

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de 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

Synthèse verte de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules de nickel et évaluation de leurs propriétés biologiques

Présenté par

ACHOUR Maroua

&

BOUZERAR Radhia

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

N. BOUZIDI	Pr	Université Blida 1	Présidente
M. R. ZAHI	MCA	Université Blida 1	Examineur
N. TOUAFEK	MCA	ENSB, Constantine	Promotrice
O. TOUAFEK	MCA	Université Blida 1	Co-Promotrice

Promotion 2023/2024

Résumé

Le présent travail porte sur la synthèse de nanocomposites hybrides à base d'oxyde de graphène, d'oxyde de graphène réduit et de nanoparticules d'oxyde de nickel par une méthode verte, en utilisant des extraits de zeste de citron (*Citrus limon*), une espèce appartenant à la famille des Rutaceae.

Deux extraits sont préparés : l'extrait aqueux par macération à chaud et l'extrait éthanolique par extraction au Soxhlet. Les résultats du dosage des polyphénols totaux et des flavonoïdes indiquent des teneurs élevées, notamment pour l'extrait éthanolique (158 $\mu\text{gEAG/gE}$, 108 $\mu\text{gEQ/gE}$) et l'extrait aqueux (116 $\mu\text{gEAG/gE}$, 60.6 $\mu\text{gEQ/gE}$).

La synthèse des nanoparticules d'oxyde de nickel et des nanocomposites hybrides par les deux extraits de citron et par l'acide gallique donne de bons rendements. L'utilisation des méthodes de caractérisation IR, UV, DRX confirme la synthèse réussie des NPsNiO et des nanocomposites hybrides GO/NiO et rGO/NiO.

L'évaluation du potentiel antioxydant par la méthode de piégeage du radical libre DPPH révèle des propriétés antioxydantes élevées pour les extraits aqueux et éthanolique, ainsi que pour les NPsNiO, les nanocomposites GO/NiO et rGO/NiO.

La détermination de l'activité antibactérienne est réalisée par la méthode de diffusion sur disque vis-à-vis de la souche bactérienne. Les résultats montrent que les nanocomposites hybrides possèdent une activité antibactérienne modérée.

Mots-clés : NpNiO, oxyde de graphène, *Citrus limon*, activités antioxydantes, activité antibactérienne.

Abstract

This work focuses on the synthesis of hybrid nanocomposites based on graphene oxide, reduced graphene oxide, and nickel oxide nanoparticles using a green method, employing lemon peel extracts (*Citrus limon*), a species belonging to the Rutaceae family.

Two extracts were prepared: aqueous by hot maceration and ethanolic by Soxhlet extraction. The results of total polyphenol and flavonoid content assays indicated high levels, particularly for the ethanolic extract (158 GAE/gE, 108 QE/gE) and the aqueous extract (116 GAE/gE, 60.6 QE/gE). The synthesis of nickel oxide nanoparticles and hybrid nanocomposites using both lemon extracts and gallic acid achieved high yields.

Characterization methods including IR, UV, and XRD confirmed the successful synthesis of NiO NPs and hybrid nanocomposites GO/NiO and rGO/NiO.

Evaluation of antioxidant potential using the DPPH free radical scavenging method revealed high antioxidant properties for both aqueous and ethanolic extracts, as well as for NiO NPs, GO/NiO nanocomposites, and rGO/NiO.

Antibacterial activity assessment was conducted using the disk diffusion method against bacterial strains, demonstrating moderate antibacterial activity of the hybrid nanocomposites.

Keywords: NiO NPs, graphene oxide, *Citrus limon*, antioxidant activities, antibacterial activity.

ملخص

يركز هذا العمل على تخليق مركبات نانوية هجينة تعتمد على أكسيد الجرافين، وأكسيد الجرافين المخفض، والجسيمات النانوية من أكسيد النيكل باستخدام الطريقة الخضراء، وذلك باستخدام مستخلصات قشر الليمون (*Citrus limon*)، وهو نوع ينتمي إلى عائلة Rutaceae.

تم تحضير مستخلصين: مائي بالنقع الساخن والإيثانولي باستخلاص سوكلت. أشارت نتائج فحوصات محتوى البوليفينول والفلافونويد الكلي إلى مستويات عالية، خاصة بالنسبة للمستخلص الإيثانولي (158 QE/gE، 108 GAE/gE) والمستخلص المائي (116 QE/gE، 60.6 GAE/gE). حقق تخليق الجسيمات النانوية لأكسيد النيكل والمركبات النانوية الهجينة باستخدام كل من مستخلصات الليمون وحمض الغاليك عوائد عالية.

أكدت طرق التوصيف بما في ذلك الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية وXRD التوليف الناجح لـ NiO NPs والمركبات النانوية الهجينة GO/NiO وrGO/NiO.

كشفت تقييم إمكانات مضادات الأكسدة باستخدام طريقة DPPH لمسح الجذور الحرة عن خصائص مضادة للأكسدة عالية لكل من المستخلصات المائية والإيثانولية، وكذلك بالنسبة إلى NiO NPs، والمركبات النانوية GO/NiO، وrGO/NiO.

تم إجراء تقييم النشاط المضاد للبكتيريا باستخدام طريقة الانتشار على القرص ضد السلالات البكتيرية، مما يدل على النشاط المضاد للبكتيريا المعتدل للمركبات النانوية الهجينة.

الكلمات المفتاحية: NiO NPs، أكسيد الجرافين، الليمون الحامض، النشاط المضاد للأكسدة، النشاط المضاد للبكتيريا.

REMERCIEMENT

Tout d'abord, nous remercions Dieu, qui nous a donné la force et la persévérance pour mener à bien ce travail.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à notre promotrice, Madame Touafek Naima, Maître de Conférences à l'École Nationale Supérieure de Biotechnologie - Taoufik Khaznadar, Constantine, pour la confiance qu'elle nous a accordée en travaillant sur ce sujet, pour son aide considérable et pour son accompagnement tout au long de ce travail.

Nous remercions vivement notre co-promotrice, Madame Touafek Ouassila, Maître de Conférences à l'Université Saad Dahleb de Blida, pour sa gentillesse, ses conseils précieux et sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce projet.

Nous exprimons notre gratitude aux membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail. Madame Bouzidi Naima, Présidente du jury et Professeur à l'Université Saad Dahleb de Blida, et Monsieur Zahi Mohammed Redha, Examineur et Maître de Conférences à l'Université Saad Dahleb de Blida, soyez sûrs que vos critiques constructives, pertinentes et vos recommandations seront d'une grande aide pour perfectionner notre modeste travail.

Nous remercions également tous les ingénieurs du laboratoire de chimie, et plus particulièrement Madame Ouzri Isma, pour leur aide précieuse et leur disponibilité.

Nous exprimons notre reconnaissance à tous nos professeurs du département de chimie, et plus particulièrement à ceux de la spécialité master chimie des produits naturels, pour leur enseignement et leur soutien tout au long de notre formation. Vos enseignements ont été la base de nos connaissances et de notre compétence dans ce domaine.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

DÉDICACES

À celle qui m'a donné la vie et a apporté un sens à mon existence, à celle qui a empli mon cœur d'amour et de tendresse, à celle qui représente ce que j'ai de plus précieux et que j'aime profondément, ma chère mère **DALILA**.

À celui qui a rempli ma vie de sécurité et de sérénité, à mon pilier, ma fierté, mon cher père **ABDELKRIM**.

À ma seconde moitié, à ceux qui ont embelli ma vie par leur présence, à ceux avec qui j'ai partagé succès et échecs, tristesse et joie, à ceux qui m'ont soutenue et aimée sans condition, mes sœurs **AMINA** et **YASMINE**, et mon frère **AMINE**.

À ceux dont j'ai eu la chance de bénéficier de leur présence, de leur soutien, de leur amour et de leur fierté, à mes tantes chéries, **DJAMILA** et **NADJIA**, et plus particulièrement à ma chère tante **HASSINA** pour son soutien indéfectible tout au long de ma vie et spécialement pour mon mémoire de fin d'études. À celle qui nous a quittés mais qui reste toujours dans nos cœurs, ma grand-mère **FATMA ZAHRA**.

À mon grand-père **ALI**, et à mon cher oncle **ABDELMOUMEN**, et à toute ma famille, la famille **ACHOUR** et **LARIBI**.

À mes amies d'enfance, sœurs de cœur et camarades de route, à celles qui ont gardé leur promesse, mes amies **CHAIMA**, **SARA**, **NOURHAN** et **HALIMA**.

À mes précieux amis de l'université, ceux qui sont devenus si chers à mon cœur, en particulier **BOUCHRA** et **MERIE**, **AMINA**, **HANANE**, **ASSIA**, **ABIR**, **ASMA**, **NOUR**, et à toutes mes camarades du département de chimie des produits naturels.

Enfin, à mon amie et partenaire de ce parcours, à celle avec qui j'ai partagé peines et joies, celle qui m'a soutenue jusqu'au bout, ma chère amie **RADHIA**, ainsi qu'à toute sa famille, la famille **BOUZRAR**.

Je vous exprime ma plus profonde gratitude pour votre soutien indéfectible, votre amour et votre présence. Sans vous, rien de tout cela n'aurait été possible. Merci infiniment

-MAROUA-

DÉDICACES

À mon cher père **Chérif**, mon soutien et ma force dans la vie, celui qui m'a appris la patience et la persévérance sans faille, et qui a guidé mes pas tout au long de mon parcours.

À ma chère mère **Khadidja**, le pilier de ma réussite, qui a su alléger les difficultés par ses prières et ses paroles bienveillantes. Elle m'a soutenu à chaque étape de mon chemin vers le succès,

À mes chers frères , Avec qui j'ai partagé des moments de souffrance, mais qui ont aussi été la source de ma joie et de mon bonheur, **Ishak et Karim**.

À mes sœurs qui ont soutenu ma mère, qui m'inspirent par leurs conseils, et leur compagnie indéfectible, **Mariem et Asmaa** , et ma petite sœur **Nourhen Drissi**

À mon oncle **Hakim Bouzerar**, qui m'a inspiré à poursuivre mes études et à persévérer avec assiduité grâce à ses conseils et à sa motivation. À ma chère grand-mère Fatiha, que Dieu ait pitié d'elle et de toute la famille **Bouzerare**.

À ceux qui ont offert leurs prières et suivi mes progrès avec amour, mes tantes **Fatiha et Zineb** et toute la famille **Drissi**.

À mes compagnons de route et amis de longue date. J'ai appris de vous et avec vous le sens de la diligence et de l'amitié : **Zineb** , **Assia, Amira, Bouchra, Meriem, Hanane, Amina, Asmaa, Abir, Sarah, Nour**, et tous mes amis universitaires.

Enfin, je dédie à celle qui a été ma compagne de route, avec qui j'ai appris le plus et vécu le plus beau voyage vers le succès, mon amie **Maroua Achour**, ainsi qu'à tous les membres de sa famille **Achour**.

De tout mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui ont contribué à ma réussite, par leur motivation, leurs paroles aimables ou leurs prières, merci.

-RADHIA-

TABLE DES MATIÈRE

INTRODUCTION.....	1
Chapitre I : Méthodes de synthèse et propriétés biologiques des nanoparticules de nickel, de l'oxyde de nickel, et des nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit.....	4
I.1. Généralités sur les nanoparticules.....	4
I.1.1. Introduction.....	4
I.1.2. Définition et propriétés des nanoparticules.....	5
I.1.3. Méthodes de synthèse chimiques des nanoparticules.....	5
I.1.4. Applications des nanoparticules.....	6
I.2. Généralités sur les nanoparticules de nickel et de l'oxyde de nickel.....	7
I.2.1. Définition et propriétés physico-chimiques.....	7
I.2.2. Applications des nanoparticules de nickel et de l'oxyde de nickel.....	9
I.3. Généralités sur le graphène et ses dérivés.....	9
I.3.1. Le graphène.....	9
I.3.2. L'oxyde de graphène.....	12
I.3.3. L'oxyde de graphène réduit (rGO).....	14
I.4. Généralités sur les nanocomposites hybrides de graphène.....	15
I.4.1. Définition et propriétés des nanocomposites hybrides de graphène.....	15
I.4.2 Synthèse de dérivés de graphène décoré par des nanoparticules métalliques.....	16
I.4.3. Application des nanocomposites de graphène dopé par des nanoparticules.....	17
I.5. Méthode de synthèse verte des nanoparticules de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de graphène réduit.....	18
I.5.1. Introduction.....	18
I.5.2. Étude antérieure sur la synthèse verte des nanoparticules de l'oxyde de nickel.....	19
I.5.3. Étude antérieure sur la synthèse verte de l'oxyde de graphène réduit.....	20
I.6. Propriétés biologiques des nanoparticules d'oxyde de nickel et de l'oxyde de graphène réduit et des nanocomposites hybrides à base de graphène.....	25
I.6.1. Propriétés biologiques des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO).....	25
I.6.2. Propriétés biologiques de l'oxyde de graphène réduit et de ses nanocomposites hybrides.....	26
I.7. CONCLUSION.....	27
Chapitre II : généralités sur le Citrus limon (Rutaceae).....	28
II.1. Présentation de l'espèce citrus limon (rutaceae).....	28
II.1.1. Description botanique et répartition géographique.....	28
II.1.2. Classification dans la systématique botanique :.....	29
II.1.3. Utilisation et propriétés du citron.....	30
II.1.4. Activités Biologiques du citron.....	30
II.1.5. Composition chimique.....	31

II.2 Utilisations de citron dans la synthèse des nanomatériaux.....	34
II.3. CONCLUSION.....	36
Chapitre III : Matériels et méthodes.....	37
III.1. Matériel végétal.....	37
III.2. Préparation des extraits de zeste de citron.....	37
III.2.1. Préparation de l'extrait éthanolique.....	37
III.2.2. Préparation de la solution aqueuse.....	38
III.3. Étude qualitative par chromatographie sur couche mince.....	39
III.4. Dosage des polyphénols totaux.....	39
III.5. Dosage des flavonoïdes totaux.....	40
III.6. Étude de l'activité antioxydante des extraits.....	41
III.7. Synthèse des nanoparticules de l'oxyde de nickel et de leurs nanocomposites hybrides avec l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit.....	43
III.8. Caractérisation des nanocomposites d'oxyde de nickel et des nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit.....	45
III.8.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	45
III.8.2. Spectroscopie Infrarouge FT-IR.....	46
III.8.3. Diffraction des Rayons X (DRX ou XRD).....	46
III.9. Évaluation des propriétés biologiques des nanoparticules d'oxyde de nickel et des nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit.....	47
III.9.1. L'activité antioxydante.....	47
III.9.2. L'activité antibactérienne.....	47
Chapitre IV : Résultats et discussion.....	52
IV.1. Rendement et composition des extraits par chromatographie sur couche mince.....	52
IV.2. Dosage des polyphénols totaux et des flavonoïdes des extraits.....	53
IV.3. Activité antioxydante des extraits.....	55
IV.4. Rendement des nanoparticules et des nanocomposites hbrides.....	58
IV.5. Test de solubilité.....	59
IV.6. Caractérisation des nps de l'oxyde de nickel et des nanocomposites hybrides.....	60
IV.6.1. Caractérisation des NPs de l'oxyde de Nickel	60
IV.6.2. Caractérisation des nanocomposites hybrides à base d'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (rGO).....	64
IV.7. Activité antioxydante des nanoparticules de l'oxyde de nickel(NiONPs).....	71
IV.8. Activités antioxydantes des nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit.....	71
IV.9. Activité antibactérienne des nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit.....	73
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	77
RÉFÉRENCES.....	79

LISTE DES FIGURES.

Chapitre 1

Figure I.1 : Maille cristalline de la phase NiO.....	8
Figure I.2: Structure du graphite.....	10
Figure I.3 : Synthèse du graphène à partir de l'exfoliation du graphite avec du scotch.....	11
Figure I.4 : Différentes méthodes de synthèse du graphène [42].....	12
Figure I.5 : Structure de l'oxyde de graphène GO[48].....	13
Figure I.6 : Structure chimique passer de l'oxyde de graphène à l'oxyde de graphène réduit....	14
Figure I.7 : Schématisation de la synthèse de graphène par oxydation de Hummer exfoliation et réduction thermique.....	15
Figure I.8 : Intervention des groupes Heme pour générer les électrons nécessaires à la réduction du GO.....	20
Figure I.9 : Réduction du graphène oxydé par les sucres.....	21

Chapitre 2

Figure II.1 : Caractéristique morphologique d'un <i>citrus</i>	29
Figure II.2 : Structures des composés majoritaires de HE de <i>citrus limon</i>	32
Figure II.3 : Structures des acides phénoliques de <i>citrus limon</i>	33
Figure II.4 : Structure générale de base des flavonoïdes.....	33
Figure II.5 : Principaux flavonoïdes présents dans le citron.....	34

Chapitre 3

Figure III.1 : Zeste de citron A) Citron en fines lamelles B) Citron en poudre.....	37
Figure III.2 : Montage de soxhlet	38
Figure III.3 : Dosage des polyphénols totaux.....	40
Figure III.4 : Dosage des flavonoïdes totaux.....	41
Figure III.5 : Action d'un antioxydant sur le radical libre DPPH.....	42
Figure III.6 : Test de DPPH des extraits de citron	43
Figure III.7 : Protocole de synthèse verte des nanomatériaux (NiONPs,GO/NiO et rGO/NiO).	45
Figure III.8 : Méthode de diffusion sur disque.....	48
Figure III.9 : Repiquage des souches bactériennes.....	49
Figure III. 10 : Écoulement du milieu de culture.....	49

Figure III.11 : Ensemencement bactérien a) Préparation de la souche bactérienne avec de l'eau physiologique (NaCl) b) Ensemencement sur une boîte de Pétri	50
Figure III.12 : Dépôt des disques dans des boîtes de Pétri	51

Chapitre 4

Figure IV.1 : Chromatographie sur couche CCM des extraits du zeste de citron après révélation par UV à $\lambda = 365$ nm.....	53
Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.....	53
Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage de la quercétine	54
Figure IV.4 : Pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des différentes concentrations des extraits de zeste de citron (CEE et CEaq) , de l'acide gallique (AG) . et l'acide ascorbique.....	56
Figure IV.5 : Histogramme des valeurs IC_{50} des extraits et des standards.....	57
Figure IV.6 : Spectres IR des nanoparticules de l'oxyde de nickel synthétisé à partir de a) l'extrait éthanolique (CEE), b) Extrait aqueux (CEaq), et c) l'acide gallique (AG)	61
Figure IV.7: Spectres UV-visible des nanoparticules synthétisées à partir de a)Extrait éthanolique (CEE), b) Extrait aqueux (CEaq), c) acide gallique (AG).....	62
Figure IV.8 : Spectres de DRX des nanoparticules d'oxyde de nickel a) synthétisées à partir de référence, b) l'extrait aqueux (CEaq) et c) l'acide gallique (AG).....	63
Figure IV.9 : Spectre FTIR de l'oxyde de graphène (GO).....	64
Figure IV.10 : Spectres IR de l'oxyde de graphène décoré par les Nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisées par ; a) extrait éthanolique (CEE), b) extrait aqueux (CEaq) et c) acide gallique (AG).....	65
Figure IV.11 : Spectres IR de l'oxyde de graphène réduit décoré par les Nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisés par ; a) extrait éthanolique(CEE), b) extrait aqueux (CEaq) et c) acide gallique (AG).....	66
Figure IV.12 : Spectres UV-visible de a) l'oxyde de graphène et GO décoré par Nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisés par b)(extrait éthanolique (CEE) c) extrait aqueux (CEaq) et d) l'acide gallique (AG).....	67
Figure IV.13 : Spectre UV-visible de l'oxyde de graphène réduit décoré par Nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisés par a) extrait éthanolique (CEE) b) extrait aqueux (CEaq) et c) acide gallique (AG).....	68

Figure IV.14 : Spectre DRX de l'oxyde de graphène (GO)	69
Figure IV.15 : Spectres DRX des nanocomposites à base d'oxyde de graphène a) extrait aqueux (CEaq) et b) acide gallique (AG).....	70
Figure IV.16 : Spectres DRX des nanocomposites à base d'oxyde de graphène réduit , a) extrait aqueux (CEaq) et b) acide gallique (AG).....	70
Figure IV.17 : Effet des nanocomposites sur le développement des souches bactériennes. a) <i>salmonella enterica</i> b) <i>Bacillus cereus</i> c) <i>Staphylococcus aureus</i> et d) <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	74
Figure IV.18 : Histogramme de diamètre d'inhibition des Nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit de trois souches bactériennes	75

LISTE DES TABLEAUX.

Chapitre 1

Tableau I.1 : Applications des nanoparticules en fonction des secteurs d'activité.....7

Tableau I.2 : Décoration du Graphène et de ses Dérivés avec des Nanoparticules Métalliques et les Procédés Associés.....17

Tableau I.3 : Résumé de la mise en place du processus de réduction de l'oxyde de graphène par des extraits de plantes.....23

Chapitre 2

Tableau II.1 : Propriétés et applications de quelques Nanoparticules synthétisées par le citron. 35

Chapitre 3

Tableau III.1 : Souches bactériennes utilisées..... 48

Chapitre 4

Tableau IV.1 : Absorbance de l'acide gallique en fonction de concentration53

Tableau IV.2 : Absorbance de la quercétine en fonction de concentration54

Tableau IV.3 : Teneur en polyphénols totaux (PPT) et en flavonoïdes totaux (FT) des extraits éthanolique CEE et aqueux CEaq de zeste de citron..... 55

Tableau IV.4 : Pourcentages d'inhibition des extraits de zeste citron (CEE , CEaq) de l'acide gallique (AG) et de l'acide ascorbique (AA).....56

Tableau IV.5 : Valeurs des IC_{50} des extraits de zeste de citron, de l'acide gallique et l'acide ascorbique..... 57

Tableau IV.6 : Rendements des NPs de l'oxyde de Nickel (NiO) et des nanocomposites hybrides à base de GO préparés à partir des extraits éthanoliques et aqueux de *Citrus limon* (CEE, CEaq), de l'acide gallique (AG).58

Tableau IV.7 : Solubilité des Nanomatériaux NiONPs, GO/NiO, et rGO/NiO dans différents solvants..... 60

Tableau IV.8 : Résultats de l'activité antioxydante de NiONPs synthétisées à partir des extraits, éthanolique (CEE-NiONPs), aqueux (CEaq-NiONPs), et de l'acide gallique (AG-NiO).....71

Tableau IV.9 : Résultats de l'activité antioxydante des nanocomposites hybrides à base d'oxyde de graphène (GO) et d'oxyde de graphène réduit.....72

Tableau IV.10 : Résultats de l'activité antibactérienne des nanocomposites hybrides par la méthode d'antibiogramme..... 74

LISTES DES ABREVIATIONS

AA : Acide ascorbique

AgNPs : Nanoparticules d'argent

AG : Acide gallique

AuNPs : Nanoparticules d'or

BET : Méthode de Brunauer–Emmett–Teller

CEE : Extrait éthanolique de la plante *citrus limon*

CFM-H2ase : Cobalt-iron hydrogenase

CVD : Chemical Vapor Deposition

CuONPs : Nanoparticules d'oxyde de cuivre

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl

EDS : Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X

ERK : Extracellular Signal-Regulated Kinases

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

G : Graphène

GA : Acide gallique

GO : Oxyde de graphène

HOPG : Highly Oriented Pyrolytic Graphite

IC50 : Concentration Inhibitrice à 50%

MET : Microscopie Électronique à Transmission

MH : Mueller — Hinton

NiONPs : Nanoparticules d'oxyde de nickel

NiO : Oxyde de nickel

NP : Nanoparticule

Nrf2 : Nuclear factor erythroid 2-related factor 2

OH : Hydroxyle

OLED : Diode Électroluminescente Organique

PL : Photoluminescence

RRAM : Mémoires à résistances variables

rGO : Oxyde de graphène réduit

SEM : Microscopie électronique à balayage

TGA : Analyse thermogravimétrique

TiO₂NP : Nanoparticules d'oxyde de titane

UV-Vis : Ultraviolet-Visible

W₈O₂₃ : Molybdène-tungstène bleu

XPS : Spectroscopie photoélectronique des rayons X

XRD : Diffraction des rayons X

ZnNPs : Nanoparticules d'oxyde de zinc

INTRODUCTION

Les nanoparticules sont des particules de matière dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres. Grâce à leur petite taille et leur grande surface spécifique, les nanoparticules possèdent des propriétés chimiques, physiques et biologiques exceptionnelles[1].

Les nanoparticules et nano-composites hybrides jouent un rôle crucial dans divers domaines technologiques et environnementaux grâce à leurs propriétés physiques et chimiques uniques, telles que leur morphologie, taille, forme, nature cristalline, et leur rapport surface/volume distincts, ainsi que leurs applications diversifiées [1]. Leur capacité à être synthétisés de manière contrôlée et à être fonctionnalisés offre des opportunités significatives dans des secteurs tels que la médecine, la catalyse, et le traitement de l'eau. Les nanocomposites sont hautement prometteurs pour une gamme étendue d'applications technologiques en raison de leur capacité à connecter les polymères synthétiques, naturels (biopolymères), ainsi que les mélanges, avec des charges ou particules de dimensions nanométriques.

L'oxyde de nickel, également connu sous le nom de NiO, est un composé inorganique largement étudié dans divers domaines scientifiques et industriels. Les nanoparticules de NiO possèdent des propriétés antioxydantes, anticancéreuses, et antimicrobiennes, les rendant prometteuses pour des applications médicales. Leur petite taille et leur grande surface spécifique augmentent leur réactivité biologique, permettant une interaction efficace avec les cellules et les agents pathogènes.

L'oxyde de graphène (GO) est généralement produit par l'oxydation du graphite, ce qui introduit des groupes fonctionnels oxygénés tels que les hydroxyles, époxydes, et carboxyles sur la surface du graphène, suivi d'un traitement pour obtenir l'oxyde de graphène réduit (rGO). Le GO (ou rGO) combiné avec les nanoparticules de NiO forme des nanocomposites avec des propriétés synergiques exceptionnelles. Ces composites NiO/GO bénéficient des propriétés catalytiques et une stabilité chimique.

Les composites de NiO/ GO présentent des propriétés biologiques remarquables, ce qui les rend prometteurs pour des applications médicales et biotechnologiques. Le NiO possède des propriétés antimicrobiennes et anticancéreuses, tandis que le GO offre une biocompatibilité et une capacité de chargement de médicaments exceptionnelles. Ces composites ouvrent la voie des innovations

dans le domaine de la médecine offrant des solutions avancées pour des problèmes de santé complexes.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la synthèse de l'oxyde de graphène (GO) et de son analogue réduit, le rGO. La réduction chimique du GO exfolié est efficace pour produire à grande échelle du rGO de haute qualité avec une faible teneur en oxygène, à moindre coût et sur une durée courte. Cependant, cette méthode utilise des agents réducteurs toxiques et instables comme l'hydrazine, nécessitant une manipulation très prudente et posant des risques environnementaux significatifs [4]. Par conséquent, il est fortement recommandé d'adopter des approches respectueuses de l'environnement et vertes pour la synthèse de nanoparticules, en utilisant des techniques énergétiquement efficaces, des produits chimiques non dangereux, ainsi que des matériaux biocompatibles et biodégradables [5].

Actuellement, la recherche se tourne vers la synthèse écologique des nanoparticules en utilisant des extraits de plantes, des micro-organismes et des enzymes [2]. La synthèse verte des nanoparticules suscite un vif intérêt parmi les scientifiques et les chercheurs en raison de son caractère rapide, économique, écologique et durable [3]. La décoration de l'oxyde de graphène (GO) par l'oxyde de Nickel (NiO) utilisant des extraits doux, tel que le citron, représente une approche verte et durable pour la fabrication de nanocomposites avancés.

Le citron est réputé pour ses propriétés biologiques bénéfiques et sa richesse en métabolites essentiels. En tant qu'agrumes, il est une source importante de vitamine C, un puissant antioxydant qui renforce le système immunitaire et protège contre le stress oxydatif. De plus, le citron contient des flavonoïdes tels que la quercétine, connue pour ses propriétés anti-inflammatoires et ses effets protecteurs sur la santé cardiovasculaire. Les acides organiques présents dans le citron, principalement l'acide citrique, sont également notables pour leur capacité à favoriser la digestion en stimulant la production de bile. En outre, les composés phénoliques du citron ont démontré des effets antimicrobiens et antiviraux, soutenant ainsi son utilisation traditionnelle pour renforcer l'immunité et combattre les infections. Globalement, la combinaison unique de nutriments et de métabolites bioactifs fait du citron un aliment précieux pour la santé et le bien-être général.

Notre objectif est de synthétiser, caractériser et étudier des nanoparticules de l'oxyde de nickel (NiO NPs), suivi de la décoration de l'oxyde de graphène par les NiO NPs à l'aide d'extraits de zeste de citron, l'acide gallique. Cette méthodologie vise non seulement à offrir une alternative écologique aux méthodes de synthèse conventionnelles, mais aussi à explorer les possibilités de conception de nouveaux nanomatériaux hybrides pour des applications diversifiées, tout en minimisant l'impact sur l'environnement.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

- **Chapitre I : Méthodes de synthèse et propriétés biologiques des nanoparticules de nickel, de l'oxyde de nickel, et des nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit.**

Ce chapitre explore les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules de nickel, de l'oxyde de nickel et des nanocomposites hybrides de graphène, en mettant un accent particulier sur les méthodes vertes.

- **Chapitre II : généralités sur le *citrus limon* (Rutaceae).**

Ce chapitre discute l'utilisation de la plante *Citrus limon* comme agent réducteur, en détaillant sa botanique, ses composés phénoliques et ses applications dans le domaine de la nanotechnologie.

- **Chapitre I : Matériels et méthodes.**

Ce chapitre décrit le matériel et les méthodes de synthèse utilisés dans les expériences, ainsi que les techniques de caractérisation employées.

- **Chapitre II : Résultats et discussion.**

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des expériences et les discute en détail.

Ce mémoire est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I : Méthodes de synthèse et propriétés biologiques des nanoparticules de nickel, de l'oxyde de nickel, et des nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit.

I.1. Généralités sur les nanoparticules

I.1.1. Introduction

Les nanomatériaux sont considérés comme des matériaux intentionnellement produits ou modifiés, avec au moins une dimension entre 1 et 100 nanomètres, ou présentant des structures internes ou de surface à cette échelle [6].

Les nanomatériaux peuvent être classés selon plusieurs critères, notamment leur dimension, leur composition chimique, leur structure et leurs propriétés. En ce qui concerne la dimensionnalité, ils peuvent être divisés en trois catégories principales.

