

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Saâd Dahlab de Blida



Faculté des Sciences
Département de chimie

Mémoire de Fin d'Etude

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

En chimie appliquée

THEME

Synthèse et caractérisation des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) par un procédé de chimie verte.

Par : OUADFEUL Slimane.

Soutenu le 28-09-2020 devant le jury :

M^{me} K.Hamza	Maitre de conférences	USDBlida	Présidente.
M^{me} N.Yahi	Maitre de conférences	USDBlida	Examinatrice.
M^{me} A.Bessi	Maitre de conférences	USDBlida	Promotrice.

Blida 2020

ملخص

في علوم المواد، اكتسب التوليف "الأخضر" اهتمامًا واسعًا باعتباره بروتوكولًا موثوقًا وصديقًا للبيئة لتوليف مجموعة واسعة من المواد / المواد النانو مترية بما في ذلك المواد النانوية للمعادن وأكسيد المعادن وكذا المواد المستوحاة من الطبيعة. على هذا النحو، يعتبر التوليف الأخضر أداة مهمة لتقليل الآثار المدمرة المرتبطة بالطرق التقليدية للتوليف جزيئات النانوية المستخدمة عادة في المختبرات والصناعة.

يركز هذا البحث بشكل أساسي على تخليق جزيئات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانو مترية (TiO_2) باستخدام طريقة التخليق الأخضر لبقايا قشور نبات التين الشوكي (Ofi)، هذا النبات الشائع الاستخدام لأغراض الغذاء والتجميل والمتوفر بكثرة في شمال إفريقيا.

تم تحليل جسيمات TiO_2 النانوية بواسطة مقياس الأشعة السينية (DRX)، لقياس الحجم والكريستالات النانو مترية الناتجة، والتحليل الطيفي باستخدام تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR) والقياس الطيفي للأشعة المرئية وال فوق بنفسجية (UV-Vis).

كشفت مخططات الأشعة السينية DRX عن بنية أاناتاز TiO_2 بأحجام نانوية. يبلغ متوسط حجم البلورات 11 نانومتر. كما يُظهر التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية انخفاضًا في الفجوة الضوئية ويرجع هذا الانخفاض إلى تأثير الحبس الكمي.

تم تقييم نشاط مضادات الأكسدة باستخدام محلول 2،2-ديفينيل-1-1-يكريلهدرازيل المعروف اختصارًا ب (DPPH).

تم تقدير IC_{50} للمستخلص المائي لـ Ofi بـ 68 ± 2 ميكروغرام / مل. وقد تأكدنا أن مستخلص قشر التين الشوكي يمكن أن يؤكسد TiO_2 . وبالتالي، يمكن استخدام هذه الطريقة في التخليق الحيوي السريع والبيئي لجزيئات ثنائي أكسيد التيتانيوم.

نعتقد أن هذا هو التقرير الأول عن الاستخدام الفعال لمستخلص قشور فاكهة التين الشوكي Ofi في التوليف الأخضر بعد أن استخدمت الفواكه والأوراق فقط في السابق كما انه التقرير الأول لاستخدام هذه النبتة لتوليف ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 وعرض لنشاطه المضاد للأكسدة.

الكلمات المفتاحية: التوليف الأخضر، نبات التين الشوكي، ثنائي أكسيد التيتانيوم، مضادات التأكسد، الجسيمات النانو مترية.

Abstract

In materials science, “Green Synthesis” has gained an extensive attention as a reliable, sustainable, and ecofriendly protocol for synthesizing a wide range of materials/nanomaterials including metal/metal oxides nanomaterials, hybrid materials, and bioinspired materials. As such, green synthesis is regarded as an important tool to reduce the destructive effects associated with the traditional methods of synthesis for nanoparticles commonly utilized in laboratory and industry.

Present research work focused on to synthesis of Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles from fruit peels extract of *Opuntia ficus-indica* (Ofi) plant using Green synthesis method. *Opuntia* plant is one of the oldest herbal medicinal plants as high in vitamins, minerals, amino acids and fatty acids, hence used in the products for skin and hair.

XRD diffractograms revealed an anatase structure of TiO₂ with nanoscale sizes. The average size of the crystallites is 11 nm. The FTIR spectra confirm the presence of secondary metabolites within the extract and the synthesized nanoparticles. UV-Visible spectroscopy shows a decrease in the optical gap. This decrease is due to the quantum confinement effect.

Antioxidant activity was evaluated using the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical scavenging method (DPPH). The IC₅₀ of the aqueous extract of Ofi was estimated to be $68 \pm 2 \mu\text{g} / \text{mL}$. These results prove the antioxidant power of the peels studied.

It has been observed that the extract of prickly pear peel can oxidize TiTp at room temperature. Thus, this method can be used for the rapid and ecological biosynthesis of stable titanium oxide nanoparticles.

We believe that this is the first report on the effective use of the Ofi fruit peels extract in the green synthesis of TiO₂ NPs and the first demonstration of its antioxidant activity.

Key words: Green synthesis; *Opuntia ficus indica*; antioxidant activity, TiO₂ Nanoparticles.

Résumé

En science des matériaux, la chimie verte a retenu l'attention en tant que protocole fiable et respectueux de l'environnement pour la synthèse d'une large gamme de matériaux spécialement les matériaux nanométriques.

Ce travail de mémoire se concentre principalement sur la synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂) par un procédé de chimie verte, en utilisant l'extrait de pelure de figue de Barbarie (*Opuntia ficus Indica*) (Ofi).

Les diffractogrammes de DRX ont révélé une structure anatase du TiO₂ avec des tailles nanométriques. La taille moyenne des cristallites est de 11 nm . Les spectres FTIR confirment la présence des métabolites secondaires au sein de l'extrait et des nanoparticules synthétisées. Alors que la spectroscopie UV-Visible montre une diminution de l'énergie de gap optique suite à l'effet de confinement quantique.

L'activité antioxydante a été évaluée en utilisant la méthode de piégeage des radicaux 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH). La IC₅₀ de l'extrait aqueux d'Ofi a été estimé de 68 ± 2 µg/mL .Ces résultats prouvent le pouvoir antioxydant des pelures étudiées.

Durant cette étude nous avons prouvé que l'extrait de pelure de figue de Barbarie peut oxyder le TiTp à température ambiante. Cette méthode peut être utilisée pour la biosynthèse rapide et écologique des nanoparticules d'oxyde de titane stables.

Mots-clés : synthèse verte, figue de Barbarie, dioxyde de titane, nanoparticules.

Remerciements

En préambule à ce mémoire je remercie ALLAH qui m'a aidé et m'a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

A mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Je tiens à remercier sincèrement m'a promotrice Madame, A.Bessi qui a toujours été disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour son aide et le temps qu'elle m'a consacré.

Je souhaite adresser mes remerciements tout d'abord à madame K.Hamza maitre de conférences à l'université de Blida1 pour avoir accepté de présider ce jury. mes sincères remerciements a madame N.Yahi , maitre de conférences à l'université de Blida1 pour sa participation dans le jury de ce mémoire.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à Monsieur Y.Berkan et mes demoiselles A.Kadri, I.Laiche ,Y.Hamza et C.Abdo pour leur aide et leur contribution à la réalisation de ce mémoire.

Ces remerciements vont aussi au corps professoral et administratif de la Faculté des Sciences de l'université Sàad Dahlab Blida 1, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Mes remerciements vont aussi aux ingénieurs de laboratoire de département de chimie, aux ingénieurs de laboratoire physico-chimie moléculaire et macromoléculaire L.C.P.M.M et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire de fin de cycle.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

Liste des Figures

N °	Titre de figure	Page
Figure 1.1	Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.	2
Figure 1.2	Les différents matériaux nanostructures hétérogènes basés sur la complexité structurale.	3
Figure 1.3	Répartition en pourcentage de l'impact économique global anticipé des nanotechnologies en 2010.	4
Figure 1.4	Nombre d'articles de recherche publiés entre 1913 et 2013 contenant le terme TiO ₂ .	6
Figure 1.5	TiO ₂ Rutile (a), anatase (b) et brookite (c).	7
Figure 1.6	Structures cristallographiques de TiO ₂ : Rutile (a), anatase (b) et brookite (c).	8
Figure 1.7	mécanisme de dégradation photocatalytique.	10
Figure 1.8	: part de marché mondiale du TiO ₂ , par application, 2019.	12
Figure 1.9	l'évolution de la production de TiO ₂ comme pigment au cours du XXe siècle.	13
Figure 1.10	Eglise du Jubilé à Rome, contenant du TiO ₂ nanométrique dans son ciment.	14
Figure 2.1	La plante d'Opuntia ficus indica (A) raquette, (B) fruit, (C) fleur.	20
Figure 2.2	Huile végétal de Figue de Barbarie pour utilisation cosmétique.	23
Figure 3.1	Appareil Shimadzu FTIR 89000.	25
Figure 3.2	Schéma représentant l'application de la loi de Bragg .	26
Figure 3.3	DRX BRUKER D2 PHASER.	27
Figure 3.4	Le MEB/EDX Quanta 650.	28

Liste des Tableaux

Figure 3.5	Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU, type 1800.	32
Figure 3.6	la couleur de la solution de DPPH avant et après l'ajout d'un antioxydant.	32
Figure 4.1	Les étapes d'extraction, (a) cueillette des fruits, (b) lavage, (c) chauffage des fruits dans l'eau; (D) filtration	36
Figure 4.2	Filtration sous-vide.	36
Figure 4.3	Mélanger l'extrait d'Ofi avec TiTp après une nuit, il montre clairement un dépôt de TiO ₂ .	37
Figure 4.4	Pastille de KBr, contenant l'échantillon à étudier.	39
Figure 4.5	Acide ascorbique (vitamine C) et 2-2diphényl, 1-pycrylhydrazil (DPPH).	41
Figure 5.1	Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre TiO ₂ synthétisée.	43
Figure 5.2	Le spectre FTIR de la poudre TiO ₂ synthétisée.	45
Figure 5.3	Le spectre UV-Vis de la poudre TiO ₂ synthétisée.	47
Figure 5.4	Le spectre UV-Vis de l'extrait Ofi.	48
Figure 5.5	La variation de l'activité antioxydante de l'extrait d'Ofi évalué par la méthode DPPH.	49
Figure 5.6	Les différentes concentrations d'extrait en dpph après une demi-heure de réaction	50

Liste des Tableaux

N °	Titre de tableau	Page
Tableau 1.1	Les trois grandes catégories des procédés de fabrication de nanomatériaux .	5
Tableau 1.2	Distribution et applications de nanoproduits de TiO ₂ .	7
Tableau 1.3	Quelques propriétés de rutile, anatase et brookite.	8
Tableau 1.4	D'exemples de synthèse de nanocristaux de TiO ₂ par méthodes de chimie verte.	19
Tableau 4.1	Les raies à 2θ de TiO ₂ synthétisée : (A) broyé (B) découpé.	44
Tableau 4.2	Les paramètres de mailles.	44
Tableau 4.3	L'absorbance et Calcul d'activité antioxydant de l'extrait d'Ofi .	49
Tableau 4.4	IC50 calculée pour le BHT, BHA, vitamine C et l'extrait d'Ofi.	50

Liste des Abréviations

BHA :	Di tert-isobutyl hydroxy anisole.
BHT :	Di tert-isobutyl hydroxy toluène.
DRX :	Diffraction des rayons X.
DPPH :	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyle.
FTIR :	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
IC50	Concentration Inhibitrice IC50.
IR :	Infrarouge.
NPs :	Nanoparticules.
Ofi :	Opuntia ficus-indica.
P (%) :	Concentration masse/masse.
R (%) :	Rendement de reaction.
TiTP :	Tétra-isopropoxyde de Titane.
Uv-vis :	Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible
UV :	Ultraviolet-Visible.
Vit C :	Vitamine C.

