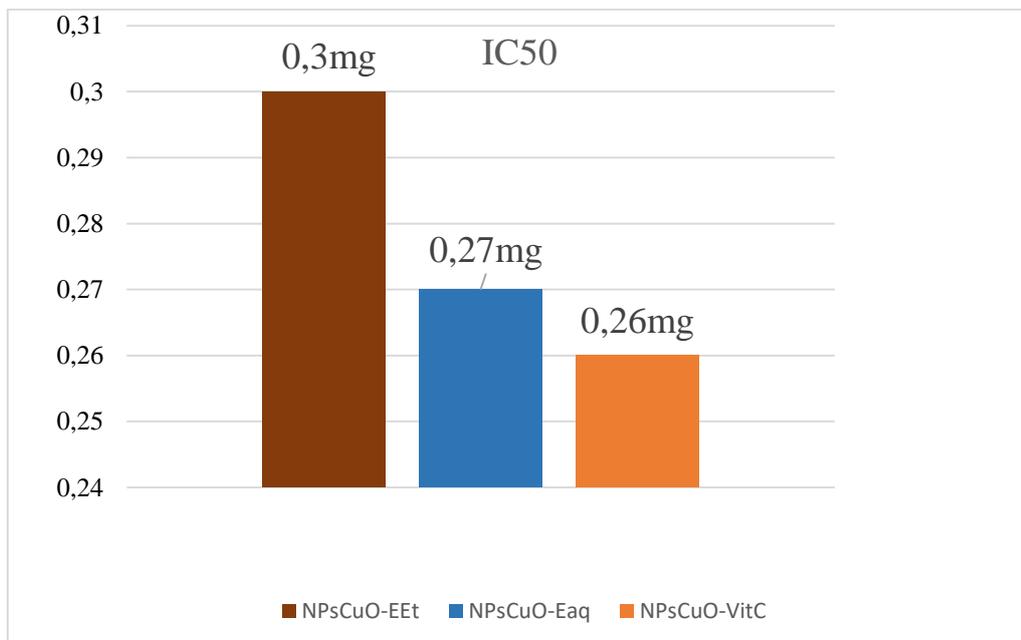
Les nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) synthétisées en phase aqueuse avec l'acide ascorbique présentent l'activité antioxydante la plus élevée parmi toutes les nanoparticules de CuO étudiées.

Les résultats indiquent que les nanoparticules de l'oxyde de cuivre possèdent des propriétés antioxydantes importantes, influencées par leur concentration et le milieu de synthèse.

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre synthétisées par l'extrait aqueux d'*eucalyptus globulus* montrent une activité antioxydante supérieure, suggérant un effet synergique entre les composés bioactifs de l'extrait et les ions hydroxyles. Cet effet améliore la stabilité et la réactivité des nanoparticules.

En revanche, les nanoparticules de CuO synthétisées avec de l'acide ascorbique présentent une meilleure activité antioxydante due à leur taille réduite, leur homogénéité et leur surface propre. Ces caractéristiques favorisent une interaction optimale avec les radicaux libres par rapport aux nanoparticules issues des extraits d'*eucalyptus globulus*, dont les agents réducteurs moins puissants peuvent entraîner des réductions moins efficaces et des propriétés de surface moins optimales.

### Détermination d'IC50



**Figure IV.9:** Histogramme des valeurs d'IC50 des NPsCuO

A noter que les nanoparticules d'oxyde de cuivre (NPsCuO) synthétisées via la vitamine C présentent la valeurs d'IC50 la plus faible (0.26mg/ml), indiquant une activité antioxydante la plus élevée. Viennent ensuite les nanoparticules de cuivre (NPsCuO) synthétisées par l'extrait aqueux (0.27mg/ml), enfin les NPsCuO synthétisées par l'extrait éthanolique (0.30mg/ml). Affichent les valeurs d'IC50 les plus élevées, traduisant une activité antioxydante moindre. Ces variations dans l'efficacité antioxydante peuvent être attribuées à la méthode de synthèse utilisée, la nature des agents réducteurs/stabilisants, la présence de solvants organiques et les propriétés physico-chimiques résultantes des nanoparticules, telles que la taille, la forme, la surface spécifique et la structure de surface.

#### IV.6. Evaluation de l'activité photocatalytique

Dans cette étude, l'activité photocatalytique des nanoparticules de l'oxyde de cuivre synthétisé à partir de différent extrait d'*eucalyptus globulus* et la vitamine C a été évaluée par leur capacité à dégrader le polluant organique bleu de méthylène en milieu aqueux sous irradiation lumineuse. Les NPsCuO ont été obtenus par réduction des ions  $Cu^{2+}$  à l'aide de ces divers bioréducteurs naturels.