Les nanomatériaux 0D, sont des nanoparticules sans dimension étendue, tels que les nanoparticules métalliques.

Les nanomatériaux 1D, ont une dimension étendue dans une direction, comme les nanotubes de carbone.

Les nanomatériaux 2D, ont une dimension étendue dans deux directions, comme les feuilles de graphène[6].

Au cours des deux dernières décennies, un intérêt croissant a été porté sur la synthèse de nanoparticules métalliques en raison de leurs propriétés uniques et de leurs applications potentielles dans des domaines tels que l'optique, les matériaux électroniques, catalytiques et magnétiques, entre autres [7]. Diverses méthodes ont été développées pour la préparation de nanoparticules métalliques, notamment la réduction photolytique [8], la réduction par extraction par solvant [9], la technique de microémulsion [10],

Parmi les différentes catégories de nanoparticules métalliques, la préparation de certaines, telles que le nickel, le cuivre et le fer, présente des défis particuliers en raison de leur tendance à s'oxyder facilement. Les nanoparticules de nickel suscitent un intérêt particulier en raison de leurs applications en tant que catalyseurs, conducteurs et matériaux magnétiques.

I.1.2. Définition et propriétés des nanoparticules

Les nanoparticules (NPs) sont de minuscules assemblages moléculaires avec une taille de l'ordre du nanomètre, généralement de 1 à 100 nm. Leur taille nanométrique leur confère une grande surface de contact, améliorant ainsi leur réactivité. Comparable en taille aux protéines et aux virus, les NPs sont au cœur des nanotechnologies, un domaine de recherche multidisciplinaire qui explore les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique [11].

Les nanoparticules (NPs) présentent des propriétés physiques et chimiques distinctes en raison de leur petite taille et de leur grande surface, ce qui les différencie des matériaux en vrac. Leurs caractéristiques sont étroitement liées à leur taille et leur forme, ce qui induit des effets quantiques à l'échelle nanométrique. Ces propriétés incluent une augmentation de la bande interdite avec une diminution de la taille des NPs, un point de fusion plus bas, une résistance mécanique élevée due à une faible probabilité de défauts, des variations de conductivité électrique en fonction de la diffusion en surface et de l'ordre cristallin, des changements de couleur dépendant de la taille pour les NPs plasmoniques, une transition du ferromagnétisme au supermagnétisme, et une efficacité catalytique accrue grâce à leur grande surface spécifique.[12]

Ces matériaux peuvent être d'origine naturelle, tels que des bactéries ou des particules minérales, ou d'origine humaine, fabriqués pour des applications spécifiques[13]. Les propriétés uniques des NPs ouvrent la voie à de nouvelles applications industrielles. [11]

I.1.3. Méthodes de synthèse chimiques des nanoparticules

Les méthodes chimiques de synthèse des nanoparticules offrent un moyen efficace de produire des films solides sur des substrats ou des nanoparticules dispersées dans des milieux liquides. Ces techniques comprennent des procédés de dépôt en phase vapeur, comme la déposition chimique en phase vapeur (CVD), ainsi que des réactions en milieu liquide telles que les méthodes solvothermale, hydrothermale et sol-gel. Les processus réactionnels typiques incluent l'hydrolyse, la condensation et la thermolyse. Les particules formées peuvent être séparées du solvant par décantation ou séchage, et la taille, la forme et la composition chimique des nanoparticules peuvent être contrôlées en ajustant les conditions de réaction.

Expérimentales, telles que la pression, la température, et la nature des solvants et des précurseurs[14,15].

Les méthodes solvothermales utilisent des solvants organiques à des températures supérieures à leur point d'ébullition, permettant un contrôle précis de la morphologie et de la cristallinité des nanoparticules. En revanche, les méthodes hydrothermales exploitent des solvants aqueux à haute température et pression, facilitant la dissolution de substances insolubles dans des conditions normales et permettant la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres voies[16-18]. La méthode sol-gel, quant à elle, implique des étapes de recuit qui améliorent la cristallinité des nanoparticules par coalescence des cristallites[19].

Ces techniques sont largement utilisées pour la production de nanomatériaux dans divers domaines, notamment l'optique et l'électronique, et se caractérisent souvent par des étapes de post-traitement sophistiquées.

I.1.4. Applications des nanoparticules

Les nanoparticules trouvent des applications diverses et variées dans de nombreux secteurs industriels, grâce à leurs propriétés uniques et leurs capacités innovantes. Leur taille nanométrique confère aux matériaux des caractéristiques améliorées, telles que la résistance mécanique, la conductivité électrique, les propriétés catalytiques et la réactivité chimique. Ces avancées technologiques permettent de répondre aux besoins spécifiques de chaque secteur, allant de l'automobile à l'aéronautique, en passant par l'électronique, l'agroalimentaire, la chimie, la pharmacie, la cosmétique, l'énergie et l'environnement. Le tableau suivant présente une vue d'ensemble des applications des nanoparticules en fonction des secteurs d'activité, illustrant ainsi leur impact transformateur et leur potentiel pour des innovations futures.

Tableau I.1 : Applications des nanoparticules en fonction des secteurs d'activité.

secteur d'activité	Technologies/Matériaux Innovants	Références
Pharmacie/Santé	Médicaments personnalisés, surfaces biocompatibles pour les implants, adhésifs médicaux hypoallergéniques, vaccins oraux, techniques d'imagerie médicale avancées	[20]
Agroalimentaire	Emballages actifs pour prolonger la durée de conservation, additifs naturels pour améliorer la qualité, colorants sûrs et durables, agents anti-agglomérants et émulsifiants respectueux de l'environnement	[21]
Chimie/Matériaux	Catalyseurs polyvalents, revêtements anticorrosion avancés, pigments écologiques, matériaux composites renforcés, textiles antibactériens et résistants	[22-24]
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes, maquillage longue durée, dentifrices abrasifs	[21]
Électronique/Communications	Cellules solaires à haut rendement, dispositifs de stockage de données portables, ordinateurs ultrarapides, technologies de communication sans fil, écrans plats haute résolution	[25]
Énergie	Cellules photovoltaïques de nouvelle génération, batteries avancées, fenêtres intelligentes, matériaux isolants innovants	[26,27]

I.2. Généralités sur les nanoparticules de nickel et de l'oxyde de nickel

I.2.1. Définition et propriétés physico-chimiques.

Le nickel est un métal de transition brillant avec un numéro atomique de 28 et une masse atomique de 58,7. Il est classé parmi les métaux non ferreux et fait partie des métaux de transition. Sous forme d'ions, le nickel est principalement présent au degré d'oxydation +2, bien

qu'il puisse également se rencontrer sous les degrés +3 et très rarement +4. Les composés de nickel à l'état d'oxydation +2 sont généralement de couleur verte [28].

Le nickel est un métal de couleur blanc légèrement jaunâtre. et de masse volumique de 8,907 g/cm³. À l'état pur, il a une température de fusion de 1453°C et une température de Curie de 359°C, au-dessus de laquelle il perd son magnétisme. Il présente une résistance à la rupture de 350 MPa et une limite d'élasticité de 150 MPa, avec un allongement de 30% à 40%. Sa dureté est de 150 HV, et il cristallise dans une structure cubique à faces centrées. Le nickel a une conductivité thermique de 94 W.m⁻¹.K⁻¹ à 0°C et une résistivité électrique de 7,2 μΩ.cm à 20°C. son aimantation à surtension est de 0,61 T.[28]

L'oxyde de nickel, connu sous le nom de bunsénite ou protoxyde de nickel[29] est un composé chimique présentant une structure cristalline variable, incluant le cubique corps centré, la pérovskite et le cubique face centré (figure II.1). Il se présente sous forme d'une poudre grise verdâtre, avec une densité et une coloration variables selon le mode de préparation. En tant que matériau de transition métallique, il possède des propriétés magnétiques antiferromagnétiques et une excellente stabilité chimique.[30]

l'oxyde de nickel est faiblement soluble dans l'eau. Sa solubilité à 20°C est de 1,1 mg/L[31]. Cette faible solubilité influence son comportement dans les applications chimiques et environnementales, notamment en déterminant sa disponibilité et son réactivité dans les milieux aqueux.

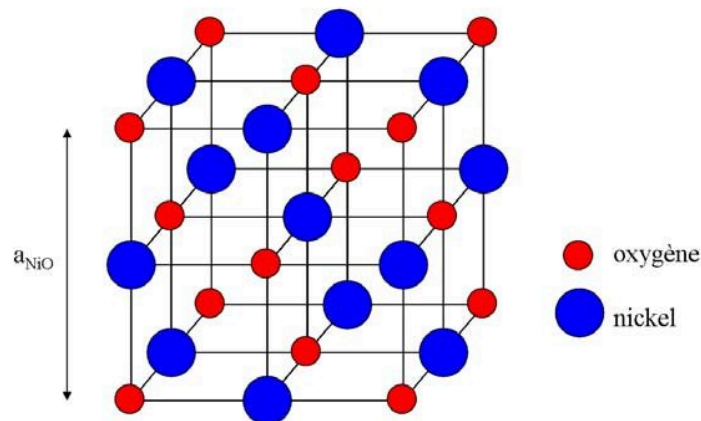


Figure I.1: Maille cristalline de la phase NiO [31]

I.2.2. Applications des nanoparticules de nickel et de l'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel (NiO) est un matériau aux propriétés variées et prometteuses pour de nombreuses applications technologiques. Le nickel est largement utilisé pour prévenir la corrosion atmosphérique, en raison de son potentiel standard proche de zéro, et pour sa résistance à la corrosion à chaud par des gaz, ainsi que pour sa tenue mécanique à chaud.

Le NiO est utilisé dans divers domaines tels que les catalyseurs, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les batteries au lithium, les mémoires résistives à changement de phase (RRAM) en informatique, les capteurs électrochimiques et les biosenseurs [32]. Cependant, cette diversité d'applications multiplie les risques potentiels de contact avec les animaux et les êtres humains [33].

Ces nanoparticules présentent des caractéristiques physiques et chimiques uniques en raison de leur petite taille et de la densité élevée des sites de surface de bord ou de coin. Leurs propriétés électriques, optiques et catalytiques en font des candidats prometteurs pour une gamme variée d'applications. Cependant, une attention particulière doit être portée à leur impact sur la santé humaine et environnementale, nécessitant une évaluation approfondie des risques et une gestion adéquate lors de leur utilisation et de leur manipulation.

I.3. Généralités sur le graphène et ses dérivés

I.3.1. Le graphène

Le graphène, issu du graphite, a été isolé en 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov de l'Université de Manchester, ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2010[34]. Depuis cette découverte, le graphène suscite un intérêt croissant, comme en témoigne la multiplication des publications scientifiques. Défini théoriquement comme une couche individuelle de graphite, le graphène présente des avantages significatifs dans divers domaines en raison de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques et thermiques exceptionnelles[35].

Lorsqu'il subit un processus d'oxydation, le graphène peut être transformé en oxyde de graphène, modifiant sa structure par l'introduction de groupes fonctionnels oxygénés tels que les groupes hydroxyle (-OH), époxy (-O) et carbonyle (-C=O) en surface. L'utilisation de l'oxyde de graphène

progresses rapidement dans divers domaines tels que les capteurs, le dessalement, le traitement des eaux usées, la délivrance de médicaments ciblés, les cellules solaires, les supercondensateurs et les applications biomédicales. Cependant, des limitations subsistent, nécessitant une modification fonctionnelle, notamment la réduction de l'oxyde de graphène, pour améliorer des propriétés telles que la résistance électrique et mécanique. L'incorporation d'autres nanoparticules contribue à améliorer les propriétés chimiques, mécaniques, physiques et biologiques[36].

Le graphite est une forme allotropique du carbone, constituée de couches bidimensionnelles d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers. Chaque couche est appelée feuille de graphite et est caractérisée par des liaisons covalentes fortes à l'intérieur de la couche et des forces de Van Der Waals plus faibles entre les couches. En raison de cette structure en couches, le graphite est un matériau lubrifiant naturel et un bon conducteur d'électricité[37].

Le graphène représente une forme bidimensionnelle de matériau, formant l'empilement du graphite. Novoselov et Geim ont réussi à obtenir une monocouche de carbone à partir du graphite cristallisé de type HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) en utilisant un ruban adhésif suivi de l'arrachage des couches supérieures de graphène[38]. Cette méthode offre la possibilité de produire du graphène de haute qualité, tant sur le plan structural qu'électronique, avec des dimensions de l'ordre de la centaine de microns. Cependant, en raison de sa complexité et de sa mise en œuvre fastidieuse, son application prédomine dans la recherche fondamentale plutôt que dans la production à grande échelle.

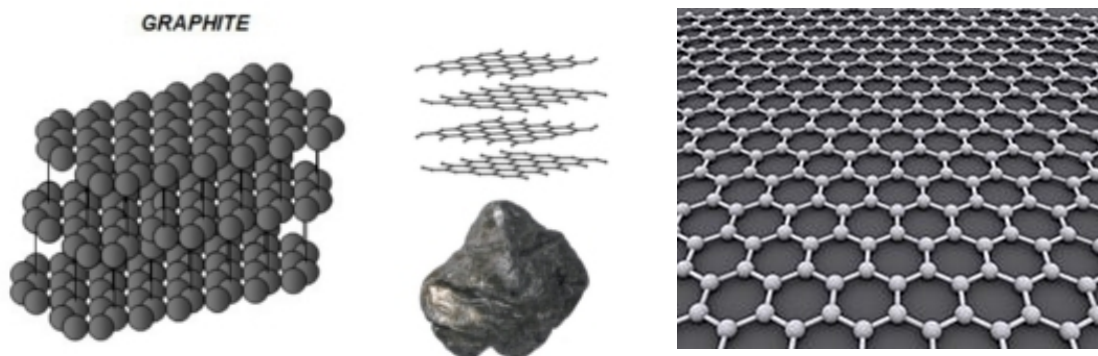


Figure I.2. Structure du graphite.[37]

Le graphène est largement utilisé dans la fabrication de batteries rechargeables, de supercondensateurs, de panneaux solaires et à combustible [39,40]. Il joue également un rôle clé dans la conception de systèmes photodétecteurs, infrarouges et optoélectroniques [41].

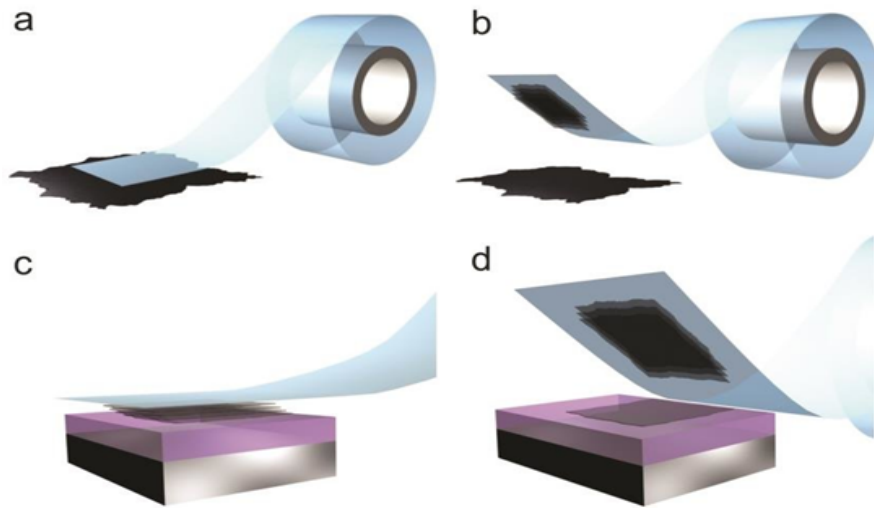


Figure I.3 : Synthèse du graphène à partir de l'exfoliation du graphite avec du scotch.

Au cours de la dernière décennie, diverses méthodes de synthèse du graphène ont émergé, se classant en deux approches distinctes : "top down" et "bottom up". L'approche descendante "top down" implique la création de graphène à partir de la séparation des feuilles de graphite, utilisant des techniques telles que l'exfoliation mécanique et chimique. En revanche, l'approche ascendante, ou "bottom up", implique la formation du graphène par la création d'un réseau atomique jusqu'à l'obtention de feuilles de la taille désirée. Des techniques telles que l'épitaxie et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont employées à cette fin, La Figure I.5 fournit une illustration schématique de ces différentes techniques [42].

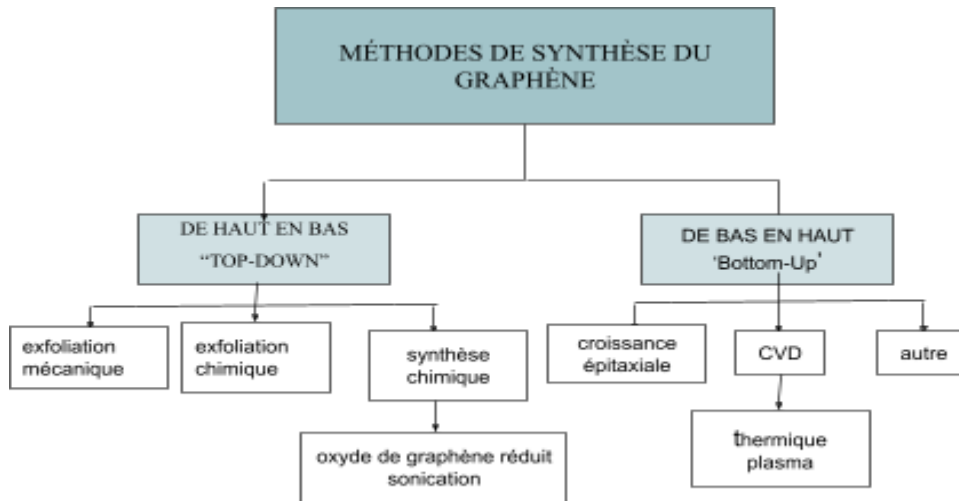


Figure I.4 Différentes méthodes de synthèse du graphène [42].

Actuellement, les approches les plus prometteuses pour la synthèse du graphène reposent sur l'exfoliation suivie de la réduction de l'oxyde de graphite (OG) par la méthode Redox[43-46]. Cette méthode implique une intercalation dans le graphite à l'aide d'agents oxydants forts, suivie d'une exfoliation de la suspension du graphite. Ces techniques offrent des perspectives plus attrayantes pour la production de graphène à grande échelle, tout en préservant des propriétés structurales et électroniques de qualité.

La réduction de l'oxyde de graphène, souvent réalisée avec des substances toxiques comme l'hydrazine, présente des risques pour la santé et l'environnement. Pour remédier à cela, la recherche se tourne vers l'utilisation d'extraits de plantes comme agents réducteurs, offrant ainsi une solution durable, économique et renouvelable, tout en rivalisant avec l'efficacité de l'hydrazine[47].

I.3.2. L'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène (GO) également désigné sous le nom d'oxyde de graphite (GrO) est un polymère 2D (bidimensionnel) résultant de la transformation d'un matériau en graphite tridimensionnel composé d'au moins 10 couches. Ces couches possèdent des fonctionnalités oxygène qui peuvent être exfoliées mécaniquement par des méthodes telles que l'agitation ou la sonication [48]. Ce processus d'exfoliation donne naissance à des feuilles de graphène à quelques couches, créant ainsi un matériau connu sous le nom de graphène oxydé (GO).



Figure I.5 : Structure de l'oxyde de graphène GO [48].

L'épaisseur exceptionnellement fine de l'oxyde de graphène, d'environ 1 nm, résulte de sa nature en couche atomique unique fonctionnalisée de carbone. Parallèlement, la longueur latérale de ces feuilles peut atteindre des dimensions allant jusqu'au micromètre. Cette caractéristique singulière positionne l'oxyde de graphène à la convergence de deux échelles de longueur distinctes, exhibant des propriétés à la fois moléculaires et particulières.

En raison de la rupture de la conjugaison et de la formation de zones avec des liaisons sp^3 sur sa structure, l'oxyde de graphène est un isolant électrique. Cela signifie qu'il a une faible conductivité électrique, contrairement au graphène pur qui est un excellent conducteur électrique.[49]

L'oxyde de graphène (GO) présente une diversité d'applications significatives, soulignées par ses propriétés unique, possède une grande surface spécifique $736,6 \text{ m}^2/\text{g}$. En solution aqueuse. Cette grande surface spécifique offre des opportunités pour des applications liées à l'adsorption de molécules et à la catalyse.[50]

En raison de l'abondance des groupes fonctionnels d'oxygène sur sa surface, l'oxyde de graphène est facilement dispersé dans l'eau et d'autres solvants organiques. Cette propriété rend le GO

adaptable à diverses applications [51] , telles que le stockage d'énergie, l'électronique, les biocapteurs, les tuyaux, la médecine et le traitement des eaux usées [52-54].

La méthode la plus largement utilisée pour préparer l'oxyde de graphène est actuellement la méthode Hummers, qui implique l'utilisation de NaNO_3 , H_2SO_4 et KMnO_4 . Cette approche est fréquemment adoptée en raison de son efficacité dans l'utilisation et la récupération de NaNO_3 , ainsi que de l'amplification de la réaction de KMnO_4 dans un mélange [55].

I.3.3. L'oxyde de graphène réduit (rGO)

La réduction de l'oxyde de graphène est le processus de transformation des plaques d'oxyde de graphène en une seule molécule [56]. En d'autres termes, l'oxyde de graphène réduit (rGO) est une variante des feuilles d'oxyde de graphène monomoléculaires dont les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène ont été éliminés par divers procédés de traitement. Ce processus de réduction est crucial, car il influence significativement la qualité du produit final. En effet, la méthode utilisée détermine à quel point la qualité du rGO se rapproche de celle du graphène parfait [57]. L'oxyde de graphène réduit est particulièrement intéressant pour des applications telles que le stockage d'énergie à grande échelle, notamment en raison de sa facilité de fabrication à grande échelle, contrairement au processus plus complexe de production du graphène.

L'oxyde de graphène réduit (rGO) est un matériau conducteur, avec une conductivité électrique qui peut être comparable à celle du graphène. Cette propriété le rend intéressant pour des applications telles que les capteurs, les électrodes et les condensateurs.[58]

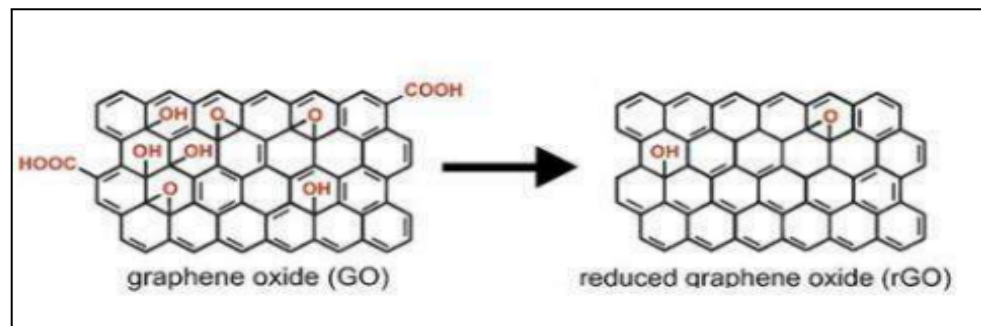


Figure I.6 : Structure chimique passer de l'oxyde de graphène à l'oxyde de graphène réduit .

De plus, le rGO est un matériau thermiquement conducteur, résistant et transparent avec un faible coefficient d'absorption. Ces propriétés le rendent utile dans les batteries lithium-ion, lithium-soufre et lithium-oxygène pour les applications de stockage d'énergie.

Les nanoparticules de rGO ont été caractérisées par diverses techniques analytiques pour étudier leurs propriétés chimiques. La spectrophotométrie UV-Visible a révélé des pics d'absorption caractéristiques [59], la diffraction des rayons X (XRD) a montré une réduction efficace de l'oxyde de graphène en rGO [60], la spectroscopie Raman a mis en évidence les défauts et la structure des couches de graphène [61][62], tandis que la microscopie électronique à balayage (MEB) a fourni des images détaillées de la morphologie et de la structure multicouche du rGO [63].

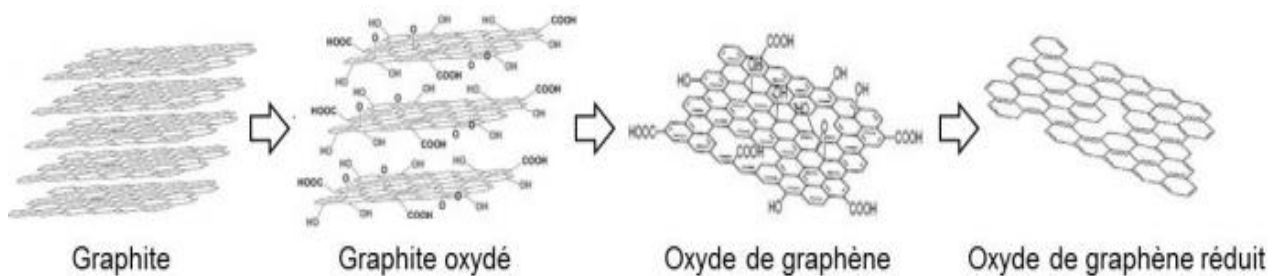


Figure I.7 : Schématisation de la synthèse de graphène par oxydation de Hummer exfoliation et réduction thermique.

I.4. Généralités sur les nanocomposites hybrides de graphène

I.4.1. Définition et propriétés des nanocomposites hybrides de graphène

Les systèmes hybrides à base de graphène ou d'oxyde de graphène jouent un rôle crucial dans une multitude de domaines d'application contemporains. Cette importance découle de la structure cristalline lamellaire unique de ces matériaux, qui se caractérise par un agencement en réseau en nid d'abeilles de carbone. Les chercheurs exploitent cette structure en formant des hybrides dans lesquels le graphène interagit avec d'autres matériaux ou structures. Ce couplage est rendu possible par les interactions générées à la surface du graphène, permettant aux atomes de carbone d'établir aisément de nouvelles liaisons [64].

L'intégration de nanoparticules métalliques suscite un vif intérêt en raison de leurs propriétés physiques et chimiques distinctes par rapport aux métaux en masse [65]. En dispersant ces nanoparticules métalliques sur un support d'oxyde solide, l'agglomération est évitée, améliorant ainsi l'accessibilité des molécules du substrat, la résistance mécanique et d'autres caractéristiques. De plus, les nanoparticules métalliques sur un support d'oxyde solide démontrent une efficacité catalytique, une spécificité et une sélectivité accrues par rapport à leurs homologues non supportés [66].

Les nanocomposites hybrides organiques-inorganiques à base de graphène exhibent une vaste gamme de propriétés remarquables, résultant de l'association de composants organiques et inorganiques. Par exemple, la dispersion d'oxyde de graphène réduit dans le caoutchouc naturel a entraîné une amélioration significative des propriétés mécaniques, électriques et thermiques [66]. Des études ont montré des améliorations significatives des propriétés physicochimiques grâce à l'ajout de graphène [67]. Par ailleurs, les recherches de Y. Hwang et al. sur les électrodes conductrices transparentes à base de graphène et de fibres métalliques ont révélé des performances exceptionnelles en termes de stabilité, de transmission élevée et de flexibilité, soulignant leur potentiel pour des applications optoélectroniques [68]. De plus, les travaux d'A. Qurashi et al. sur la photoconductivité des nanosystèmes hybrides ZnO/Gn ont mis en évidence une photoluminescence intense à température ambiante, ouvrant ainsi la voie à des applications prometteuses dans le domaine de l'optoélectronique [69].

I.4.2 Synthèse de dérivés de graphène décoré par des nanoparticules métalliques

Le graphène, sous ses différentes formes telles que le graphène, l'oxyde de graphène (GO) et le graphène réduit (rGO), possède des propriétés exceptionnelles qui en font un matériau de choix pour diverses applications. Afin d'améliorer et de diversifier ses propriétés, le graphène peut être décoré avec des nanoparticules métalliques. Cette décoration permet de combiner les caractéristiques uniques du graphène avec les propriétés spécifiques des nanoparticules, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications dans les domaines de la catalyse, de l'électronique, de la détection et de l'énergie. Les procédés de décoration sont variés et adaptés en fonction du type de nanoparticule et de la forme de graphène utilisée.

Le tableau ci-dessous résume quelques travaux de décoration de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit par des nanoparticules métalliques.

Tableau I.2 : Décoration du GO et du rGO avec des nanoparticules Métalliques et les procédés associés.

Type	Nanoparticule	Procédés de décoration	Références
GO	Cu ₂ O	Méthode Hummers modifiée	[70]
GO	ZNO	Méthode de Hummers puis réduction chimique	[71]
rGO	CuO	Traitement thermique et électrofilage	[72]
rGO	Pt	Méthode de Hummers puis réduction chimique	[73]
rGO	TiO ₂	Préparation hydrothermale des NPs et décoration + réduction thermique du GO	[74]
rGO	SnO ₂	Synthèse solvothermique	[75]
rGO	NiO	Méthode de Hummers puis réduction chimique	[76]
rGO	ZnO	synthèse in situ de nanocomposites ZnO-GO avec réduction postérieure par hydrate d'hydrazine.	[77]

I.4.3. Application des nanocomposites de graphène dopé par des nanoparticules

Les nanocomposites de graphène dopé par des nanoparticules peuvent être utilisés dans des capteurs de gaz hautement sensibles pour la détection des gaz polluants tels que le NO_x et le SO_x émis par les véhicules. Ces capteurs peuvent détecter de faibles concentrations de gaz avec une sensibilité accrue [78]

Ces nanocomposites peuvent également être employés dans la fabrication de supercondensateurs en raison de leur grande conductivité électrique et de leur grande surface spécifique, permettant ainsi une haute densité d'énergie et une longue durée de vie [79].

De plus, les nanocomposites de graphène dopé peuvent être utilisés dans les batteries au lithium-ion pour améliorer la conductivité électrique et la stabilité cyclique des électrodes, augmentant ainsi les performances des batteries [80].

Enfin, ces nanocomposites peuvent être intégrés dans des dispositifs électrochromiques pour contrôler la transmission de la lumière en fonction d'un champ électrique appliqué, trouvant des applications dans les fenêtres intelligentes, les lunettes intelligentes, etc. [81].

I.5. Méthode de synthèse verte des nanoparticules de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de graphène réduit

I.5.1. Introduction

L'utilisation de méthodes chimiques, telles que l'hydrazine comme agent réducteur pour la synthèse de l'oxyde de graphène (GO), a suscité des préoccupations croissantes en raison de sa toxicité pour l'environnement et les organismes vivants [82]. Traditionnellement, la synthèse des nanoparticules (NP) repose sur des réactions de réduction/oxydation, nécessitant souvent des milieux organiques toxiques et coûteux, ainsi que des agents de coiffage hydrophobes pour prévenir l'agglomération et l'oxydation de surface [83].