Sommaire

Résumé III

Liste des Figures	V
Liste des Tableaux	VII
Liste des Abréviations	VIII
Sommaire	IX
Introduction générale	1

Chapitre I.
Nanomatériaux & Chimie Verte

I.1 Les nanomatériaux	2
I.1.1 Définitions des nanomatériaux	2
I.1.2 Classifications des nanomatériaux	2
I.1.2.1 Classification de nanomatériaux selon leurs formes d'utilisation	2
I.1.2.2 Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant / objet produit considéré	3
I.1.3 L'utilisation des nanomatériaux	4
I.1.3.1 Aéronautique et espace	4
I.1.3.2 Le textile	4
I.1.3.3 L'énergie et l'électronique	4
I.1.3.4 L'industrie de la cosmétique et de la parfumerie	4
I.1.3.4 Défense	4
I.1.3.5 Pharmacie, biomédical et biotechnologie	4
I.1.4 Méthodes de synthèse des nanomatériaux	5
I.2 Généralités sur le dioxyde de titane TiO₂	6
I.2.1 Introduction	6
I.2.2 Les structures cristallographiques de TiO₂	7
I.2.3 Propriétés photo-catalytiques de TiO₂	9
I.2.4 Propriété antimicrobienne de TiO₂	11
I.2.5 Propriété antioxydante de TiO₂	11
I.2.6 Les applications de TiO₂	12
I.5.6.1 Produits alimentaires	12
I.5.6.2 Produits filmogènes	13
I.5.6.3 Secteur médical et pharmaceutique	13

SOMMAIRE

I.5.6.4	Dans les textiles	14
I.5.6.5	La construction, bâtiment et travaux publics.....	14
I.5.6.6	Électriques.....	15
I.5.6.7	Cosmétique.....	15
I.5.6.8	La photochimie (Photo-catalyseur).....	15
I.5.6.9	Les implants biologique.....	15
I.3	La chimie verte.....	16
I.3.1	Les douze principes de la chimie verte.....	17
I.3.2	Quatre actions fondamentales	18
I.3.3	Synthèse de TiO ₂ par chimie verte.....	19

Chapitre II. L'Opuntia ficus indica

II.1	Introduction :	20
II.2	Nom et classification	21
II.3	Domaine d'utilisation de la plante	21
II.3.1	Utilisation Alimentaire	21
II.3.2	Utilisation médicinale	22
II.3.3	Importance fourragère	22
II.3.4	Utilisations agronomiques.....	22
II.3.5	Usage cosmétique.....	23
II.4	Synthèse verte des nanoparticules par Ofi	24

Chapitre III. Méthodes d'analyse

III.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ..	25
III.2	Diffraction des rayons X (DRX)	26
III.3	Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible (UV-Visible)	28
III.4	Activité antimicrobienne	29
III.5	Activité antioxydante	30

**Chapitre IV.
Matériels et méthodes**

IV.1 Objectif	34
IV.2 Matériels utilisés	34
IV.2.1 Matériel végétal	34
IV.2.2 Les Produits chimiques	34
IV.2.3 Les appareils et les verreries	34
IV.3 Synthèse de TiO₂	35
IV.3.1 Le principe de la méthode	35
IV.3.2 L'extraction des pelures d'Ofi	35
IV.3.3 Synthèse de TiO ₂ par l'extrait des pelures d'Ofi	37
IV.3.4 Calculs de rendement (r)	38
IV.4 Les techniques de caractérisation	39
IV.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)	39
IV.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	39
IV.4.3 Pouvoir antioxydant de l'extrait d'Ofi et de NPs de TiO ₂ (Activité antioxydante)	40

**Chapitre V.
Résultats et discussions**

V.1 Introduction	42
V.2 Constatations visuelles	42
V.3 Analyses des spectres des rayons X (DRX)	43
V.3.1 Le spectre DRX de TiO ₂ synthétisé à partir de TiTP	43
V.3.2 La taille des cristallites de TiO ₂ par Formule de Scherrer	44
V.3.3 Les paramètres de mailles	44
V.4 Caractérisation par FTIR	45
V.5 Caractérisation par UV-Vis	47

SOMMAIRE

V.5.1	Caractérisation des nanoparticules de TiO₂	47
V.5.2	Caractérisation de l'extrait d'Ofi utilisé pour la synthèse des NPs de TiO₂	48
V.6	Activité antioxydante	49
V.6.1	Activité de l'extrait d'Ofi	49
	Conclusion Générale	51
	Références bibliographiques	51
	Annexe 63	
	JCPDS, carte n ° 21-1272.	64



Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'application des biodéchets comme alternatives aux catalyseurs coûteux existants est une approche qui peut être utilisée pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement.

Des méthodes simples et économiques pour obtenir des nanoparticules sont une alternative viable pour réduire les coûts de la technologie des nanomatériaux. De plus, lorsque des méthodes chimiques respectueuses de l'environnement tel que la synthèse verte sont utilisées, nous réduisons les risques environnementaux en évitant ou en réduisant l'impact très néfaste de ces produits chimiques sur la faune et la flore.

Ces méthodes vertes sont peu coûteuses, rapides, efficaces et conduisent généralement à la formation de nanoparticules cristallines avec une variété de formes (sphères, tiges, prismes, plaques, aiguilles, feuilles ou dendrites), avec des tailles comprises entre 1 et 100 nm.

Dans ce contexte, l'objectif global de ce travail est d'étudier la possibilité de synthèse de nanoparticule d'oxyde de titane TiO_2 à l'aide d'extrait de pelure de figue de barbarie (Ofi), ensuite la caractérisation de ces nanoparticules par plusieurs méthodes telles que : la diffraction de rayon X (DRX), l'infrarouge à transformé de Fourier (FTIR). L'utilisation de l'extrait de pelure d'Ofi est suggestive car cette plante a été trouvée dans plus de 300 pays, et elle a également la capacité de survivre en cas de pénurie d'eau et de conditions météorologiques extrêmes[1].

Le présent manuscrit est entamé par cette introduction générale qui donne une idée globale sur le sujet. Le 1er chapitre, est consacré à une étude bibliographique sur les nanomatériaux et spécialement les nanoparticules (NPs), Où nous avons présenté une synthèse sur les méthodes de fabrication des NPs et leurs propriétés, puis nous avons donné un aperçu sur le dioxyde de titane et de son importance, suivi d'un aperçu de la chimie verte.

Le 2ème chapitre, présente la plante utilisée *Opuntia ficus Indica* (Ofi) et ses importances ensuite la synthèse verte des NPS en utilisant cette plante.

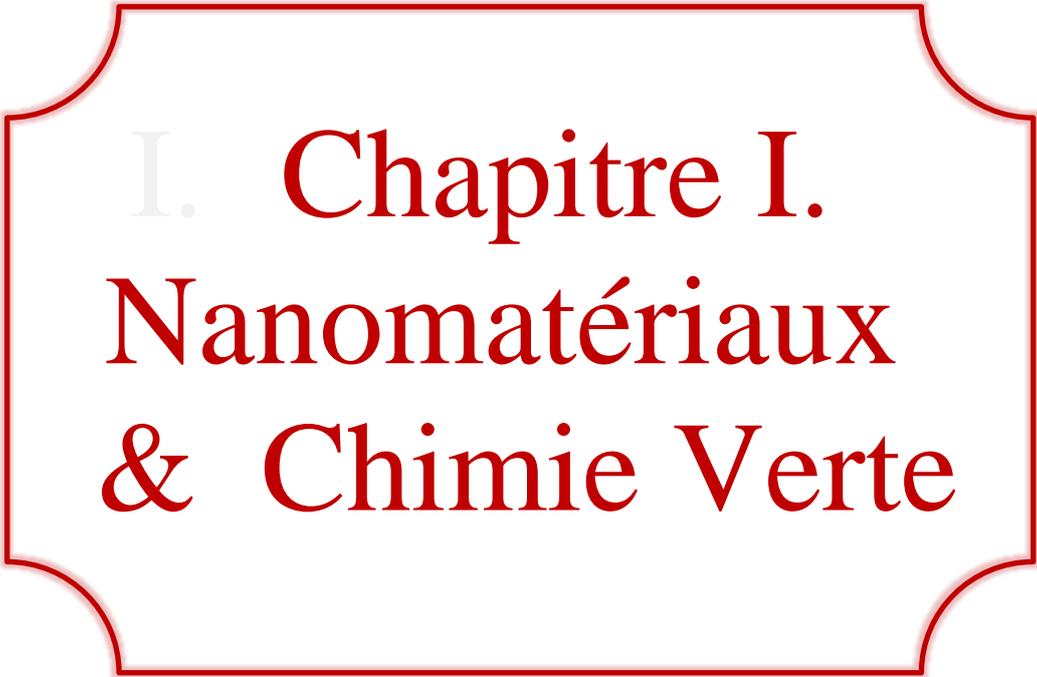
Le chapitre III englobe les méthodes d'analyse utilisées dans la caractérisation de nos échantillons.

Chapitre IV présente le matériel et la méthode de synthèse et de caractérisation des NPs.

INTRODUCTION GENERALE

Le chapitre V englobe les résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que la discussion de ces derniers.

A la fin une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et quelques perspectives.



I. Chapitre I.
Nanomatériaux
& Chimie Verte

I.1 Les nanomatériaux

I.1.1 Définitions des nanomatériaux

Le préfixe nano signifie un milliardième ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$). Donc, un nanomètre (nm) équivaut à un milliardième de mètre[1]. À partir de là, On peut définir alors un nanomatériau comme un matériau composé ou constitué de nano-objets, dont l'une au moins des trois dimensions physiques est comprise entre 1 et 100 nm [2–5], ou plus globalement inférieure à $1\mu\text{m}$ [6] et présentant des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique [3]figure1.1.

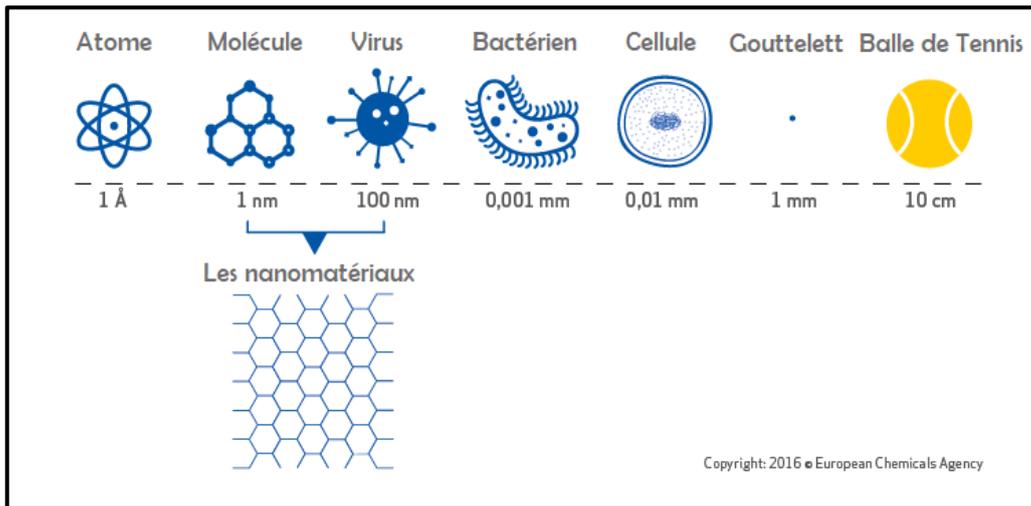


Figure 1.1 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [4].

I.1.2 Classifications des nanomatériaux

I.1.2.1 Classification de nanomatériaux selon leurs formes d'utilisation

Les nano-objets sont classés en quatre types selon leurs formes d'utilisation et selon leur localisation :

- ✚ Matériaux de dimension 0 : matériaux sous forme de point quantique, nanoparticules.
- ✚ Matériaux de dimension 1 : matériaux sous forme de nano-tiges, ou de nano-fils, ou de nanofibres.
- ✚ Matériaux de dimension 2 : matériaux sous forme de couches minces.
- ✚ Matériaux de dimension 3 : matériaux sous forme compacte ayant chacune des trois directions inférieures à 100 nm (comme dans les céramiques et les métaux nanostructures) [2,6–9].

I.1.2.2 Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant / objet produit considéré

✚ Les matériaux nano-renforcés

Les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité, ou modifier des propriétés physiques. Les nano-composites sont un bon exemple de renfort afin d'acquérir une résistance à l'usure supérieure [2,6].

✚ Les matériaux nanostructuré en surface :

Les nano-objets constituent les éléments de revêtements de surface. Les procédés de fabrication de ces revêtements de surface s'appuient sur des principes de dépôt physique (*Physical Vapor Deposition* (PVD) ; faisceau d'électrons ; ablation laser...) ou chimique (*Chemical Vapor Deposition* (CVD) ; épitaxie ; sol-gel) [2,6].

✚ Les matériaux nanostructurés en volume :

Les nano-objets peuvent également être les éléments de matériaux massifs qui, par leur structure intrinsèque nano métrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin), bénéficient de propriétés physiques particulières [2,6].

De plus, les nanoparticules peuvent être classées en fonction de leur composition chimique ou de leur source (minérale, biologique ...) [6]; La figure 1.2 résume les classifications des nanomatériaux selon leur formes et leur localisation.

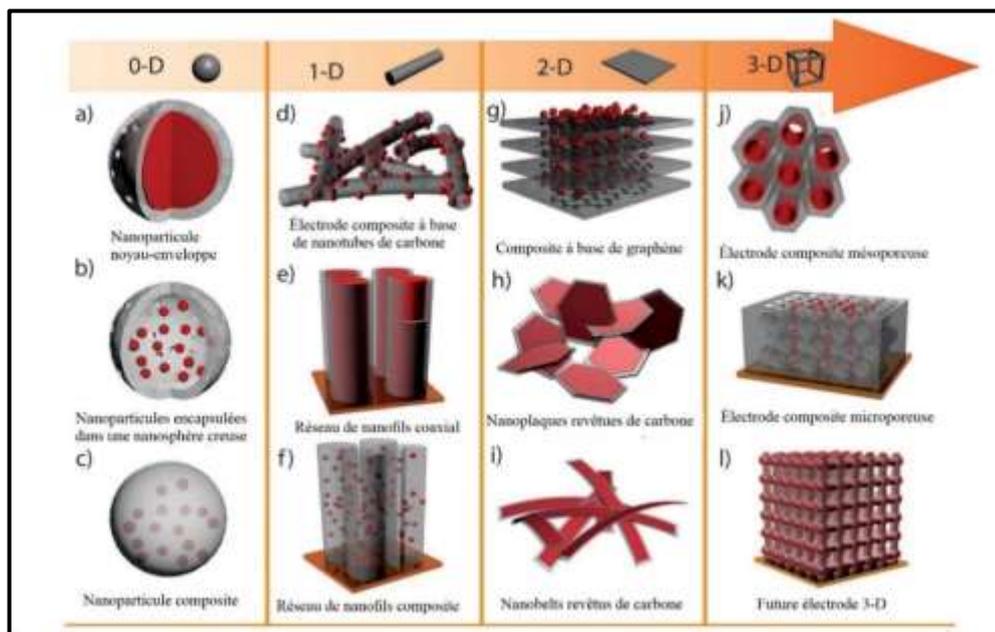


Figure 1.2 : Les différents matériaux nanostructures hétérogènes basés sur la complexité structurale [9].