**Tableau IV.6:** Comparaison, en fonction du temps, de l'effet des 3 photocatalyseurs sur la dégradation de BM.

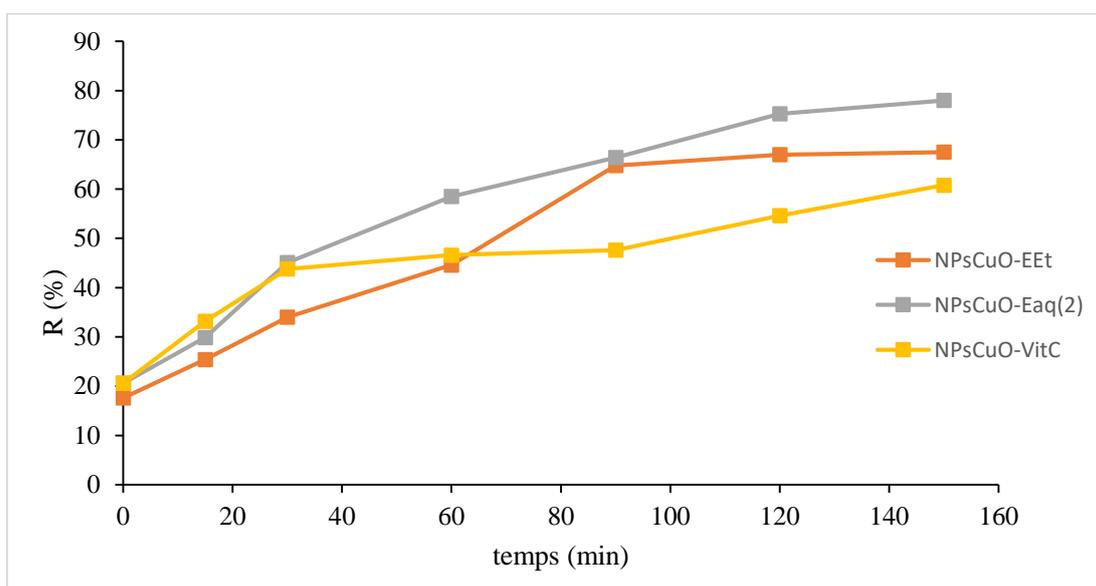
| Temps (min) | Pourcentage de dégradation (%) |            |            |
|-------------|--------------------------------|------------|------------|
|             | NPsCuO-Vit C                   | NPsCuO-Eaq | NPsCuO-EEt |
| T=0         | 20.6                           | 20.6       | 17.6       |
| T=15        | 33.2                           | 29.9       | 25.4       |
| T=30        | 43.8                           | 45.08      | 34         |
| T=60        | 46.6                           | 58.5       | 44.6       |
| T=90        | 47.6                           | 66.4       | 64.8       |
| T=120       | 54.6                           | 75.28      | 67         |
| T=150       | 60.8                           | 78         | 67.50      |

Rappelons que, l'efficacité photocatalytique du composé est estimée par le pourcentage de dégradation qui est calculé par la relation [45] :

$$R(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

Où,  $A_0$  : absorbance normalisée initiale du colorant MB,

$A_t$ : absorbance normalisée finale du colorant MB avec photocatalyseur après irradiation solaires



**Figure IV.10** : courbe de dégradation photocatalytique de BM par : NPsCuO-Eaq, NPsCuO-EEt et NPsCuO-VitC

L'image fournie montre le pourcentage temporel de dégradation de BM par des nanoparticules de l'oxyde de cuivre synthétisés par différents bioréducteurs.

D'après la figure (figure IV.10), l'extrait aqueux est le bioréducteur le plus efficace pour la synthèse de nanoparticules de l'oxyde de cuivre (NPsCuO) qui dégradent le BM. Les nanoparticules synthétisées par ce dernier ont dégradé 80 % du BM en 150 minutes, tandis que les nanoparticules synthétisées par les autres bioréducteurs ont dégradé moins de 70 % du BM dans le même temps.

L'efficacité de la dégradation du BM par les nanoparticules de l'oxyde de cuivre synthétisés par différents bioréducteurs peut être expliquée par la nature du bioréducteur. Les nanoparticules de cuivre de petite taille ont une grande surface spécifique, ce qui leur permet d'entrer en contact avec plus de molécules de BM et de les dégrader plus efficacement, tandis que les nanoparticules de plus grande taille ont une surface spécifique plus petite, ce qui les rend moins efficaces pour la dégradation du BM.

L'ordre d'efficacité est le suivant : NPsCuO-Eaq > NPsCuO-EEt > NPsCuO-VitC.

D'après les résultats obtenus dans cette étude des deux activités anti oxydante et photocatalytique on constate que les nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) synthétisées par la vitamine C (NPsCuO-VitC) présentent une activité antioxydante la plus élevée mais une activité photocatalytique plus basse par rapport à celles synthétisées par l'extrait d'*eucalyptus globulus* (NPsCuO Eaq ). Cette différence s'explique par la nature des agents réducteurs utilisés dans la synthèse et leur impact sur la structure et les propriétés des nanoparticules. La vitamine C, étant un puissant agent réducteur et antioxydant, imprègne les nanoparticules de CuO de ses propriétés antioxydantes, augmentant leur capacité à neutraliser les radicaux libres grâce à une surface riche en groupes fonctionnels antioxydants. Cependant, cette passivation de surface réduit les sites actifs nécessaires pour les réactions photocatalytiques. En revanche, les nanoparticules synthétisées par les extraits d'*eucalyptus globulus* bénéficient de meilleures propriétés optiques et électroniques, ainsi que de la présence de dopants et de défauts structuraux, facilitant la séparation des paires électron-trou et améliorant ainsi leur activité photocatalytique, bien que leur activité antioxydante soit légèrement inférieure à celle des nanoparticules synthétisées par la vitamine C.

## **Conclusion**

Ce chapitre a mis en lumière les propriétés des extraits de feuilles d'*Eucalyptus globulus* et des nanoparticules à base de cuivre. Les dosages des polyphénols et flavonoïdes ont montré des concentrations élevées, confirmant le potentiel antioxydant des extraits aqueux et éthanoliques. Les nanoparticules de cuivre ont également démontré une activité antioxydante notable et une efficacité photocatalytique en dégradant le bleu de méthylène dans un milieu aqueux. Les analyses de caractérisation par infrarouge, UV-Vis et DRX confirment la formation des nanoparticules