L'approche verte exploite les capacités de la nature à fabriquer des matériaux inorganiques à l'échelle micro et nanométrique en utilisant des biomolécules, des micro-organismes et des extraits de plantes comme agents réducteurs. Par exemple, les agrumes, riches en composés antioxydants tels que les caroténoïdes, l'acide ascorbique, les tocophérols (vitamine E) et les polyphénols, sont particulièrement efficaces pour ces applications [84].

Les micro-organismes tels que les bactéries, les levures et les champignons sont également utilisés comme agents réducteurs et stabilisants. Bien que la production de nanoparticules par des méthodes microbiennes soit plus lente que celle utilisant des extraits de plantes, elle offre des

avantages tels que la viabilité économique, une mise à l'échelle simplifiée et une manipulation facile de la biomasse.

En réponse à ces préoccupations, l'approche de la "réduction verte" a été développée pour réduire l'impact environnemental tout en maintenant l'efficacité de la réduction du GO.

I.5.2. Étude antérieure sur la synthèse verte des nanoparticules de l'oxyde de nickel

La synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO) utilise des composés naturels présents dans les extraits de plantes comme agents réducteurs et stabilisants, offrant une méthode respectueuse de l'environnement, rentable et simple. Les vitamines, les sucres réducteurs et les polyphénols présents dans les sécrétions végétales sont reconnus pour leur capacité antioxydante, permettant d'obtenir des dispersions stables de nanoparticules dans des milieux aqueux.

Raj et Viswanathan [85] ont démontré la synthèse de nanoparticules de nickel en milieu éthanolique, utilisant du saccharose comme agent réducteur et de l'huile végétale comme agent stabilisant. Ils ont montré que le nitrate de nickel est le précurseur le plus efficace et que le saccharose est le meilleur agent réducteur en termes de chaleur de réaction calculée. Sudhasree et al. [86] ont comparé la méthode chimique conventionnelle utilisant l'hydrazine avec une méthode biologique utilisant l'extrait de racine de *Desmodium gangeticum* pour la synthèse des nanoparticules de nickel. Helen et Rani [87] ont synthétisé des nanoparticules de nickel en utilisant une solution aqueuse de sulfate de nickel et un extrait de tubercule de racine de *Dioscorea* comme agent réducteur et coiffant. Ces études démontrent l'efficacité des extraits de plantes dans la fabrication de nanoparticules de nickel.

La synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO) a également été largement étudiée. Yuval Kumar et ses collègues [88] ont synthétisé des nanocristaux de NiO en utilisant du nitrate de nickel comme précurseur et des déchets de peau de ramboutan comme agent réducteur et stabilisant, puis ont vérifié leur activité antibactérienne en les enduisant sur la surface d'un tissu en coton. Parmi les plantes utilisées dans la synthèse des nanoparticules de NiO, on peut citer *Eucalyptus globulus*, une espèce riche en molécules biologiquement actives comme les terpénoïdes et les polyphénols, notamment les dérivés du phloroglucinol, les flavonoïdes et les tanins [89]. Ces méthodes montrent que les extraits de plantes peuvent servir de substituts

écologiques et efficaces aux agents chimiques traditionnels dans la production de nanoparticules de NiO et de nickel, offrant ainsi des applications potentielles en biotechnologie et en médecine

I.5.3. Étude antérieure sur la synthèse verte de l'oxyde de graphène réduit

L'emploi de la nanotechnologie verte, utilisant des agents réducteurs comme les biomolécules, les microbes et les phytoextraits, est devenu crucial pour surmonter les limitations des méthodes traditionnelles. Les biomolécules comme les protéines, les acides aminés, les polysaccharides, les alcaloïdes, les composés polyphénoliques, les enzymes, les agents chélatants et les vitamines jouent un rôle clé dans ce processus[90][91]. Cette approche biologique pour la synthèse du graphène est respectueuse de l'environnement, économique et efficace.

- À partir de microorganismes

La bio-réduction de GO par des micro-organismes tels que *Geobacter*[92], *Shewanella*[93], *Azotobacter chroococcum*[94], *Bacillus subtilis* [95], et *Escherichia coli*[96], a été explorée comme une alternative prometteuse. Salas et al. ont montré que *Shewanella* peut réduire le GO en conditions anaérobies en utilisant les électrons du métabolisme cellulaire[93]. Les groupes hème, en transférant des électrons, peuvent faciliter cette réduction, catalysée par des enzymes telles que la peroxydase ou le cytochrome c[97].

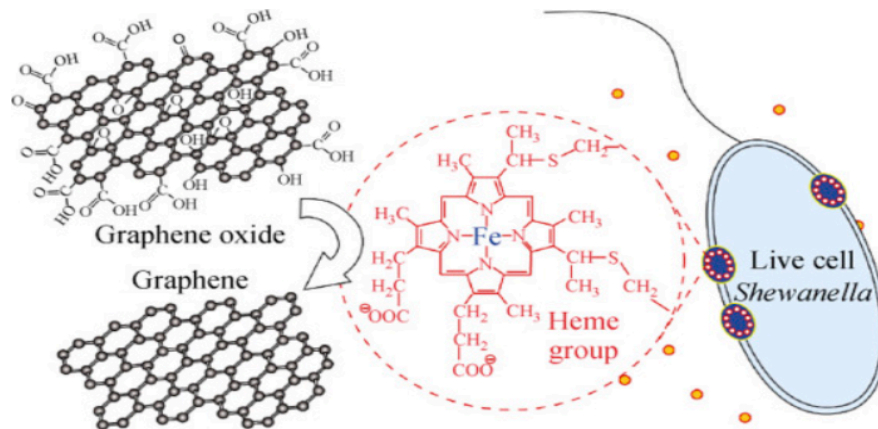


Figure I. 8 : Intervention des groupes Heme pour générer les électrons nécessaires à la réduction du GO.[97]

D'autres bactéries, comme *Bacillus subtilis*, ont été utilisées pour développer des supercondensateurs, et des bactéries extrémophiles ont produit du graphène hautement

conducteur[95]. *Escherichia coli*, en fermentation acide mixte, a montré des propriétés bactéricides dans la réduction des nanofeuilles de GO[96]. La réduction bactérienne de GO peut également être catalysée par des enzymes comme la glucose oxydase, permettant une manipulation in situ de ce matériau.

- À partir de biomolécules

nombreuses études ont montré que les sucres réducteurs tels que le glucose, le fructose et le saccharose agissent non seulement comme des agents réducteurs doux vis-à-vis de l'oxyde de graphène, mais se comportent également comme d'excellents agents de coiffage dans la stabilisation des nanofeuillets de graphène synthétisée [98].

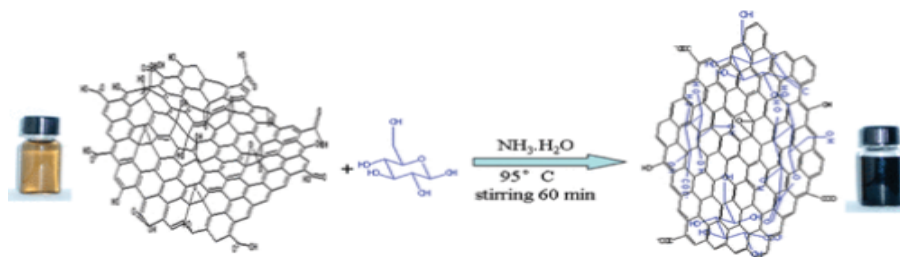


Figure I.9 : Réduction du graphène oxydé par les sucres.[98]

L'utilisation de l'acide ascorbique (AA) comme premier agent réducteur respectueux de l'environnement pour le graphène oxydé (GO). A marqué une avancée significative, remplaçant efficacement l'hydrazine toxique dans le processus de synthèse[99]. Les travaux de recherche ont mis en évidence que le l'oxyde de graphène réduit rGO par l'AA présente des propriétés physiques, notamment une conductivité électrique, comparables voire supérieures à celles obtenues avec l'utilisation d'hydrazine[100].

Dans divers domaines d'application, la réduction du GO par l'AA a montré des résultats prometteurs, notamment dans la fabrication de capteurs, de cellules solaires sensibilisées aux colorants et de fibres flexibles de graphène. L'élimination efficace des groupes fonctionnels

oxygène par l'AA, avec des rapports C/O pouvant atteindre 12, souligne la facilité et l'efficacité de cette méthode [101]. Cependant, le contrôle précis du degré de réduction reste un point crucial dans certaines applications où la présence de ces groupes fonctionnels peut être bénéfique[102].

L'acide gallique (GA), un acide organique naturel composant trois groupes hydroxyles adjacents sur son cycle benzénique, possède une capacité significative à réduire le GO. Les composés phénoliques, dont l'acide gallique, peuvent être stabilisants, prévenant l'agrégation des feuilles de graphène réduit (rGO)[103][104].

La réduction de l'oxyde de graphène par l'acide gallique est généralement due à l'immersion du GO dans une solution contenant l'acide gallique, suivie d'un traitement thermique. L'acide gallique est en contact avec les groupes fonctionnels oxygénés présents sur le GO, ce qui facilite leur élimination et favorise la restauration de la structure sp² du graphène. Ce processus permet de produire du graphène réduit (rGO) avec une conductivité électrique améliorée et des propriétés plus proches de celles du graphène pur.

- À partir des extraits des plantes

Divers composés phytochimiques issus de différentes parties des plantes, tels que les feuilles, la peau, les racines, ont été identifiés comme des sources potentielles de biomolécules, comprenant des protéines, des vitamines, des acides aminés, des saccharides, des alcaloïdes, des pectines, des composés alcooliques, des flavonoïdes et des enzymes [105]. Ces composés présentent un potentiel prometteur en tant qu'agents réducteurs et de coiffage dans la bio-réduction et la formation de graphène à partir de l'oxyde de graphène (GO).

Des études ont démontré le succès de la réduction de l'oxyde de graphène en utilisant des solutions à base de composés phytochimiques, tels que le thé vert riche en polyphénols [106], les racines de carottes sauvages grâce à la présence de micro-organismes endophytes [107], et l'extrait aqueux d'*Amaranthus dubius* comme agent réducteur, soulignant la performance de cet extrait en tant qu'agent de coiffage [108].

D'autres plantes, telles que l'écorce d'orange, les feuilles de *Colocasia esculenta*, *Mesua ferrea* Linn, *Ginkgo biloba*, et l'eau de coco de *Cocos nucifera* L., ont également été étudiées pour leur

capacité à réduire l'oxyde de graphène, démontrant des applications potentielles dans divers domaines, notamment dans la bioimagerie, et l'administration de médicaments [109][110].

Le tableau ci-dessous résume quelques travaux de la réduction de l'oxyde de graphène par les extraits de plantes . Chaque agent a été testé dans des conditions différentes, comprenant le temps, la concentration et la méthode, suggérant des applications potentielles dans la réduction de l'oxyde de graphène.

Tableau I.3 : Résumé de la mise en place du processus de réduction de l'oxyde de graphène par des extraits de plantes.

Agent réducteur	méthode	Temps	Go concentration	Référence
<i>hibiscus sabdariffa</i>	Agitation	1h	0,4 mg/ml	[113]
<i>allium cepa (oignon)</i>	sous agitation	6h	50 mg/ml	[108]
<i>raisins(vitis vinifera)</i>	reflux	1,3 et 6 h	0,6 mg/ml	[109]
<i>chrysanthemum</i>	reflux	24 h	0,1 mg/mL	[110]
<i>aloe vera</i>	reflux	8h	6 mmol	[111]
<i>ocimum</i>	reflux	10h	0.5 mg/ml	[112]
<i>rose de damas</i>	autoclave	5h	7 mg/m	[113]
<i>ficus carica</i>		24h	5 mg/ml	[114]
<i>thé vert</i>	reflux	8h	0,5 mg / ml	[115]

Agent réducteur	méthode	Temps	Go concentration	Référence
<i>Fleur de souci</i>		3 heures	0,625 mg/ml	[115]
<i>racine de carotte</i>	reflux	24 heures	0,5 mg/ml	[115]
<i>Peltophorum pterocarpum</i>	Sonication et agitation	24h et 10 min	0.35 mg/ml	[116]
<i>Girofle (Syzygium aromatique)</i>	reflux	30 min	1,6 mg/ml	[117]
<i>Allium sativum (gousses d'ail)</i>	Chauffé	3 h	5 mg	[118]
<i>Épinards (Spinacia oleracea)</i>	reflux	30 min	1,6 mg/ml	[119]
<i>Extrait de feuille d'eucalyptus</i>	reflux	8 h	0,5 mg/ml	[120]
<i>Cannelle (Cinnamomum zeylanicum)</i>	Reflux	45min	1,6 mg/ml	[121]
<i>Artemisia annua</i>	sonication et agitation	24 h	1 mg/ml	[122]

I.6. Propriétés biologiques des nanoparticules d'oxyde de nickel et de l'oxyde de graphène réduit et des nanocomposites hybrides à base de graphène.

I.6.1. Propriétés biologiques des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO)

L'activité antioxydante des nanoparticules de NiO synthétisées chimiquement et du standard, l'acide ascorbique, à des concentrations de 2 à 10 µg/mL, a montré que les nanoparticules de NiO possèdent une activité de piégeage des radicaux DPPH allant de 8,89 % à 63,44 %. Cette activité est inférieure à celle de l'acide ascorbique à la même concentration [123].

En outre, le test de sensibilité effectué sur les nanoparticules de cuivre et de nickel contre trois micro-organismes, à savoir *E. coli*, *K. pneumoniae* et *P. typhus*, a montré qu'ils ont une activité antimicrobienne efficace vis-à-vis de ces bactéries pathogènes [124].

Les nanoparticules de l'oxyde de nickel (NiONPs) biosynthétisées à partir d'extraits de feuilles de *Moringa oleifera* ont démontré un potentiel bactéricide important contre des souches multirésistantes de bactéries Gram-positives et Gram-négatives [125]. Les résultats obtenus de la même étude sur les (NiONPs) synthétisés à partir d'extraits de feuilles d'*Aegle marmelos* ont été similaires [126].

L'activité antibactérienne des nanoparticules vertes d'oxyde de nickel synthétisées à partir de *S. aureus*, *P. aeruginosa* et *E. coli* a été également étudiée [127].

Une étude réalisée sur les nanoparticules d'oxyde de nickel (NiONP) biosynthétisées à partir d'extraits de feuille de l'espèce *Sageretia thea* a montré une efficacité sur cinq souches fongiques pathogènes testées [128].

Par ailleurs, l'activité anticancéreuse des nanoparticules de l'oxyde de nickel (NiONPs) biosynthétisées par l'extrait de l'espèce *Geranium wallichianum* a été étudiée contre des cellules cancéreuses du foie. Une inhibition de la croissance des cellules d'hépatocarcinome humain (HepG2) proportionnelle à la concentration de NiO NP a été observée [190]. D'autres travaux ont montré l'activité anticancéreuse des (NiONPs) biosynthétisées contre les cancers du côlon, du sein, du foie et du poumon [129][130].

Les nanoparticules de NiO préparées à partir de l'espèce *Averrhoa bilimbi* ont montré une activité antidiabétique notable en inhibant efficacement l' α -amylase, avec une CI50 de 311,26 $\mu\text{g/mL}$ [131]. De plus, ces nanoparticules ont également démontré une activité antidiabétique significative par rapport à la metformine. Cela suggère un fort potentiel pour l'utilisation de ces nanoparticules dans le traitement ou la gestion du diabète [132].

I.6.2. Propriétés biologiques de l'oxyde de graphène réduit et de ses nanocomposites hybrides

Le graphène et ses nanocomposites, tels que le graphène oxydé réduit (rGO) associé à des nanoparticules, présentent des propriétés biologiques prometteuses, notamment des activités antibactériennes et antioxydantes.

L'activité antioxydante du rGO a été évaluée à l'aide des modèles de radicaux libres DPPH et ABTS+. Les résultats montrent que le rGO possède une activité antioxydante relativement faible par rapport à d'autres composites. Cette faible activité est due à la mauvaise solubilité du rGO dans les systèmes de test et à sa faible capacité à agir comme donateur d'hydrogène, malgré la présence de nombreux groupes hydroxyles sur sa surface [133]. En effet, les groupes OH présents sur les sites basaux du rGO ne facilitent pas la stabilisation des radicaux par résonance, ce qui limite son efficacité comme antioxydant.

Les propriétés biologiques de l'oxyde de graphène réduit (rGO) sont variées, mais présentent certaines limitations en termes d'activité antimicrobienne. Contrairement à d'autres nanomatériaux, le rGO n'a pas démontré d'effet inhibiteur significatif contre les bactéries pathogènes testées telles que *E. coli*, *P. aeruginosa* et *B. cereus*. En fait, le rGO a même montré un effet négatif sur l'activité antimicrobienne des nanocomposites avec lesquels il était combiné. Cette absence d'activité microbicide pourrait être due à l'agrégation des feuilles de graphène par les forces de Van Der Waals [134], limitant ainsi leur activité antibactérienne et leur solubilité. Bien que le rGO ait des propriétés de surface excellentes, ses fortes interactions interplanaires réduisent son efficacité antimicrobienne. Par conséquent, malgré son potentiel dans d'autres applications biomédicales, le rGO seul n'a pas montré d'effet antimicrobien significatif dans les études citées [135].

L'activité antibactérienne des nanocomposites comme rGO-ZnO a été évaluée par la méthode de

diffusion sur puits d'agar contre plusieurs agents pathogènes bactériens (*Klebsiella pneumoniae*, *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginosa*) et fongiques (*Candida albicans*, *Candida tropicalis*, *Mucor plumbeus*, *Trichoderma viride*). Des antibiotiques standards comme le kétoconazole ont été utilisés comme référence. Les résultats ont montré une activité antimicrobienne maximale du nanocomposite contre chaque agent pathogène testé, démontrant son potentiel comme agent antibactérien efficace [136].

Par ailleurs, l'activité antioxydante du nanocomposite (rGO-ZnO) a été évaluée par plusieurs tests in vitro, y compris les tests de piégeage des radicaux hydroxyle, peroxydes, et le radical stable 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH). Le pourcentage d'activité antioxydante calculé, démontre une capacité significative du nanocomposite à piéger les radicaux libres DPPH, [137].

1.7. CONCLUSION

Le chapitre 1 de revue bibliographique explore les méthodes de synthèse, les propriétés biologiques et les applications des nanoparticules de nickel, d'oxyde de nickel, l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit et de leurs nanocomposites. Il offre une compréhension complète des avancées dans ce domaine. Les méthodes de synthèse verte des nanoparticules sont examinées, illustrant des approches respectueuses de l'environnement. Enfin, les propriétés biologiques, telles que l'activité antimicrobienne et antioxydante, sont discutées, soulignant le potentiel de ces matériaux dans la recherche biomédicale. Ce chapitre offre ainsi une vue d'ensemble exhaustive de ce domaine de recherche

Chapitre II : généralités sur le *Citrus limon* (Rutaceae)

II.1. Présentation de l'espèce *citrus limon* (rutaceae)

II.1.1. Description botanique et répartition géographique.

Le citron (*Citrus limon*), faisant partie de la famille des Rutacées, est l'une des espèces d'agrumes les plus importantes après l'orange et la mandarine. Il est largement cultivé dans les climats tropicaux, subtropicaux et même dans les régions tempérées du monde[138].

Le citronnier est un arbuste vigoureux aux branches robustes et épineuses, de petite taille, atteignant généralement de 2 à 4 mètres de hauteur.

Les citrons sont des fruits ovales, pointus et mamelonnés à l'extrémité, mesurant généralement de 8 à 12 cm de long. Leur écorce épaisse, appelée zeste, est verte à maturité et vire au jaune, dégageant une essence caractéristique. La pulpe du citron est acide, et ses graines présentent des cotylédons blancs. Deux récoltes sont généralement pratiquées chaque année : une en été pour les fruits et une autre en hiver pour le jus et l'huile essentielle [139].

Les *citrus* donnent les fruits communément appelés les “agrumes”, comme les citrons , les oranges, les pamplemousses... membres de la famille des Rutacées, partagent une structure anatomique similaire, composée principalement de trois parties distinctes : l'épicarpe est composé de zeste (flavedo), le mésocarpe (albédo) la partie blanche et l'endocarpe (pulpe) la partie interne ou il se concentre le jus , cette dernière partie riche en sucre solubles, renferme des quantités significatives de vitamine C, de pectine, de fibres, de différents acides organiques et de sel de potassium, qui donnent au fruit son acidité caractéristique. [140]

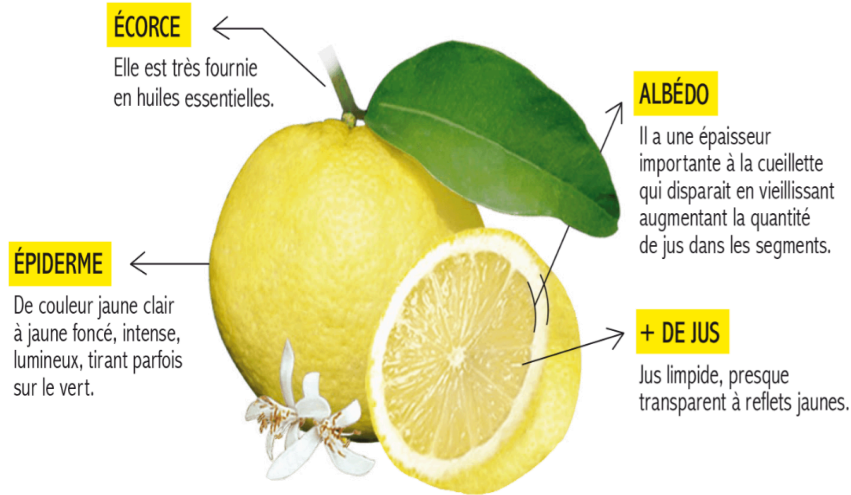


Figure II.1 : Caractéristique morphologique d'un *citrus* [140].

Le *citrus limon* est cultivé principalement dans la côte méditerranéenne tempérée chaude et dans les régions tropicales et subtropicales de l'Asie du Sud.

II.1.2. Classification dans la systématique botanique :

Selon Goetz[139] la classification de l'espèce *citrus limon* dans la systématique botanique est comme suite :

- **RÈGNE :** Plantae.
- **CLASSE :** Magnoliopsida
- **ORDRE :** Sapindales
- **DIVISION :** Magnoliophyta
- **SOUS-CLASSE :** Rosidae
- **FAMILLE :** Rutaceae
- **GENRE :** *citrus*.
- **ESPÈCE :** *Citrus limon* (L.).
- **NOMS VERNACULAIRE :** citron, citronnier, limonier
En arabe : laymoun ;kares.



II.1.3. Utilisation et propriétés du citron.

Le *Citrus limon*, communément appelé citron, est un arbre vivace réputé pour ses applications polyvalentes dans la médecine traditionnelle, les arts culinaires et les secteurs industriels. La riche composition chimique de ses fruits, notamment l'huile essentielle et le jus, ainsi l'extrait aqueux et éthanolique, est depuis longtemps reconnue pour ses valeurs thérapeutiques et nutritionnelles.[141]

Le citron était utilisé comme remède contre le scorbut, en raison de sa teneur élevée en vitamine C, avant la découverte scientifique de cet élément essentiel[142]. Les pratiques médicinales traditionnelles à travers les cultures ont également utilisé les dérivés de citron pour traiter des affections telles que les toux, l'hypertension artérielle et les irrégularités menstruelles[143].

Le citron, en particulier, a été traditionnellement employé pour traiter divers troubles, y compris l'acné et les soins du visage[144].

Le citron a été utilisé contre l'insomnie, l'asthme et pour dissoudre des cristaux rénaux, tout en stimulant l'appétit à travers l'utilisation de zeste[145].

Des études ont également mis en évidence que le citron peut contribuer à abaisser la pression artérielle et à traiter l'obésité.

En outre, le citron est utilisé par les femmes enceintes pour soulager les nausées et les vomissements [146]. Ces usages traditionnels sont soutenus par la présence de composés bioactifs qui confèrent au citron ses propriétés thérapeutiques variées.

II.1.4. Activités Biologiques du citron

Les propriétés thérapeutiques de *Citrus limon* ont longtemps été associées à leur teneur en vitamine C, mais il a récemment été démontré que leurs polyphénols, en particulier les flavonoïdes, jouent un rôle crucial à cet égard. Plusieurs études ont souligné les activités biologiques importantes des flavonoïdes de *Citrus limon*, notamment leurs propriétés antimicrobiennes, anti-inflammatoires, antioxydantes, anticancéreuses, vasodilatatrices et antiallergiques[147,148].

Il a été démontré que l'activité antioxydante des flavonoïdes de *Citrus limon*, tels que l'hespéridine et l'hespéritine, ne se limitait pas à leur capacité de piéger les radicaux libres, mais augmentait également les défenses cellulaires antioxydantes [149].

Grâce à des composés comme l'hespéridine et la diosmine, ayant des actions similaires à la vitamine P, le citron renforce la résistance capillaire et améliore la circulation veineuse, ce qui lui confère une activité vasodilatatrice bénéfique[150].

Le *Citrus limon* présente également des propriétés antiallergiques en raison de sa richesse en quercétine, hespéridine et diosmine, des inhibiteurs de l'histamine, un neurotransmetteur impliqué dans les réactions allergiques et inflammatoires[144].

Les flavonoïdes de *Citrus limon*, tels que la quercétine et l'hespéridine, ont montré une activité antimicrobienne et antivirale significative, inhibant l'infectiosité et la réplication de divers virus tels que l'herpès, le poliovirus, le virus para-influenza et le virus syncytial[148].

II.1.5. Composition chimique

Le *Citrus limon* est composé d'une multitude de composants chimiques, comprenant notamment des composés phénoliques tels que les flavonoïdes, ainsi que d'autres éléments nutritifs et non nutritifs tels que les vitamines, les minéraux, les fibres alimentaires, les huiles essentielles et les caroténoïdes [151][144].

Les principaux composés du citron sont [139].

- ❖ Les Acides Organiques, tels que l'acide citrique et l'acide malique.
- ❖ Les hydrates de carbone, exemple le saccharose, le glucose, le lévulose.
- ❖ Les minéraux comme le Sodium, le calcium, le phosphore, le silicium, le cuivre, le potassium, le manganèse, le zinc.
- ❖ Les protéines et les lipides.
- ❖ Les vitamines :

La vitamine C est un anti-infectieux, elle favorise le système immunitaire et favorise l'absorption du fer.

La vitamine A et β -carotène sont indispensables à la vision, à la protection des muqueuses et de la peau.

Les vitamines du groupe B (B1, B2 et B3) ont pour effet de transformer l'alimentation en énergie.

❖ Les huiles essentielles

Les HE du citron contiennent généralement de 90 % limonène, ainsi que d'autres composés tels que β -pinène, γ -terpinène, le sabinène, le citronellal, le linalol et le géraniol comme composé majoritaire. [152]

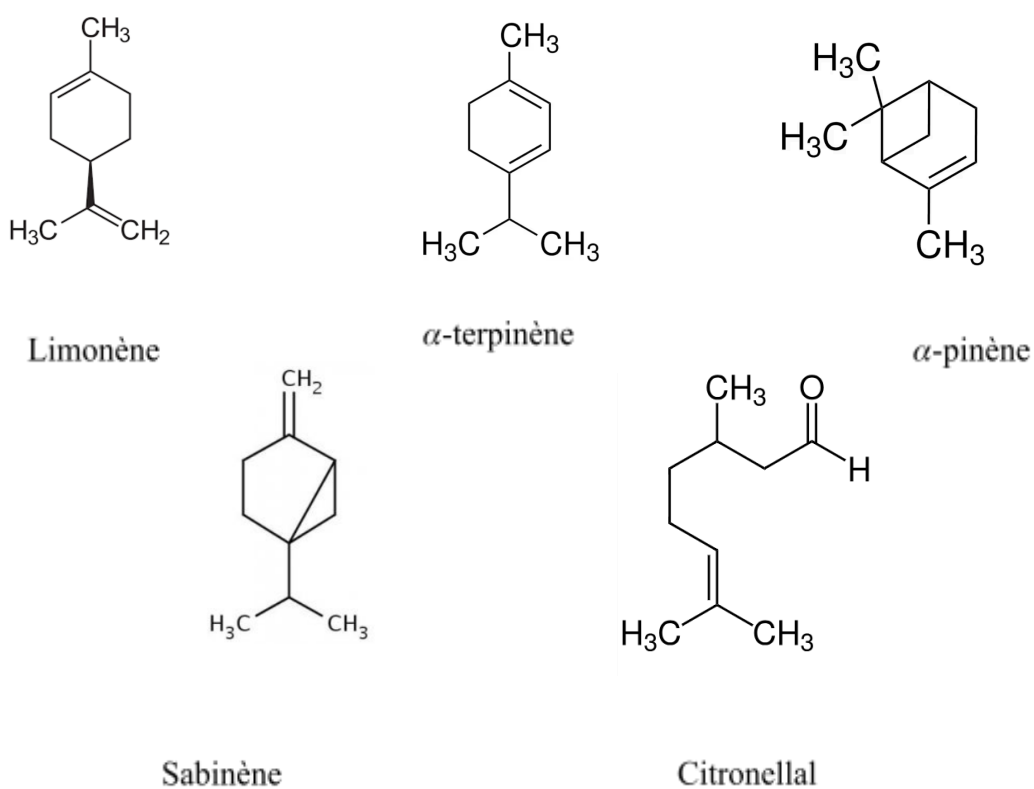


Figure II.2 : Structures des composés majoritaires de HE de *citrus limon*.

- ❖ Les composés phénoliques
- Les acides phénoliques

Le terme d'acide-phénol peut s'appliquer à tous les composés organiques possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique.