I.1.3 L'utilisation des nanomatériaux

Ouvrant indubitablement des perspectives très prometteuses, les nanotechnologies se sont déjà immiscées dans notre environnement quotidien (figure 1.3), par exemple :

I.1.3.1 Aéronautique et espace

Peintures extérieures, capteurs optimisant les performances des moteurs, détecteurs de glace sur les ailes d'avion, additifs pour diesel permettant une meilleure combustion, pneumatiques plus durables et recyclables [6].

I.1.3.2 Le textile

Les nanoparticules d'argent permettent de tuer des bactéries, rendant les vêtements résistants aux odeurs [10].

I.1.3.3 L'énergie et l'électronique

Rendre plus performants les systèmes énergétiques, développer des énergies propres, favoriser les économies d'énergies [3,10] .

I.1.3.4 L'industrie de la cosmétique et de la parfumerie

Pour améliorer les propriétés des produits cosmétiques telles que : les propriétés optiques, la tenue, la transparence, la brillance [3].

I.1.3.4 Défense

Détecteurs et correcteurs d'agents chimiques et biologiques, systèmes de surveillance miniaturisés, systèmes de guidage plus précis, textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes [6].

I.1.3.5 Pharmacie, biomédical et biotechnologie

Médicaments et agents actifs, surfaces adhésives médicales anti-allergènes, médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis, surfaces biocompatibles pour implants, vaccins oraux, régénération des os et des tissus, kits d'autodiagnostic [6,10].

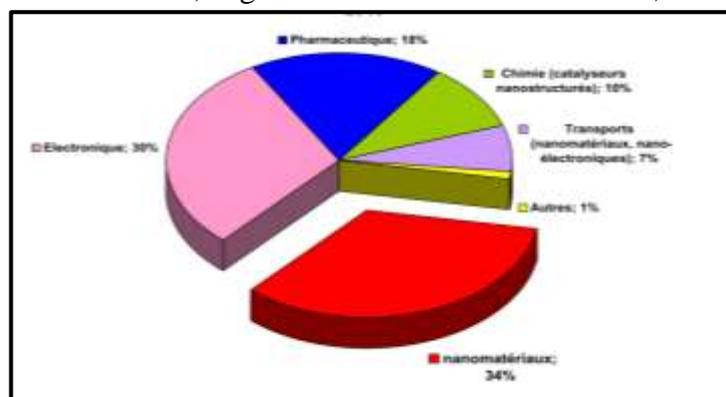


Figure 1.3 : Répartition en pourcentage de l'impact économique global anticipé des nanotechnologies en 2010 [11]

I.1.4 Méthodes de synthèse des nanomatériaux

Les procédés actuels permettant la fabrication de nanomatériaux sont classés en trois grandes catégories :

Tableau 1.1 : Les trois grandes catégories des procédés de fabrication de nanomatériaux [3,12,13]

<p>Procédés par voie physique</p>	<ul style="list-style-type: none"> • L'évaporation/condensation. • L'ablation laser. • La décharge électrique. • Les flammes de combustion. • La pyrolyse laser. • Les micro-ondes. • L'irradiation ionique ou électronique. • La décomposition catalytique. • Les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Deposition), etc.
<p>Procédés par voie chimique</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition). • Les réactions en milieu liquide : co-précipitation chimique, hydrolyse, etc. • Les réactions en milieu solide, • Les fluides supercritiques avec réaction chimique, • Les techniques sol-gel : sol-gel à base d'alkoxyde de métal, etc.
<p>Procédés par voie mécanique</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse, • La consolidation et la densification, • Les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc. • L'approche « ascendante » fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques alors que l'approche « descendante » induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques.

I.2 Généralités sur le dioxyde de titane TiO₂

I.2.1 Introduction

Le TiO₂ (numéro CAS 13463-67-7) est une substance chimiquement inerte et il est considéré comme non toxique sous forme en vrac [14]. L'oxyde de titane (TiO₂) est parmi les produits les plus utilisés dans le monde (Environ 95% de tout le minerai de titane est destiné au raffinage en TiO₂ [15]), avec un volume de vente annuel supérieur à 5 millions de tonnes [15], et une consommation mondiale augmentant d'environ 2% par an [5]. Le TiO₂ est un oxyde métallique est le 9^{ème} composant le plus abondant dans la croûte terrestre [5,16].

L'utilisation la plus répandue et la plus connue du TiO₂ micrométrique est celle qui utilise ses propriétés pigmentaires [10,14] ; Depuis 1916 le TiO₂ utilisé pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plomb en raison de son indice de réfraction très élevée [5,17]. Il est insoluble dans l'eau, les solvants organiques, ainsi que dans les systèmes aqueux et dans des conditions physiologiques [14].

Le nombre de travaux consacrés à la synthèse et à la caractérisation du dioxyde de titane TiO₂ est considérable avec plus de 40000 publications au cours des années 2000-2010 [18] et depuis 2010, plus de 10 000 papiers sur le TiO₂ sont publiés chaque année dans le monde [10] (Figure 1.4), montre donc que c'est un matériau d'actualité à très larges applications technologiques ce qui fait du TiO₂ l'un des composés les plus étudiés en science des matériaux [18].

Il est employé grâce à ces propriétés non toxiques, stabilité chimique et surtout ses propriétés dépolluantes. À l'échelle nanométrique, il offre plus des avantages [17].

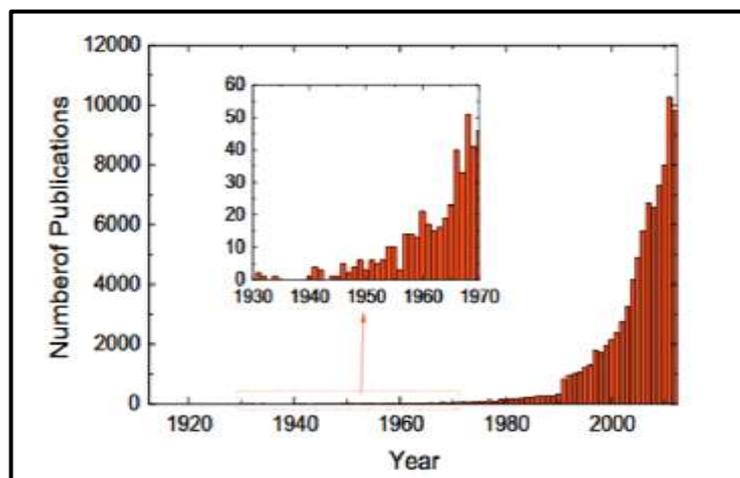


Figure 1.4 : Nombre d'articles de recherche publiés entre 1913 et 2013 contenant le terme TiO₂ [10].

I.2.2 Les structures cristallographiques de TiO₂

L'oxyde de titane possède plusieurs formes allotropiques. On lui connaît trois phases à basse pression : la brookite, l'anatase et le rutile [5,17,19].



Figure1.5 : TiO₂ Rutile (a), anatase (b) et brookite (c). [20].

Dans les conditions de pression et de température particulières, quatre autres formes (columbite, baddeleyite, fluorite et pyrite) ont été observées [7]. Parmi ces formes cristallines, les trois premières sont les plus courantes, surtout **l'anatase** et **le rutile** qui représentent **plus de 82% de l'utilisation mondiale** (voir tableau 1.2) ; Ces deux phases sont tétragonales. Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygènes et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane. TiO₂ possède une bande interdite de 3,2 eV pour l'anatase et 3,0 eV pour le rutile[10,17,20], pour lesquelles un grand nombre de travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques ont été menés (voir Figure 1.4).

Tableau 1. 2 : Distribution et applications de nanoproduits de TiO₂ [10]

Nanostructures de TiO ₂	Part de marché (%)	Cosmétique	Peinture	Energie	Emballage	Catalyseur	Anti-bactérien
NPs de Rutile	33,9	*	*	*			*
NPs d'Anatase	31,5	*	*	*	*	*	*
Combinaison de NPs d'Anatase et Rutile	16,9		*	*		*	*
Nanosphères	9,1			*		*	*
Nanotubes	3,2			*		*	*
Solution colloïdale	1,8	*	*	*	*	*	*
NPs de Brookite	0,6						*
Autre	3		*	*		*	

Les structures cristallographiques sont représentées sur la (figure 1.6) et (le tableau 1.3) résume les données cristallographiques des trois phases principales.

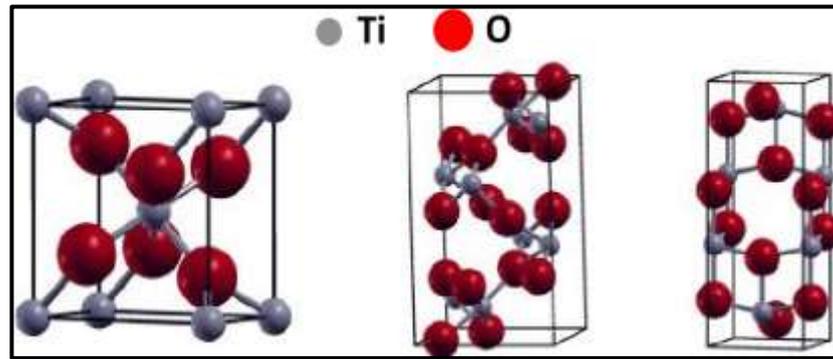


Figure 1.6 : Structures cristallographiques de TiO_2 : Rutile (a), anatase (b) et brookite (c).

En clair Ti^{4+} et en foncé O^{2-} [16].

Tableau 1.3: quelques propriétés de rutile ,anatase et brookite [10,17,19].

La phase	Rutile	Anatase	Brookite
Découvert en	1803	1801	1825
Système	Quadratique p	Quadratique I	Orthorhombique P_{bea}
Les paramètres de maille (Å)	a=b=4.59, c =2.96	a=b=3.78 c=9.51	a=5.45 , c=5.14, b=9.0
La densité (g.cm-3)	3.89 - 4.17	3.82 -3.97	4.08-4.18
La masse moléculaire	79.7	79.6	79.7
Point de fusion °C	1843	1843	1830-1850
Dureté (échelle de Mohs)	6.0 à 6.5	5.5 à 6.0	5.5 à 6.0
Coordinance : Z (nombre TiO_2 par maille)	2	4	8
Compacité	-	0.645	0.655
Couleur	Solide noir, rouge sombre, jaune vif	Solide brun, bleu, noir, incolore, grisâtre, verdâtre, jaune, rouge	Solide brun, brun rougeâtre, noir, brun jaune, orange
La liaison Ti-O (en Å)	1.95-.199	1.933 à 1.978	1.86-2.04
L'indice de réfraction	2.61-2.89	2.48-2.56	1825-1850
Enthalpie de formation (298.15K) $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-944.50+-0.96	-939.27 +- 1.26	-941.00
Entropies de formation (298.15K) $\Delta_f S^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	50.37+-0.21	49.95+-0.42	-

I.2.3 Propriétés photo-catalytiques de TiO₂

La qualité de l'air le dérèglement climatique et l'érosion de la biodiversité sont devenus des préoccupations environnementales majeures. Chaque jour, environ 15000 litres d'air transitent par nos voies respiratoires. Les principaux polluants environnants proviennent généralement des transports routiers, de l'activité industrielle, de l'agriculture mais aussi de notre environnement intérieur. De fait de nombreux agents physiques et contaminants chimiques ou microbiologiques liés aux bâtiments, aux équipements et aux comportements humains polluent notre habitat. Plus question d'ignorer tout ce qui pourrait générer du risque à l'environnement, qu'il soit à court ou à moyen terme.

La photo-catalyse trouve particulièrement ses lettres de noblesse dans la dépollution de notre environnement. Les polluants contenus dans l'air sont détruits lorsqu'ils entrent en contact avec un catalyseur, généralement le dioxyde de titane TiO₂, activé par les rayons ultraviolets du soleil ou de l'éclairage artificiel. Le dioxyde de titane, demeure en effet la matière première choisie par la plupart des industriels. Il participe à la réaction d'oxydo-réduction mais n'est pas consommé quand il est en contact avec la lumière et les polluants, cette matière première reste stable et efficace. Les particules de dioxyde de titane agissent donc très longtemps. La surface du catalyseur doit être la plus importante possible afin de favoriser l'absorption des photons. La vitesse à laquelle les réactions ont lieu dépend donc de l'intensité de la lumière, de la quantité de dioxyde de titane utilisé, de la surface de contact et de la durée de contact entre le TiO₂ et les molécules polluantes présentes [17].

C'est en 1921 qu'est découverte la propriété photo-catalytique du TiO₂ [21], à la suite d'une longue exposition au soleil, une décoloration des murs a été observée à la surface de bâtiments recouverts de pigments de TiO₂, il faudra attendre 1932-1934 pour voir publier un document décrivant cette propriété et 1938 pour que l'information soit considérée comme fiable par la communauté scientifique[10].

Le terme photocatalyseur apparaît ainsi en 1956. Mais c'est en 1969 que a lieu une avancée majeure, « la photolyse de l'eau ». Une électrode semi-conductrice composée de TiO₂ sous sa forme cristalline rutile est développée et utilisée [10].