## Conclusion générale

Cette étude sur la synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre (NPsCuO) à partir d'extraits de feuilles d'Eucalyptus globulus s'inscrit parfaitement dans le paradigme de la chimie verte, offrant une approche durable et économiquement viable pour la production de nanomatériaux fonctionnels. Les résultats obtenus démontrent le potentiel remarquable de cette méthode, avec un rendement d'extraction de 23,3% et une teneur élevée en composés bioactifs dans l'extrait aqueux (350 mg EAG/g de polyphénols, 270 mg EAQ/g de flavonoïdes) plus élevé par rapports aux extrait éthanolique (300 mg EAG/g de polyphénols, 205 mg EAQ/g de flavonoïdes). La synthèse optimisée des NPsCuO atteint un rendement maximal de 58,61% correspond au NPsCuO-Eaq et un rendement minimal de 30,33% pour les NPsCuO-EEt, confirmée par les analyses UV-Visible, FTIR et DRX. Les propriétés bioactives ont démontré une excellente activité antioxydante de l'extrait aqueux ( $IC_{50} = 0,04$  mg/ml) et des nanoparticules synthétisées avec ce derniers C ( $IC_{50} = 0,27$  mg/ml), ainsi qu'une efficacité photocatalytique remarquable des NPsCuO issues de l'extrait aqueux, dégradant 80% du bleu de méthylène en 150 minutes. Ces résultats prometteurs ouvrent la voie à de nombreuses applications dans les domaines de l'antioxydation, de la dépollution des eaux, et des secteurs médical et industriel, tout en répondant aux défis économiques et environnementaux actuels. Cette approche innovante de synthèse verte des nanoparticules représente ainsi une avancée significative vers des procédés chimiques plus respectueux de l'environnement et économiquement viables, illustrant le potentiel de la chimie verte pour révolutionner l'industrie chimique et répondre aux enjeux de durabilité du 21ème siècle.

- [1] Hulkoti, N.I. and Taranath, T.C., "Biosynthèse de nanoparticules à l'aide de microbes : une revue", *Surf sur les colloïdes. B Biointerfaces*, V. 121, (2014), 474-483.
- [2] Singh, P., Kim, Y.J., Zhang, D. and Yang, D.C., "Synthèse biologique de nanoparticules de plantes et de micro-organismes", *Tendances Biotechnologie*, V. 34, n° 7, (2016), 588-599.
- [3] Said, M.M., "Multifunctional hydroxyapatite/silver nanoparticles/cotton gauze for antimicrobial and biomedical applications", *Nanomaterials*, V. 11, n° 2, (2021), 429.
- [4] Singh, J., et al., "'Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation", *Journal of Nanobiotechnology*, V. 16, n° 1, (2018), 1-247.
- [5] Szakiel, A., Pączkowski, C. and Henry, M., "Influence of environmental abiotic factors on the content of saponins in plants", *Phytochemistry Reviews*, V. 10, (2011), 471-491.
- [6] El-Hami, K., Hara, M., Yamada, H. and Matsushige, K., "L'utilisation de la nanotechnologie pour fabriquer une mémoire moléculaire à ultra haute densité dans un copolymère", *Ann Chim Sci Matériaux*, V. 26, n° 1, (2001), 217-220.
- [7] Ricaud, M. and Witschger, O., "Les nanomatériaux. Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention", *Inst. Natl. Rech. sécurité*, V. 5, n° 7, (2012), 1-52.
- [8] Ochekepe, N.A., Olorunfemi, P.O. and Ngwuluka, N.C., "Nanotechnology and drug delivery part 1: Background and applications", *Trop J Pharm Res*, V. 8, n° 3, (2009), 265-274. [9] Lorin, A., Flore, C., Thomas, A. and Brasseur, R., "Les liposomes: description, fabrication et applications", *Biotechnol Agron Soc Environ*, V. 8, n° 3, (2004), 163-176.
- [10] Kumar, A. and Dixit, C.K., "Methods for characterization of nanoparticles", In *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids*, Woodhead Publishing: Cambridge, UK, V. 9, n° 6, (2017), 43-58.
- [11] Galey, L., "Comprendre les situations d'exposition aux nanoparticules par l'intégration de l'activité de travail à la mesure : Vers une construction de la prévention", V. 27, n° 5, (2019), 75-79.
- [12] Bonazzi, M., "Principales, Applications, Implications and Hands-on Activities", Directorate-General for Research and Innovation Industrial technologies (NMP), V. 287, n° 5459, (2019), 1801-1804.
- [13] Jurablu, S., Farahmandjou, M. and Firoozabadi, T., "Sol-gel synthesis of Zinc oxide (ZnO) nanoparticles: study of structural and optical properties", *J Sci*, V. 26, n° 3, (2015), 281-285.
- [14] Pal, S., Yoon, E.J., Tak, Y.K., Choi, E.C. and Song, J.M., "Synthesis of highly antibacterial nanocrystalline trivalent silver polydiguanide", *J Am Chem Soc*, V. 131, n° 17, (2009), 16147-16155. 72
- [15] Irfan, I., Ezaz, G., Ammara, N. and Aysha, B., "Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles", V. 13, n° 3, (2020), 223-245.