Les principaux acides phénoliques de citrus sont représentés ci-dessous

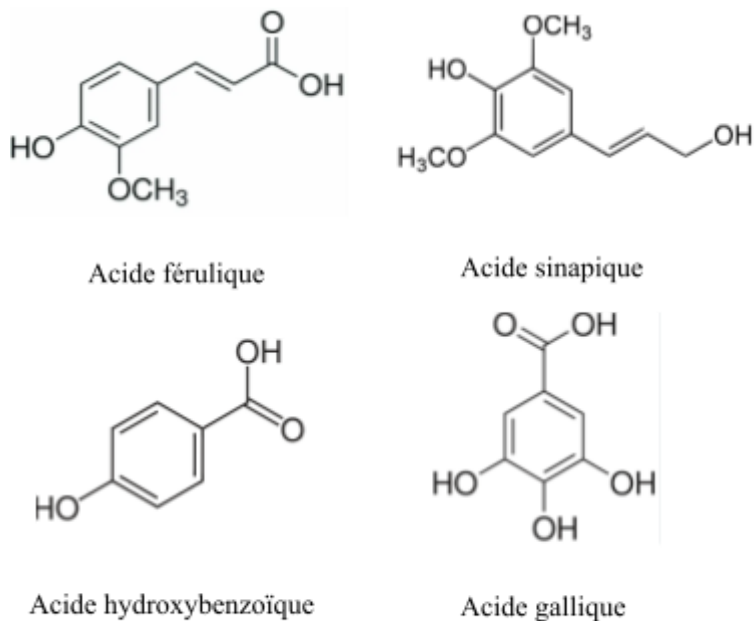


Figure II.3 : Structures des acides phénoliques de *citrus limon*.

➤ Les flavonoïdes

Les flavonoïdes jouent un rôle crucial en raison de leurs propriétés médicinales et biologiques, agissant comme antioxydants et antimicrobiens[153]. Ils interviennent dans la régulation du stress oxydant de plusieurs manières : en capturant directement les espèces réactives de l'oxygène, en chélatant des métaux de transition tels que le fer et le cuivre, ou en inhibant des enzymes comme la xanthine oxydase responsables de la production de ces espèces réactives [154].

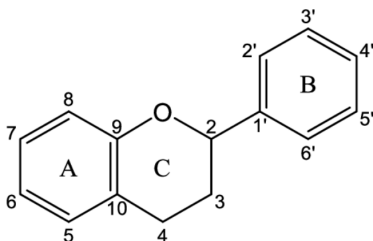


Figure II.4 : Structure générale de base des flavonoïdes[155]

Les flavonoïdes appartiennent à une vaste famille de polyphénols, responsables des teintes jaunes, orange et rouge observées dans divers organes végétaux. Leur structure moléculaire est

caractérisée par un squelette carboné de type diphenylpropane, comprenant 15 atomes de carbone répartis en deux cycles benzéniques A et B reliés entre eux par un noyau (C₆-C₃-C₆) [155].

Des études récentes ont mis en évidence l'influence des flavonoïdes de citron sur le cancer. Les citroflavonoïdes ont démontré des effets anticancéreux par deux mécanismes : un effet antimutagène, où des composés comme la naringénine et la rutine offrent une protection contre les UV, et un effet antiprolifératif, ralentissant la croissance de plusieurs lignées de cellules cancéreuses et la formation de métastases[148].

Parmi Les principaux flavonoïdes présents dans le citron, nous citons l'hesperidine, la rutine, la quercétine, naringénine, ils sont représentés dans le schéma suivant :

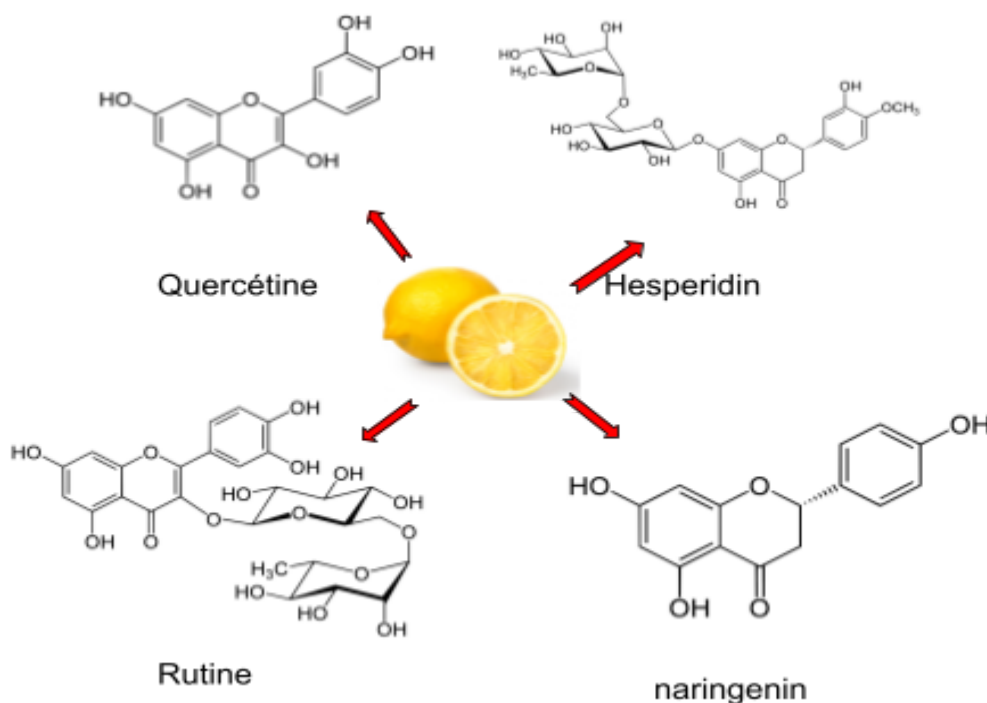


Figure II.5 : Principaux flavonoïdes présents dans le citron.

II.2 Utilisations de citron dans la synthèse des nanomatériaux

Le *Citrus limon* a trouvé application dans les méthodologies de synthèse verte, en particulier dans la réduction de l'oxyde de graphène (GO) pour produire de l'oxyde de graphène réduit (RGO)[156], ainsi que dans la synthèse de diverses nanoparticules métalliques et

métalliques.[157-159]. L'exploitation des extraits de citron comme agents réducteurs verts offre une approche respectueuse de l'environnement et économique pour la fabrication de nanoparticules avec des applications diverses, allant des soins de santé à la remédiation environnementale.

Le tableau suivant représente quelques nanoparticules synthétisées par des extraits de citron (zeste ou jus), leurs propriétés et certaine application.

Tableau II.1 : Propriétés et application de quelques Nanoparticules synthétisées par le citron.

Nanoparticule	Propriétés	Applications	Référence
<i>Nanoparticules d'argent (AgNPs)</i>	Antibactériennes, antifongiques et conductrices	Textiles, pansements, produits de nettoyage, catalyseurs, capteurs	[157]
<i>Nanoparticules d'or (AuNPs)</i>	Optiques, conductrices, et biocompatibles	Capteurs, catalyseurs, thérapies ciblées contre le cancer, imagerie biomédicale	[158]
<i>Nanoparticule d'oxyde de cuivre (CuO NPs)</i>	Antioxydantes et photocatalytiques	Traitement des eaux usées et applications thérapeutiques.	[159]
<i>Nanoparticules d'oxyde de titane (TiO₂NPs)</i>	Antibactériennes, et photocatalytiques	Fabrication des cellules solaires, désinfection de l'eau et revêtements autonettoyants	[160]
<i>Nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnONPs)</i>	Antibactériennes et photocatalytiques	Fabrication des cellules solaires, capteur, catalyseurs, Détection de gaz	[161]

II.3. CONCLUSION

Citrus limon, riche en composés bioactifs avec ces activités biologiques intéressants, est un sujet d'intérêt majeur dans divers domaines, de la médecine à l'industrie. Ce chapitre a exploré ses nombreuses applications, allant de son utilisation traditionnelle en médecine populaire à sa contribution à la synthèse de nanomatériaux. Son utilisation dans la synthèse de nanoparticules métalliques et d'oxyde de graphène réduit est innovantes.

En fin, d'après cette recherche bibliographique , nous constatons qu'aucune étude n'a été réalisée par la synthèse des nanoparticules de nickel , d'oxyde de nickel ou même de nanocomposites hybride à base de nickel et de l'oxyde de graphène , en utilisant le zeste de citron.

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Matériel végétal

L'espèce végétale étudiée est le Citrus limon. Cette espèce a été récoltée au mois de mars 2024 dans la région de Blida, en Algérie. Après lavage du fruit, le zeste de citron est préparé en coupant la peau jaune (sans partie extérieure blanche) en fines lamelles. Ensuite, le zeste de citron est séché à température ambiante et à l'abri de la lumière, puis réduit en poudre. Cette poudre a été extraite par deux méthodes différentes



a) Citron en fines lamelles



b) Citron en poudre

Figure III.1 : Zeste de citron a) Citron en fines lamelles ,b) Citron en poudre

III.2. Préparation des extraits de zeste de citron

III.2.1. Préparation de l'extrait éthanolique

La préparation de l'extrait éthanolique a été réalisée à l'aide d'un montage de Soxhlet. Avant d'extraire les composés phénoliques du zeste de citron, nous avons commencé par une délipidation avec un solvant organique apolaire, le n-hexane. Le mode opératoire est le suivant:



Figure III.2: Appareillage d'extraction au soxhlet

Dans un Soxhlet moyen avec un ballon de 500 mL, 37 g de matière végétale ont été placés dans une cartouche de cellulose et extraits avec 350 mL de solvant. En premier lieu, l'extraction par le n-hexane pendant 4 heures, suivie de l'évaporation du solvant dans un évaporateur rotatif, nous a permis d'obtenir l'extrait hexanique qui contient les composés apolaires, y compris l'essence de zeste de citron.

En second lieu, l'extraction continue du résidu de la plante par l'éthanol jusqu'à épuisement (c'est-à-dire jusqu'à ce que le solvant en contact avec la plante soit incolore) nous a permis, après évaporation du solvant à sec et sous vide, de récupérer l'extrait éthanolique. Afin d'obtenir une masse suffisante, nous avons répété cette opération deux fois. Les extraits ont été conservés dans des flacons en verre au réfrigérateur jusqu'à utilisation ultérieure. Finalement, l'extrait obtenu est nommé CEE.

III.2.2. Préparation de la solution aqueuse

Nous avons mesuré avec précision 10 g de zestes de citron à l'aide d'une balance analytique. Ensuite, les zestes sont placés dans un erlenmeyer de 250 mL avec 100 mL d'eau distillée. Le mélange est chauffé sur une plaque chauffante à 60 °C pendant 1 heure. Après cette période, le

contenu de l'erlenmeyer est transféré dans des tubes de centrifugation et centrifugé pendant 10 minutes à 4000 tr/min. Le liquide est récupéré par filtration ordinaire et stocké dans un flacon en verre au réfrigérateur jusqu'à utilisation. la solution obtenue est noté CEaq.

III.3. Étude qualitative par chromatographie sur couche mince

Afin d'obtenir une bonne séparation des composés existants dans nos extraits, nous avons essayé plusieurs éluants, dont le meilleur était le système de solvants $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ avec une proportion de 5 ml/5 gouttes. Sur une plaque de CCM, les extraits aqueux et éthanoliques sont déposés à l'aide d'un capillaire. La plaque est ensuite développée dans une cuve contenant l'éluant, permettant de séparer les composés en fonction de leur polarité. Après le développement et le séchage, la plaque CCM est visualisée sous la lumière UV à 365 nm. Les taches laissées par les composés sont alors observées pour évaluer la séparation

III.4. Dosage des polyphénols totaux

Le dosage des polyphénols a été réalisé par spectrophotométrie UV-Vis, en utilisant la méthode colorimétrique avec le réactif de Folin-Ciocalteu. Cette méthode se base sur la quantification des composés phénoliques présents dans l'extrait, permettant de déterminer la concentration totale des composés phénoliques présents dans une espèce végétale, tels que les flavonoïdes et les tanins. Ce processus repose sur l'oxydation des composés phénoliques par le réactif de Folin-Ciocalteu, entraînant la formation d'un complexe molybdène-tungstène bleu (W_8O_{23}). La coloration formée, avec une absorption maximale à 760 nm, est proportionnelle à la quantité de polyphénols présents dans les extraits végétaux[162].

Le protocole expérimental utilisé est basé sur celui décrit par Singleton et Ross en 1965.[162] Dans des tubes à hémolyse en verre, 0,2 ml de chaque extrait (0,2 et 0,5 mg/ml) sont ajoutés à 1 ml de réactif de Folin-Ciocalteu, dilué 10 fois dans de l'eau distillée, puis le mélange est agité. Après 5 minutes, 0,8 ml de carbonate de sodium (Na_2CO_3) sont ajoutés. Enfin, le mélange est incubé à l'obscurité pendant 2 heures à température ambiante et à l'abri de la lumière.

Un témoin est préparé dans les mêmes conditions en utilisant de l'acide gallique. La gamme d'étalonnage consiste à mesurer les absorbances des différentes concentrations d'acide gallique. La lecture de l'absorbance des différentes concentrations est faite contre un blanc à 765 nm.

La teneur en composés phénoliques (T) est calculée selon la formule suivante : $T = \frac{C \times V}{M}$

- C : Concentration équivalente en acide gallique (mg/ml)
- V : Volume d'extrait (ml)
- M : Poids d'extrait brut utilisé (g)

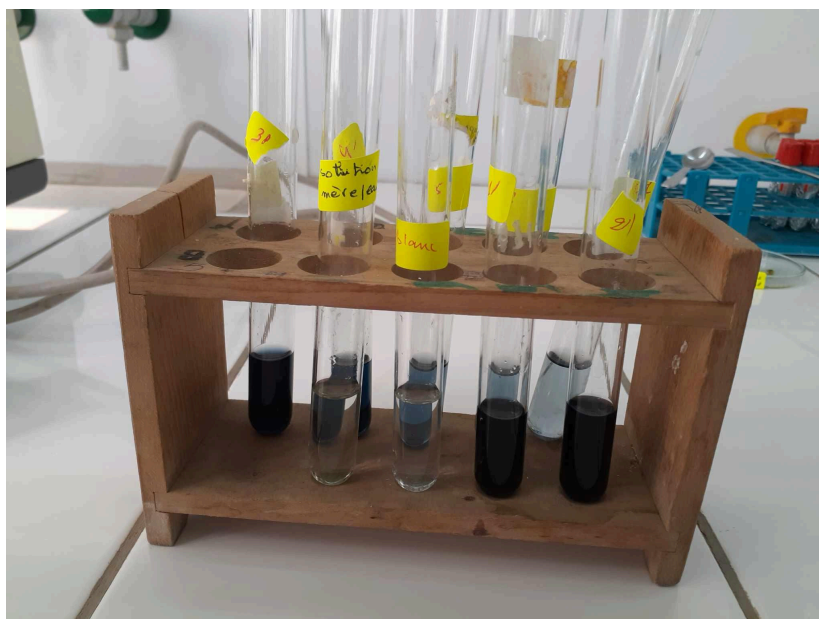


Figure III.3 : Dosage des polyphénols totaux

III.5. Dosage des flavonoïdes totaux

La méthode du trichlorure d'aluminium est employée pour quantifier les flavonoïdes dans les extraits éthanolique et aqueux. Les flavonoïdes possèdent un groupement hydroxyle (OH) libre en position 5, susceptible de former un complexe coloré avec le groupement C=O en présence de chlorure d'aluminium (AlCl₃). Ils forment également des complexes jaunâtres par chélation des métaux tels que le fer et l'aluminium. Ce processus traduit la perte de deux électrons par le métal (Al) pour s'unir à deux atomes d'oxygène de la molécule phénolique, agissant comme donneur d'électrons.[163]

Le protocole expérimental consiste en l'ajout de 1 ml de solution méthanolique de chlorure d'aluminium à 2 % à 1 ml d'extrait ou de standard. Après 30 minutes de réaction, l'absorbance est lue à 430 nm par un spectrophotomètre. La concentration des flavonoïdes est déduite à partir d'une courbe d'étalonnage établie avec la quercétine dans les mêmes conditions. La teneur en

flavonoïdes est exprimée en microgrammes d'équivalent de quercétine par milligramme d'extrait ($\mu\text{g EQ/mg}$ d'extrait).

La teneur en composés flavonoïdes (T) est calculée selon la formule suivante : $T = \frac{C \times V}{M}$

- C : Concentration équivalente en acide gallique (mg/ml)
- V : Volume d'extrait (ml)
- M : Poids d'extrait brut utilisé (g)

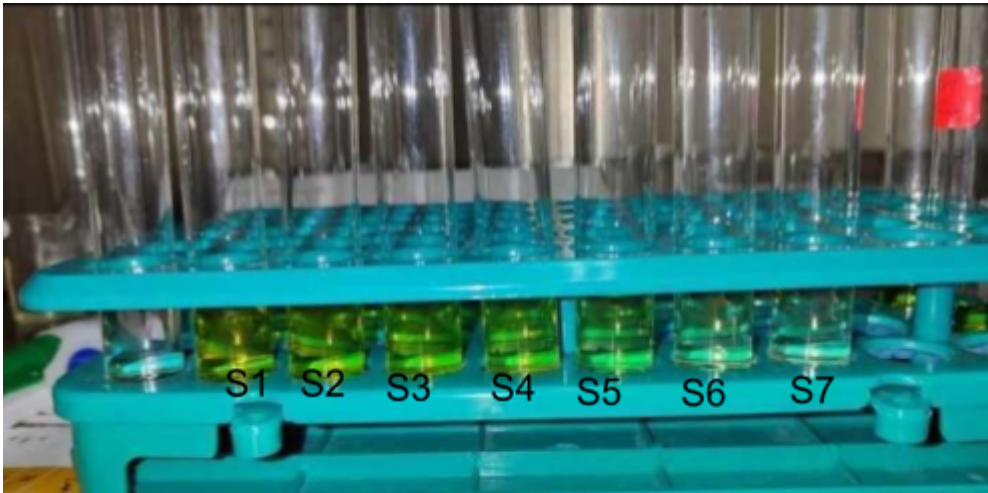


Figure III.4 : Dosage des flavonoïdes totaux

III.6. Étude de l'activité antioxydante des extraits

Le principe de ce test est basé sur le fait que le DPPH est un radical libre qui a une bande d'absorption caractéristique de 517 nm liée à la résonance des électrons non appariés. En présence d'une substance chimique anti-radicalaire, on capture des électrons non appariés de façon stoechiométrique et les produits de la réaction ne sont plus absorbés que vers 470 nm. Cela s'explique par une diminution de l'absorption à 517 nm liée à la décoloration de la solution de DPPH. La méthode de DPPH est basée sur la réduction d'une solution alcoolique de l'espèce radicalaire stable DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) en présence d'un antioxydant donneur d'hydrogène, qui aboutit à la formation d'une forme non radicalaire, le DPPH-H. Le DPPH est un radical libre de couleur violette qui devient jaune quand il est réduit par un hydrogène antioxydant[164].

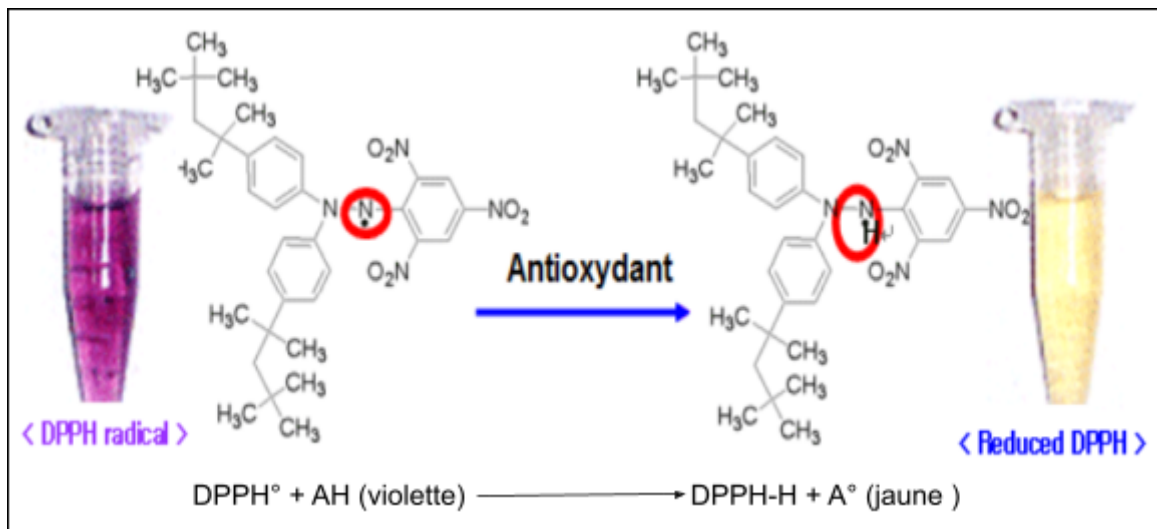


Figure III.5 : Action d'un antioxydant sur le radical libre DPPH[164]

Il est possible de suivre la réaction par spectrophotométrie dans le visible et de calculer le pourcentage d'inhibition du DPPH par l'échantillon à partir de l'absorbance selon la formule

$$\text{I \%} = \frac{A_0 - A_e}{A_0} \times 100$$

avec A0 : Absorbance du témoin

Ae : Absorbance d'échantillon

Le IC50 est la concentration définie comme la quantité de produit dans l'échantillon nécessaire pour réduire de 50 % les radicaux libres (DPPH). La concentration inhibitrice médiane peut également être déduite à partir de la courbe de variation du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration.

L'évaluation de l'activité antioxydante des extraits (CEE et CEaq) et du standard acide gallique(AG) et acide ascorbique (AA) été réalisée en utilisant le radical libre DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) comme indicateur. Pour ce faire, différentes concentrations de chaque extrait sont préparées. On prélève 1 mL de chaque concentration d'extrait, auquel on ajoute 3 mL de solution méthanolique de DPPH, préalablement préparée à une concentration de 4 mg/100 mL. Les tubes sont ensuite incubés à l'obscurité pendant 30 minutes. Enfin, l'absorbance de chaque solution est mesurée à une longueur d'onde de 517 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis

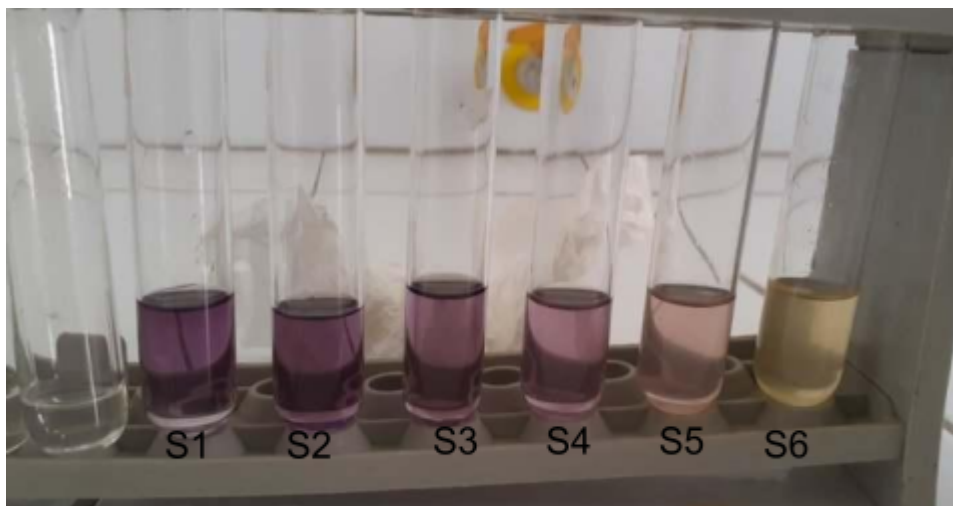


Figure III.6 : Test de DPPH des extraits de citron

III.7. Synthèse des nanoparticules de l'oxyde de nickel et de leurs nanocomposites hybrides avec l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit.

La synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiONPs) a été réalisée en utilisant des extraits de zeste de citron (éthanolique (CEE) et aqueux -(CEaq)) ainsi que l'acide gallique (AG). Dans un Erlenmeyer de 250 ml, 3,73 g d'acétate de nickel tétrahydraté sont dissous dans 50 ml d'eau distillée et chauffés avec agitation constante. Une solution d'extrait est ajoutée goutte à goutte jusqu'à ce que la couleur de la solution devienne vert foncé. Ensuite, la solution est chauffée à 60°C pendant 1 heure, centrifugée à 4000 tr/min pendant 15 minutes. En fin, le précipité est lavé, séché à 80°C pendant 48 heures, puis calciné à 450°C pendant 4 heures. Les nanoparticules obtenues sont nommées :

- **CEE-NiONPs** : Nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisées par l'extrait éthanolique de *Citrus limon*.
- **CEaq-NiONPs** : Nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisées par l'extrait aqueux de *Citrus limon*.
- **AG-NiONPs** : Nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisées par l'acide gallique.

Pour la synthèse des nanocomposites hybrides à base d'oxyde de graphène (GO), le GO est synthétisé par la méthode de Hummers[57]. Dans un Erlenmeyer de 500 ml, 400 mg de GO et

800 mg de nanoparticules (CEE-NiONPs, CEaq-NiONPs, AG-NiONPs) sont dispersés dans 400 ml d'eau distillée par sonication pendant 1 heure, puis chauffés à 60°C avec agitation pendant 1 heure. La solution est centrifugée à 4000 tr/min pendant 10-15 minutes. En fin, le précipité est lavé et séché à 80-100°C pendant 48 heures. Les nanocomposites obtenus sont :

- **CEE-GO/NiO** : Oxyde de graphène décoré par des nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisées par l'extrait éthanolique de *Citrus limon*.
- **CEaq-GO/NiO** : Oxyde de graphène décoré par des nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisées par l'extrait aqueux de *Citrus limon*.
- **AG-GO/NiO** : Oxyde de graphène décoré par des nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisées par l'acide gallique.

Pour la synthèse d'oxyde de graphène réduit décoré par des nanoparticules de nickel (rGO-NiONPs), dans un Erlenmeyer de 1 L, 500 mg de GO et 1,1 g de sels de nickel hydratés sont mélangés avec 500 ml d'eau distillée. Après sonication pendant 1 heure, 20 ml de l'extrait choisi sont ajoutés et la solution est chauffée à 60 °C pendant 5 heures. Après centrifugation à 4000 tr/min pendant 20 minutes et plusieurs lavages, le précipité est séché à 80-100°C pendant 48 heures. Les nanocomposites obtenus sont :

- **CEE-rGO/NiO** : Oxyde de graphène réduit décoré par des nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisées par l'extrait éthanolique de *Citrus limon*.
- **CEaq-rGO/NiO** : Oxyde de graphène réduit décoré par des nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisées par l'extrait aqueux de *Citrus limon*.
- **AG-rGO/NiO** : Oxyde de graphène réduit décoré par des nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisées par l'acide gallique.

Ces nanocomposites présentent des propriétés améliorées pour diverses applications, avec des nanoparticules d'oxyde de nickel uniformément dispersées sur la surface du graphène.

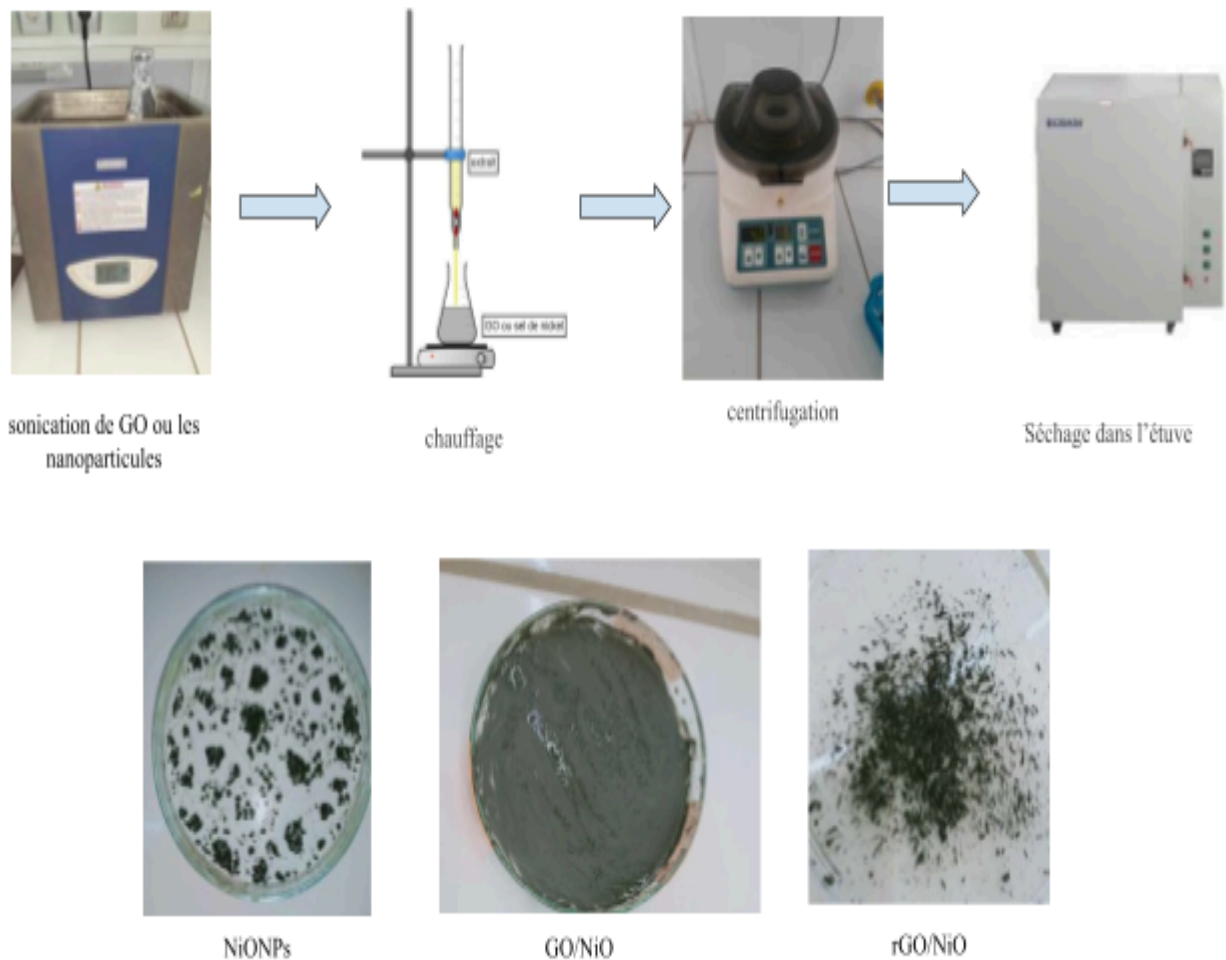


Figure III.7 Protocole de synthèse verte des nanomatériaux (NiONPs,GO/NiO et rGO/NiO)

III.8. Caractérisation des nanocomposites d'oxyde de nickel et des nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit

Plusieurs méthodes spectrales ont été utilisées pour caractériser les nanoparticules d'oxyde de nickel et les nanocomposites hybrides à base d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit, synthétisés à partir d'extraits de zestes de citron.