L'anatase est plus réactif et donc considéré comme plus toxique sur les bactérie que le rutile. Fait intéressant, une réactivité et une toxicité encore plus élevées ont été détectées dans un mélange standard de photo-catalyseur P25 composé de 20% de particules de

rutile et 80% d'anatase de taille moyenne de 20 à 25 nm. Des nanoparticules de tailles comparables et de structures cristallines différentes (rutile et anatase, respectivement) ont été utilisées dans une étude *in vitro* évaluant l'effet sur deux lignées cellulaires cancéreuses : les cellules A549 (cellules de carcinome pulmonaire humain) et les cellules MCF-7 (cellules cancéreuses du sein humain). Une plus grande toxicité de la forme cristalline anatase (effets cytotoxiques, production d'espèces réactives de l'oxygène, réorganisation du filament d'actine) était due à son absorption plus élevée, à la même taille, charge de surface et dose par rapport aux nanoparticules de rutile. Les auteurs ont également démontré qu'une plus grande efficacité de l'anatase était causée par son ionisation plus facile sous la lumière du soleil à un pH bas, ce qui la rendait plus sujette à la dégradation et à la libération d'ions titane par rapport au rutile [14].

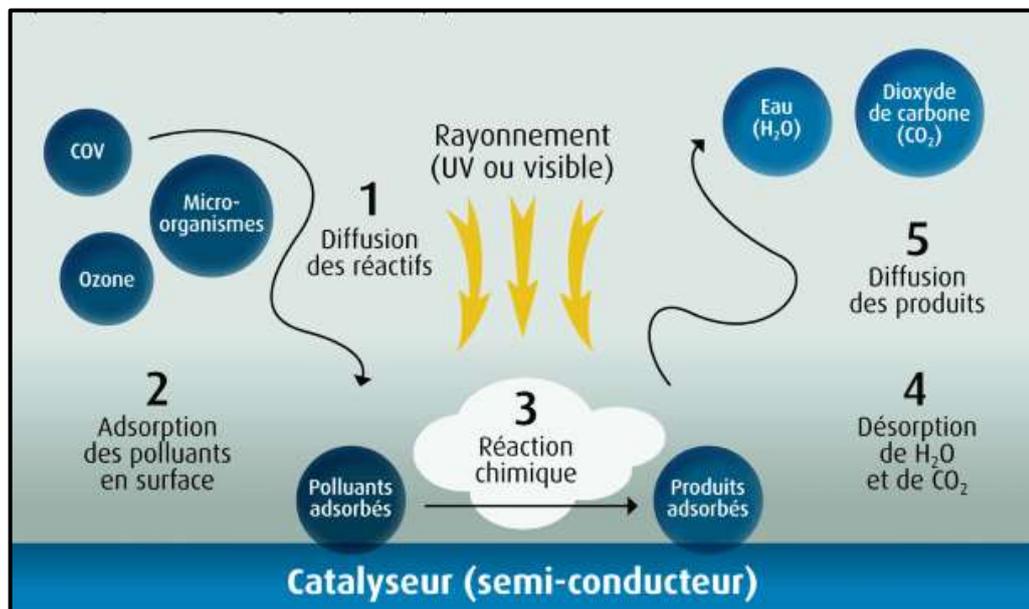


Figure 1.7 : mécanisme de dégradation photocatalytique [22].

De nombreuses études ont montré l'utilité de la photocatalyse sur TiO₂ pour la désinfection de l'eau (2010). Il s'agit notamment de la destruction des bactéries (2004) et des virus des sources d'eau (1994), du traitement tertiaire des eaux usées (2002), de la purification de l'eau potable (1994 ; 2001), du traitement des eaux de lavage issues de la préparation végétale (2008) et de la conception des bioréacteurs pour empêcher la formation de biofilm (1999). Des filtres revêtus de TiO₂ ont été utilisés pour la désinfection de l'air (1998 ; 1999 ; 2005). L'avantage d'utiliser la photocatalyse avec la filtration d'air conventionnelle est que les filtres sont également autonettoyants. Le TiO₂ a également été utilisé sur une variété d'autres matériaux et applications. Le potentiel de destruction des cellules cancéreuses a également été évalué (2000) [23].

I.2.4 Propriété antimicrobienne de TiO₂

Bien que la capacité du dioxyde de titane TiO₂ comme photocatalyseur soit connue depuis 100 ans (depuis 1921) [21], cette activité n'a pas été exploitée pour la capacité à stimuler l'oxydation des polluants (1976) et pour la capacité à détruire les micro-organismes jusqu'en 1985 [23]

Il y a un intérêt croissant pour l'application des propriétés photocatalytiques du TiO₂ à la désinfection des surfaces, de l'air et de l'eau. Des travaux sur les applications de la photocatalyse pour désinfection et de la modélisation de l'action du TiO₂ ont été publiés.

La photocatalyse s'est avérée capable de détruire un large éventail d'organismes, y compris les bactéries Gram-négatives et Gram-positives, les endospores, les champignons, les algues, les protozoaires et les virus. Elle s'est également avérée capable d'inactiver les prions. Il a été démontré que la photocatalyse détruit les toxines microbiennes. À la connaissance des chercheurs, seuls les kystes d'Acanthamoeba et les conidiospores de *Trichoderma asperellum* ont été signalés comme résistants, mais ils n'ont pas été étudiés de manière approfondie [23].

I.2.5 Propriété antioxydante de TiO₂

Avec le début de la synthèse verte du TiO₂, les recherches d'un changement dans les propriétés de cette substance ou l'émergence de nouvelles propriétés lors de l'utilisation de la méthode de synthèse verte ont commencé.

En 2014 le potentiel de piégeage de la DPPH a été analysé pour déterminer le potentiel antioxydant des nanocristaux de TiO₂ synthétisés par le méthode de la chimie verte (par Extrait aqueux de racine de *Desmodium Gangeticum*) [24]. Une trempe dépendante de la dose est observée dans les nanocristaux de TiO₂, indiquant le potentiel d'être un antioxydant efficace.

Une autre étude durant la même année a déterminée l'activité antioxydante des nanocristaux de TiO₂ synthétisés par méthode de chimie verte (par Extrait de *Psidium Guajava*) [25]. Les NPs synthétiques de TiO₂ se sont révélés avoir une capacité antioxydante totale très élevée par rapport à l'extrait aqueux de feuilles de *P. Guajava*. Les NPs synthétiques de TiO₂ ont montré une activité de piégeage des radicaux libres jusqu'à la valeur IC₅₀ de 21,4 mg / L, ce qui est relativement plus élevé par rapport à l'extrait aqueux de feuille de *P. Guajava*.

I.2.6 Les applications de TiO₂

Le TiO₂ est considéré comme inerte, Cependant, dans la taille nanométrique, le comportement et les caractéristiques de la substance peuvent changer de manière significative et des propriétés nouvelles ou améliorées apparaissent [14].

L'utilisation la plus courante du TiO₂ microscopique est celle utilisée comme pigment blanc. Aujourd'hui le TiO₂ entre dans la composition de 70% de la production mondiale de pigment.[10], son usage s'étend ensuite à l'industrie : textile, alimentaire (en particulier celui nommé additif alimentaire E 171), cosmétique, etc...[10,17] (voir figure 1.8).

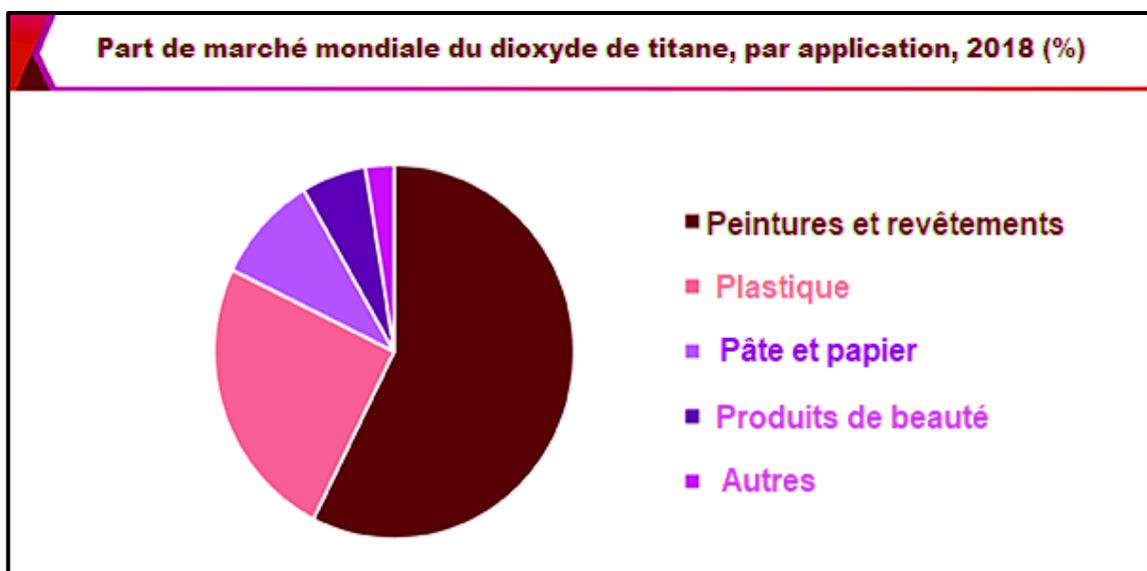


Figure 1.8 : part de marché mondiale du TiO₂, par application, 2019 [26]

En fonction de la propriété qui est recherchée et du secteur d'utilisation, voici quelques exemples de nanoparticules de TiO₂ que l'on retrouve dans les industries modernes :

I.5.6.1 Produits alimentaires

Le TiO₂ entre dans :

- ✚ les aliments, boissons et emballages pour leurs propriétés de colorant (en particulier celui nommé additif alimentaire E 171) dans la pâtisserie et charcuterie....[10,19].
- ✚ Enrobage et glaçage de produits alimentaires (confiseries...) [10].
- ✚ Les emballages (en carton ou plastique) et films plastiques. Les nanoparticules servent de barrière contre les UV en les absorbant et comme antibactérien[10].

I.5.6.2 Produits filmogènes

Un peu moins de 4 millions de tonnes de TiO_2 sont consommés dans le monde chaque année (voir figure 1.8). Son indice de réfraction et sa blancheur font qu'il est utilisé dans :

✚ La peinture, la lasure et le vernis : comme agent autonettoyant, dépolluant, résistant aux UV et aux rayures [10,27,28].

✚ L'encre revêtements, plastiques, vernis ,enduits etc..., où elles sont utilisées comme pigment [5,10,27].

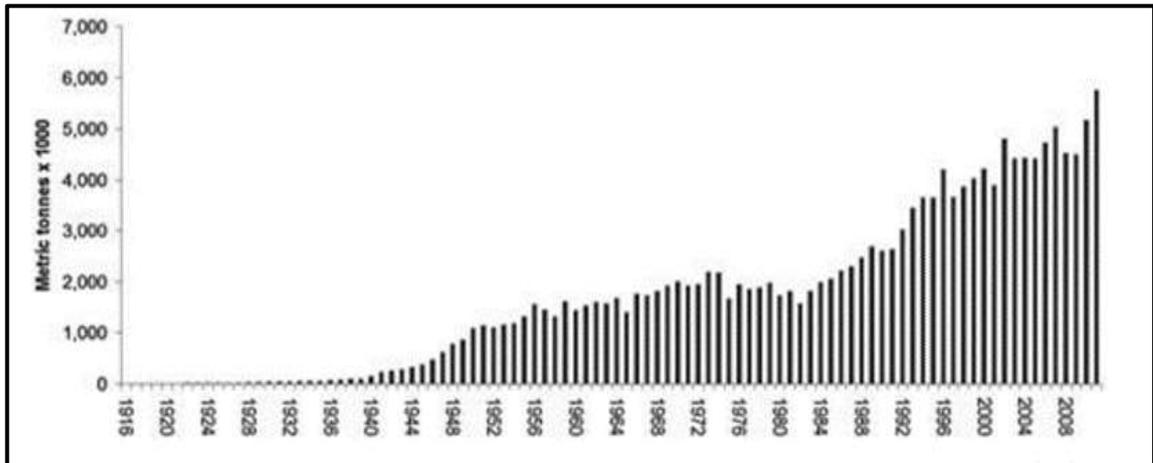


Figure 1.9 : L'évolution de la production de TiO_2 comme pigment au cours du XXe siècle.[10]

I.5.6.3 Secteur médical et pharmaceutique

Le TiO_2 entre également dans :

✚ les excipients (vaccins, médicaments) en tant que pigment [10,27].

✚ Comme antibactérien, Plusieurs études montrent que les NPs induisent une augmentation de la mortalité des bactéries du sol [5,10].

✚ On le retrouve dans certains dentifrices et médicaments principalement en tant que fluidifiant [19]

✚ Les dentifrices et les médicaments, la structure la plus couramment rencontrée est l'anatase, parfois associée à du rutile en petite quantité [10].

✚ Les nano-préparations contenant des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2 NP) sont actuellement à l'étude en tant que nouveaux traitements pour l'acné vulgaire, le condylome acuminé récurrent, la dermatite atopique, les lésions cutanées hyperpigmentées et d'autres maladies non dermatologiques [29] .