- [16] Sondi, I. and Salopek-Sondi, B., "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria", *J Colloid Interface Sci*, V. 275, n° 85, (2004), 177-182.
- [17] Jurablu, S., Farahmandjou, M. and Firoozabadi, T., "Sol-gel synthesis of Zinc oxide (ZnO) nanoparticles: study of structural and optical properties", *J Sci*, V. 26, n° 3, (2015), 281-285.
- [18] Courty, A., Mermet, A., Albouy, P., Duval, E. and Pileni, M., "Vibrational coherence of self-organized silver nanocrystals in fcc supra-crystals", *Nat Mater*, V. 4, n° 5, (2005), 395-398.
- [19] Sahu, U. and Kunjam, S., "Green synthesis and characterization of silver (Ag) nanoparticles from aqueous bulb extract of *Urginea indica* (Roxb.) Kunth and its antimicrobial activity", *Chem Data Collect*, V. 52, (2024), 101150.
- [20] Zhou, S., Peng, H., Zhao, A., Zhang, R., Li, T., Yang, X. and Lin, D., "Synthesis of bacterial cellulose nanofibers/Ag nanoparticles: Structure, characterization and antibacterial activity", *Int J Biol Macromol*, V. 259, n° 2, (2024), 129392.
- [21] Assefa, E.T., Shumi, G., Gendo, K.M., Kenasa, G. and Roba, N., "Review on green synthesis, characterization, and antibacterial activity of CuO nanoparticles using biomolecules of plant extract", *Results Chem*, V. 8, (2024), 101606.
- [22] Morellá-Aucejo, Á., Medaglia, S., Ruiz-Rico, M., Martínez-Máñez, R., Marcos, M.D. and Bernardos, A., "Remarkable enhancement of cinnamaldehyde antimicrobial activity encapsulated in capped mesoporous nanoparticles: A new 'nanokiller' approach in the era of antimicrobial resistance", *Biomater Adv*, V. 160, (2024), 213840.
- [23] Zia, S., Aqib, A.I., Pal, K., Asthana, N., Muneer, A., Fatima, M., Kausar, T., Siddiqui, S. and Rab, S.O., "Revealing molecular dynamics of nanoparticles' antimicrobial activity, toxicities and coping up strategies", *J Mol Struct*, V. 1315, (2024), 138693.
- [24] Abada, E., Mashraqi, A., Modafar, Y., Al Abboud, M.A. and El-Shabasy, A., "Review green synthesis of silver nanoparticles by using plant extracts and their antimicrobial activity", *Saudi J Biol Sci*, V. 31, n° 1, (2024), 103877.
- [25] Dowling, D.J., Scott, E.A., Scheid, A., Bergelson, I., Joshi, S., Pietrasanta, C., et al., "Les nanoparticules agonistes du récepteur Toll-like 8 imitent les effets immunomodulateurs du vaccin BCG vivant et améliorent les réponses immunitaires innées et adaptatives néonatales", *J Allergy Clin Immunol*, V. 140, n° 5, (2017), 1339-1350.
- [26] Dreaden, E.C., Alkilany, A.M., Huang, X., Murphy, C.J. and El-Sayed, M.A., "The golden age: gold nanoparticles for biomedicine", *Chem. Soc. Rev*, V. 41, n° 1, (2012), 2740-2779.
- [27] Ali, S., Khan, I., Khan, S.A., Sohail, M., Ahmed, R., Rehman, A., Ur Ansari, M.S. and Morsy, M.A., "Electrocatalytic performance of Ni Pt core-shell nanoparticles supported on 73 carbon nanotubes for methanol oxidation reaction", *J. Electroanal. Chem*, V. 795, n° 4, (2017), 17-25.
- [28] Khan, I., Ali, S., Mansha, M. and Qurashi, A., "Sonochemical assisted hydrothermal synthesis of pseudo-flower shaped Bismuth vanadate (BiVO<sub>4</sub>) and their solar-driven water splitting application", *Ultrason. Sonochem*, V. 36, n° 2, (2017), 386-392.

- [29] Sun, S., "Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices", *Science*, V. 287, (2000).
- [30] Sigmund, W., Yuh, J., Park, H., Maneeratana, V., Pyrgiotakis, G., Daga, A., Taylor, J. and Nino, J.C., "Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, V. 89, (2006), 395-407.
- [31] Mansha, M., Khan, I., Ullah, N. and Qurashi, A., "Synthesis, characterization and visible light-driven photoelectrochemical hydrogen evolution reaction of carbazole-containing conjugated polymers", *Int. J. Hydrogen Energy*, V. 42, n° 11, (2017), 10952-10961.
- [32] Delerue, C. and Lanno, M., "Nanosci. Technol.", V. 1, (2004), 1-299.
- [33] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemann, D.W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, V. 95, n° 1, (1995), 69-96.
- [35] Kish, H., "Aspects mécanistes et synthétiques de la photocatalyse des semi-conducteurs", *Angew Chemie*, V. 52, n° 4, (2013), 812-847. [36] Tiwari, J.N., Tiwari, R.N. and Kim, K.S., "Progress in Materials Science", *Prog Mater Sci*, V. 57, (2012), 724-803.
- [37] Lignier, P., Bellabarba, R. and Tooze, R.P.R., "Chemical Society Reviews", *Chem Soc Rev*, V. 41, (2012), 1708-1728.
- [36] Tiwari, J.N., Tiwari, R.N. and Kim, K.S., "Progress in Materials Science", *Prog Mater Sci*, V. 57, (2012), 724-803
- [38] Gopalakrishnan, K., Ramesh, C., Ragunathan, V. and Thamilselvan, M., "Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures", *Digest J Nanomater Biostr*, V. 7, (2012), 833-839.
- [39] Wang, L., "Thèse de doctorat, Université de Texas Arlington", (2006).
- [40] Al-Kuhaili, M.F., "Vacuum", *Vacuum*, V. 82, (2008), 623-629.
- [41] Liu, W., Chen, G., He, G. and Zhang, W., "Journal of Nanoparticle Research", *J Nanopart Res*, V. 13, (2011), 2705-2713.
- [42] Zhang, K., Rossi, C., Tenailleau, C., Alphonse, P. and Chane-Ching, J.Y., "Nanotechnology", *Nanotech*, V. 18, (2007).
- [43] Kumar, R.V., Diamant, Y. and Gedanken, A., "Chemical Materials", *Chem Mater*, V. 12, (2000), 2301-2305.
- [44] Ghodselahi, T., Vesaghi, M.A., Shafiekhani, A., Baghizadeh, A. and Lameii, M., "Applied Surface Science", *Appl Surf Sci*, V. 255, (2008), 2730-2734.
- [45] Li, B., Qu, J., Liu, H. and Hu, C., « Chemosphere », *Chemosphere*, V. 68, (2007), 2153-2160.
- [46] Akhavan, O., Tohidi, H. and Moshfegh, A.Z., "Thin Solid Films", *Thin Solid Films*, V. 517, (2009), 6700-6706.
- [47] Engin, M., Atay, F., Kose, S., Bilgin, V. and Akyuz, I., "Journal of Electronic Materials", *Journal of Electronic Materials*, V. 38, (2009), 787-796.