III.8.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible, qui utilise des longueurs d'onde dans les domaines ultraviolet

(UV) et visible du spectre électromagnétique, a été employée pour enregistrer les spectres UV des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiONPs), des composites hybrides GO/NiONPs et rGO/NiONPs. Les mesures ont été réalisées avec un spectrophotomètre à l'École Nationale Supérieure de Biotechnologie - Taoufik Khaznadar, Constantine en juin 2024. Cet appareil, permet d'obtenir des résultats fiables et précis et de mesurer l'absorbance selon la loi de Beer-Lambert. .

III.8.2. Spectroscopie Infrarouge FT-IR

La spectroscopie infrarouge FT-IR (Fourier Transform InfraRed) est une technique d'analyse spectroscopique qui utilise la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique pour identifier des groupement présents dans un échantillon. Elle convertit un signal temporel en signal fréquentiel pour analyser comment les liaisons chimiques d'un échantillon absorbent la lumière infrarouge, produisant ainsi un spectre caractéristique. Ce spectre permet d'identifier les groupements de l'échantillon grâce à leurs interactions spécifiques avec la lumière infrarouge.[165]

Pour déterminer la composition chimique des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiONPs), ainsi que des composites hybrides GO/NiONPs et rGO/NiONPs synthétisés avec trois extraits différents (CEaq, CEE, AG), nous avons utilisé un spectromètre Thermo Scientific équipé d'un logiciel avancé. Cet appareil permet d'obtenir des résultats précis et fiables en analysant les échantillons.

III.8.3. Diffraction des Rayons X (DRX ou XRD)

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée à l'aide d'un goniomètre standard intégré dans le système SmartLab. L'échantillon étudié, comprenant les nanoparticules d'oxyde de nickel (CEE-NiONPs, CEaq-NiONPs, AG-NiONPs) l'oxyde de graphène décoré par des nanoparticules d'oxyde de nickel (CEaq-GO/NiO, AG-GO/NiO), et l'oxyde de graphène réduit décoré par des nanoparticules de nickel (CEaq-rGO/NiO, AG-rGO/NiO), a été exposé à des rayons X émis par une source hermétique avec une cible en cuivre (Cu), utilisant une longueur d'onde Alpha1 de 1.540593 Å. Le goniomètre, avec un rayon ajustable entre 90.0 et 331.0 mm, a permis une mesure précise des angles de diffraction. Les paramètres critiques tels que la tension

et le courant ont été rigoureusement optimisés pour assurer la reproductibilité et la fiabilité des résultats. Cette configuration expérimentale a facilité une caractérisation détaillée et précise des propriétés structurales de l'échantillon.

Les analyses ont été conduites à l'Université Blida 1, par le Service d'Analyse du Laboratoire de Recherche en Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire (LCPMM).

III.9. Évaluation des propriétés biologiques des nanoparticules d'oxyde de nickel et des nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit

III.9.1. L'activité antioxydante

Pour évaluer l'activité antioxydante des nanoparticules d'oxyde de nickel (CEaq-NIONPs, CEE-NiONPs, AG-NiONPs) ainsi que des nanocomposites hybrides à base d'oxyde de graphène (CEaq-GO/NiO, CEE-GO/NiO, AG-GO/NiO) et des nanocomposites hybrides à base d'oxyde de graphène réduit (CEaq-rGO/NiO, CEE-rGO/NiO, AG-rGO/NiO), un protocole standardisé a été suivi. Dans ce protocole, une solution de test à une concentration de 0,25 mg/mL dans du méthanol a été préparée pour chaque type d'échantillon. À cette solution, 3 mL de solution méthanolique de DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) à une concentration de 4 mg/100 mL ont été ajoutés. Les tubes ont été incubés à l'obscurité pendant 30 minutes à température ambiante pour permettre la réaction entre les échantillons et le radical libre DPPH. Ensuite, l'absorbance de chaque mélange a été mesurée à une longueur d'onde de 517 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis

III.9.2. L'activité antibactérienne

A. Souches bactériennes utilisées

Les souches utilisées dans les tests de l'activité bactérienne font partie des microorganismes isolés à partir de produits pathologiques, provenant du laboratoire d'analyse médicale de l'Hôpital EPH - Hôpital Ibrahim Trichine (Faubourg). Dans ce travail, quatre souches bactériennes ont été utilisées (voir tableau III.1).

Tableau III.1 : Souches bactériennes utilisées

Souches utilisées	Gram
<i>Staphylococcus aureus</i>	+
<i>Bacillus cereus</i>	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-
<i>salmonella enterica</i>	-

B. Évaluation de l'activité antibactérienne

Nous avons testé l'effet antibactérien pour des nanocomposites hybrides à base d'oxyde de graphène (CEaq-GO/NiO, CEE-GO/NiO, AG-GO/NiO) et des nanocomposites hybrides à base d'oxyde de graphène réduit (CEaq-rGO/NiO, CEE-rGO/NiO, AG-rGO/NiO) sur la croissance de quatre souches par la méthode de diffusion en milieu solide (méthode des disques).

Le principe de cette méthode repose sur la diffusion du composé antibactérien en milieu solide. Dans une boîte de pétri, une suspension bactérienne incubée de 18 à 24 heures de chaque souche bactérienne est préparée avec l'eau physiologique (NaCl).

Des boîtes de Pétri contenant la gélose de Mueller Hinton sont inoculées. À la surface de chaque boîte, on dépose quatre disques de papier filtre (Whatman n° 5) stériles de 6 mm de diamètre imbibés par 10 µl d'une seule concentration de 20mg/ml d'échantillon supplémentée de DMSO. L'ensemble est incubé pendant 24 heures à 37°C. Cette méthode est dite l'antibiogramme [166].

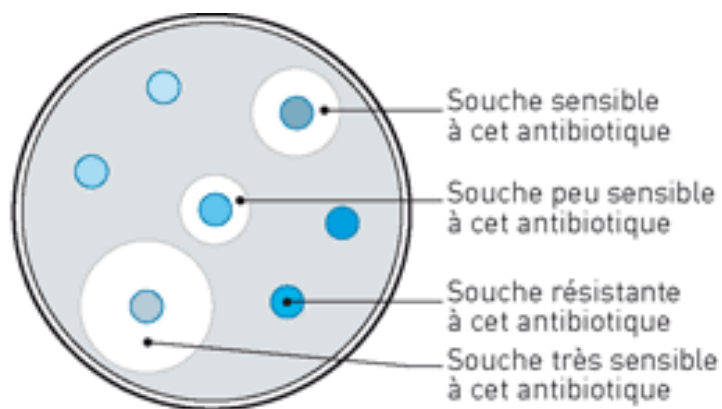


Figure III.8 : Méthode de diffusion sur disque[166]

- Repiquage des souches bactériennes

Afin d'obtenir des souches pures et jeunes, nous avons effectué un prélèvement des souches bactériennes qui sont testées par anse et ensemencées selon la méthode de stries sur une boîte de Pétri coulée par gélose nutritive puis incubé 18 à 24 heures à 37°C.



Figure III.9 : Repiquage des souches bactériennes

- Préparation du milieu de culture

Le milieu est préparé en dissolvant dans un erlenmeyer, on introduit 38g de poudre de gélose pour Mueller –Hinton (MH) avec 1000 ml d'eau distillé. Ensuite, le mélange est chauffé sur une plaque chauffante avec agitation continue pour dissoudre la poudre de gélose. Une fois la gélose est dissoute, elle est versée dans des flacons puis stérilisé dans l'autoclave à 120C° pendant 20min. En fin, elle est conservée dans le réfrigérateur à 4°C. Avant l'utilisation, le milieu de culture Mueller-Hinton est fondé dans un bain marie à 95C° et coulé en boîte de pétrie avec une épaisseur de 3 mm (environ 10 ml par boîte), la gélose est pré-séché avant l'emploi.



Figure III. 10 : Écoulement du milieu de culture.

- Préparation des disques

Les disques de 6 mm de diamètre sont stérilisés à 120°C pendant 15 min par autoclavage puis sont chargés des nanoparticules et nanocomposites.

- Ensemencement

L'ensemencement est fait à l'aide d'un écouvillon stérile trempé dans la suspension microbienne. Puis, on flotte l'écouvillon sur la totalité de la surface de MH, en haut et en bas, en strie serrée, un étalement uniforme en nappe.



Figure III.11 : Ensemencement bactérien a) Préparation de la souche bactérienne avec de l'eau physiologique (NaCl) b) Ensemencement sur une boîte de Pétrie.

- Dépôt des disques

À l'aide d'une pince stérile, les disques stérilisés, de 6 mm de diamètre, sont imbibés et imprégnés par différentes concentrations des solutions à tester. Le volume pris de chaque concentration est de l'ordre de 20 μL , et sont déposés sur la surface de gélose inoculée avec les souches testées. Les boîtes de pétri sont incubées à l'étuve pendant 24h à 37°C

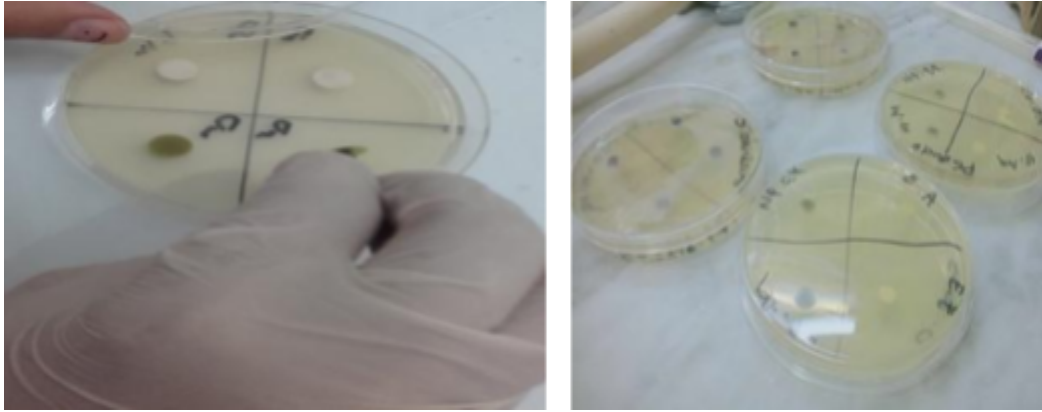


Figure II.12 : Dépôt des disques dans des boîtes de Pétri.

- Lecture de l'aromatogramme

L'activité bactérienne se manifeste par l'apparition d'un halo d'inhibitions de la croissance bactérienne autour des disques contenant l'extrait à tester.

Le résultat de cette activité est exprimé par le diamètre de la zone d'inhibition (mm) et peut être symbolisé par des croix. La souche ayant un diamètre :

- $D < 10\text{mm}$: Souches résistantes(-).
- $10\text{mm} \leq D \leq 16\text{mm}$: Souches sensibles(+).
- $16\text{mm} \leq D \leq 28\text{mm}$: Souches très sensibles (++).
- $D > 28\text{mm}$: Souches extrêmes sensible (+++) [167].

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Rendement et composition des extraits par chromatographie sur couche mince.

Le rendement d'extraction ou de synthèse mesure l'efficacité avec laquelle une substance est obtenue par rapport à la quantité maximale théoriquement possible, exprimée en pourcentage. C'est une mesure clé en chimie et en pharmacologie pour évaluer la performance des processus de production. Des paramètres tels que la qualité initiale du matériel végétal, les conditions opératoires et les méthodes de traitement peuvent tous influencer sur le rendement.

Le rendement de l'extrait éthanolique obtenu après délipidation des zestes de citron par le n-hexane est de 27,52 %. Ce résultat est significatif, car plus d'un quart des composés présents dans le zeste de citron sont extraits.

Les résultats obtenus de la chromatographie sur couche mince (CCM) montrent, à $\lambda = 365$ nm, des taches colorées distinctes, ce qui indique que les extraits aqueux et éthanoliques contiennent une diversité de composés avec une polarité variable. L'extrait éthanolique (CEE) est plus riche que l'extrait aqueux (CEaq). Cela peut s'expliquer par le fait que l'extrait aqueux contient principalement des composés très polaires, tandis que l'extrait éthanolique contient une gamme plus large de métabolites secondaires.

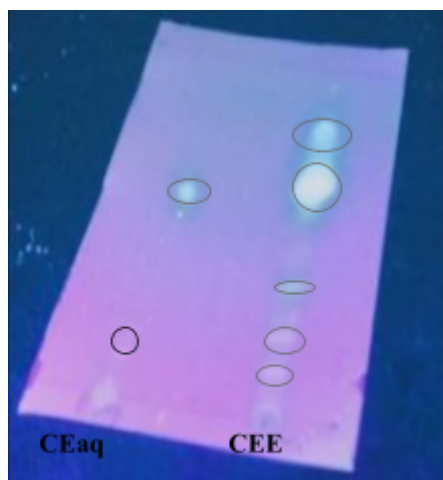


Figure IV.1 : Chromatographie sur couche CCM des extraits du zeste de citron après révélation par UV à $\lambda = 365$ nm

IV.2. Dosage des polyphénols totaux et des flavonoïdes des extraits.

Les analyses quantitatives des phénols totaux, ont été déterminées à partir de l'équation de la régression linéaire de la courbe d'étalonnage, tracée de l'acide gallique utilisé comme standard.

Tableau IV.1 : Absorbances de l'acide gallique en fonction de concentration.

Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	7	15	31	62	125	200
Absorbance (nm)	0.123	0.219	0.383	0.713	1.299	1.765

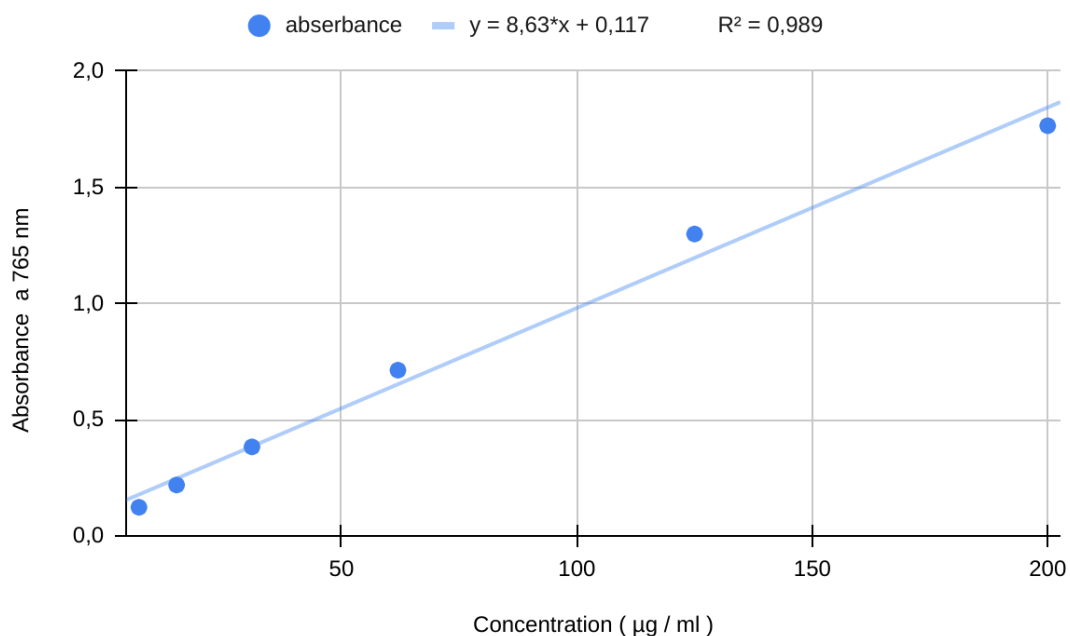


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

Les taux des flavonoïdes des extraits ont été calculés à partir de la courbe d'étalonnage, tracée en utilisant la quercétine comme standard.

Tableau IV.2 : Absorbance de la quercétine en fonction de concentration.

Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	3.125	6.25	12.5	25	50
Absorbance (nm)	0.103	0.211	0.414	0.837	1.570

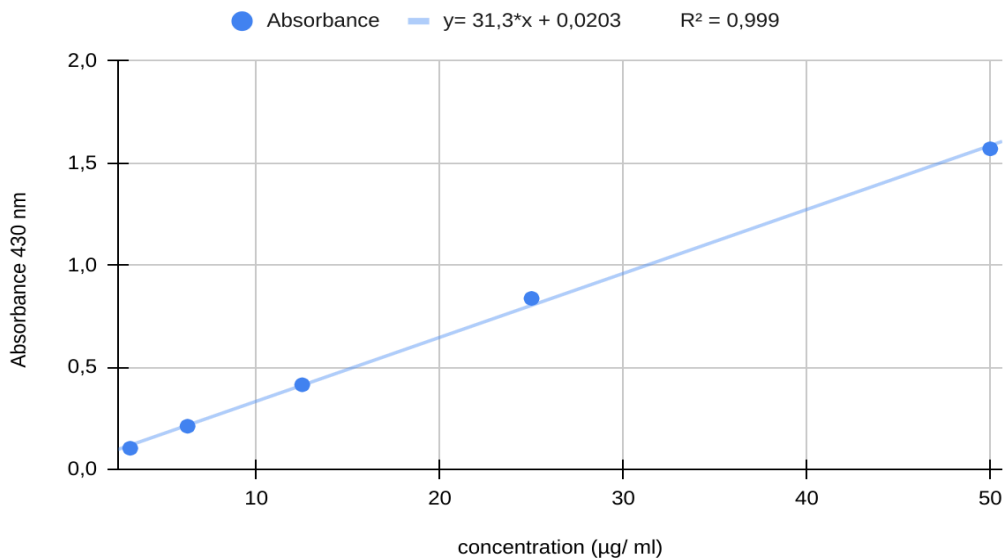


Figure IV.3 : Courbe étalonnage de la quercétine

La teneur en composés phénoliques totaux ou en flavonoïdes (T) est calculée par la relation

suivante : $T = \frac{C \times V}{M}$.

- C : Concentration équivalente en acide gallique ou en quercétine en ($\mu\text{g/ml}$).
- V : Volume d'extrait (ml).
- M : Poids d'extrait brut utilisé (g).
- T : Teneur en composés phénolique (PPT) ou en flavonoïdes (FT).

Tableau IV.3 : Teneur en polyphénols totaux (PPT) et en flavonoïdes totaux (FT) des extraits éthanolique CEE et aqueux CEaq de zeste de citron

Extrait	PPT($\mu\text{g EAG /mg}$)	FT($\mu\text{g EQ /mg}$)
CEE	158	108.6
CEaq	116	60.6

Ces résultats montrent que l'extrait éthanolique a une teneur en composés phénoliques et en flavonoïdes significativement plus élevée que l'extrait aqueux. Cela peut être attribué à la capacité de l'éthanol à extraire une gamme plus large des composés de la matrice végétale, y compris des composés légèrement apolaires, en plus des composés polaires.

La teneur de polyphénols totaux plus élevée que la teneur en flavonoïdes, car Les flavonoïdes sont en effet une sous-classe de polyphénols. Cela signifie que tous les flavonoïdes sont des polyphénols, mais tous les polyphénols ne sont pas des flavonoïdes. Cela peut être dû à la présence d'autres classes de polyphénols en plus des flavonoïdes, tels que les acides phénoliques, les tanins, les stilbènes, etc.

IV.3 Activité antioxydante des extraits

Dans ce travail, nous avons étudié l'activité antioxydante de deux extraits de zeste citron (extrait éthanolique CEE et extrait aqueux CEaq) par la méthode de pigage du radical libre DPPH.

Afin de comparer leurs activités, nous avons utilisé l'acide ascorbique (AA) et l'acide gallique (AG) comme molécules de référence. Le pourcentage d'inhibition est calculé par la formule

$$\text{suivante : } PI \% = \frac{A_0 - A_e}{A_0} \times 100$$

avec A0 : Absorbance du témoin

Ae : Absorbance d'échantillon

Tableau IV.4 : Pourcentages d'inhibition des extraits de zeste citron (CEE , CEaq) de l'acide gallique (AG) et de l'acide ascorbique (AA).

Concentration (mg/ml) \ extraits	$7,8 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-2}$	$6,2 \times 10^{-2}$	0,125	0,25	0,5	1	2
CEE				10,4	20,6	37,8	64	68,36	80
CEaq				7,99	13,03	24,4	40,58	60,92	73,27
Ac . Ascorbique			9,3	28,51	64,55	73,86	77,25	80	86
Ac. Gallique	16	20,26	39,77	73,35	86,86	88,74	92,49	95,12	98,03

Les valeurs obtenues ont permis de tracer les courbes représentées sur la figure II.4, qui représentent la variation du pourcentage d'inhibition en fonction des concentrations des extraits et des standards.

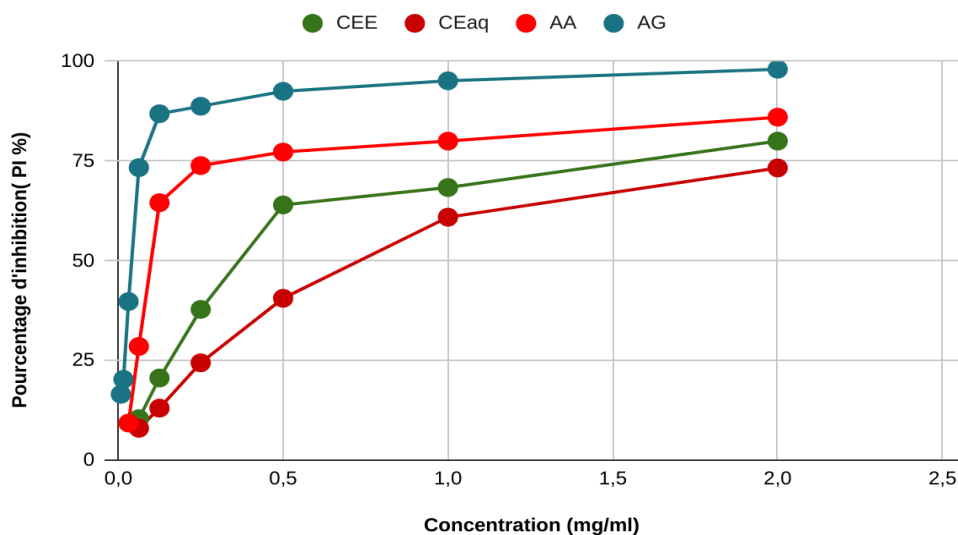


Figure IV.4 : Pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des différentes concentrations des extraits de zeste de citron (CEE et CEaq), de l'acide gallique (AG) et l'acide ascorbique (AA).

Les extraits présentent une activité de piégeage du radical libre DPPH inférieure à celle des standards, l'activité de l'acide ascorbique étant inférieure à celle de l'acide gallique.

L'extrait éthanolique montre une activité plus élevée que l'extrait aqueux. Cette variation pourrait être due à la teneur en polyphénols des extraits, car les polyphénols sont connus pour leur capacité à neutraliser le radical DPPH, en raison de leur structure chimique. Il est également important de ne pas négliger les autres composés phénoliques mineurs, car la synergie entre les différents produits chimiques peut influencer l'activité biologique.

La concentration inhibitrice médiane (IC_{50}) est calculée graphiquement à partir de la courbe de pourcentage d'inhibition de DPPH.

Les valeurs des IC_{50} trouvées pour les deux extraits (CEE et CEaq) de zeste de citron, ainsi que l'acide gallique (AG) et l'acide ascorbique (AA) sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.5 : Valeurs des IC_{50} des extraits de zeste de citron, de l'acide gallique et l'acide ascorbique .

Extraits	CEE	CEaq	AG	AA
IC50 (mg/ml)	0,37	0,756	0,055	0,141

Ces résultats sont représentés sous forme d'Histogramme dans la figure ci-dessou :

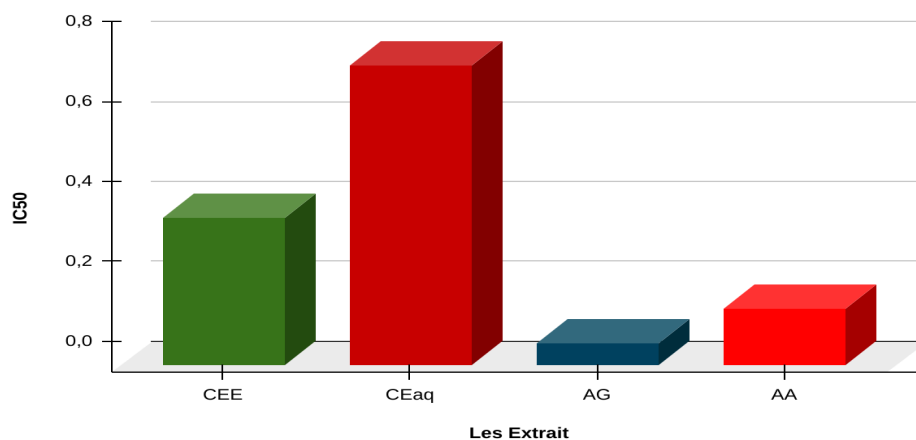


Figure IV.5 : Histogramme des valeurs IC_{50} des extraits et des standards.

L'effet d'inhibition des extraits vis-à-vis le radical DPPH est exprimé par la concentration d'inhibition à 50%. Les IC₅₀ obtenus ont montré que l'acide gallique présente la valeur la plus faible (IC₅₀= 0.055 mg/ml) suivie par l'acide ascorbique avec un IC₅₀ égale à 0.141 mg/ml et qui montre une activité très importante par rapport aux extraits (éthanolique CEE et aqueux CEaq) qui présentent des valeurs à 0,37 et 0,75 mg /ml .

Ces résultats permettent de classer les extraits par rapport aux standards selon leur pouvoir antioxydant décroissent comme suit : l'acide gallique >l'acide ascorbique >l'extrait éthanolique >l'extrait aqueux.

IV.4. Rendement des nanoparticules et des nanocomposites hbrides.

La masse et le rendement des NPs de l'oxyde de nickel et des nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.6 : Rendement des NPs de l'oxyde de Nickel (NiO) des et des nanocomposites hybrides à base de GO préparés à partir des extraits éthanoliques et aqueux de *Citrus limon* (CEE, CEaq), de l'acide gallique (AG)

NiONPs			
	CEaq-NiO	CEE-NiO	AG-NiO
Masse (g)	1,28	0,45	1,34
Rendement (%)	34,23	12,06	35,92
GO/NiONPs			
	CEaq-GO/NiO	CEE-GO/NiO	AG-GO/NiO
Masse (g)	0,46	0,179	0,48
Rendement (%)	38,7	14,91	44,22

NiONPs			
rGO/NiONPs			
	CEaq-rGO/NiO	CEE-rGO/NiO	AG-rGO/NiO
Masse (g)	0,136	0,099	0,161
Rendement (%)	5,69	3,75	11,71

Les résultats de cette étude montrent que le choix de l'extrait utilisé pour la synthèse des nanomatériaux a un impact significatif sur les rendements obtenus. L'acide gallique (AG) se distingue par les rendements les plus élevés dans tous les cas, suggérant une efficacité accrue dans la formation et l'intégration des nanoparticules d'oxyde de nickel et des nanocomposites hybrides. Pour les extraits de zeste de citron, l'extrait aqueux a donné des rendements supérieurs à ceux de l'extrait éthanolique, avec une performance généralement meilleure dans les nanocomposites GO/NiONPs par rapport aux rGO/NiONPs.

Le citron, riche en composés phénoliques, libère des ions hydrogène qui agissent comme catalyseurs dans la déshydratation de l'oxyde de graphène (GO), favorisant ainsi la formation de rGO à base de carbone sp². Cette propriété est cruciale car elle influence directement le rendement et l'efficacité des nanocomposites formés.

IV.5. Test de solubilité

Avant d'évaluer les propriétés spécifiques des nanocomposites, il est crucial de comprendre leur comportement en solution. La solubilité est un paramètre fondamental qui affecte directement l'efficacité et l'applicabilité des nanomatériaux dans divers contextes. Les tests de solubilité ont été effectués pour trois types de nanocomposites : les nanoparticules d'oxyde de nickel (NiONPs), les nanocomposites à base d'oxyde de graphène (GO-NiONPs) et les nanocomposites à base d'oxyde de graphène réduit (rGO-NiONPs). Les solvants utilisés pour ces tests sont l'eau, le méthanol et le DMSO (diméthylsulfoxyde). Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous, indiquant la solubilité relative de chaque nanocomposite dans les différents solvants.

Tableau IV.7 : Solubilité des Nanomatériaux NiONPs, GO/NiO, et rGO/NiO dans différents solvants

Solvants	Eau	Méthanol	DMSO
NiONPs	+	+	++
GO-NiONPs	++	++	+++
rGO-NiONPs	++	++	++++

IV.6. Caractérisation des nps de l'oxyde de nickel et des nanocomposites hybrides.

IV.6.1. Caractérisation des NPs de l'oxyde de Nickel .

La caractérisation des NPs de l'oxyde de Nickel synthétisés (NiO) a été réalisée, par la spectroscopie infrarouge (IR), spectroscopie UV-visible et la diffraction des rayons X (DRX). Ces techniques combinées offrent une compréhension complète des propriétés structurales, chimiques et optiques des nanocomposites, ce qui est crucial pour leur application potentielle dans divers domaines technologiques.

IV.6.1.1. Analyse par IR

La spectroscopie IR permet d'analyser les liaisons chimiques présentes dans les nanoparticules. Pour les NiONPs, elle peut révéler les vibrations des liaisons Ni-O, ainsi que d'autres groupes fonctionnels présents sur la surface des nanoparticules. Cela donne des informations sur la composition chimique et la structure des nanoparticules NiO.

Les spectres IR enregistrés pour les nanoparticules de l'oxyde de nickel préparé à partir des extraits de zeste de citron (CEE et CEaq), l'acide gallique AG.