I.5.6.4 Dans les textiles

Les NPs de TiO_2 sont largement utilisés dans l'industrie textile comme :

- ✚ Antibactériennes (blouses pour le personnel médical) [10].
- ✚ Retardateur de flamme (combinaisons de pompiers) [10].
- ✚ Filtre UV (t-shirt) [10].

I.5.6.5 La construction, bâtiment et travaux publics

On en trouve dans le béton, le carrelage, le ciment, le bitume et le revêtement routier où les nanoparticules de TiO_2 apportent de par leurs propriétés photo catalytiques leurs propriétés autonettoyantes et de dépollution [5,10,28].

Ces mêmes propriétés autonettoyantes combinées à celles de résistances aux UV et IR sont mises à profit pour le revêtement d'acier, de béton, de pierre, de verre, etc [5,10,28].

Les revêtements par NPs de TiO_2 présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rares ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [5,10,17]. De plus, il contribue à l'autonettoyant et dépolluant du verre [5,10].

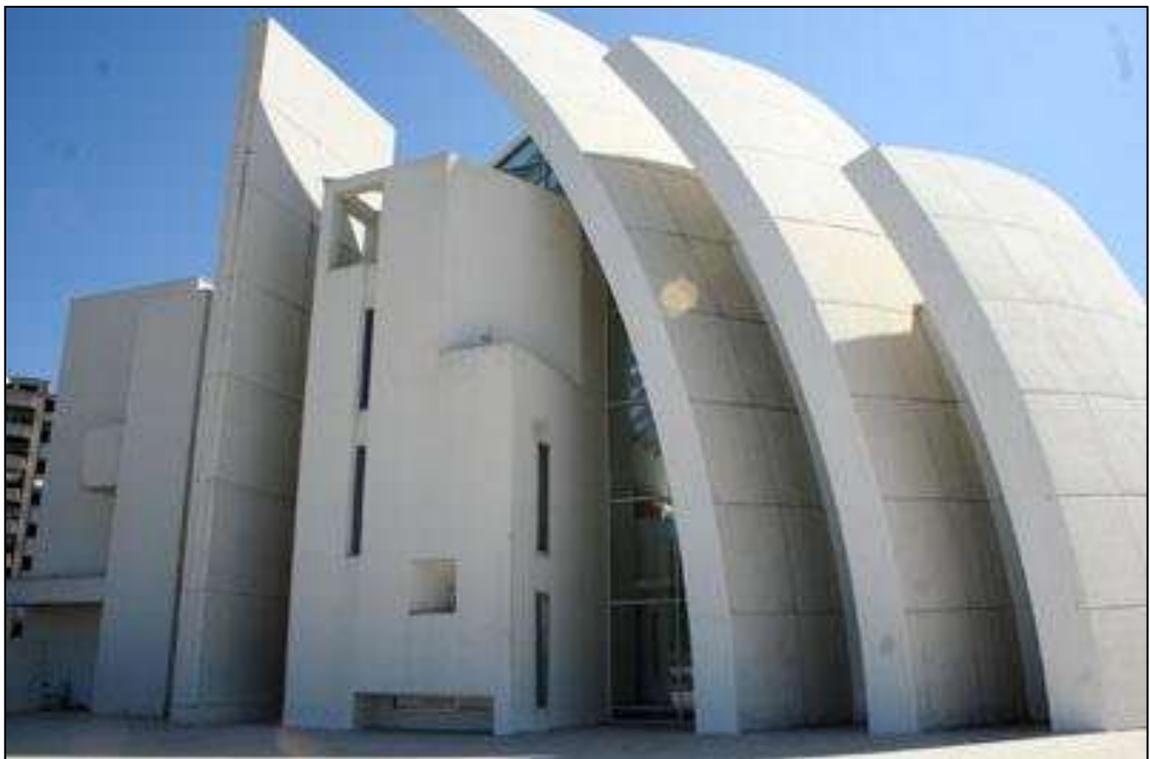


Figure 1.10 : Eglise du Jubilé à Rome, contenant du TiO_2 nanométrique dans son ciment [30].

I.5.6.6 Électriques

TiO₂ est très utilisé en catalyse hétérogène, comme photocatalyseur dans les cellules solaires (Les NPs de TiO₂ augmentent le rendement des cellules photovoltaïques) pour la production d'énergie électrique [17,20,28].

Les applications de TiO₂ concernent également la microélectronique les capteurs de gaz [17,28], et fabrication de composants électroniques (semi-conducteurs, condensateurs céramiques miniatures, résistances, varistances...) [27].

I.5.6.7 Cosmétique

Le TiO₂ est aussi largement utilisé comme principe actif dans les produits cosmétiques, notamment de produits de protection solaire et dans (savons, crèmes et dentifrices...) .En effet, il peut bloquer les rayons UV du spectre solaire grâce à son gap énergétique à forte absorption de la lumière ultra-violette.

En plus la dimension nanométrique rend par ailleurs les crèmes plus transparentes, moins visqueuses et plus adhérentes à la peau [19,27,28].

I.5.6.8 La photochimie (Photo-catalyseur)

Les NPs de TiO₂ sont capables d'accélérer certaines réactions à l'aide de l'énergie lumineuse. Parmi ces réactions, nous pouvons citer les réactions d'oxydation réduction, ainsi que le TiO₂ permet la réduction du NO₂ ou du NO₃ (des gaz provenant des pots d'échappements) mais également la production d'espèces radicalaires par oxydo-réduction de l'eau, qui, permettront une oxydo-réduction des polluants atmosphériques et/ou une activité bactéricide [17,19,31] .

C'est de plus, un excellent support pour les métaux du groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO₂ sont employés respectivement pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone et la synthèse de l'ammoniac [17,19,28] .

I.5.6.9 Les implants biologique

Le TiO₂ micrométrique a longtemps été considéré comme un matériau inerte, ce qui en faisait un bon composant des implants biologiques. De plus, la présence de TiO₂ nanométrique dans les implants biologiques permet d'augmenter la prolifération et la différenciation cellulaire, ce qui augmente la biocompatibilité de l'implant comparé aux implants contenant du TiO₂ micrométrique [5,28].

I.3 La chimie verte

De nombreuses méthodes telles que, procédé sol-gel, procédé sol, solvo-thermale, hydrothermale, photochimique, sono-chimique, électrochimique,... et quelques autres processus de réduction chimique ont été utilisées dans la synthèse des NPs de TiO_2 ; nécessite souvent l'utilisation de produits chimiques toxiques, tel que l'hydrazine et le borohydrure de sodium comme agent réducteur ou bien le toluène, le méthanol et le chloroforme comme solvant volatils [35,36]

Le procédé au polyol est la méthode la plus connue pour la production d'oxydes métalliques. Même si ce processus est capable de contrôler les propriétés de diverses particules, il utilise une grande quantité d'alcool comme solvant (dangereuse pour l'environnement).

Étant donné l'accélération de la production de NPs artificielles existantes et émergentes, le déversement accidentel et la libération en phase d'utilisation ou en fin de vie de nanoparticules dans l'environnement peuvent être inévitables. En fait, quelques études ont déjà signalé des niveaux détectables de NPs de TiO_2 dans une usine de traitement des eaux usées et dans des cours d'eau naturels [36–38]

De plus, l'utilisation d'équipements sophistiqués, des procédures fastidieuses et des conditions expérimentales rigoureuses sont également restées comme un défi majeur. Ainsi, les méthodes physiques produisent des NP hétérogènes à forte consommation d'énergie, et les méthodes chimiques utilisent des agents synthétiques de coiffage, de réduction et de stabilisation, et éliminent les sous-produits non écologiques grâce à l'obtention de NP métalliques homogènes désirées [36,38] .

Ainsi que les nanoparticules obtenues ne peuvent pas être utilisées à des fins médicales en raison de leurs effets sur la santé.

Par conséquent, les chercheurs ont consacré des efforts considérables pour développer des méthodes de chimie verte faciles, efficaces et fiables pour la production de nanomatériaux [35,36].

Le terme " chimie verte" désigne la mise en œuvre de processus et de produits chimiques pour réduire l'utilisation de substances dangereuses pour l'homme et l'environnement.

Plusieurs sources biologiques telles que l'extraits végétaux, bactéries, actinomyètes, champignons, levures, virus, macro-algues déchets de matières alimentaires aquacoles et horticoles sont déjà introduites comme précurseurs pour produire des nanomatériaux stables et bien fonctionnalisés, où ces précurseurs agissent comme agents réducteurs. Les progrès de la nanotechnologie dans le domaine du génie environnementale, en particulier dans le traitement des eaux usées, ont ouvert de nouvelles directions en appliquant de nouveaux matériaux et dispositifs [35,36].

Les NPs synthétisés par chimie verte induisent un effet moins néfaste sur l'environnement et la santé humaine par rapport à ceux des méthodes chimiques. Jusqu'à présent, cette approche a entraîné de nombreuses applications des NPs dans divers domaines [39].

Les solvants non toxiques, les réacteurs fermés et la production de déchets inoffensifs sont normalement les facteurs utilisés pour réduire l'impact sur l'environnement. Ainsi, une méthode peut être reconnue comme une technique verte si une méthode antérieure a été modifiée conformément aux douze principes de la chimie verte [32].

La conception d'une méthode, selon les principes de la chimie verte, se traduit par une voie de synthèse économique, plus sûre, non toxique (respectueuse de l'environnement), plus simple, durable et relativement reproductible et les produits finaux sont souvent plus stables [32].

I.3.1 Les douze principes de la chimie verte

Les 12 principes de la chimie verte ont été développés à l'origine par des ex agents de la EPA, Paul Anastas et John Warner, dans "*Green Chemistry: Theory and Practice*".

Ces principes tracent la feuille de route pour les chimistes en vue d'instaurer une logique chimie verte dans leurs actions.

Voici donc les 12 principes tels qu'ils ont été définis par leurs auteurs [33] :

1. Prévenir : Envisager des synthèses chimiques non génératrices de déchets à traiter ou à gérer.

2. Maximiser l'économie atomique : Ne pas laisser d'atomes de côté lorsqu'on fait une synthèse. Essayons que le produit final contienne une proportion maximale du produit de départ. Il faudrait qu'il n'y ait pratiquement pas d'atome non utilisé.

3. Prévoir des synthèses chimiques moins nocives ou potentiellement dangereuses.

4. Œuvrer à la création de produits chimiques moins nocifs.

5. Utiliser des solvants plus sécuritaires: Eviter l'utilisation de solvants, agents de séparation ou autres produits auxiliaires. Si ces derniers sont nécessaires, utiliser ceux qui sont inoffensifs.

6. Favoriser l'efficacité énergétique: Enclencher des réactions chimiques à la température ambiante et pression normale à chaque fois que c'est possible.

7. Utiliser des matières premières renouvelables :
généralement des produits agricoles ou des déchets émanant d'autres processus. Il faut éviter d'utiliser toute source provenant du pétrole, gaz et charbon

8. Diminuer la génération de produits de dégradation à caractère toxiques

9. Utiliser des catalyseurs : en lieu et place de réactifs stochiométrique. Minimiser les déchets en utilisant des réactifs catalytiques.

10. Concevoir des produits biodégradables : qui ne s'accumuleront pas dans l'environnement par la suite.

11. Analyser en temps réel pour prévenir la pollution :

Inclure dans la mesure du possible un système de contrôle et de monitoring en temps réel durant les synthèses, afin de minimiser ou éliminer la formation de produits non désirés.

12. Pratiquer une chimie plus sécuritaire pour prévenir les accidents :

Concevoir des produits chimiques dans leur forme physique la plus stable (solide, liquide, ou gaz) afin de minimiser l'éminence d'un accident chimique qui inclurait une explosion, une prise de feu ou des émanations toxiques dans l'environnement.

I.3.2 Quatre actions fondamentales

1. réduire le coût des matières premières, coût énergétique et quantité de déchets produits.

2. réduire au maximum l'utilisation et la production de produits toxiques.

3. privilégier des procédés plus sûrs pour minimiser les risques d'accidents et de rejets.
4. privilégier l'utilisation de matières premières renouvelables en particulier d'origine végétale [34].

I.3.3 Synthèse de TiO₂ par chimie verte

Au cours des dix dernières années, plusieurs articles de recherche scientifique ont été publiés sur la production des NPs de manière verte grâce à l'utilisation de bactéries ou d'extraits de feuilles de plantes et de fruits [38] ; Le (tableau 1.4) présente une liste non exhaustive d'exemples de synthèse de nanocristaux de TiO₂ à l'aide des méthodes de chimie verte utilisant des extraits de plantes.

Il est à noter que notre travail est le premier à utiliser la plante de figue de barbarie (Ofi) pour synthétiser des cristaux de dioxyde de titane (TiO₂), et premier à utiliser les peleur d'Ofi pour synthétiser les NPs.

Tableau 1.4 : d'exemples de synthèse de nanocristaux de TiO₂ par méthodes de chimie verte.