- [48] Bayansal, F., Kahraman, S., Çankaya, G., Çetinkara, HA, Güder, HS and Çakmak, HM, "Journal of Alloys and Compounds", Journal of Alloys and Compounds, V. 509, (2011 ), 2094-2098.
- [49] Cuong, HN, Pansambal, S., Ghotekar, S., Oza, R., Hai, NTH, Viet, NM and Nguyen, VH, "Nouvelles frontières dans la biosynthèse médiée par l'extrait végétal de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) et leurs applications potentielles : Une revue", Environmental Research, V. 203, (2022), 111-858.
- [50] Kerour, A. et Boudjadar, S., « Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique », Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1, (2018).
- [51] Ogwu, A., Darma, T. and Bouquerel, E., « Journal des réalisations en ingénierie des matériaux et de la fabrication », Journal des réalisations en ingénierie des matériaux et de la fabrication, V. 24, (2007), 172-179.
- [52] Barwal, I., Sood, G., Bohidar, HB and Basu, T., "Activité antibactérienne améliorée des nanoparticules de CuO synthétisées par une nouvelle méthode microbienne", Materials Chemistry and Physics, V. 112, (2008), 587-591.
- [53] Karunakaran, C., Kumar, GS, Kandasamy, R., Shanmugam, N. and Venkatesan, P., « Nanoparticules d'oxyde de cuivre pour applications optoélectroniques : une revue », RSC Advances, V. 11, (2021), 5185-5204.
- [54] Zhang, Y., Ma, C., Wang, C., Wang, Y., Guo, R. and Liu, H., "Nanoparticules d'oxyde de cuivre : synthèse, caractérisation et applications catalytiques", Nanomatériaux, V. .11, (2021), 1419.
- [55] Markad, GB, Padma, N., Chadha, R., Gupta, KC, Rajarajan, AK, Deb, P. and Kapoor, S., « Influence mutuelle sur l'agrégation et les propriétés magnétiques de l'oxyde de graphène et de la phtalocyanine de cuivre par interaction de transfert de charge non covalente », Applied Surface Science, V. 505, (2020), 144624.
- [56] Vaseem, M., Umar, A., Kim, SH and Hahn, YB, « Journal de chimie physique C », Journal de chimie physique C, V. 112, (2008), 5729-5734.
- [57] Chauhan, D., Satsangi, V., Dass, S. and Shrivastav, R., "Bulletin of Materials Science", Bulletin of Materials Science, V. 29, (2006), 709-725.
- [58] Zhou, K. et Li, Y., "Angewandte Chemie", Angewandte Chemie, V. 51, (2012), 602-615.
- [59] Zhou, K., Wang, R., Xu, B. and Li, Y., « Nanotechnologie », Nanotechnologie, V. 17, (2006), 3939-3982.
- [60] Zhou, Z., Tian, N., Li, J., Broadwell, I. and Sun, S., "Chemical Society Reviews", Chemical Society Reviews, V. 40, (2011), 4167-4252.
- [61] Kumar, H., Kanchan, B., Kamil, K., Anu, K., Eugenie, N., Rachna, V. and Dinesh, K., « Synthèse verte à base de fleurs de nanoparticules métalliques : applications au-delà du parfum », Nanomaterials, V. 10, n° 4, (2020), 766.

- [62] Simchi, A., Ahmadi, R., Reihani, SS and Mahdavi, A., « Cinétique et mécanismes de formation et de croissance de nanoparticules dans le processus de condensation en phase vapeur », *Materials & Design*, V. 28, n° 3, (2007), 850-856.
- [63] Swihart, MT, "Synthèse en phase vapeur de nanoparticules", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, V. 8, (2003), 127-133.
- [64] Crisan, MC, Teodora, M. and Lucian, M., « Nanoparticules de cuivre : synthèse et caractérisation, physiologie, toxicité et applications antimicrobiennes », *Applied Sciences*, V. 12, (2021), 141.
- [65] Gibbons, VLand Getman, FH, "CORRECTION. Le potentiel de l'argent dans les solutions non aqueuses de nitrate d'argent", *Journal of the American Chemical Society*, V. 36, n° 10, (1914), 2091-2091.
- [66] Cheng, W., Dong, S. et Wang, E., « Études de la charge capacitive quantifiée électrochimique d'ensembles de surface de nanoparticules d'argent », *Electrochemistry Communications*, V. 4, n° 5, (2002), 412-416.
- [67] Zhang, W., Qiao, X. et Chen, J., "Synthèse de nanoparticules d'argent - effets des paramètres concernés dans la microémulsion eau/huile", *Science et ingénierie des matériaux : B*, V. 142, n° 1, (2007), 1-15.
- [68] Narayanan, KB et Sakthivel, N., « Synthèse biologique de nanoparticules métalliques par des microbes », *Advances in Colloid and Interface Science*, V. 156, n° 1-2, (2010), 1-13.
- [69] Irvani, S., « Synthèse verte de nanoparticules métalliques à l'aide de plantes », *Green Chemistry*, V. 13, (2011), 2638-2650.
- [70] Wang, Y., Karin, AZ et Yessica, CL, "Synthèse verte de nanoparticules pour l'assainissement des eaux et des sols contaminés : constituants, méthodes de synthèse et facteurs d'influence", *Journal of Cleaner Production*, V. 226, ( 2019), 540-549.
- [71] Varghese, RJ, Zikalala, N. et Oluwafemi, OS, « Protocole de synthèse verte sur les nanoparticules d'oxyde métallique à l'aide d'extraits de plantes », dans *Colloidal Metal Oxide Nanoparticles*, Elsevier, (2020), 67-82.
- [72] Abdelraof, M., Hasanin, MS, Farag, MM et Ahmed, HY, "Synthèse verte de cellulose bactérienne/nanocomposites de verre bioactif : effet des nanoparticules de verre sur le rendement en cellulose, la biocompatibilité et l'activité antimicrobienne", *International Journal of Biological Macromolecules* , V. 138, (2019), 975-985.
- [73] Abisharani, JM, Devikala, S., Kumar, RD, Arthanareeswari, M. et Kamaraj, P., "Synthèse verte de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> à l'aide d'un extrait de graines de Cucurbita pepo", *Materials Today: Proceedings*, V. 14, (2019 ), 302-307.
- [74] Singh, J., Dutta, T., Kim, KH, Rawat, M., Samddar, P. et Kumar, P., "Synthèse "verte" de métaux et de leurs nanoparticules d'oxydes : applications pour l'assainissement de l'environnement", *Journal de nanobiotechnologie*, V. 16, (2018), 1-24.