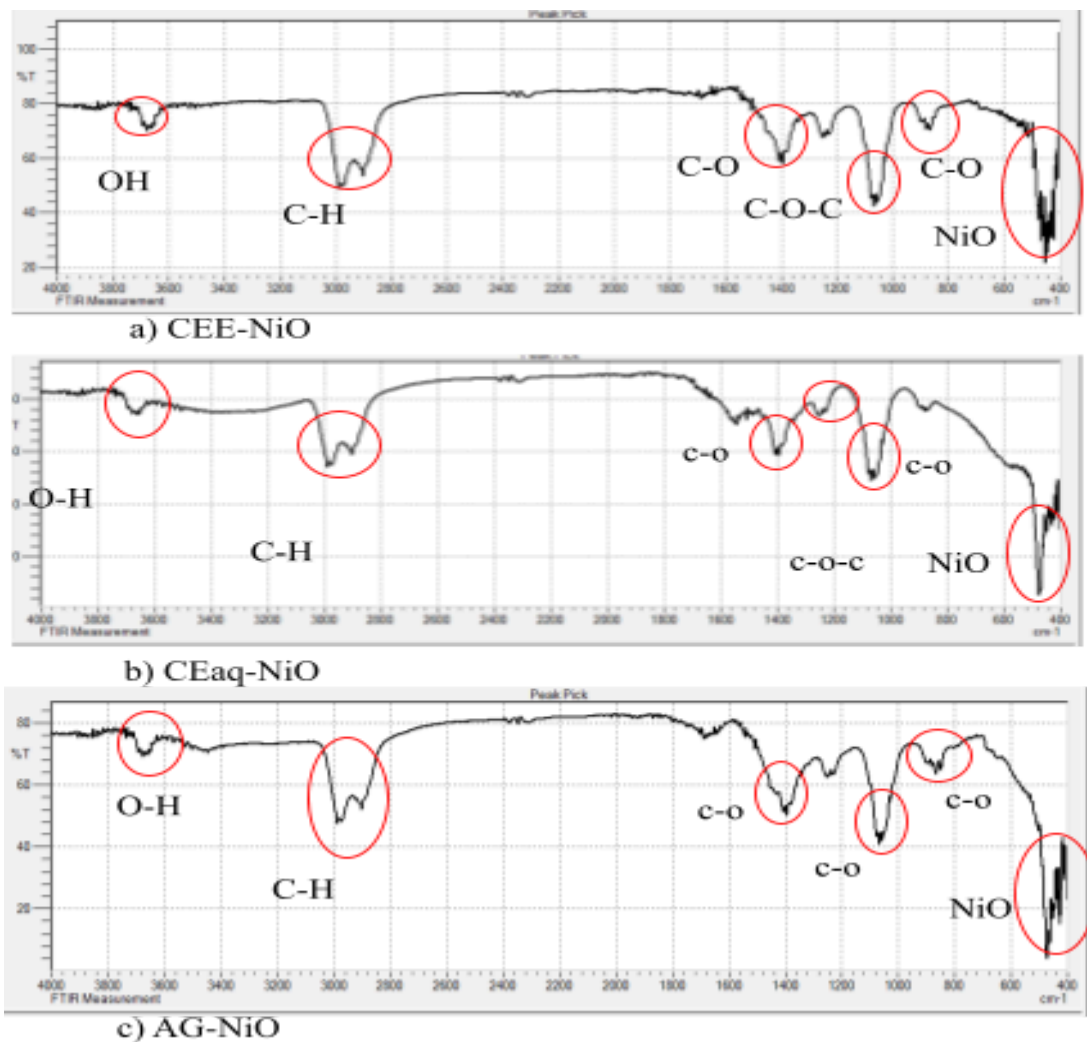


Figure IV.6 : Spectres IR des nanoparticules de l'oxyde de nickel synthésisé à partir des extraits
a)éthanolique CEE, b) aqueux CEaq, et c) l'acide gallique AG.

La formation de nanoparticules de l'oxyde de nickel est donnée par l'apparition d'une bande d'absorption entre 400- 500 cm⁻¹, indiquant la présence de liaisons Ni-O. Sur les trois spectres IR, nous observons des bandes d'absorption entre 1000-1500 cm⁻¹ correspondent aux vibrations symétriques et asymétriques associées aux groupes fonctionnels O-C=O et C-O.

La bande observée à environ 1200cm-1 correspond à l'étirement vibrant des groupes C-O-C de l'époxyde , De plus, une large bande d'absorption à 3676 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'étirement des groupements hydroxyles O-H.

IV.6.1.2. Analyse par UV-Vis

La spectroscopie UV-Vis est utilisée pour déterminer les propriétés optiques des nanoparticules. Pour les NiO, elle permet de mesurer l'absorption et la réflexion de la lumière dans la gamme UV-visible.

Les spectres UV-Vis enregistrés pour les nanoparticules de l'oxyde de nickel préparé à partir des extraits de zeste de citron (CEE et CEaq), et de l'acide gallique AG.

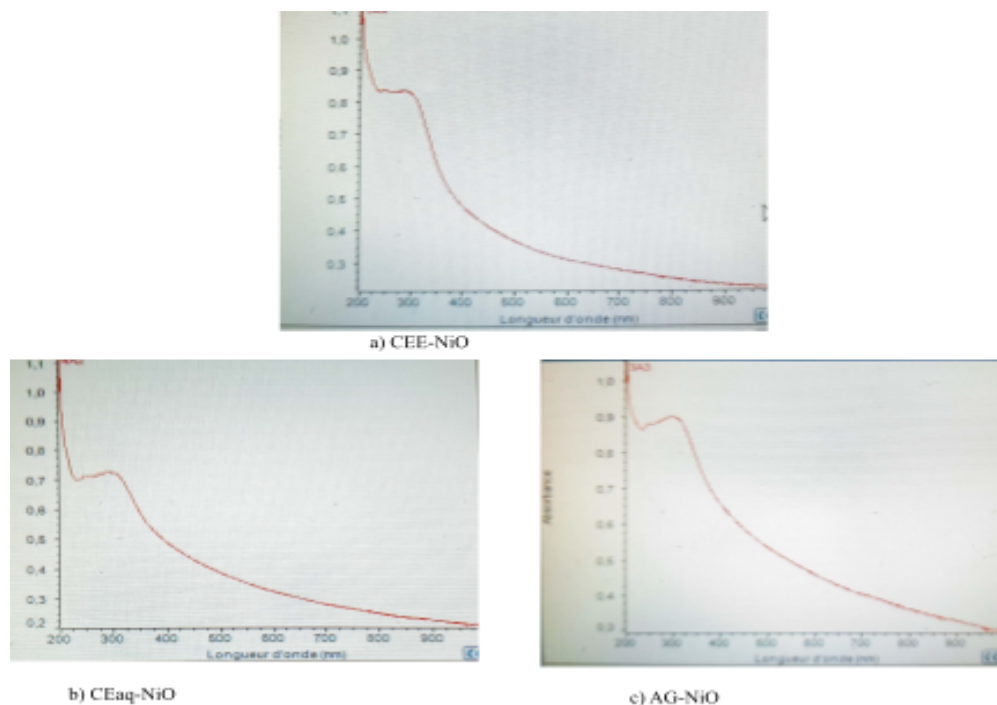


Figure IV.7 : spectres UV-visible des nanoparticules synthétisées à partir de a) Extrait éthanolique (CEE), b) Extrait aqueux (CEaq), et c) acide gallique (AG)

Les spectres des trois échantillons présentent une bande d'absorption dans la gamme 310-350 nm, cette bande correspond aux transitions électroniques typiques des nanoparticules de l'oxyde de nickel (NiONPs). Ces transitions se produisent entre la bande de valence et la bande de conduction, caractéristiques des semi-conducteurs de NiO.

Les résultats de l'analyse UV confirment la synthèse réussie des nanoparticules d'oxyde de nickel. Les variations d'absorbance entre les échantillons sont probablement dues aux différences dans la taille des particules et aux méthodes de synthèse utilisées.

IV.6.1.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).

La diffraction des rayons X est cruciale pour déterminer la structure cristalline des NiO. Elle permet d'identifier les phases cristallines présentes, d'estimer la taille des cristallites et d'analyser la pureté du matériau. Les pics de diffraction obtenus peuvent être comparés avec une base de données de structures cristallines pour identifier précisément la phase NiO et évaluer la qualité de la cristallinité.

Ci-dessous les spectres DRX enregistrés pour les nanoparticules de l'oxyde de nickel préparé à partir des extraits de zeste de citron (CEE et CEaq) et de l'acide gallique AG.

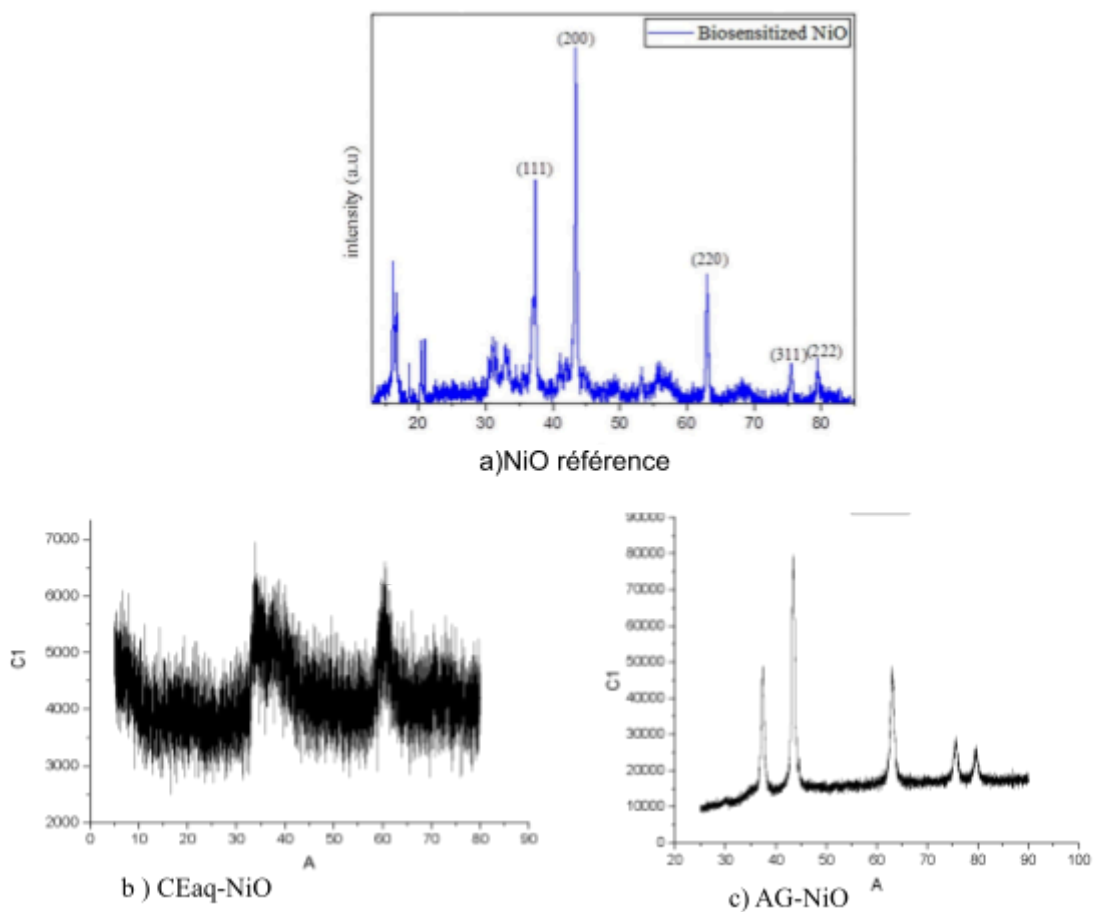


Figure IV.8 : Spectre de DRX des nanoparticules d'oxyde de nickel a) synthétisées à partir de référence, b) synthétisées à partir de l'extrait aqueux (CEaq) et c) à partir de l'acide gallique AG

Les spectres DRX de la figure IV.8 montrent la présence des pics à 37.3°, 43.3°, 63°, 75.4° et 79.4° correspondant respectivement aux plans cristallins (111), (200), (220), (311) et (222) confirmant la présence des nanoparticules de l'oxyde de nickel (NiONPs) sous sa forme cubique.

IV.6.2. Caractérisation des nanocomposites hybrides à base d'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (rGO).

La spectroscopie infrarouge (IR) et spectroscopie UV-visible (UV-Vis) ont été employées pour identifier et confirmer la présence de divers groupes fonctionnels dans les nanocomposites hybrides GO-NiO et rGO-NiO.

IV.6.2.1. Analyse IR

La spectroscopie IR a permis de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques dans les nanocomposites. Cela fournit des informations sur la composition chimique, la surface et la fonctionnalisation des matériaux.

Les spectres IR enregistrés pour l'oxyde de graphène GO et les nanocomposites hybrides GO-NiO et rGO-NiO préparé à partir des extraits de zeste de citron (CEE et CEaq) et de l'acide gallique AG.

A.GO

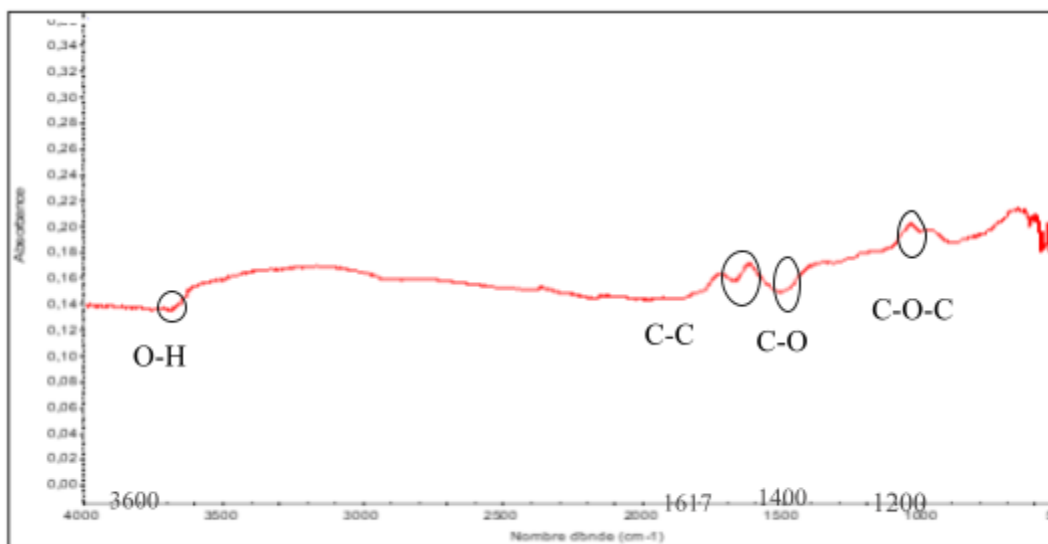


Figure IV.9 : Spectre FTIR de l'oxyde de graphène (GO)

Le spectre FT-IR de GO présente des bandes d'absorption à 3600 cm⁻¹ et 1400 cm⁻¹, qui sont attribués aux vibrations d'étirement des groupes O-H et C-O des acides carboxyliques présents sur les bords du GO. La bande apparaitre à environ 1200 cm⁻¹ correspond à la vibration d'étirement des groupes C-O-C de l'époxyde. De plus, les bandes à 1617 cm⁻¹ et 1500 cm⁻¹ suggèrent respectivement la présence de liaisons C=C et CO dans le GO, confirmant ainsi la structure chimique du GO.

B.GO/NIONPs

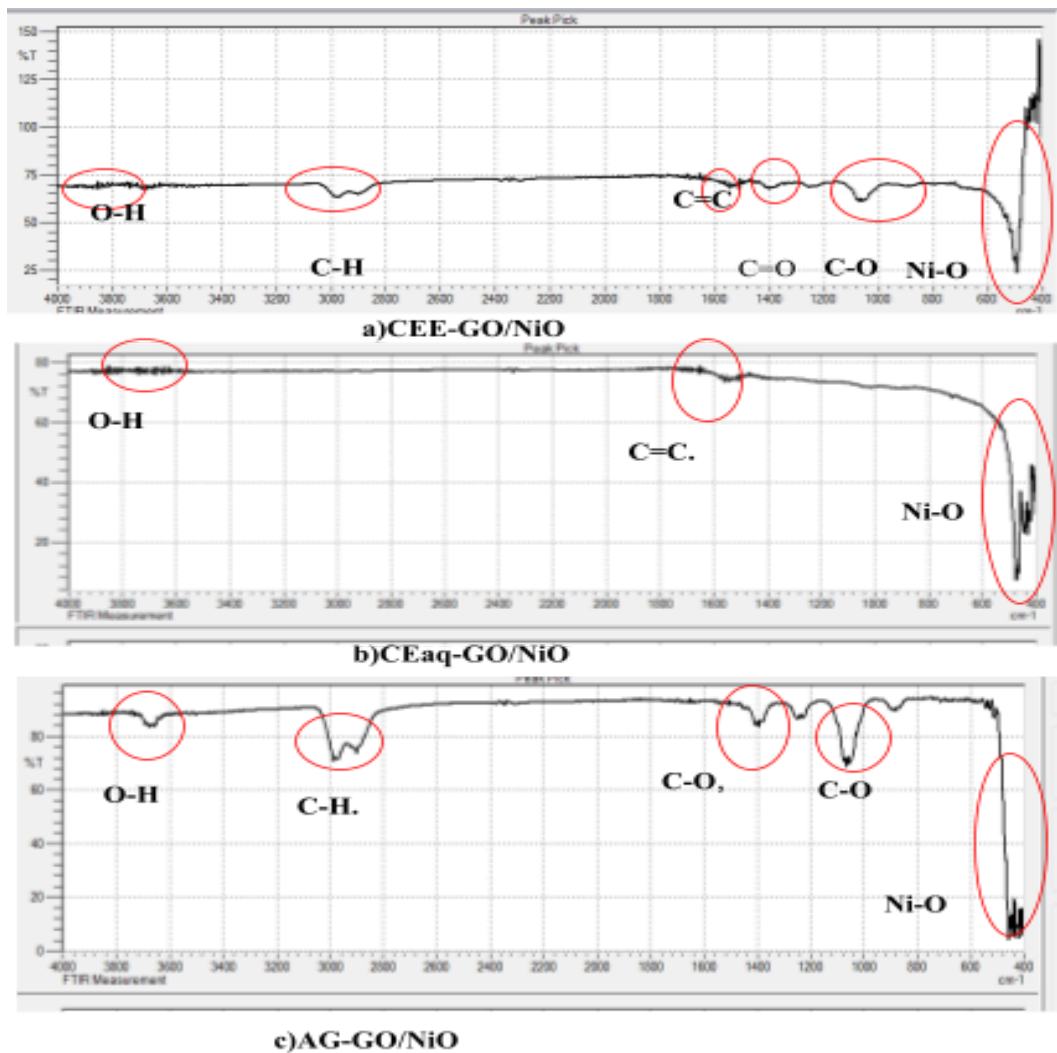


Figure IV.10 : Spectres IR de l'oxyde de graphène décoré par les Nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisées par ; a) extrait éthanolique (CEE), b) extrait aqueux (CEaq) et c) acide gallique (AG).

Les spectres FT-IR de l'oxyde de graphène décoré par les Nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisées par les deux extraits du citron et de l'acide gallique ont montrés des bandes des fonctions portés sur le GO de GO présente à 3600 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} , qui sont attribués aux vibrations d'étirement des groupes O-H et C-O des acides carboxyliques. Les bandes à environ 1200 cm^{-1} , 1617 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} correspondent respectivement aux groupements C-O-C, C-C et CO, confirmant ainsi la structure chimique du GO. De plus, les bandes spécifiques des liaisons Ni-O dans la région inférieure à 600 cm^{-1} confirment l'intégration réussie des nanoparticules.

En fait, l'introduction des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiONPs) dans les différents échantillons n'affecte pas significativement les bandes d'absorption principales du GO.

C.rGO/NIONPs

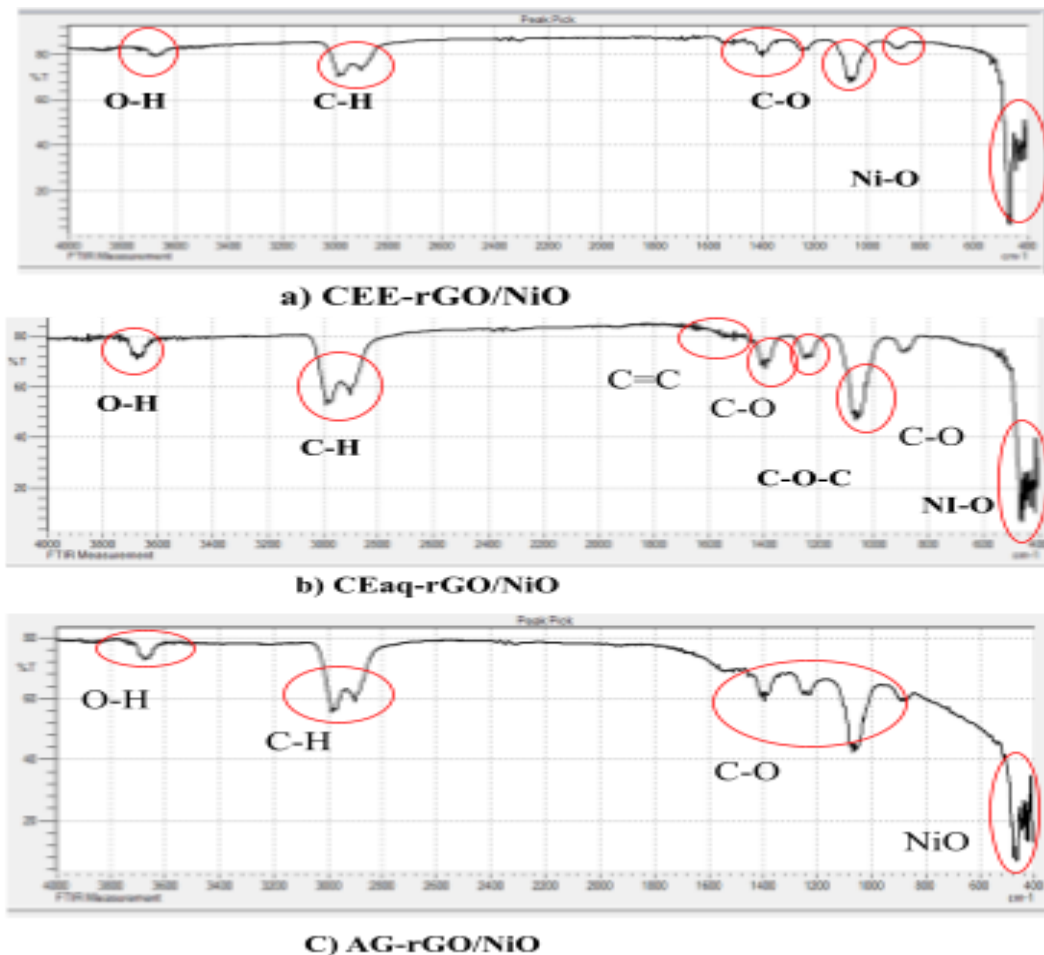


Figure IV.11 : Spectres IR de l'oxyde de graphène réduit décoré par les Nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisés par ; a) extrait éthanolique(CEE), b) extrait aqueux (CEaq) et c) acide gallique (AG).

L'analyse des spectres FT-IR de l'oxyde de graphène réduit décoré par les Nanoparticules d'oxyde de nickel rGO/NiONPs, montre que plusieurs bandes caractéristiques du GO sont réduites ou disparaissent, notamment celles des groupes hydroxyles O-H et epoxydes C-O-C. Cela indique une réduction effective du GO en rGO, accompagnée d'une diminution des groupes oxydés.

Les bandes spécifiques des liaisons Ni-O dans la région inférieure à 600 cm^{-1} confirment l'intégration réussie des nanoparticules de nickel dans les nanocomposites. Les variations dans l'intensité et la présence des bandes indiquent des différences subtiles dans l'interaction entre le rGO et les nanoparticules en fonction des agents réducteurs utilisés.

IV.6.2.2. Analyse par UV-vis

Les spectres UV-visible enregistrés pour le GO et les nanocomposites hybrides, GO-NiO et rGO-NiO préparées à partir des deux extraits de zeste de citron (CEE et CEaq) et de l'acide gallique AG sont présentés sur la figure IV.12.

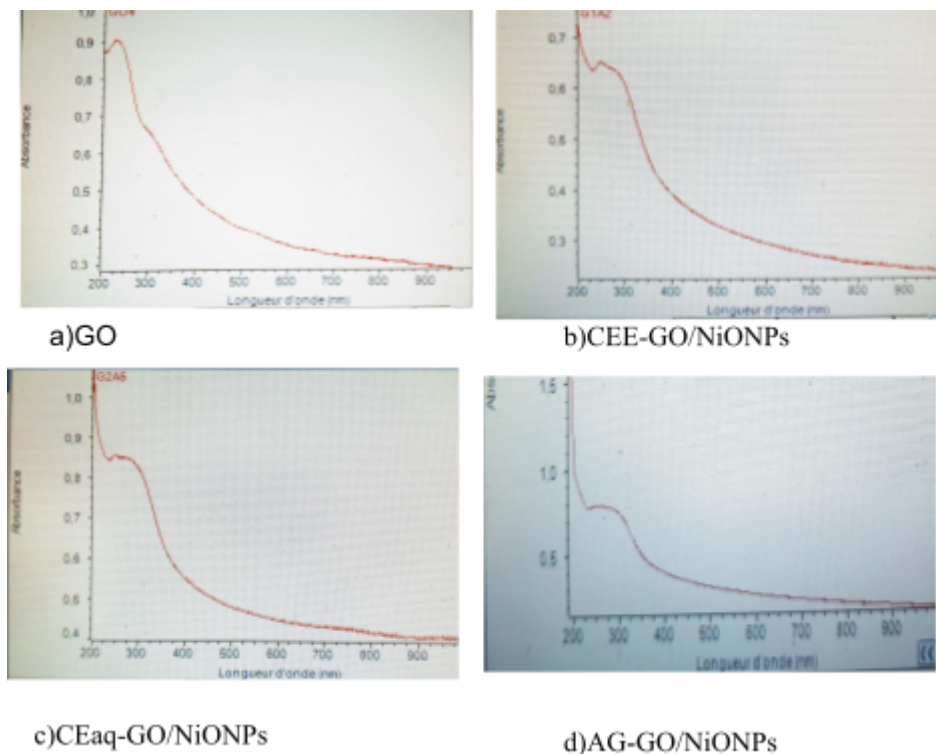


Figure IV.12 : Spectre UV-visible de a) l'oxyde de graphène et GO décoré par Nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisés par b)(extrait éthanolique (CEE) c) extrait aqueux (CEaq) et d) l'acide gallique (AG)

Le spectre UV-visible de l'oxyde de graphène (GO) présente une bande d'absorption à 250 nm caractéristique aux transitions $\pi-\pi^*$ des liaisons C=C dans l'oxyde de graphène. Pour les composites GO/NiO, les spectres UV-visible montrent une bande d'absorption dans l'intervalle de 230 à 310 nm, indiquant l'intégration réussie des nanoparticules d'oxyde de nickel dans la matrice de GO. Ces observations confirment que l'ajout des nanoparticules de NiO a significativement modifié les propriétés optiques du GO.

La variation des absorbances en fonction des différents extraits utilisés pour la synthèse des nanoparticules de NiO met en évidence l'impact crucial de la méthode de synthèse sur les caractéristiques finales des nanocomposites. Cette analyse souligne l'importance du choix approprié des extraits bioactifs et de la compréhension de leur interaction avec les matériaux de base.

rGO/NiONPs

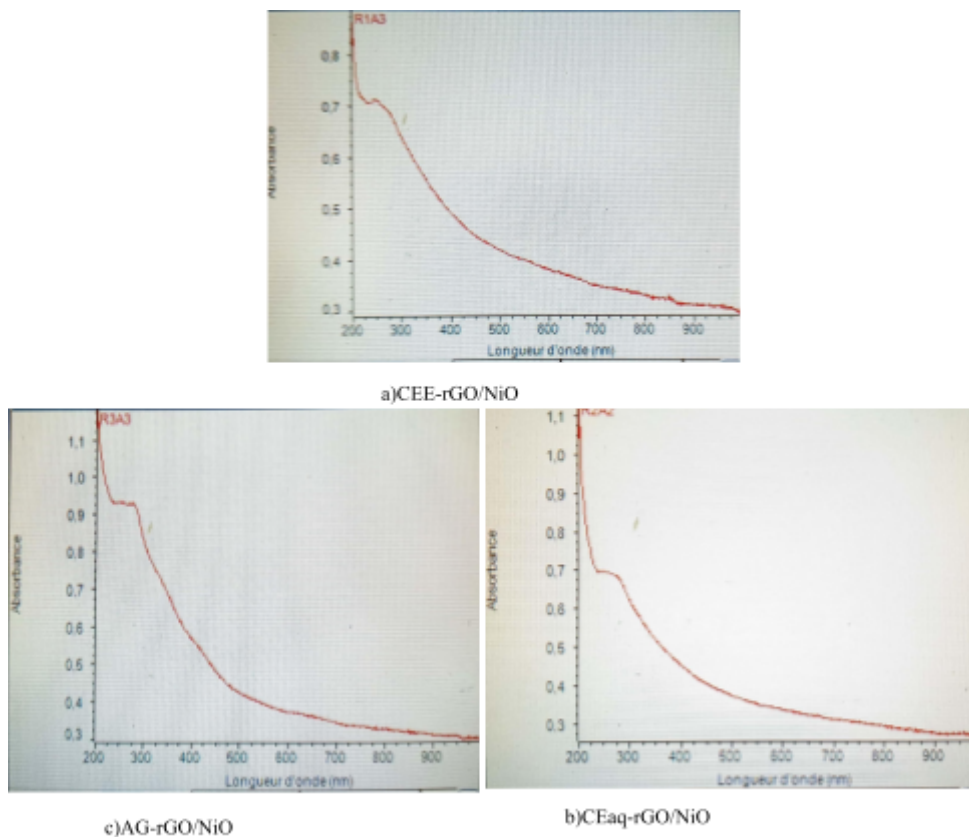


Figure IV.13 : Spectre UV-visible de l'oxyde de graphène réduit décoré par Nanoparticules d'oxyde de nickel synthétisés par a) extrait éthanolique (CEE) b) extrait aqueux (CEaq) et c) acide gallique (AG).

Les nanocomposites rGO/NiO synthétisés par de l'extrait éthanolique (CEE), l'extrait aqueux (CEaq) et l'acide gallique (AG) montrent une absorption dans la plage de 264 à 310 nm. Ce décalage vers des longueurs d'onde plus élevées par rapport au GO seul indique que la réduction du GO et l'intégration des nanoparticules de NiO ont été effectuées avec succès.

Cette absorption étendue est attribuée aux transitions électroniques dans les nanoparticules de NiO, confirmant ainsi leur présence et leur interaction avec la matrice de rGO. Bien que les spectres présentent des nuances dans l'intensité de l'absorption, tous les composites montrent une absorption significative dans la plage de 264 à 310 nm, ce qui indique une intégration cohérente des nanoparticules de NiO.

IV.6.2.3 analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour analyser la structure cristalline des nanoparticules NiO et des nanocomposites hybrides GO/NiO et rGO/ NiO.