La plante	La partie	L'année	Ref
Annona squamosa	Peler	2012	[40]
Eclipta prostrata	Feuilles	2012	[41]
Catharanthus roseus	Feuilles	2012	[42]
Mangifera indica L.	Feuilles	2014	[43]
Aloe vera	Feuilles	2015	[44]
Echinacea purpurea herba		2015	[45]
Cicer arietinum L	Déchets de haricots	2016	[46]
l'alcéa	Feuilles	2018	[47]
Thym	Feuilles	2018	[47]
Plante médicinale	Feuilles	2019	[48]
Glycyrrhiza glabra	Racine	2019	[49]

II. Chapitre II.

L'Opuntia ficus
indica

II.1 Introduction :

L'Opuntia ficus indica (Ofi) ou figue de Barbarie, est une plante grasse, originale et très utile, caractérisée par des tiges en forme de raquettes épaisses, elliptiques, surmontées au printemps de belles fleurs de couleur jaune vif, auxquelles succèdent des fruits ovoïdes vert jaunâtre, parfois teintés de rouge. Ils contiennent une pulpe sucrée, rougeâtre, verdâtre ou jaunâtre parsemée de nombreuses petites graines. Son fruit est cueilli de fin juillet à septembre, se consomme pelé, et sa pulpe, de couleur corail ou rouge, apparaît pleine de petits pépins sombres [50].



Figure 2.1: La plante d'Opuntia ficus indica (A) raquette, (B) fruit, (C) fleur [51].

L'Ofi est l'une des rares plantes capables de s'adapter à des conditions difficiles [52,53]. Elle pousse essentiellement dans les régions tropicales et subtropicales [53]. Les régions de croissance importantes sont le Mexique, la Sicile, le Chili, le Brésil, et une partie de l'Afrique nordique (l'Algérie, Tunisie et Maroc) [50,54–56]. L'Australie, l'Afrique du Sud et le Madagascar [54].

Elle a été utilisée par l'homme depuis 6500 ans avant Jésus Christ [57] mais elle a été certainement connue au début du 16^{ème} siècle, et on croit que cette espèce a accompagné Columbus dans son premier retour vers l'Espagne en 1493 [54] [55] [58].

Le nom mexicain d'Ofi est « le Nopal » d'origine aztèque [50] ; à la fin du 15^{ème} siècle, cette plante était connue en Espagne sous le nom de « figue du diable » à cause de ses épines [55]. Les musulmans d'Espagne reprirent sa culture et l'appellent « figue de chrétiens » [59] ; Ils adoptèrent ensuite la dénomination « figuier des Indes » ou «

Hendi » ou « hindia » en Tunisie et en Algérie, au Maroc l'Ofi possède plusieurs noms vernaculaires comme: « zaâboul », et « aknari » [50].

En Algérie, les zones dédiées à la culture de l'Opuntia s'étendent sur plus de 30 000 ha dont 60% dans la municipalité de Sidi-Fredj (45 km au nord de Souk Ahras) et le reste à Ouled Moumen, Taoura, Dreaaet Ouiléne[60].

II.2 Nom et classification

Le genre Opuntia est intégré à la famille des **Cactaceae**, l'ordre des **Caryophyllales** et à la sous-classe des **Caryophyllidae**, la classe de **Dicotylédones**.

Les **Cactaceae** appartiennent à des espèces succulentes caulinaires subdivisées dans les tribus des **Pereskieae**, **Opuntieae** et **Cereae**. La tribu des **Opuntieae** comprend le genre Opuntia, subdivisé à son tour en quatre sous-genres: **Platyopuntia**, **Cylindropuntia**, **Tephrocactus** et **Brasiliopuntia**. Les sous genres les plus représentés en Afrique du nord sont les sous-genres **Cylindropuntia** comprenant les espèces à tiges cylindriques et le sous-genre de Platyopuntia représentant les espèces ayant des raquettes qui sont de fausses tiges [54,55,58].

II.3 Domaine d'utilisation de la plante

II.3.1 Utilisation Alimentaire

Ces fruits sont riches en hydrate de carbone, en protéines [56,61] en vitamine C(26-41 mg / 100g) [56,58,59,62] et en bêta carotène. [56], en sucres réducteurs , majoritairement représentés par le glucose et le fructose[58,61,62]pigments bétalains , composés phénoliques, et minéraux, Ca,Mg,Na,K,P,Fe [59,61,62] .

Pour ces avantages, Les fruits sont consommés à l'état frais, séchés, congelés, confits ou transformés ou utilisés comme un ingrédient dans une diversité des plats tels que les sauces, les salades (Nopalitos), les potages, les ragouts, les desserts ,en jus concentré, en boisson alcoolisée, Miel de thon,Gelées et marmelades , et en confiture ou en huile alimentaire de la graine.[56,63].

Ofi sont utilisés aussi comme colorant car ses fruits sont riches en Bétanines et en Acide carminique (colorant rouge cochenille ou bien E120) [63].

II.3.2 Utilisation médicinale

Ofi est utilisée en médecine populaire au Mexique pour le traitement des brûlures, des blessures, d'œdème et d'indigestion[64] . Les parties à utiliser sont : les fleurs, les fruits et le suc des cladodes [59,63].Au Maroc et en Algérie les fruits sont connus pour le fait qu'ils arrêtent les coliques et les diarrhées [58] .

Selon des études cliniques récentes, l'Ofi élimine l'excès d'ammoniac accumulé dans certains organes, combat avec succès les radicaux libres, neutralise les toxines qui affaiblissent notre système immunitaire suite à une surconsommation d'alcool ou de tabac [43,50]. D'autres propriétés ont été également attribuées à cette espèce,

il s'agit des effets hypoglycémiant, anxiolytiques, anti diarrhéiques, et galactogènes et fortifiants chez les femmes qui allaitent leur enfants [58], ainsi que l'utilisation des fleurs à des fins diurétiques ; Cladodes pour le diabète ;Mucilages [63].

II.3.3 Importance fourragère

Le cactus de l'Ofi est utilisé comme plante fourragère, est très connue depuis l'antiquité, un certain nombre de pays : Mexique, USA, Brésil, Pérou, Chili, etc. Produisent des quantités importantes de raquettes en tant qu'aliment pour le bétail [56].

L'Ofi est également utilisé les pays du Maghreb (Tunisie, Algérie, Maroc) il constitue un stock alimentaire pour le bétail dans le cas d'une situation critique de sécheresse ou dans les zones arides [59].

II.3.4 Utilisations agronomiques

Différentes espèces d'Opuntia sont énumérées et font depuis plusieurs siècles une partie intégrante du paysage agricole. En effet, plusieurs sont traditionnellement utilisées pour séparer et protéger les parcelles et comme Brise-vent et Alimentation en eau du sol (source d'eau complémentaire).

De plus, sous cette forme de culture, ne demande aucun soin particulier. C'est une culture bénéfique et sans frais. Sa propagation traditionnelle est facile et se pratique par simple enfouissement des cladodes dans le sol. Par ailleurs, les cactus participent également à la stabilisation du sol et à la lutte efficace contre l'avancée du désert. [55,63].

II.3.5 Usage cosmétique

Depuis des décennies, l'Ofi est utilisé par les femmes berbères et indiennes du continent américain pour ses vertus cosmétiques. Les femmes berbères utilisaient l'huile pour cicatriser et pour protéger leur peau du vent brûlant du désert. Selon elles, l'huile de figues de barbarie constitue une arme redoutable pour lutter contre les agressions du temps et redonne à la peau du visage son tonus et sa fermeté. Aujourd'hui, les industriels s'intéressent de plus en plus à la production d'huile des graines d'Opuntia ficus-Indica [50].



Figure 2.2 : Huile végétal de Figue de Barbarie pour utilisation cosmétique [65].

La production se fait à partir de 800 à 1000 kg de fruits pour obtenir 25 à 30 kg de graines qui donneront après pressage 1 litre d'huile. L'huile de pépins de figues de Barbarie est d'une richesse exceptionnelle en vitamine E et en stérols qui lui confèrent une aptitude hors de commun à protéger la peau contre les radicaux libres [50].

II.4 Synthèse verte des nanoparticules par Ofi

La synthèse verte implique la substitution de réactifs toxiques ou de polluants par des plantes, des fruits, des champignons, des bactéries, etc. Idéalement, la synthèse verte aura un impact positif sur l'efficacité de la consommation d'énergie. La synthèse verte est probablement l'une des méthodes les plus prometteuses et les plus étudiées actuellement.

L'utilisation de l'extrait de plante d'Ofi est suggestive car cette plante a été trouvée dans plus de 300 pays [17] elle a également la capacité de survivre en cas de pénurie d'eau et de conditions météorologiques extrêmes [52,53].

La plante Ofi est composée d'acides aminés, d'acides organiques, de phénols, de flavonoïdes, de fibres alimentaires, etc. Les principaux agents réducteurs d'Ofi sont l'acide ascorbique, l'acide gallique, le glucose, le fructose, le saccharose, la cellulose, la pectine, la quercétine, etc. (voir titre II.3.1).

Des études rapportent que dans certaines circonstances, ces composants agissent comme d'excellents agents réducteurs d'ions métalliques. Néanmoins, la proportion de ces composants dans l'installation favorise la réduction ainsi que la stabilisation des nanoparticules, évitant leur agglomération [61].

De plus, l'extrait d'Ofi agit comme un agent stabilisant, réducteur ainsi que dispersant pour les nanoparticules obtenues. De cette manière, l'extrait d'Ofi montre des propriétés exceptionnelles dans la synthèse verte des nanoparticules par rapport à d'autres types d'extraits.

La synthèse verte des nanoparticules par l'extrait d'Ofi a été utilisée pour la première fois en 2010 pour produire des NPs d'argent (Ag) avec une taille de 12 nm [66].

Au cours des années suivantes, le même extrait a été utilisé pour produire plusieurs autres composés, tels que NPs d'Ag par AgNO_3 en 2014 [67] et en 2019 [68], NPs de Cd par $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ en 2015 [69], NPs d'or (Au) par HAuCl_4 en 2016 [70], NPs Au/Li par LiCl en 2019 [61], et Graphene par Graphite en 2019 [71]. Malgré tous ces travaux, le TiO_2 est resté l'un des NPs les plus importants à ne pas avoir tenté d'être synthétisé par l'extrait Ofi. Ce travail est donc le premier du genre à synthétiser du dioxyde de titane NPs à partir d'extrait d'Ofi, en utilisant l'extraction d'eau distillée.

III.

**Chapitre III.
Méthodes
d'analyse**

III.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

✚ Principe

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique. La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000 cm^{-1} (0,7-2,5 m en longueurs d'onde) ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm^{-1} (2,5-25 m) et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10 cm^{-1} (25-1000 m).

La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intramoléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière [72] .

✚ FTIR utilisé

Les analyses de spectrométrie infrarouge ont été réalisées par le service d'analyse de département de génie procédé à l'université Blida 1 sur des pastilles de KBr, à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque (Shimadzu FTIR 8900)



Figure 3.1 : Appareil Shimadzu FTIR 8900

III.2 Diffraction des rayons X (DRX)

✚ Principe

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains [17,73,74].

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline. Les corps cristallins sont représentés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles dont les indices de Miller sont hkl et la distance inter planaire d_{hkl} . Du fait de la périodicité de leur structure interne, lorsqu'un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde frappe les plans (hkl) sous un certain angle d'incidence θ_{hkl} , il y a diffraction du faisceau [17,73,74].

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg [75] qui relie l'espacement entre les plans cristallographiques (d_{hkl}) à l'angle d'incidence .

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

Ou : d = distance inter réticulaire,

$\theta(^{\circ})$ = angle de Bragg,

n = ordre de diffraction ,

$\lambda(\text{\AA})$ = longueur d'onde des rayons X .

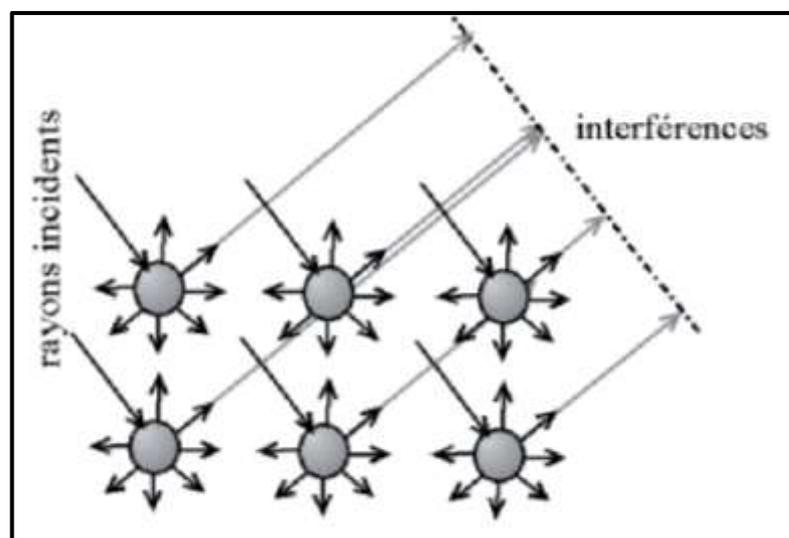


Figure 3.2 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg .

✚ Extraction des informations

Pour une structure hexagonale $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta \neq \gamma$ et $dhkl$ la distance interplanaire est reliée aux paramètres de maille par l'équation [35].

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

De plus il est possible d'estimer la taille de cristallite L (en nm) à partir de la largeur à mi-hauteur des pics diffraction (FWHM) de ces pics les mieux définis de la phase anatase présentes au sein des poudres formées, en utilisant l'équation de Scherrer :

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

où D : La taille des cristallites.

K : Constante de Scherrer proche de 1 prend en général la valeur 0.94 [76] .

λ : longueur d'onde de la source de DRX = 1.54060 Å .

β : FWHM la largeur à mi-hauteur (en rad) du pic.

θ : position de pic.