- [75] Seifipour, R., Nozari, M. et Pishkar, L., "Synthèse verte de nanoparticules d'argent utilisant l'extrait de feuille de *Tragopogon Collinus* et étude de leurs effets antibactériens", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, V. 30, (2020), 2926-2936.
- [76] Islam, NU, Jalil, K., Shahid, M., Rauf, A., Muhammad, N., Khan, A., Shah, MR et Khan, MA, « Synthèse verte et activités biologiques de nanoparticules d'or fonctionnalisées avec *Salix alba* », *Arabian Journal of Chemistry*, V. 12, (2019), 2914-2925.
- [77] Satpathy, S., Patra, A., Ahirwar, B. et Hussain, MD, "Optimisation du processus pour la synthèse verte de nanoparticules d'or médiées par l'extrait d'*Hygrophila spinosa* T. Anders et leurs applications biologiques", *Physica E : Low -Systèmes dimensionnels et nanostructures*, V. 121, (2020), 113830.
- [78] Glusker, J., Katz, A., Bock, C. et Rigaku, J., « Nanotechnologies vertes : synthèse de nanoparticules métalliques à l'aide de plantes », *Rigaku Journal*, V. 16, (1999), 8-16.
- [79] Mandal, TK, « Chimie. Conjugués polymère-peptide/polypeptide et leur relation structure propriété », *Chimie*, V. 13, (2007), 3160-3168.
- [80] Shah, M., Fawcett, D., Sharma, S., Tripathy, SK et Poinern, GEJ, "Synthèse verte de nanoparticules métalliques via des entités biologiques", *Materials*, V. 8, n° 11, (2015) , 7278-7308.
- [81] Ali, M., Arfan, M. et Shahverdi, A., « Rôle des produits naturels dans la synthèse verte des nanoparticules », dans *Biosynthèse verte des nanoparticules : mécanismes et applications*, Berforts Information Press Ltd, Londres, (2013), 31-52.
- [82] Abirami, S., Nishanthini, K. et Poonkotha, M., « Activité antimicrobienne et criblage phytochimique des extraits de feuilles d'*Eucalyptus globulus* », *Revue internationale de recherche pharmaceutique actuelle*, V. 9, n° 5, (2017), 85-89.
- [83] Ait-Ouazzou, A., Lorán, S., Bakkali, M., et al., "Composition chimique et activité antimicrobienne des huiles essentielles de *Thymus algeriensis*, *Eucalyptus globulus* et *Rosmarinus officinalis* du Maroc", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, V. 91, n° 14, (2011), 2643-2651.
- [84] Amakura, Y., Umino, Y. et Tsuji, S., « Constituants et leurs effets antioxydants dans l'extrait de feuille d'*eucalyptus* utilisé comme additif alimentaire naturel », *Food Chemistry*, V. 77, n° 1, (2002), 47-56.
- [85] Guéablé, YKD, Jemo, M., Soulaïmani, A., Hafidi, M., El Gharous, M. et El Mejahed, K., « Stratégie durable de réhabilitation des sites miniers de phosphate et valorisation des sous produits de l'industrie du phosphate. et boues utilisant des pistachiers (*Pistacia atlantica*), des faux-poivrons (*Schinus molle*) et des eucalyptus (*Eucalyptus globulus*)", *Science of The Total Environment*, V. 937, (2024), 173485.
- [86] Sharma, D., Bose, D., Yadav, R. et Mehta, J., « Exploration des composés phytochimiques d'*Eucalyptus globulus* : études analytiques, antibactériennes et d'arrimage moléculaire », *The Microbe*, V. 3, (2024), 100084.

- [87] Ben Amara, F., Akermi, S., Driss, F., Cabral Marques, H., Costa, N., Smaoui, S., Mellouli, L., Bejar, S. et Jemli, S., "Exploration de l'activité bio-insecticide des complexes d'inclusion huile essentielle d'Eucalyptus globulus/ $\beta$ -cyclodextrine : évaluation in vitro et in silico contre les larves d'Ephestia kuehniella", *Pesticide Biochemistry and Physiology*, V. 202, (2024), 105917.
- [88] Boukhatem, MN, Ferhat, MA, Kameli, A. et Mekarnia, M., "Eucalyptus globulus (Labill.) un arbre à essence aux mille vertus Eucalyptus globulus (Labill.) : un arbre à parfum aux multiples vertus médicinales", *Phytothérapie*, V. 017-1114-3, (2017), 1-12.
- [89] Oliveira, CSD, Moreira, P., Cruz, MT, Pereira, CMF, Gaspar, A., Pascoal Neto, C., Pinto, PCRO, Costa Branco, P., Silva, AMS et Santos, SAO, " Un procédé vert intégré pour l'extraction des acides triterpéniques des feuilles d'Eucalyptus globulus après hydrodistillation", *RSC Sustainability*, V. 1, n° 4, (2023), 1016-1024.
- [90] Alitonou, G., Avlessi, F., Bokossa, I., Ahoussi, E., Dangou, J. et Sohounhloùé, DCK, "Composition chimique et activités biologiques de l'huile essentielle de Lantana camara Linn", *Comptes Rendus Chimie*, V. 7, n° 10-11, (2004), 1101-1105.
- [91] Cardoso, JC, Oliveira, MEB et Cardoso, FC, « Avancées et défis sur la production in vitro de métabolites secondaires à partir de plantes médicinales », *Horticultura Brasileira*, V. 37, n° 2, (2019), 124-132.
- [92] Bruneton, J., "Pharmacognosie Phytochimie des plantes médicinales", éditions Lavoisier, USA, New York, 2e édition, (1999), 555-558.
- [93] Majeed, H., Iftikhar, T., Nadeem, MA et Naz, MA, "Synthèse verte des nanoparticules de zinc d'Eucalyptus globulus et son utilisation dans la formulation de peinture antimicrobienne anti-insectes dans la production industrielle en vrac", *Heliyon*, V. 10, n° 2, (2024), 25-95.
- [94] Goetz, P. et Ghedira, K., "Eucalyptus Globulus Labill. (Myrtaceae): Eucalyptus. [Collection Phytothérapie pratique] Phytothérapie anti-infectieuse", *Phytothérapie*, V. 10, (2012), 318-321.
- [95] Bejan, A., Anisie, A., Andreica, B.-I., Rosca, I. et Marin, L., "Nanofibres de chitosane encapsulant des nanoparticules d'oxyde de cuivre : une nouvelle approche vers des membranes écologiques multifonctionnelles à haute teneur antimicrobienne et efficacité antioxydante", *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 260, n° 1, (2024), 129377.
- [96] Mathimaran, A., Pandian, CJ, Sappanimuthu, P., Kirshnakumar, H., Amala, M., Veerapandiyam, M., Kingsly, J., Solomon, A., Sonamuthu, J. et Jeyaraman, J. ., "Synthèse de nanoparticules multifonctionnelles d'oxyde d'argent, d'oxyde de zinc, d'oxyde de cuivre et d'or pour une activité antibactérienne améliorée contre les agents pathogènes ESKAPE et des activités antioxydantes et anticancéreuses à l'aide de l'extrait de graines de Momordica cymbalaria", *Materials Today Communications*, V. 39, (2024), 108838.
- [97] Ihsan, S., Munir, H., Meng, Z., Tayyab, M., Zeeshan, N., Rehman, A., Nadeem, S. et Irfan, M., « Nanoparticules d'oxyde de cuivre à base de gomme adragante : caractérisation complète,