A.GO

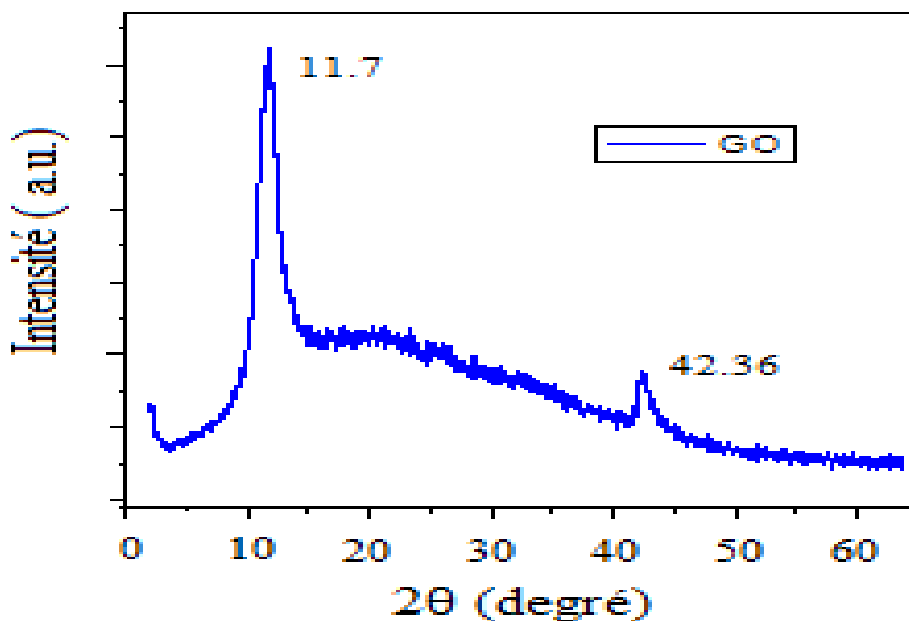


Figure IV.14 : Spectre DRX de l'oxyde de graphène (GO)

On observe sur le spectre DRX de l'Oxyde de Graphène (GO), Figure III.13, deux pics de diffraction situés à 11.7° et 42.3° caractéristiques aux GO. Le pic au voisinage de 10° (à 11.7°) est indicateur d'oxydation du graphite et de sa transformation en oxyde de graphène.

B.GO/NiO

L'analyse DRX des nanocomposites à base d'oxyde de graphène, synthétisés par extrait aqueux de citron (CEaq) et acide gallique (AG), est présentée dans la figure ci-dessous.

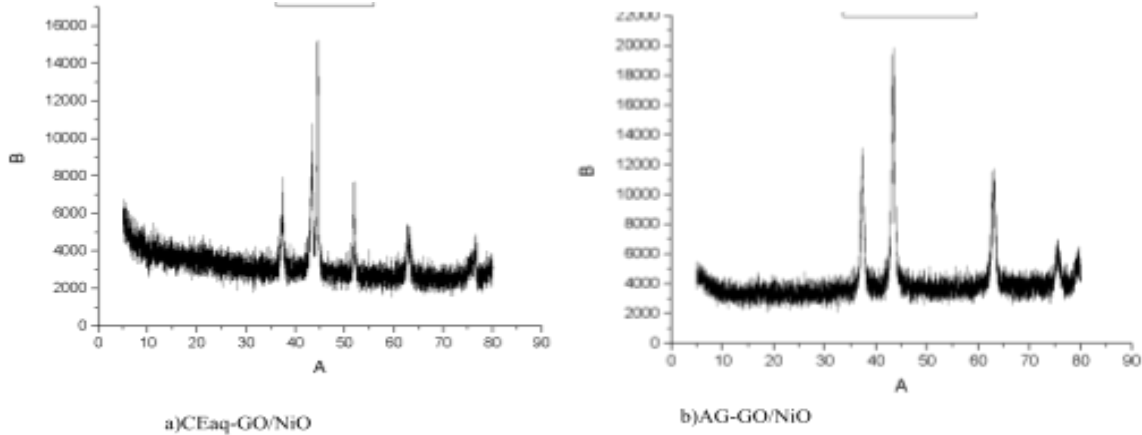


Figure IV.15 : Spectres DRX des nanocomposite à base d'oxyde de graphène a) extrait aqueux (CEaq)et b) acide gallique (AG)

par comparaison avec la littérature [169], l'apparition de cinq pics à 37°, 43°, 62°, 76°, et 79° indique la formation de nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO). Le pic observé aux alentours de 10° correspond à l'oxyde de graphène.

C.rGO/NiO

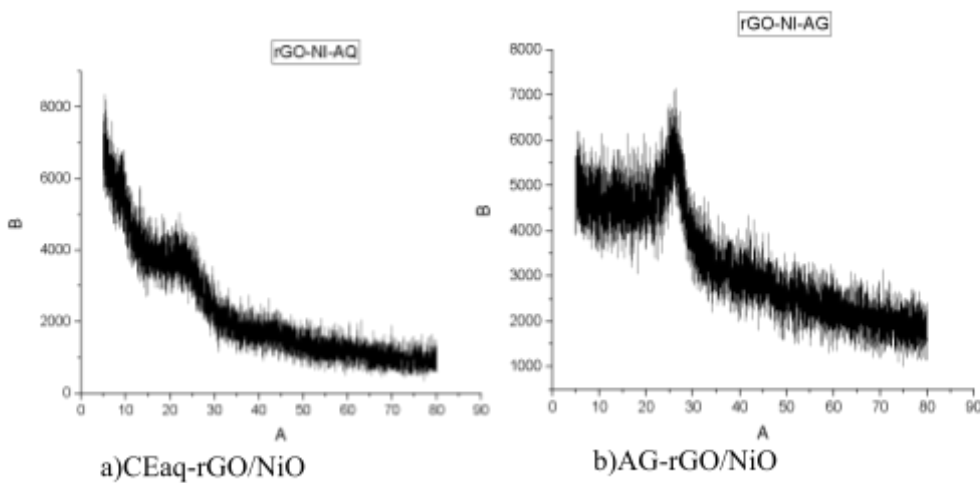


Figure IV.16:Spectres DRX des nanocomposite à base d'oxyde de graphène réduit à) extrait aqueux (CEaq) et b) acide gallique (AG)

Les spectres DRX des nanocomposites à base d'oxyde de graphène réduit, préparés à partir d'un extrait aqueux (CEaq) et d'acide gallique (AG), révèlent un pic entre 23° et 27°, ce qui indique la réduction de l'oxyde de graphène (GO) en oxyde de graphène réduit (rGO).

IV.7. Activité antioxydante des nanoparticules de l'oxyde de nickel(NiONPs).

L'activité antioxydante des nanoparticules de NiO préparées à partir de différents extraits de zeste de citron et de l'acide gallique (AG) a été mesurée à une concentration de 0,25 mg/ml, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.8 : Résultats de l'activité antioxydante de NiONPs synthétisés à partir des extraits, éthanolique (CEE-NiONPs), aqueux (CEaq-NiONPs), et de l'acide gallique (AG-NiO).

	CEE-NiO	CEaq-NiO	AG-NiO
PI(%)	28,57	32,36	36,45

D'après les résultats du tableau, nous observons que tous les échantillons testés présentent une activité antioxydante importante et proche.

Les nanoparticules chargées avec l'acide gallique (AG-NiONPs) présentent la plus haute activité antioxydante, suivies par celles chargées avec l'extrait aqueux (CEaq-NiONPs), puis par celles chargées avec l'extrait éthanolique (CEE-NiONPs). Ces variations peuvent être attribuées à la solubilité des composés dans l'eau.

IV.8 Activités antioxydantes des nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit.

L'activité antioxydante des nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène (GO-NiONPs) préparés à partir de différents extraits de zeste de citron et de l'acide gallique (AG) a été mesurée à une concentration de 0,25 mg/ml, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.9 : Résultats de l'activité antioxydante des nanocomposites hybrides à base d'oxyde de graphène (GO) et d'oxyde de graphène réduit.

Nanocomposite	CEE-GO/NiO	CEaq-GO/NiO	AG-GO/NiO
PI(%)	40,05	47,67	55,32
Nanocomposite	CEE-rGO/NiO	CEaq-rGO/NiO	AG-rGO/NiO
PI(%)	86,97	95,79	89,60
PI (%) du GO à 0,25 mg/ ml égal 32,73			

Les résultats du tableau montrent que les nanocomposites hybrides plus élevée que celle du GO. Alors les nanoparticules à base d'oxyde de nickel montre une activité antioxydante lorsqu'elles sont décorées sur le GO, comparé au GO seul. La réduction du GO en rGO, suivie de la décoration avec des nanoparticules, offre une amélioration supplémentaire notable de l'activité antioxydante, dépassant largement les valeurs obtenues avec le GO seul (32,73 %) et même avec le GO décoré . Nous observons également que dans les nanocomposites à base de l'oxyde de graphène, l'activité antioxydante la plus élevée et de celle préparée à partir de l'acide gallique (55,32%) suivie par l'extrait aqueux puis l'extrait éthanolique. Cependant, pour les nanocomposites à base de l'oxyde de graphène réduit, l'activité antioxydante la plus élevée est celle de nanocomposites préparées à partir de l'extrait aqueux (95.79%) suivie de l'acide gallique puis de l'extrait éthanolique.

Les nanocomposites à base de graphène réduit décoré par des nanoparticules de l'oxyde de nickel (rGO-NiO) montrent un potentiel antioxydant supérieur, en particulier lorsqu'ils sont synthétisés avec des agents réducteurs tels que l'acide gallique. Cela suggère que ces matériaux pourraient être extrêmement utiles dans des applications nécessitant des capacités antioxydantes élevées, telles que dans les secteurs biomédicaux et agroalimentaires. Théoriquement, les chercheurs considèrent le rGO comme un faible donateur d'hydrogène. Cette propriété limite son activité antioxydante, car les structures phénoliques potentielles, qui peuvent stabiliser les radicaux par résonance après le don d'hydrogène, ne sont pas efficacement présentes dans la structure du rGO.

Les sites basaux du rGO, où les groupes OH sont placés, créent des sites sp³ par oxydation des liaisons C=C, ce qui empêche la stabilisation efficace des radicaux.

En conclusion, la réduction du GO en rGO et la décoration avec des nanoparticules de NiO, combinée par utilisation d'agents réducteurs naturels, jouent un rôle crucial dans l'amélioration de l'activité antioxydante. Cette stratégie pourrait être optimisée davantage pour maximiser l'efficacité des nanocomposites dans diverses applications. L'activité antioxydante des nanocomposites synthétisées à partir de l'extrait aqueux est plus élevée que celle synthétisée à partir l'extrait éthanolique, cela revient peut-être à ce que les nanocomposites de CEaq-GO/NiO et CEaq-rGO/NiO présentent des caractéristiques structurales différentes de celles des CEE-GO/NiO et CEE-rGO/NiO ce qui pourrait influencer leurs performances antioxydantes.

IV.9. Activité antibactérienne des nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit.

L'activité antibactérienne de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit décorés par des nanoparticules d'oxyde de nickel (GO/NiO et rGO/NiO), a été évaluée par la méthode d'antibiogramme. Les échantillons testés incluent les nanocomposites suivants: (CEE-GO/NiO, CEaq-GO/NiO, AG-GO/NiO, CEE-rGO/NiO, CEaq-rGO/NiO, AG-rGO/NiO). Les tests ont été réalisés sur quatre souches bactériennes : *selmonella entrica* (Gram-), *Pseudomonas aeruginosa* (Gram-), *Staphylococcus aureus* (Gram+), et *Bacillus cereus* (Gram+). L'activité antibactérienne a été déterminée par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition (en mm) pour de chaque échantillon. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant et représentés sur l'histogramme (Figure IV.18).

Tableau IV.10 : Résultats de l'activité antibactérienne des nanocomposite hybrides par la méthode d'antibiogramme

souche bactérienne nanocomposites	Zone d'inhibition (mm)			
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus cereus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>salmonella enterica</i>
GO/NiO				
CEE-GO/NiO	14	10	6	7
CEaq-GO/NiO	15	11	6	8
AG-GO/NiO	16	12	6	8
rGO/NINPs				
CEE-rGO/NiO	19	11	6	16
CEaq-rGO/NiO	18	12	6	18
AG-rGO/NiO	21	13	6	18

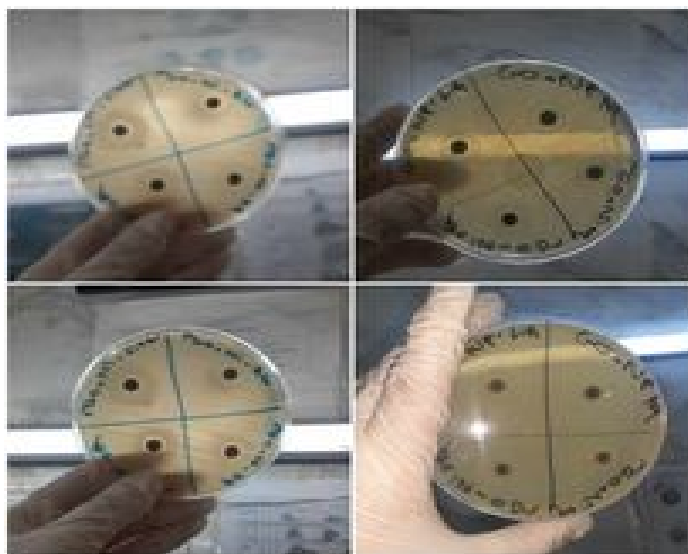


Figure IV.17 : Effet des nanocomposites sur le développement des souches bactériennes.

a) *salmonella enterica* , b) *Bacillus cereus* , c) *Staphylococcus aureus* et d) *Pseudomonas aeruginosa*

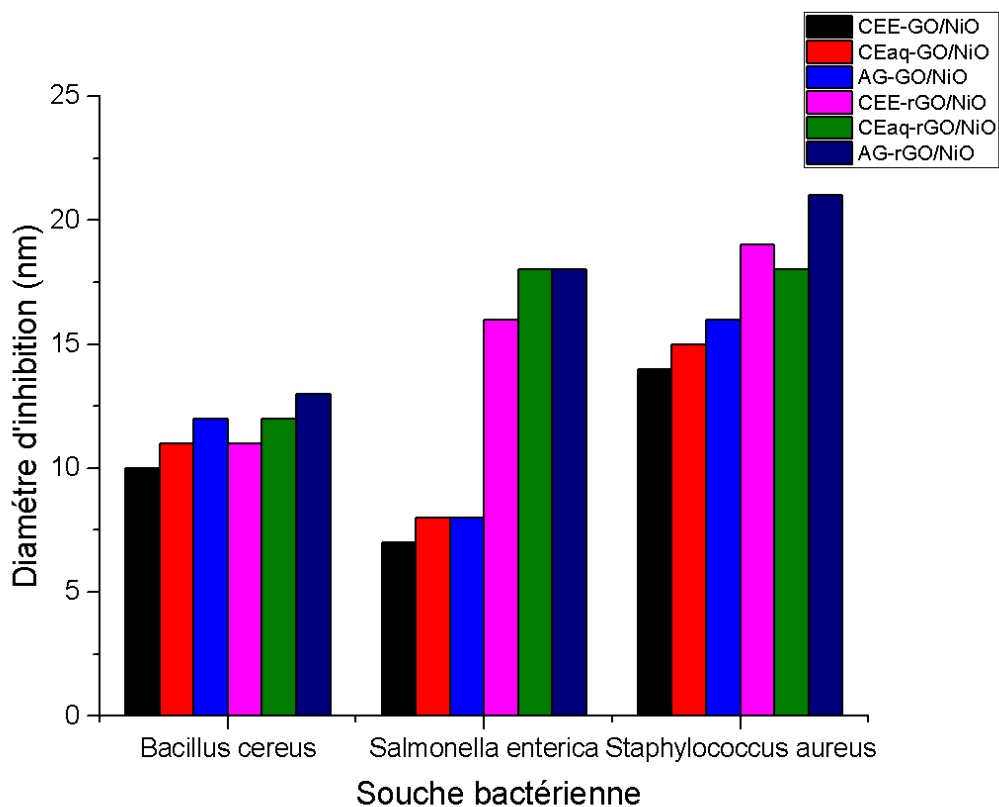


Figure IV.18: Histogramme de diamètre d'inhibition des Nanocomposites hybrides à base de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit de trois souches bactériennes.

Pour *Pseudomonas aeruginosa*, tous les échantillons testés à base de, (GO ou de rGO) présente des zones d'inhibition nulles, indiquant une résistance de cette souche bactérienne, vis-a-vis ces nanocomposites hybrides, quelle que soit l'extrait ou l'agent bioactif (AG) utilisé dans leur synthèse .

En revanche, la souche bactérienne *Bacillus cereus*, présentent une sensibilité moyenne par les nanocomposites hybrides à base de GO et de rGO, avec des zones d'inhibition allant de 10 mm à 13 mm. Cela suggère que le processus de réduction du graphène n'a pas un impact significatif sur l'activité antibactérienne contre cette souche.

Par ailleurs , les nanocomposites à base de GO montrent une faible activité contre la souche *Salmonella enterica*, avec des zones d'inhibition de 7 à 8 mm. Tandis que ceux à base de rGO montrent une efficacité accrue, avec des zones d'inhibition variant de 16 mm à 18 mm.

Ces résultats indiquent que les nanocomposites à base de rGO améliore notablement l'activité antibactérienne contre *Salmonella enterica* par rapport à celle à base d'oxyde de graphène.

En ce qui concerne *Staphylococcus aureus*, les nanocomposites à base de rGO, en particulier ceux décorés avec l'acide gallique (AG-rGO/NiO), montrent un potentiel antibactérien élevé a extrêmement élevé avec des zones d'inhibition allant jusqu'à 21 mm. En revanche, les nanocomposites à base de GO présentent une activité modérée avec des zones d'inhibition allant de 14 mm à 16 mm, suggérant que le processus de réduction du graphène contribue significativement à l'amélioration de l'activité antibactérienne contre *Staphylococcus aureus*.

En conclusion, les nanocomposites à base de graphène réduit (rGO), décorés par des nanoparticules d'oxyde de nickel et enrichis avec des molécules bioactifs, montrent généralement une meilleure activité antibactérienne par rapport à ceux à base d'oxyde de graphène (GO). Cette amélioration peut être attribuée à la structure plus conductrice et à la plus grande surface spécifique du rGO, qui améliorent l'interaction avec les nanoparticules d'oxyde de nickel et augmentent ainsi leur efficacité contre les bactéries testées. Ces résultats mettent en évidence le potentiel prometteur du graphène réduit pour le développement de matériaux antibactériens efficaces dans diverses applications.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude porte principalement sur la synthèse, la caractérisation ainsi que les propriétés antioxydantes et antibactériennes des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO NPs) et des nanocomposites hybrides à base d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit. La synthèse a été réalisée par une méthode verte à partir de deux extraits de zeste de citron (*Citrus limon*) aqueux et éthanolique, ainsi que d'un composé phénolique, l'acide gallique.

Les résultats des dosages des polyphénols et flavonoïdes totaux ont révélé que l'extrait éthanolique présente une teneur significativement plus élevée que l'extrait aqueux. Toutefois, l'extrait aqueux a montré une meilleure efficacité dans la réduction des nanoparticules, attribuée à sa meilleure solubilité dans le solvant de synthèse. Les analyses spectrales FT-IR, UV-visible, ainsi que DRX, ont confirmé la synthèse des NPs de NiO et l'intégration réussie des nanoparticules de NiO sur l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit.

L'activité antioxydante des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO NPs) et des nanocomposites hybrides à base d'oxyde de graphène (GO/NiO) et d'oxyde de graphène réduit (rGO/NiO) a été évaluée par le test de piégeage du radical libre DPPH. Les résultats obtenus montrent que les NPs chargées avec acide gallique (AG-NiO NPs) présentent l'activité la plus élevée (36,45 %), suivies par l'extrait aqueux (CEaq-NiO NPs) (32,36 %), puis l'extrait éthanolique (CEE-NiO NPs) (28,57 %).

L'activité antibactérienne des nanocomposites hybrides à base de GO et rGO a été déterminée par la méthode de diffusion sur disque. À l'exception de la souche bactérienne *Pseudomonas aeruginosa*, qui a montré une résistance bactérienne vis-à-vis de tous les échantillons testés, les bactéries *salmonella entrica* et *Bacillus cereus* ont montré une sensibilité plus ou moins élevée. Tandis que la souche *Staphylococcus aureus* a présenté une sensibilité très élevée avec un diamètre d'inhibition de 21 mm.

Enfin, les nanocomposites à base d'oxyde de graphène réduit (rGO) enrichis avec des composés bioactifs ont révélé un potentiel antioxydant et antibactérien supérieur par rapport aux nanocomposites à base d'oxyde de graphène seul. Cela détermine l'importance du graphène réduit

pour améliorer l'efficacité des matériaux antibactériens dans diverses applications biomédicales et agroalimentaires.

Cette recherche met en lumière l'importance de l'utilisation des méthodes de synthèse verte par les molécules actives des plantes ainsi que l'optimisation des performances des nanocomposites en termes de nanoparticules biologiques, ouvrant la voie à de nouvelles perspectives dans le domaine des matériaux fonctionnels et thérapeutiques.

RÉFÉRENCES

- [1] Deshpande, K., Mukasyan, A., Varma, A. (2004). Synthèse directe de nanopoudres d'oxyde de fer par approche de combustion : mécanisme de réaction et propriétés. *Matière chimique*, 16, 4896-4904.
- [2] Sana, S. S., Singh, R. P., Sharma, M. (2021). Biogenèse et applications des nanoparticules de nickel : une revue. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 22, 808-822.
- [3] De Silva, K. K. H., Huang, H.-H., Joshi, R. K., Yoshimura, M. (2017). Réduction chimique de l'oxyde de graphène à l'aide de réducteurs verts. *Carbone*, 119, 190-199.
- [4] Devi, R., Kumar, V., Kumar, S., Sisodiya, A., Mishra, A. K., Jatrana, A., Kumar, A., Singh, P. (2023). Développement de charbon actif à partir de biodéchets pour application dans les électrodes de supercondensateurs. *Matériaux Lettres*, 335, 133830.
- [5] Singleton, V. L., Rossi, J. R. (1965). Colorimétrie des phénoliques totaux avec de l'acide phosphomolybdique-phosphotungstique. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144.
- [6] Mbaebie, B. O., Edeoga, H. O., Afolayan, A. J. (2012). Analyse phytochimique et activités antioxydantes de l'extrait aqueux d'écorce de *Schotia latifolia* Jacq. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 118-124.
- [7] Rajeshkumar, S., Bharath, L. V. (2017). Mécanisme de synthèse des nanoparticules d'argent médiée par les plantes : revue des biomolécules impliquées, caractérisation et activité antibactérienne. *Chemico-Biological Interactions*.
- [8] Harris, D. C. (2010). *Analyse chimique quantitative*. W. H. Freeman.
- [9] Langford, J. I., Louër, D. (2005). Diffraction des poudres. *Reports on Progress in Physics*, 68(6), 1299-1350.
- [10] Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., Joy, D. (2007). Fondamentaux de la microscopie électronique à balayage (SEM). Dans W. Zhou & Z. L. Wang (Eds.), *Microscopie de balayage pour la nanotechnologie : techniques et applications*, pp. 1-40.
- [11] Hoa, L. T., Tien, H. N., Luan, V. H., Chung, J. S., Hur, S. H. (2013). Fabrication d'une nouvelle structure hybride à base de nanosheets 2D de graphène/2D-NiO et son utilisation dans des capteurs NO₂ hautement sensibles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185, 701-705

- [12] Singh, G., Choudhary, A., Haranath, D., Joshi, A. G., Singh, N., Singh, S., et al. (2012). Graphène luminescent décoré de ZnO comme capteur de gaz potentiel à température ambiante. *Carbon*, 50, 385-394.
- [13] Liu, S., Yu, B., Zhang, H., Fei, T., Zhang, T. (2014). Amélioration des performances de détection de gaz NO₂ à température ambiante basée sur des hybrides d'oxyde de graphène réduit et de nanoparticules de ZnO. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202, 272-278.
- [14] Adschiri, T., Hakuta, Y., Arai, K. (2000). Synthèse hydrothermale de particules fines d'oxyde métallique dans des conditions supercritiques. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 4901-4907.
- [15] Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Reverón, H., Garrabos, Y., Cansell, F. (2006). Revue des fluides supercritiques en science des matériaux inorganiques. *The Journal of Supercritical Fluids*, 38, 242-251.
- [16] Ben Marai, A., Djessas, K., Ben Ayadi, Z., Alaya, S. (2015). Préparation et caractérisation de nanoparticules de CuInSe₂ élaborées par un nouveau protocole solvothermal utilisant le DMF comme solvant. *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 1038-1042.
- [17] Mendil, R., Ben Ayadi, Z., Djessas, K. (2016). Effet du milieu solvant sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des nanoparticules de ZnS synthétisées par voie solvothermale. *Journal of Alloys and Compounds*, 678, 87-92.
- [18] Rabenau, A. (1985). Le rôle de la synthèse hydrothermale en chimie préparative. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24, 1026-1040.
- [19] El Mir, L., Ben Ayadi, Z., Saadoun, M., Djessas, K., von Bardeleben, H. J. (2007). Préparation et caractérisation de films minces conducteurs n-type de ZnO codopés (Al, Co) déposés par pulvérisation à partir de nanopoudres d'aérogels. *Applied Surface Science*, 254, 570-573.
- [20] Li, C., Shen, Y., Jia, M., Sheng, S., Adebajo, M. O., Zhu, H. (2008). *Communications en catalyse*, 9(3), 355.
- [21] Mohammed, T., Tedjani, M. L., Touati, B. O. (2018). Synthèse de nanoparticules de ZnO par l'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera. Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar-Eloued.
- [22] Ouadfeul, S. (2020). Synthèse et caractérisation des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂) par un procédé de chimie verte. Université de Blida.

- [23] Cornell, R. M., Schwertmann, U. (2003). Les oxydes de fer : structure, propriétés, réactions, occurrences et utilisations. Wiley-VCH, Weinheim.
- [24] Hofer, J. E., Cohen, E. M. (1959). Magnétisations de saturation des carbures de fer. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1576.
- [25] Noël, E. (2006). Étude prospective. *Rev. Rhum.*, 73(10-11), 1166–1167.
- [26] Azhar Uddin, M., Tsuda, H., Wu, S., Sasaoka, E. (2008). Décomposition catalytique des goudrons de biomasse avec des catalyseurs à base d'oxyde de fer. *Carburant*, 87(4-5), 451-459.
- [27] Wilson, J. L., Poddar, P., Frey, A. N., Srihanth, H., Mohomed, K., Harmon, J. P., Kotha, S. (2004). Synthèse et propriétés magnétiques des nanocomposites polymères avec des nanoparticules de fer intégrées. *J. Appl. Phys.*, 95, 1439–1443.
- [28] Wang, C., van Der Vilet, D., Chang, K. C., Yoo, H., Strmcnik, D., Schlueter, J. A., Markovic, N. M., Stamenkovic, V. R. (2009). Nanoparticules Pt₃Co monodispersées comme catalyseur pour la réaction de réduction de l'oxygène : activité dépendante de la taille. *J. Phys. Chem. C*, 113(45).
- [29] Tauc, J. (1974). Semiconducteurs amorphes et liquides. Plenum, Londres.
- [30] Amor, M. B., Boukhachem, A., Boubaker, K., Amlouk, M. (2014). Études structurales, optiques et électriques sur des films minces de NiO dopés au Mg pour des applications de sensibilité. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27, 994-1006.
- [31] Benzarouk, H. (2008). Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique (ZnO, NiO). Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [32] Rao, C. V. (2004). Signalisation par oxyde nitrique dans la chimioprévention du cancer du côlon. *Mutation Research*, 555, 107-119.
- [33] Ahamed, M., Ali, D., Alhadlaq, H. A., Akhtar, M. J. (2013). Les nanoparticules d'oxyde de nickel exercent une cytotoxicité via stress oxydatif et induisent une réponse apoptotique dans des cellules hépatiques humaines (HepG2). *Chemosphere*, 93(10), 2514–2522.
- [34] Geim, A. K. (2011). Conférence Nobel : marche aléatoire vers le graphène. *Rev. Mod. Phys.*, 83, 851.

- [35] Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., Stormer, H. (2008). Mobilité électronique ultrahaute dans le graphène suspendu. *Solid State Communications*.
- [36] Thakur, S., Karak, N. (2015). Méthodes alternatives et réactifs d'origine naturelle pour la réduction de l'oxyde de graphène : une revue. *Carbon*, 94, 224–242.
- [37] Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. (1998). Propriétés physiques des nanotubes de carbone. Imperial College Press.
- [38] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., et al. (2004). Effet de champ électrique dans des films de carbone d'épaisseur atomique. *Science*, 306(5696), 666-669.
- [39] Ohkubo, T., Miyawaki, J., Kaneko, K., Ryoo, R., Seaton, N. A. (2002). Propriétés d'adsorption du carbone mésoporeux templé (CMK-1) pour l'azote et le méthane supercritique : expérience et simulation GCMC. *J. Phys. Chem. B*, 106(25), 6523-6528.
- [40] Olf, H. W., Torres-Dorante, L. O., Eckelt, R., Kosslick, H. (2009). Comparaison de différentes routes de synthèse pour les hydroxydes doubles lamellaires Mg-Al (LDH) : caractérisation des phases structurales et propriétés d'échange d'anions. *Appl. Clay Sci.*, 43(3-4), 459-464.
- [41] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K. (2009). Propriétés électroniques du graphène. *Rev. Mod. Phys.*, 81(1), 109-162.
- [42] Chua, C. K. (2013). Approche descendante vers le graphène : synthèse et électrochimie. Thèse de doctorat, School of Physical and Mathematical Sciences.
- [43] Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A. A., Jia, Y. Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S. (2007). Synthèse de nanosheets à base de graphène par réduction chimique d'oxyde de graphite exfolié. *Carbon*, 45, 1558-1565.
- [44] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. (2010). La chimie de l'oxyde de graphène. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 228-240.
- [45] Wu, Z. S., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Jiang, C., Cheng, H. M. (2009). Synthèse de graphène de haute qualité avec un nombre de couches prédéterminé. *Carbon*, 47, 493-499.
- [46] Rao, C. N. R., Subrahmanyam, K. S., Ramakrishna-Matte, H. S. S., Maitra, U., Moses, K., Govindaraj, A. (2011). Graphène : synthèse, fonctionnalisme et propriétés. *Int. J. Mod. Phys. B*, 25, 4107-4143.