✚ DRX utilisé

Pour le TiO_2 , la diffraction des rayons X est très utile puisque la structure cristalline (anatase, rutile ou brookite) peut ainsi être identifiée. L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est diffractomètre de marque (BRUKER D2 PHASER) (Figure 3.1). Les mesures ont été réalisées à l'Université Blida 1 par le service d'analyse de laboratoire de recherche Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire (LCPMM). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiations $\text{CuK}\alpha 1$, ayant une longueur d'onde de 1.54060Å.



Figure 3.3 : DRX BRUKER D2 PHASER

III.3 Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible (UV-Visible)

La spectrophotométrie d'adsorption dans le domaine visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisée pour les substances minérales et organiques. Les matériaux absorbent la lumière différemment selon la longueur d'onde de la lumière. Ce phénomène est souvent responsable de la couleur des matériaux quand les absorptions concernent des longueurs d'onde du domaine visible.

La loi d'absorption est valable pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible et même dans le domaine infrarouge. Cette loi est donnée par la relation suivant :

$$A = \log I / I_0 = \epsilon \times L \times C$$

A : Densité optique(ou absorbance)

I₀ : Faisceau de la lumière sortant.

L : Epaisseur de la cuve d'analyse.

ε: Constante de proportionnalité.

C : Concentration de la substance absorbante.

La transmission T est définie comme étant le rapport de deux intensités lumineuses :

$$T(\%) = I/I_0 \times 100$$

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU, type 1800 (figurer 3.5) pour mesurer l'activité anti-oxydante.



Figure 3.4 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU, type 1800 [77].

III.4 Activité antimicrobienne

La fin du 20^{ème} siècle a été marquée par une surconsommation d'antibiotiques qui a engendré une adaptation des bactéries aux molécules, et donc une modification de leur système membranaire afin de développer des résistances. Ces multi-résistances entraînent une inefficacité de certains antibiotiques et donc la nécessité de trouver des actifs nouveaux, efficaces et sans effets secondaires. Les multi-résistances se sont développées au fil du temps, soit par des patients qui interrompaient leur traitement avant l'éradication complète de la bactérie traitée, soit par des prescriptions inadaptées pour des pathologies non bactérienne [78].

Les agents antimicrobiens sont des composés naturels ou synthétiques qui inhibent la croissance microbienne, différentes classes d'agents antimicrobiens sont utilisés dans l'industrie, dont la plupart sont biocides. L'utilisation des nanoparticules inorganiques a avancé rapidement en raison de la quantité de travail réalisé pour la synthèse et la modification des particules pour des applications biomédicales. Beaucoup de métaux lourds et des oxydes de métaux, soit dans leur état libre, ou dans des composés à très faible concentrations, sont toxiques pour les micro-organismes [1,38].

La recherche de nouvelles solutions s'est intensifiée depuis plusieurs années, et parmi les meilleures alternatives figurent les nanomatériaux semi-conducteurs tels que les NPs d' TiO_2 et NPs d'Ag ayant une large bande interdite de 3,2 eV qui sont largement étudiés en raison de leur forte activité photo catalytique. Ils sont utilisés pour la dégradation des contaminants organiques dans l'eau et l'air, ainsi que pour une utilisation comme agents antimicrobiens [38].

Ces matériaux inorganiques tuent les bactéries grâce à divers mécanismes, en se liant à une protéine intracellulaire et leur inactivation, la génération d'espèces réactives de l'oxygène et par dommages directs aux parois cellulaires. L'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de cuivre (CuO), oxyde de magnésium (MgO), dioxyde de titane (TiO_2) et d'argent (Ag_2O) sont quelques-uns des plus couramment utilisés comme des matériaux inorganiques antimicrobiens [1].

Le mécanisme antibactérien de TiO_2 est comme suit: Ti^{4+} se connecte à la membrane bactérienne avec une charge négative, combinant étroitement en raison des forces d'attraction coulombiennes. La protéine sur la membrane se solidifie et la synthétase est détruite, provoquant sur la bactérie une perte de sa capacité de prolifération [74].

III.5 Activité antioxydante

L'évaluation de l'activité antioxydante des nanomatériaux est devenue une des études significatives de base en science pharmaceutique ainsi que dans la nanotechnologie et la technologie. Les antioxydants jouent un rôle important dans le fonctionnement de tous les biosystèmes. Dans les systèmes biologiques, les radicaux libres sont générés due à l'interaction des biomolécules avec l'oxygène moléculaire [6].

Il est maintenant bien établi qu'une série des radicaux libres centrés sur l'oxygène et d'autres espèces d'oxygène réactif (ROS) contribuent à la pathologie de nombreux troubles[79–81], dont l'athérogènes, la neuro-dégénérescence, l'inflammation chronique, le cancer et la sénescence physiologique. Par conséquent, les antioxydants sont considérés comme des nutraceutiques importants en raison de leurs nombreux avantages pour la santé et ils sont largement utilisés dans l'industrie alimentaire comme inhibiteurs potentiels de la peroxydation lipidique [80,81].

✚ Définition de l'activité anti-oxydante

Un antioxydant peut être défini comme « toute substance qui, lorsqu'elle est présente à de faibles concentrations, par rapport à celles du substrat oxydable, retarde ou inhibe considérablement l'oxydation de ce substrat ». Pour des raisons de commodité, les antioxydants ont été traditionnellement divisés en deux classes, les antioxydants primaires ou de rupture de chaîne et les anti-oxydants secondaires ou préventifs [81].

Les antioxydants les plus connus sont :

- ✚ Le β -carotène (provitamine A).
- ✚ L'acide ascorbique (vitamine C).
- ✚ Vitamine E : α tocophérol,
- ✚ Les composés phénoliques.

En effet, la plupart des antioxydants de synthèse ou d'origine naturelle possèdent des groupes hydroxy phénoliques dans leurs structures et les propriétés antioxydantes sont attribuées en partie à la capacité de ces composés naturels à piéger les radicaux libres tels que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) et superoxydes (O_2^\bullet) [82].

✚ Mesure de l'activité antioxydante

L'activité antioxydante ne peut pas être mesurée directement mais plutôt par les effets de l'antioxydant dans le contrôle de l'étendue de l'oxydation. Les méthodes montrent une extrême diversité. Certaines méthodes impliquent une étape d'oxydation distincte suivie d'une mesure du résultat comme, par exemple, l'oxydation de l'acide linoléique suivie de la détermination de la conjugaison de diène. Dans d'autres cas, il n'y a pas de distinction claire entre les différentes étapes de la procédure [81].

Plusieurs méthodes sont utilisées pour évaluer, *in vitro* et *in vivo*, l'activité antioxydante par piégeage de différents radicaux, comme les peroxydes ROO[•] par les méthodes ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) et TRAP (Total Radical-Trapping Antioxidant Parameter) ; les ions ferriques par la méthode FRAP (Ferric ion Reducing Antioxidant Parameter) ; ou les radicaux ABTS[•] (sel d'ammonium de l'acide 2,2'-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonique) , ainsi que la méthode utilisant le radical libre DPPH[•] (DiPhényl-Picryl Hydrazyle)[82].

Le DPPH fut l'un des premiers radicaux libres utilisé pour étudier la relation structure-activité antioxydant des composés phénoliques [82].

Le 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle (DPPH)

Le DPPH est un radical organique stable [79,80], qui a un électron de valence non apparié à un atome de pont d'azote[79,82].

Le DPPH est utilisé dans le monde entier pour la quantification de la capacité d'élimination des radicaux (RSC). La capacité des réactifs biologiques à piéger le radical DPPH peut être exprimée par son ampleur de capacité antioxydante [80].

La solution d'alcool DPPH est de couleur violet foncé avec un pic d'absorption entre 515 et 518 nm, qui disparaît avec la présence du piégeur de radicaux dans le système réactif et lorsque les électrons impairs de l'azote dans le DPPH sont appariés. Le taux de réactivité et la capacité du piégeur de radicaux dépendent du taux et de la valeur maximale de disparition du DPPH [58,80].

Un exemple du spectre UV du radical DPPH est représenté sur la Figure 3.5

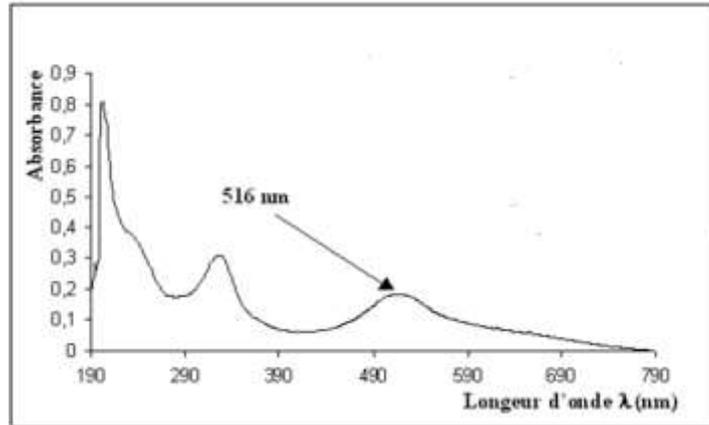


Figure 3.5. Spectre UV du DPPH (20µM) dans l'éthanol.

Comparé à d'autres méthodes, le test DPPH présente de nombreux avantages, tels qu'une bonne stabilité, une sensibilité crédible, une simplicité et une faisabilité [80].

Les résultats peuvent être exprimés en pourcentage de réduction de DPPH, pour une concentration en antioxydant donnée et un temps donné. La EC50 (concentration en antioxydant nécessaire pour réduire de 50 % la concentration initiale en DPPH) calculée pour chaque antioxydant permet de les classer entre eux, plus la EC50 est faible, plus la molécule est antioxydante .

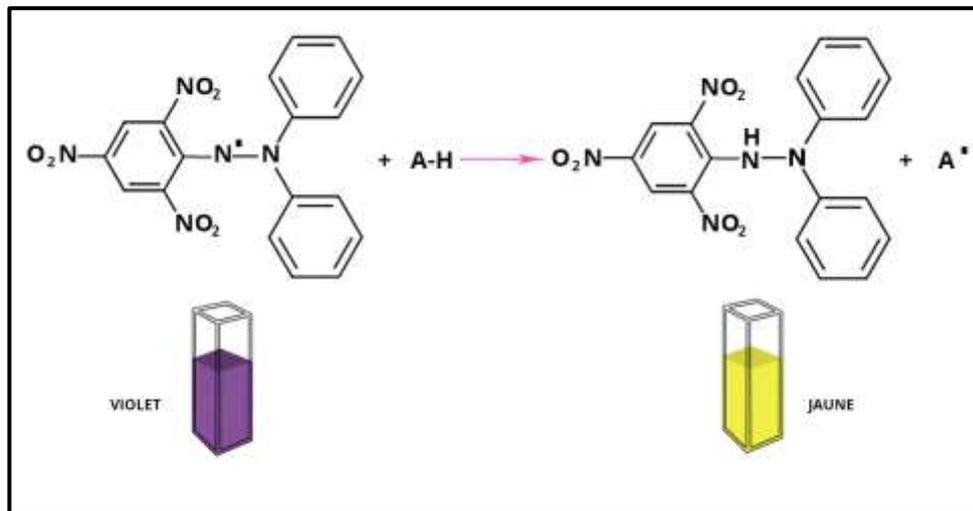


Figure 3.6 : la couleur de la solution de DPPH avant et après l'ajout d'un antioxydant [83].

IV.

Chapitre IV.

Matériels et
méthodes

IV.1 Objectif

Cette partie présente les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Le but de cette partie est de présenter la méthode de synthèse des NPs de dioxyde de titane TiO_2 par un procédé de chimie verte à partir de l'extrait des pelures du fruit de **Figue de Barbarie** (Ofi) et le tétra-iso-propoxyde de Titane $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (TiTP).

Dans ce contexte, nous cherchons à développer une stratégie de synthèses simples, reproductibles en utilisant le minimum possible de réactifs chimiques non toxiques, afin de limiter les sous-produits de réactions et/ou ions résiduels qui risquent d'inhiber les propriétés intrinsèques du matériau final.

IV.2 Matériels utilisés

IV.2.1 Matériel végétal

Notre matière première est la plante Ofi. Les fruits (figue de barbarie) ont été collectés en mois de septembre 2019, dans la région de Theniète El Had wilaya de Tis-sensilt. Ils ont été pelés et les pelures ont été conservées dans des boîtes en plastique à 4°C.

IV.2.2 Les Produits chimiques

- TiTp : Tétra-isopropoxyde de Titane $(\text{Ti}(\text{OR})_4)$.
- L'éthanol.
- Le 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle (DPPH).
- L'eau distillée.
- bromure de potassium

IV.2.3 Les appareils et les verreries

- Bain marie.
- Centrifugeuse.
- Plaque chauffante agitateur .

IV.3 Synthèse de TiO₂

IV.3.1 Le principe de la méthode

Le principe de la méthode est le suivant : Le Tétra-isopropoxyde de Titane TiTP [Ti(OR)₄] (avec R = -CH(CH₃)₂), suivie d'une condensation équivalente à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées type HOH:

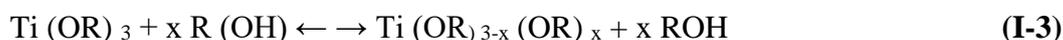
✚ Hydrolyse



✚ Condensation



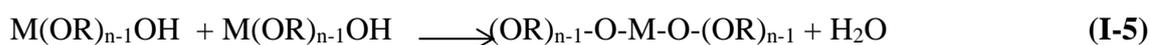
Parfois, avec une réaction de permutation alcoolique :



L'alcoxalation (I-4) est une réaction dans laquelle une molécule d'alcool est éliminée lors de la condensation. Il en résulte la formation de ponts « oxo » entre deux atomes métalliques (liaison M-O-M).