potentiel antibiofilm, antimicrobien et photocatalytique », *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 268, n° 1, (2024), 131600.

[98] Mills, A., Lee, S., Lepre, A., Parkin, IP et O'Neill, SA, "Spectral-sensitisation of TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> films", *Photochemical & Photobiological Sciences*, V. 1, (2002 ), 865-868.

[99] Haque, E., Jun, JW et Jhung, SH, "Élimination par adsorption de l'orange de méthyle et du bleu de méthylène d'une solution aqueuse avec un matériau de structure organométallique, le téréphtalate de fer (MOF-235)", *Journal of Hazardous Materials*, V. 185, n° 1, (2011), 507-511.

[100] Chen, S., Zhang, J., Zhang, C., Yue, Q., Li, Y. et Li, C., "Études d'équilibre et cinétiques de l'adsorption de l'orange de méthyle et du violet de méthyle sur du charbon actif dérivé de *Phragmites australis*", *Desalination*, V. 252, n° 1-3, (2010), 149-156.

[101] Sahu, S., Pahi, S., Tripathy, S., Singh, SK, Behera, A., Sahu, UK et Patel, RK, « Charbon actif d'écorce de fruit de Kendu (*Diospyros melanoxylon* Roxb) — un bioadsorbant efficace pour le colorant bleu de méthylène : étude d'équilibre, cinétique et thermodynamique », *Environmental Science and Pollution Research*, V. 27, (2020), 22579-22592.

[102] Kuang, Y., Zhang, X. et Zhou, S., « Adsorption du bleu de méthylène dans l'eau sur charbon actif par modification d'un tensioactif », *Water*, V. 12, n° 2, (2020), 587.

[103] Laib, I., Kehal, F., Arris, M., Maameri, MI, Lachlah, H., Bensouici, C., Mosbah, R. et Houasnia, M., « Effet de la digestion gastro-intestinale in vitro sur les composés phénoliques et l'activité antioxydante du thé vert *Camellia sinensis* L. issu de l'agriculture biologique », *Nutrition Clinique et Métabolisme*, V. 35, n° 3, (2021), 212-221.

[104] Meyer et Denier, « Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », *Bulletin de l'Union des Médecins*, V. 784, (1996), 895-908.

[105] Prabu, P. et Losetty, V., « Synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre à l'aide d'extrait de feuille de *Macroptilium lathyroides* (L) et leur caractérisation spectroscopique, leur activité biologique et leur étude de dégradation photocatalytique du colorant », *Journal of Molecular Structure*, V. 1301, (2024), 137404.

[106] Sassane, N., "Analyse par spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier et diffraction des rayons X d'un matériau composite", 6èmes Journées Scientifiques Franco Maghrébines, (2019).

[107] Brand-Williams, W., Cuvelier, ME et Berset, C., "Utilisation d'une méthode de radicaux libres pour évaluer l'activité antioxydante", *LWT - Food Science and Technology*, V. 28, (1995), 25-30.

[108] Palmisano, G., Augugliaro, V., Pagliaro, M. et Palmisano, L., « Photocatalyse : une voie prometteuse pour la chimie organique du 21e siècle », *Chemical Communications*, V. 33, (2007), 3425-3437.