- [47] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. (2002). Composés d'intercalation du graphite. *Adv. Phys.*, 51, 1-186.
- [48] Perreault, F., De Faria, A. F., Nejati, S., Elimelech, M. (2015). Propriétés antimicrobiennes des nanosheets d'oxyde de graphène : l'importance de la taille. *ACS Nano*, 9, 7226–7236.
- [49] Gómez-Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., Kern, K. (2007). Propriétés de transport électronique de feuilles individuelles d'oxyde de graphène chimiquement réduit. *Nano Lett.*, 7(11), 3499-3503.
- [50] Montes-Navajas, P., Asenjo, N. G., Santamaría, R., Menendez, R., Corma, A., García, H. (2013). Mesure de la surface spécifique de l'oxyde de graphène en solutions aqueuses. *Langmuir*, 29(44), 13443-13448.
- [51] Lerf, A., He, H., Forster, M., Klinowski, J. (1998). Structure de l'oxyde de graphite revisitée. *J. Phys. Chem. B*, 102(23), 4477-4482.
- [52] Arvidsson, R., Molander, S., Sandén, B. A. (2013). Revue des risques environnementaux et sanitaires potentiels des nanomatériaux de graphène. *Hum. Ecol. Risk Assess.*, 19(4), 873-887.
- [53] Novoselov, K. S., Fal, V., Colombo, L., Gellert, P., Schwab, M., Kim, K. (2012). Feuille de route pour le graphène. *Nature*, 490(7419), 192-200.
- [54] Peralta-Videa, J. R., Zhao, L., Lopez-Moreno, M. L., de la Rosa, G., Hong, J., Gardea Torresdey, J. L. (2011). Nanomatériaux et environnement : une revue pour le biennium. *J. Hazard. Mater.*, 186(1), 1-15.
- [55] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., et al. (2010). Synthèse améliorée de l'oxyde de graphène. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814.
- [56] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). Les propriétés électroniques du graphène. *Absphysics, CASTRO*, janvier.
- [57] Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Préparation d'oxyde graphitique. *Wikipédia*.
- [58] Aquaportail. (s.d.). Dictionnaire de la matière : oxyde de graphène. *Aquaportail.com*.
- [59] Krishnamoorthy, K., Kim, G. S., & Kim, S. J. (2013). Nanosheets de graphène : synthèse assistée par ultrasons et caractérisation. *Ultrason. Sonochem.*, 20, 644–649.
- [60] Satheesh, K., & Jayavel, R. (2013). Synthèse et propriétés électrochimiques de l'oxyde de graphène réduit par réduction chimique avec la thiourea comme agent réducteur. *Mater. Lett.*, 113, 5–8.

- [61] Gurunathan, S., Han, J. W., Dayem, A. A., Eppakayala, V., Park, M. R., Kwon, D. N., & Kim, J. H. (2013). Activité antibactérienne de l'oxyde de graphène réduit par dithiothréitol. *J. Ind. Eng. Chem.*, 19, 1280–1288.
- [62] Bak, S. M., Nam, K. W., Lee, C. W., Kim, K. H., Jung, H. C., Yang, X. Q., & Kim, K. B. (2011). Hybride LiMn₂O₄/graphène réduit pour batteries lithium-ion à haute capacité. *J. Mater. Chem.*, 21, 17309–17315.
- [63] Fu, C. J., Zhao, G. G., Zhang, H. J., & Li, S. (2013). Évaluation et caractérisation des nanosheets de graphène réduit comme matériaux d'anode pour batteries lithium-ion. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 6269–6280.
- [64] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Science des sol-gels : physique et chimie du traitement sol-gel*. Academic Press.
- [65] Mori, K., Kumami, A., Tomonari, M., & Yamashita, H. (2009). Dépôt contrôlé en taille des nanoparticules colloïdales d'Ag sur support en alumine induit par pH pour des applications catalytiques. *J. Phys. Chem. C*, 113, 16850–16854.
- [66] Zhang, Z., Shao, C., Zou, P., Zhang, P., Zhang, M., Mu, J., Guo, Z., Li, X., Wang, C., & Liu, Y. (2011). Assemblage in situ de nanoparticules d'or bien dispersées sur des nanotubes de silice électrofilés pour la réduction catalytique du 4-nitrophénol. *Chem. Commun*, 47, 3906–3908.
- [67] Aguilar-Bolados, H., Yazdani-Pedram, M., Contreras-Cid, A., et al. (2017). Influence de la morphologie des nanostructures de carbone sur la piézorésistivité des nanocomposites hybrides de caoutchouc naturel. *Compos. Part B Eng.*, 109, 147–154.
- [68] Kosowska, K., Domalik-Pyzik, P., Nocuń, M., et al. (2018). Nanocomposites hybrides de chitosane et d'oxyde de graphène/graphène réduit : évaluation des propriétés physico-chimiques. *Mater. Chem. Phys.*, 216, 28–36.
- [69] Hwang, Y., Junhee, C., Ji-Weon, K., et al. (2020). Électrodes hybrides en Ag-fibre/graphène pour des dispositifs optoélectroniques flexibles et transparents. *Sci. Rep.*, 10(1), 5117.
- [70] Liu, S., Yu, B., Zhang, H., Fei, T., & Zhang, T. (2014). Amélioration des performances de détection du gaz NO₂ à température ambiante basée sur des hybrides d'oxyde de zinc et de graphène réduit. *Sens. Actuators B: Chem.*, 202, 272–278.
- [71] Singh, G., Choudhary, A., Haranath, D., Joshi, A. G., Singh, N., Singh, S., et al. (2012). Graphène luminescent décoré de ZnO comme capteur potentiel de gaz à température ambiante. *Carbon*, 50, 385–394.

- [72] Qurashi, A., Subrahmanyam, K. S., & Kumar, P. (2015). Architecture nano-hybride graphène–ZnO avec des investigations optiques, électriques et optoélectroniques. *J. Mater. Chem. C*, 3(45), 11959–11964.
- [73] Kim, J. H., et al. (2019). Amélioration des performances de détection de H₂S des nanofibres p-CuO par chargement de nanosheets de graphène réduit p. *Sensors Actuators B Chem.*, 281, 453–461.
- [74] Kumar, R., & Kaur, A. (2020). Capteurs de gaz chimiorésistifs basés sur du graphène réduit thermiquement pour la détection du dioxyde de soufre à température ambiante. *Diam. Relat. Mater.*, 109, 108039.
- [75] Zhang, D., Liu, J., Jiang, C., Li, P., & Sun, Y. (2017). Propriétés de détection de dioxyde de soufre à haute performance d'un nanocomposite hybride modifié par titania assemblé couche par couche. *Sensors Actuators B Chem.*, 245(2), 560–567.
- [76] Song, Z., et al. (2016). Capteurs de gaz H₂S sensibles à température ambiante utilisant des nanocomposites de fil quantique SnO₂/graphène réduit. *Chem. Mater.*, 28(4), 1205–1212.
- [77] Hoa, L. T., Tien, H. N., Luan, V. H., Chung, J. S., & Hur, S. H. (2013). Fabrication d'une nouvelle nanostructure hybride à base de graphène/2D-NiO et son utilisation dans des capteurs NO₂ très sensibles. *Sens. Actuators B: Chem.*, 185, 701–705.
- [78] Xia, Q. X., Hui, K. S., Hui, K. N., Hwang, D. H., Lee, S. K., Zhou, W., Cho, Y. R., Kwon, S. H., Wang, Q. M., & Son, Y. G. (2012). Méthode de synthèse facile de nanosheets NiO hiérarchiquement poreux. *Mater. Lett.*, 69, 69–71.
- [79] Wang, D. W., Li, F., & Cheng, H. M. (2008). Nickel oxyde poreux hiérarchique et carbone comme matériaux d'électrode pour supercondensateurs asymétriques. *J. Power Sources*, 185, 1563–1568.
- [80] Needham, S. A., Wang, G. X., & Liu, H. K. (2006). Synthèse de nanotubes de NiO pour utilisation comme électrodes négatives dans les batteries au lithium. *J. Power Sources*, 159, 254–257.
- [81] Liu, H., Zheng, W., Yan, X., & Feng, B. (2008). Études des propriétés électrochromiques des films minces de nickel oxyde préparés par pulvérisation réactive. *J. Alloys Compd.*, 462, 356–361.

- [82] Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Fernandez-Merino, M. J., Guardia, L., Martinez-Alonso, A., & Tascon, J. M. D. (2011). Approches respectueuses de l'environnement pour la production de masse de graphène transformable à partir d'oxyde de graphite. *J. Mater. Chimique*, 21, 298-306.
- [83] Pascu, O., Caicedo, J. M., Fontcuberta, J., Herranz, G., & Roig, A. (2010). Caractérisation magnéto-optique des dispersions colloïdales : application aux nanoparticules de nickel. *Langmuir*, 26(15), 12548-12552.
- [84] Hercberg, S., Galan, P., Preziosi, P., Bertrais, S., Mennen, L., Malvy, D., Roussel, A. M., Favier, A., & Briançon, S. (2004). Étude SU.VI.MAX : essai contrôlé randomisé des effets sur la santé des vitamines et minéraux antioxydants. *Arch. Intern. Med.*, 164(21), 2335-2342.
- [85] Sudhasree, S., Banu, A. S., Brindha, P., & Kurian, G. A. (2014). Synthèse de nanoparticules de nickel par voie chimique et verte : comparaison des effets biologiques et de la toxicité. *Chim. Toxicol. Environ.*, 96(5), 743-754.
- [86] Helen, S. M., & Rani, M. H. E. (2015). Caractérisation et étude antimicrobienne des nanoparticules de nickel synthétisées à partir de Dioscorea (Elephant Yam) par voie verte. *Int. J. Sci. Res.*, 4(11), 216-219.
- [87] Mariam, A. A., Kashif, M., Arokiyaraj, S., et al. (2014). Biosynthèse de NiO et de nanoparticules de Ni et leur caractérisation. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, 9(3), 1007-1019.
- [88] Yuvakkumar, R., Suresh, J., Nathanael, A. J., Sundrarajan, M., & Hong, S. I. (2014). Synthèse biomimétique de nanocristaux d'oxyde de nickel à l'aide d'extrait de pelure de ramboutan. *Mater. Lett.*, 128, 170-174.
- [89] Saleem, S., Ahmed, B., Khan, M. S., Al-Shaeri, M., & Musarrat, J. (2017). Inhibition de la croissance et de la formation de biofilm d'isolats bactériens cliniques par des nanoparticules de NiO synthétisées à partir d'Eucalyptus globulus. *Microb. Pathog.*, 111, 375-387.
- [90] Park, Y., Hong, Y. N., Weyers, A., Kim, Y. S., & Linhardt, R. J. (2011). Polysaccharides et phytocomposés : un réservoir naturel pour la synthèse verte de nanoparticules d'or et d'argent. *IET Nanobiotechnol.*, 5, 69-78.
- [91] Irvani, S. (2014). Synthèse verte de nanoparticules métalliques à l'aide de plantes. *Green Chem.*, 13, 2638-2650.
- [92] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., & Sun, Z. (2008). Production à haut rendement de graphène par exfoliation liquide du graphite. *Nat. Nanotechnol.*, 3, 563-568.

- [93] Raveendran, S., Chauhan, N., Nakajima, Y., Toshiaki, H., Kurosu, S., Tanizawa, Y., Tero, R. R., Yoshida, Y., Hanajiri, T., Maekawa, T., Pulickel, M., Ajayan, P. M., Sandhu, A. D., & Kumar, D. S. (2013). Route écologique pour la synthèse de graphène hautement conducteur utilisant des extrêmophiles pour l'électronique verte et les biosciences. *Mater. Today*, 30, 573-578.
- [94] Stankovich, S., Dikin, D., Dommett, G., Kohlhaas, K., Zimney, E., Stach, E., Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., & Yao, J. (2008). Matériaux composites à base de graphène. *J. Phys. Chem. C*, 112, 8192-8195.
- [95] Akhavan, O. (2012). Synthèse médiée par la bactérie *Escherichia coli* d'oxyde de graphène bactéricidal. *Carbon*, 50(5), 1853-1860.
- [96] Nandgaonkar, A. G., Wang, Q. Q., Fu, K., Wendy, E., Krause, W. E., Wei, Q. Q., Gorga, R., Lucian, A. L., & Lucia, A. (2014). Biosynthèse en une étape de nanocomposites d'oxyde de graphène réduit (RGO)/cellulose bactérienne (BC). *Green Chem.*, 16, 3195-3201.
- [97] Wang, G., Qian, F., Saltikov, C. W., Jiao, Y., & Yao, Y. (2011). Réduction microbienne de l'oxyde de graphène par *Shewanella NanoRex*. *Nano Res.*, 4(6), 563-570.
- [98] Zhu, C., Guo, S., Fang, Y., & Dong, S. (2010). Sucres réducteurs : nouvelles molécules fonctionnelles pour la synthèse verte de nanosheets de graphène. *ACS Nano*, 4, 2429-2437.
- [99] De Silva, K.K.H., Huang, H.-H., Joshi, R.K., & Yoshimura, M. (2017). Réduction chimique de l'oxyde de graphène à l'aide de réducteurs verts. *Carbon*, 119, 190-199.
- [100] Dua, V., Surwade, S.P., Ammu, S., Agnihotra, S.R., Jain, S., Roberts, K.E., Park, S., Ruoff, R.S., & Manohar, S.K. (2010). Capteur de vapeur entièrement organique utilisant de l'oxyde de graphène réduit imprimé par jet d'encre. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 2154-2157.
- [101] Fernández-Merino, M.J., Guardia, L., Paredes, J.I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J.M.D. (2010). La vitamine C comme substitut idéal de l'hydrazine pour la réduction des suspensions d'oxyde de graphène. *J. Phys. Chem. C*, 114, 6426-6432.
- [102] Dobrzański, L.A., Prokopowicz, P.M.V., Lukaszewicz, K., Drygała, A., & Szindler, M. (2024). Film d'oxyde de graphène comme électrode de contre semi-transparente pour les cellules solaires sensibles aux colorants. *J. Biosci. Bioeng.*, 204, 109220.
- [103] Guo, et al. (2011). Réduction hydrothermale de l'oxyde de graphène par acide gallique. *Chem. Phys. Lett.*, 65(5), 916-919.

- [104] Yang, D., et al. (2010). Analyse chimique des films d'oxyde de graphène après traitements thermiques et chimiques par spectroscopie photoélectronique à rayons X et micro-Raman. *Carbon*, 48(2), 741-750.
- [105] Wang, G., Qian, F., Saltikov, C.W., Jiao, Y., & Yat, Y. (2011). Réduction microbienne de l'oxyde de graphène par *Shewanella NanoRex*. *Nano Res.*, 4(6), 563-570.
- [106] Wang, Y., Yin, J., & Shi, Z. (synthèse facile de graphène soluble par réduction écologique de l'oxyde de graphène).
- [107] Kuila, T., Bose, S., Khanra, P., Mishra, A.K., Kim, N.H., & Lee, J.H. (2010). Approche écologique pour la réduction de l'oxyde de graphène par racine de carotte sauvage. *Carbon*, 50(3), 914-921.
- [108] Thakur, S., & Karak, N. (2012). Réduction écologique de l'oxyde de graphène par extraits phytoaqueux. *Carbon*, 50, 5331–5339.
- [109] Barua, S., Thakur, S., Aidew, L., Buragohain, A.K., Chattopadhyay, P., & Karak, N. (2014). Préparation en une étape d'un nanohybrid réduit d'oxyde de graphène et d'argent, biocompatible et antimicrobien, comme agent antimicrobien topique. *RSC Adv.*, 4, 9777–9783.
- [110] Mhamane, D., Ramadan, W., Fawzy, M., Rana, A., Dubey, M., Rode, C., Lefez, B., Hannoyer, B., & Ogale, S. (2011). De l'oxyde de graphite à un graphène fonctionnalisé hautement dispersible dans l'eau par désoxygénation induite par extrait de plante en une étape. *Green Chem.*, 13, 1990–1996.
- [111] Kartick, B., Srivastava, S.K., & Srivastava, I. (2013). Synthèse écologique de graphène. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 13, 4320–4324.
- [112] Haghighi, B., & Tabrizi, M.A. (2013). Synthèse écologique de nanosheets d'oxyde de graphène réduit à l'aide d'eau de rose et étude de leurs caractéristiques et applications. *RSC Adv.*, 3, 13365–13371.
- [113] Chu, H.-J., Lee, C.-Y., & Tai, N.-H. (2014). Réduction écologique de l'oxyde de graphène par *Hibiscus abdariffa* L. pour fabriquer un électrode flexible en graphène. *Carbon*, 80, 725–733.
- [114] Khanam, P.N., & Hasan, A. (2019). Biosynthèse et caractérisation du graphène à l'aide d'un agent réducteur non toxique extrait d'*Allium cepa* : propriétés antibactériennes. *Int. J. Biol. Macromol.*, 126, 151–158.

- [115] Upadhyay, R.K., Sooin, N., Bhattacharya, G., Saha, S., Barman, A., & Roy, S.S. (2015). Synthèse écologique d'oxyde de graphène réduit assistée par extrait de raisin pour des applications en traitement de l'eau. *Mater. Lett.*, 160, 355–358.
- [116] Hou, D., Liu, Q., Cheng, H., Li, K., Wang, D., & Zhang, H. (2016). Réduction écologique de l'oxyde de graphène assistée par extrait de chrysanthème. *Mater. Chem. Phys.*, 183, 76–82.
- [117] Ramanathan, S., Elanthamilan, E., Obadiah, A., Durairaj, A., Merlin, J.P., Ramasundaram, S., & Vasanthkumar, S. (2017). Oxyde de graphène réduit par extrait d'Aloe vera (L.) Burm. f. pour des applications de supercondensateurs. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 28, 16648–16657.
- [118] Shubha, P., Namratha, K., Aparna, H., Ashok, N., Mustak, M., Chatterjee, J., & Byrappa, K. (2017). Réduction écologique facile de l'oxyde de graphène à l'aide d'extrait hydroalcoolique d'*Ocimum sanctum* et évaluation de sa toxicité cellulaire. *Mater. Chem. Phys.*, 198, 66–72.
- [119] Haghighi, B., & Tabrizi, M.A. (2013). Synthèse écologique de nanosheets d'oxyde de graphène réduit à l'aide d'eau de rose et étude de leurs caractéristiques et applications. *RSC Adv.*, 3, 13365–13371.
- [120] Ansari, M.Z., & Siddiqui, W.A. (2018). Désoxygénation de l'oxyde de graphène à l'aide d'un agent réducteur biocompatible, *Ficus carica* (figue séchée). *J. Nanostr. Chem.*, 8, 431–440.
- [121] Shahane, S., Sidhaye, D., Ma, L., Owens, G., & Chen, Z. (2018). Biosynthèse facile de nanostructures d'oxyde de graphène réduit par réduction à l'aide d'extrait de *Tagetes erecta* (marigold). *Int. J. Mod. Phys. B*, 32, 1840068-981.
- [122] Rahman, O.A., Chellasamy, V., Ponpandian, N., Amirthapandian, S., Panigrahi, B., & Thangadurai, P. (2014). Synthèse écologique facile d'oxyde de graphène réduit à partir de grains de pollen de *Peltophorum pterocarpum* et étude de son comportement électrochimique. *RSC Adv.*, 4, 56910–56917.
- [123] Abbasi, B.A., Iqbal, J., Mahmood, T., Ahmad, R., Kanwal, S., & Afridi, S. (2019). Synthèse de nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO) médiée par la plante *Geranium wallichianum* : caractérisation et applications biologiques diverses. *Mater. Res. Express*, 6(8), 085017.
- [124] Chaudhary, J., Tailor, G., Yadav, B.L., & Michael, O. (2019). Synthèse et fonction biologique des nanoparticules de nickel et de cuivre. *Heliyon*, 5(6), e01878.
- [125] Akbar, S., Tauseef, I., Subhan, F., et al. (2020). Aperçu de la synthèse médiée par les plantes des nanoparticules d'oxyde de zinc et de leur potentiel antimicrobien. *Inorg. Nano Met.*, 50(4), 257-271.

- [126] Nadeem, M., Abbasi, B.H., Younas, M., Ahmad, W., & Khan, T. (2017). Revue sur la synthèse écologique et les applications antimicrobiennes des nanoparticules d'or. *Green Chem. Lett. Rev.*, 10(4), 216-227.
- [127] Khalil, A.T., Ovais, M., Ullah, I., et al. (2018). Biosynthèse de nanoparticules de NiO médiée par *Sageretia thea* (Osbeck.) et étude de leurs potentiels pharmacognostiques, antioxydants et cytotoxiques in vitro. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.*, 46(4), 838-852.
- [128] Kedare, S.B., & Singh, R.P. (2011). Genèse et développement de la méthode DPPH pour l'évaluation de l'activité antioxydante. *J. Food Sci. Technol.*, 48, 412-422.
- [129] Karthik, K., Shashank, M., Revathi, V., & Tatarchuk, T. (2019). Synthèse écologique facile de nanoparticules de NiO assistée par micro-ondes à partir d'extrait de feuille d'*Andrographis paniculata* et évaluation de leurs activités photocatalytiques et anticancéreuses. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 47, 1926-1954.
- [130] Haritha, V., Gowri, S., Janarthanan, B., Faiyazuddin, M., Karthikeyan, C., & Sharmila, S. (2022). Synthèse biogénique de nanoparticules d'oxyde de nickel à l'aide d'*Averrhoa bilimbi* et étude de leurs propriétés antibactériennes, antidiabétiques et cytotoxiques. *Inorg. Chem. Commun.*, 144, 109930.
- [131] Shwetha, U.R., Rajith Kumar, C.R., Virupaxappa, S., et al. (2021). Synthèse biogénique de nanoparticules de NiO à partir d'extrait de feuille d'*Areca catechu* et étude de leurs effets antidiabétiques et cytotoxiques.
- [132] Kichukova, D., Spassova, I., Kostadinova, A., Staneva, A., & Kovacheva, D. (2022). Nanocomposites Cu–RGO et Ag–RGO facilement synthétisés avec des applications biomédicales potentielles. *Nanomaterials*, 12(12), 2096.
- [133] Shinde, U.A., Phadke, A.S., Nair, A.M., Mungantiwar, A.A., Dikshit, V.J., & Saraf, M.N. (1999). Activité stabilisante des membranes : un mécanisme possible d'action pour l'activité anti-inflammatoire de l'huile de bois de *Cedrus deodara*. *Fitoterapia*, 70(3), 251–257.
- [134] Ahmad, V., & Ansari, M.O. (2023). Synthèse, caractérisation et évaluation de l'efficacité antimicrobienne d'un nanocomplexe de graphène réduit–ZnO–cuivre. *Antibiotics*, 12(2), 246.
- [135] Suresh, D., Udayabhanu, Kumar, M.A.P., Nagabhushana, H., & Sharma, S.C. (2015). Réduction écologique facile de l'oxyde de graphène supportée par la cannelle, son élimination des colorants et ses activités antioxydantes. *Mater. Lett.*, 151, 93–95.

- [136] Menaga, D., Rajakumar, S., & Ayyasamy, P.M. (2013). Activité de capture des radicaux libres de l'extrait méthanolique du champignon *Pleurotus florida*. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, 5, 0975–1491.
- [137] Badarinath, A.V., Rao, K.M., Chetty, C.M.S., Ramkanth, V., Rajan, T.V.S., & Gnanaprakash, K. (2010). Revue des méthodes antioxydantes in vitro : comparaisons, corrélations et considérations. *Int. J. Pharm. Technol. Res.*, 2, 1276–1285.
- [138] Singh, S., Ray, B.K., Bhattacharyya, S., & Deka, P.C. (1994). Propagation in vitro de *Citrus reticulata* Blanco et *Citrus limon* Burm.f. *J. Hortic. Sci.*, 29(3), 214–216.
- [139] Goetz, P. (2014). *Citrus limon* (L.) Burm.f. (Rutaceae) Citronnier. In M. Faucon (Ed.), *Traité d'aromathérapie scientifique et médicale: Fondements & aide à la prescription* (pp. 39–455). Éditions Sang de la Terre, Paris.
- [140] Ramphul, D., Baborun, T., Bourdon, E., Tarnus, E., Aruoma, O.I. (2010). Bioactive phenolics and antioxidant propensity of flavedo extracts of Mauritian citrus fruits: Potential prophylactic ingredients for functional foods application. *Toxicology*, 278, 75–87.
- [141] Papp, N., Bartha, S., Boris, G., Balogh, L. (2011). Traditional uses of medicinal plants for respiratory diseases in Transylvania. *Natural Product Communications*, 6, 1459–1460.
- [142] Clement, Y.N., Baksh-Comeau, Y.S., Seaforth, C.E. (2015). An ethnobotanical survey of medicinal plants in Trinidad. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 11, 1–28.
- [143] Balogun, F.O., Ashafa, A.O.T. (2019). A review of plants used in South African Traditional Medicine for the management and treatment of hypertension. *Planta Medica*, 85, 312–334.
- [144] González-Molina, E., Domínguez-Perles, R., Moreno, D.A., García-Viguera, C. (2010). Natural bioactive compounds of *Citrus limon* for food and health. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 51, 327–345.
- [145] Karimi, E., Oskoueian, E., Hawa, Z.J. (2012). Phenolic compounds characterization and biological activities of *Citrus aurantium* bloom molecules. *Molecules*, 14, 1203–1218.
- [146] Yavari Kia, P., Safajou, F., Shahnazi, M., Nazemiyeh, H. (2014). The effect of lemon inhalation aromatherapy on nausea and vomiting of pregnancy: a double-blinded, randomized, controlled clinical trial. *Iranian Red Crescent Medical Journal*, 16(3).
- [147] Del Caro, A., Piga, A., Vacca, V., Agabbio, M. (2004). Changes of flavonoids, vitamin C and antioxidant capacity in minimally processed citrus segments and juices during storage. *Food Chemistry*, 84, 99–105.

- [148] Tripoli, E., Guardia, M.L., Giammanco, S., Majo, D.D., Giammanco, M. (2007). Citrus flavonoids: Molecular structure, biological activity and nutritional properties: A review. *Food Chemistry*, 104, 466–479.
- [149] Parhiz, H., Roohbakhsh, A., Soltani, F., Rezaee, R., Iranshahi, M. (2015). Antioxidant and anti-inflammatory properties of the citrus flavonoids hesperidin and hesperetin: An updated review of their molecular mechanisms and experimental models. *Phytotherapy Research*, 29, 323–331.
- [150] Benavente-Garcia, O., Castillo, J., Marin, F.R., Ortuno, A., Rio, J.A. (1997). Uses and properties of citrus flavonoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 4505–4515.
- [151] Chavanne, P. (2011). 200 remèdes au citron. Editions First – Grund, Paris.
- [152] Ciro Gonçalves Sá, G.F. Sousa, Chistiane Mendes Feitosa, Rivelilson Freitas. Constituants chimiques et études toxicologiques de l'huile essentielle extraite de Citrus limon Burn (Rutaceae). *Revista Brasileira de Plantas Medicinai*s, Campinas, 15(4), supplément I, 708–716 (2013).
- [153] Granados-Covarrubias, E.H., Maldonado, L.A. (2009). A Wacker Cook synthesis of isoflavones: formononetine. *Tetrahedron Letters*, 50, 1542–1545.
- [154] Lahouel, M., Amedah, S., Zellagui, A., Touil, A., Rhouati, S., Benayache, F., Leghouchi, E., Bousseboua, H. (2006). The interaction of new plant flavonoids with rat liver mitochondria: relation between the antioxidant and prooxidant effect and flavonoids concentration. *Thérapie*, 61(4), 347–355.
- [155] Ghedira, K. (2005). Les flavonoïdes: structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique. *Phytothérapie*, 17(4), 162–169.
- [156] Chong, S.W., Lain, C.W., Hamid, S.B.A. (2015). *Ceram. Int.* 41, 9505.
- [157] Vankar, P.S., Shukla, D. (2011). Biosynthèse de nanoparticules d'argent à partir d'extrait de feuilles de citronnier et son application pour une finition antimicrobienne sur tissu. *Nanosciences Appliquées*, 2(2).
- [158] Mohanan, V.S., Sujitha, K., Soundarapandian, K. (2013). Synthèse verte de nanoparticules d'or à partir d'extraits aqueux d'agrumes (Citrus limon, Citrus reticulata et Citrus sinensis) et leur caractérisation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 102, 15–23.
- [159] Kir, I., Mohammed, H.A., Laouini, S.E., Souhaila, M., Hasan, G.G., Abdallah, J.A.A., Mokni, S., Nassif, A., Alsalme, A., Barhoum, A. (2023). Synthèse médiée par des extraits

végétaux de nanoparticules de CuO à partir d'extraits de zeste de citron et leur modification avec du polyéthylène glycol pour améliorer les activités photocatalytiques et antioxydantes. *Journal des Polymères et de l'Environnement*, 32, 718-734.

[160] Nabi, G., Qurat-Ul-Ain, Tahir, M.B., Riaz, K.N., Iqbal, T., Rafique, M., Hussain, S., Raza, W., Aslam, I., Rizwan, M. (2020). Synthèse verte de nanoparticules de TiO₂ à partir d'extrait de peau de citron : leurs propriétés optiques et photocatalytiques. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*

[161] Gayathri Devi, K., Clara Dhanemozhi, A., Sathya Priya, L. (2023). Synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de zinc à partir d'extrait de citron pour le traitement des eaux usées. *Materials Today*.

[162] Singleton, V.L., Rossi, J.R. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144.

[163] Mbaebie, B.O., Edeoga, H.O., Afolayan, A.J. (2012). Phytochemical analysis and antioxidant activities of aqueous stem bark extract of *Schotia latifolia* Jacq. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2, 118-124.

[164] Menaga, D., Rajakumar, S., Ayyasamy, P.M. (2013). Free radical scavenging activity of methanolic extract of *Pleurotus florida* mushroom. *International Journal of Pharmaceutical and Pharmaceutical Sciences*, 5, 0975-1491.

[165] Harris, D.C. (2010). *Quantitative chemical analysis*. W.H. Freeman.

[166] Bauer, A.W., Kirby, W.M., Sherris, J.C., Turck, M. (1966). Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. *American Journal of Clinical Pathology*, 45(4), 493-496.

[167] Bugier, S. (2015). Infections urinaires communautaires et résistance aux antibiotiques: quelle place pour le mécillinaam dans la cystite à *Escherichia coli*. Thèse de doctorat en médecine, Faculté de Médecine Paris Descartes, p. 19.

[168] Khan, M., Khan, S., Omar, M., Sohail, M., & Ullah, I. (2024). Synthèse et propriétés des nanomatériaux : une revue. *J. Chem. Rev.*, 6(1), 94.