- [109] Singh, AV, Patil, R., Anand, A., Milani, P. et Gade, WN, "Synthèse biologique de nanoparticules d'oxyde de cuivre à l'aide d'Escherichia coli", Journal of Nanoparticle Research, V. 12, n° 3, (2010), 365-369.
- [110] Araujo, I., « Synthèse hydrothermale de nanocomposites de cellulose bactérienne oxyde de cuivre et évaluation de leur activité antimicrobienne », Carbohydrate Polymers, V. 179, (2018), 341-349.
- [111] Rad, M., Taran, M. et Alavi, M., "Effet du temps d'incubation, des concentrations de CuSO<sub>4</sub> et de glucose sur la biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) de forme rectangulaire et leur activité antibactérienne : approche de la méthode de Taguchi", Nano Biomedicine and Engineering, V. 10, (2018), 25-33.
- [112] Kouhkan, M., « Biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre à l'aide de Lactobacillus casei subsp. casei et ses activités anticancéreuses et antibactériennes », Current Nanoscience, V. 16, n° 1, (2020), 101-111.
- [113] Ghasemi, N., Jamali-Sheini, F. et Zekavati, R., "Nanoparticules de CuO et Ag/CuO biosynthèse et propriétés antibactériennes", Materials Letters, V. 196, n° 1, (2017), 78-82.
- [114] Ramanathan, R., Bhargava, S. et Bansal, V., « Synthèse biologique de nanoparticules de cuivre/oxyde de cuivre », Chemica 2011 : Ingénierie d'un monde meilleur, Sydney Hilton Hotel, NSW, Australie, (2011), 18-21.
- [115] Hasan, SS, "Synthèse bactérienne de nanoparticules de cuivre/oxyde de cuivre", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, V. 8, n° 6, (2008), 3191-3196.
- [116] Bukhari, S., « Biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre à l'aide de Streptomyces MHM38 et ses applications biologiques », Journal of Nanomaterials, V. 2021, (2021), 1-6.
- [117] Mousa, A., « Nouveau matériau composite biosynthétique contenant des nanoparticules de CuO produites par Aspergillus terreus pour la séparation du <sup>47</sup>Sc dans une application de théranostique du cancer à partir d'une cible Ca irradiée », Applied Radiation and Isotopes, V. 166, (2020), 109389.
- [118] médiation de la biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre comme un outil prometteur pour les applications biotechnologiques », JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry, V. 24, n° 3, (2019), 377-393.
- [119] Mohamed, AA., "Synthèse mycogénique respectueuse de l'environnement de nanoparticules de ZnO et CuO pour des applications in vitro antibactériennes, antibiofilm et antifongiques", Biological Trace Element Research, V. 199, (2021), 2788-2799.
- [120] Cuevas, R., "Synthèse extracellulaire de nanoparticules de cuivre et d'oxyde de cuivre par Stereum hirsutum, un champignon blanc indigène des forêts chiliennes", Journal of Nanomaterials, V. 2015, (2015), 1-8.
- [121] Liu, H., Zheng, SM, Xiong, HF, Alwahibi, MS et Niu, X., "Biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre à partir d'extrait de plante Abies spectabilis et analyse de son pouvoir

antinociceptif et anti-inflammatoire dans divers modèles de souris", *Arabian Journal of Chemistry*, V. 13, (2020), 6995-7006.

[122] Pansambal, S., "Phytosynthèse et activités biologiques de nanoparticules fluorescentes de CuO à partir d'un extrait d'*Acanthospermum hispidum* L.", *Journal of Nanostructure in Chemistry*, V. 7, n° 2, (2017), 165-174.

[123] Manjari, G., « Propriétés catalytiques et de recyclabilité des nanoparticules phytogéniques d'oxyde de cuivre dérivées de l'extrait de fleur d'*Aglaia elaeagnoidea* », *Journal of Saudi Chemical Society*, V. 21, n° 6, (2017), 610-618.

[124] Elemike, EE, Onwudiwe, DC et Singh, M., "Synthèse écologique d'oxyde de cuivre, d'oxyde de zinc et de nanocomposites oxyde de cuivre-oxyde de zinc, et leurs applications anticancéreuses", *Journal of Inorganic et Polymères et matériaux organométalliques*, V. 30, n° 2, (2020), 400-409.

[125] Velsankar, K., "Synthèse verte de nanoparticules de CuO via l'extrait d'*Allium sativum* et ses caractérisations sur les activités antimicrobiennes, antioxydantes et antilarvicides", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 8, (2020), 104123.

[126] Gunalan, S., Sivaraj, R. et Venckatesh, R., "Synthèse verte médiée par *Aloe barbadensis* Miller de nanoparticules d'oxyde de cuivre monodispersées : propriétés optiques", *Spectrochimica Acta Part A : Spectroscopie moléculaire et biomoléculaire*, V 97, (2012), 1140-1144.

[127] Niraimathi, KL, « Synthèse bio-réductrice et caractérisation de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuONP) à l'aide d'*Alternanthera sessilis* linn. Extrait de feuille », *Journal of Pharmaceutical Research*, V. 10, n° 1, (2016), 29-32.

[128] Kayalvizhi, S., « Approche écologique et rentable pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre pour des performances photocatalytiques améliorées », *Optik*, V. 202, (2020), 163507.

[129] Nasrollahzadeh, M., Sajadi, SM et Rostami-Vartooni, A., "Synthèse verte de nanoparticules de CuO par extrait aqueux de fleurs d'*Anthemis nobilis* et leur activité catalytique pour la réaction de couplage A<sup>3</sup>", *Journal of Colloid et Interface Science*, V. 459, (2015), 183-188.

[130] Haseena, S., "Enquête sur la capacité photocatalytique et antibactérienne des nanoparticules d'oxyde de cuivre traitées au vert à l'aide d'extraits de plantes *Artabotrys Hexapetalus* et *Bambusa Vulgaris*", *Materials Research Express*, V.6, (2019), 125064.

[131] Anwaar, S., "L'effet des nanoparticules vertes de CuO synthétisées sur la callogenèse et la régénération d'*Oryza sativa* L.", *Frontiers in Plant Science*, V. 7, (2016), 1-9. [132] Alhalili, Z., "Synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de cuivre CuO NPs from *Eucalyptus Globulus* leaf extract: Adsorption and design of experimentals", *Arabian Journal of Chemistry*, V. 15, n° 5, (2022), 103739. [133] Nagajyothi, PC, et al., « Synthèse verte : activité anticancéreuse in vitro de nanoparticules d'oxyde de cuivre contre les cellules du carcinome du col de l'utérus humain », *Arabian Journal of Chemistry*, V. 10, (2017), 215-225

[133] Nagajyothi, PC, « Synthèse verte : activité anticancéreuse in vitro de nanoparticules d'oxyde de cuivre contre les cellules du carcinome du col de l'utérus humain », *Arabian Journal of Chemistry*, V. 10, (2017), 215-225.

[134] Raji, P., Kumar, B.K., « Green synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles using *Luffa acutangula* peel extract and its antibacterial activity », *Results in Surfaces and Interfaces*, V. 16, (2024), 100261.