L'oxolation (I-5) est une condensation entre deux groupements hydroxyles (M-OH) avec une déshydratation.



IV.3.2 L'extraction des pelures d'Ofi

La majorité des composés d'Opuntia sont solubles dans l'eau, c'est-à-dire pour obtenir des fractions riches en polyphénols [60] l'extrait des pelures d'Ofi a été préparé selon les étapes suivantes :

✚ Lavage des pelures

Les pelures sont lavées par l'eau de robinet plusieurs fois puis à l'eau distillée ensuite laisser sécher à l'air libre.

✚ Broyage des pelures

Une quantité de pelures sont broyées dans un broyeur mécanique jusqu'à ce qu'elles deviennent visqueuses.

✚ Broyage des pelures

Une autre quantité de pelures sont découpées en cubes de 1 cm à 1,5 cm.

✚ L'extraction d'Ofi par l'eau

À l'aide d'une balance analytique, nous avons pesé 40 grammes des pelures broyées, et 40g des pelures découpées.

- Ces pelures (broyées/ découpées) ont été versées dans des erlenmeyers de 500 mL
- Une quantité de 200 mL d'eau distillée a été ajoutée à chaque erlenmeyer.
- Ces derniers ont été mis dans un bain-marie à 60 ° C .
- Surveiller la température qui ne devra pas dépasser 65°C. Poursuivre l'agitation pendant une demi d'heure.
- Ensuite, il est laissé refroidir à l'air libre pendant 10 min.
- Après refroidissement, l'extrait résultant a été filtré à travers un Büchner et du papier filtre.

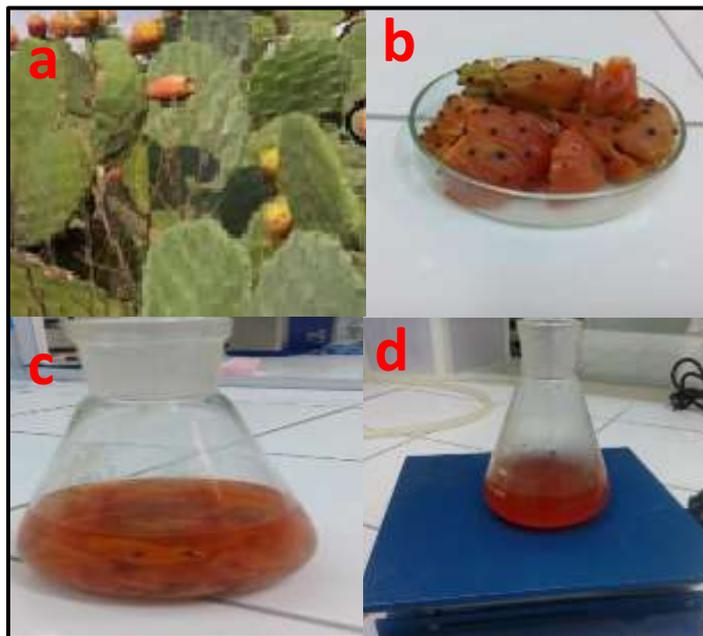


Figure 4.1: Les étapes d'extraction, (a) cueillette des fruits, (b) lavage, (c) chauffage des fruits dans l'eau; (d) filtration.

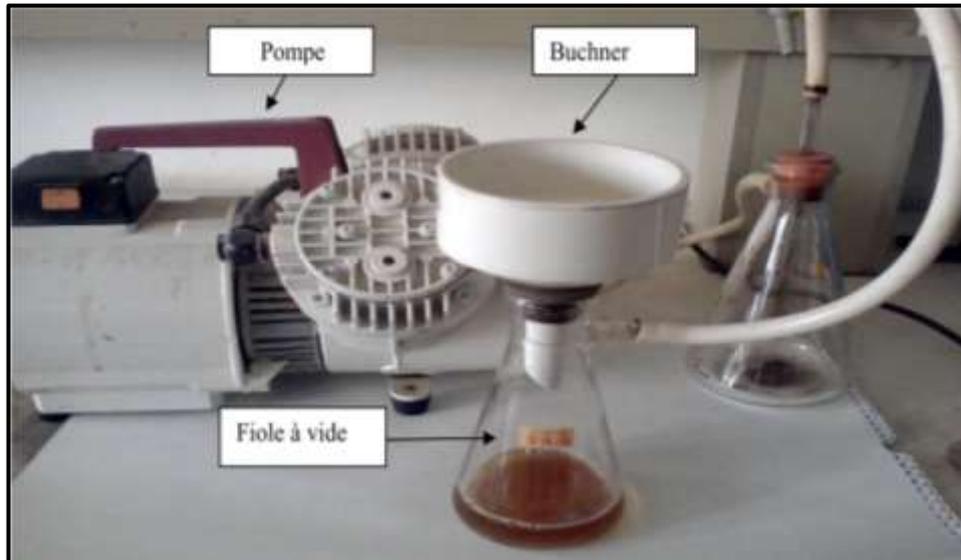


Figure 4.2 : Filtration sous-vide.

IV.3.3 Synthèse de TiO_2 par l'extrait des pelures d'Ofi

✚ Synthèse de TiO_2 par la solution de TiTP

- Un volume de l'extrait d'Ofi découpé (couleur orange) est mis dans un erlenmeyer avec le volume adéquat de TiTP. Le mélange a donné une couleur orange jaune.
- La même chose pour l'extrait d'Ofi broyé qui a donné une couleur orange .
- Le tout a été mélangé sous agitation magnétique pendant une nuit.
- Le mélange est chauffé dans un bain marie à 70°C et mélangé sous agitation magnétique pendant une nuit.

✚ Filtration

- Avec une pipette de 10 mL, nous avons éliminé le maximum du liquide, ensuite nous avons placé le mélange restant dans la centrifugeuse à 4000 tr / min pendant 10 minutes.
- Après précipitation de la phase solide, on procède à son lavage répétitif par l'eau distillée afin d'éliminer le reste de l'extrait de la plante. Le solide est séché dans l'étuve à une température de 70°C pendant 24 heures afin d'obtenir une poudre métallique.
- Cette dernière est calcinée pendant 3 heures à une température de 400°C avec une montée de 2°C par minute.



Figure 4.3 : Mélange de l'extrait d'Ofi avec TiTp après une nuit.

IV.3.4 Calculs de rendement (r)

Le rendement calculé représente le rendement global de toutes les étapes de synthèse, il était calculé comme suit :

$$R(\%) = \frac{\text{la masse théorique}}{\text{masse après séchage et calcination}} \times 100$$

Et la pureté :

$$P(\%) = \frac{\text{la masse de produit sèche}}{\text{masse après calcination}} \times 100$$

IV.4 Les techniques de caractérisation

IV.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre PANalytical. L'échantillon plan est immobilisé en position horizontale sur un porte échantillon. Les bras de la source et du détecteur se déplacent l'un vers l'autre, en tournant du même angle par rapport à la surface de l'échantillon. Cette configuration permet l'immobilité de la poudre et de repérer l'éventuelle orientation préférentielle d'une famille de plans réticulaires ainsi qu'à l'analyse quantitative d'un mélange de phases.

La source de rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$), les diffractogrammes ont été enregistrés entre 10° et 90° en 2θ . Pour comparer les résultats obtenus d'un échantillon à l'autre et d'optimiser la précision des résultats, la formule de Scherrer a toujours été appliquée aux pics les plus intenses des phases considérées.

IV.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

✚ Préparation de l'échantillon en pastille de KBr :

L'échantillon (TiO_2) en poudre est incorporé à un support (bromure de potassium) qui **n'absorbe pas dans l'IR moyen** .

Un mélange homogène a environ 10% de la poudre TiO_2/KBr est préparé ensuite finement broyé. Il est déposé dans un moule puis soumis à une très forte pression dans une presse hydraulique. Il est ensuite extrait du moule sous la forme d'une pastille.



Figure 4.4 : Pastille de KBr, contenant l'échantillon à étudier.

✚ Acquisition des spectres d'absorption FTIR

Le porte-échantillon contenant la pastille KBr/produit est placé dans le compartiment de mesure du spectrophotomètre sur le trajet du faisceau incident.

Le signal enregistré par le détecteur du spectrophotomètre prend en compte, non seulement l'absorption du rayonnement l'IR par le produit à étudier, mais aussi par l'air présent dans le compartiment de mesure et éventuellement par le KBr s'il n'est pas complètement anhydre. Il faut donc enregistrer un spectre de bruit de fond (background) de l'air (éventuellement d'une pastille de KBr pure), qui sera ensuite soustrait du spectre obtenu avec la pastille contenant l'échantillon. Cela permet de se débarrasser des absorptions parasites. Les spectres sont enregistrés en transmittance.

IV.4.3 Pouvoir antioxydant de l'extrait d'Ofi et de NPs de TiO₂ (Activité antioxydante)

Le pouvoir anti oxydant de l'extrait d'Ofi a été testé par piégeage de radical de DPPH, et comparé à la vitamine C ,BHT et BHA utilisée en tant que standards selon la méthode ci-dessous :

- La solution de DPPH est préparée dans l'éthanol à raison de 1mg/25mL à l'avance (au moins 3 ou 4 heures) car la solubilisation est difficile.
- Pour préparer des solutions mères, on prend 10 différents volumes (5 µL; 10 µL; 20 µL; 30 µL; 50 µL; 60 µL; 70 µL; 80 µL; 100 µL; et 120 µL) d'extrait de pelure d'Ofi dans 1 mL d'éthanol.
- On prend 0,2 mL (200 µL) de la solution mère pour chaque tube à essai dans 0,8 mL (800 µL) de l'éthanol ; répété 3 fois.
- Les solutions éthyliques d'extrait d'Ofi sont additionnées de 1mL de la solution de DPPH.
- Le témoin (blanc) est préparé dans les mêmes conditions en ajoutant 1mL de la solution de DPPH dans 1 mL d'éthanol.
- On incube à la température ambiante et à l'obscurité pendant 30 minutes, l'absorbance est mesurée à 517 nm.

L'activité antioxydante (AA en%) de l'échantillon est déterminée par l'équation suivante :

$$AA \% = [(Abs)_{\text{blanc}} - (Abs)_{\text{testé}}] / (Abs)_{\text{blanc}} \times 100$$

Ou Abs_{blanc} et $Abs_{\text{testé}}$ représentent les absorbances de la solution à blanc (DPPH dans l'éthanol) et de la solution examinée, respectivement.

A des fins comparatives, l'antioxydant standard l'acide ascorbique (vitamine C), BHA et BHT ont été utilisé comme antioxydants de référence.

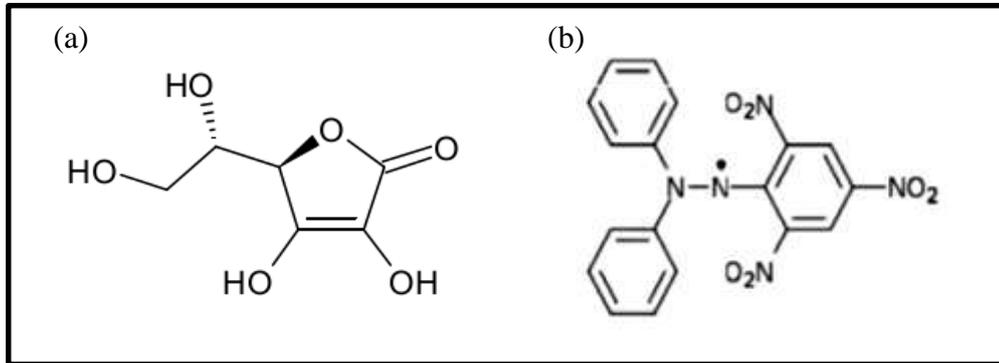


Figure 4.5 : (a) Acide ascorbique (vitamine C) , (b) 2-2diphényl, 1-pycrylhydrazil (DPPH).

V. Chapitre V.
Résultats et
discussions

V.1 Introduction

Ce chapitre est dédié complètement à la présentation des résultats d'une méthode simple et respectueuse de l'environnement pour la synthèse des NPs d'oxyde de titane, en utilisant une solution aqueuse d'extrait de plante *Opuntia ficus indica* (Ofi) en tant que bioréducteur.

Les NPs de dioxyde de titane préparé ont été caractérisés en utilisant la diffraction des rayons X sur poudre, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie UV-Vis. De plus, la mise en évidence du pouvoir antioxydant de l'extrait d'Ofi a été réalisée par la technique de piégeage du radical libre DPPH.

V.2 Constatations visuelles

Le rendement de la réaction en utilisant l'isopropoxyde de titane (TiTp) avec l'extrait de pelure de fruit d'Ofi broyés est 78%, était légèrement supérieur au rendement de la réaction en utilisant l'extrait de pelure de fruit d'Ofi découpé 74%.

La pureté de cristaux de TiO_2 synthétisé par l'extrait de pelure de fruit d'Ofi découpé est beaucoup plus élevée que celle des cristaux de TiO_2 synthétisé par l'extrait de fruits Ofi broyé; Ce qui explique que la différence de rendement est due aux restes des traces végétales .

V.3 Analyses des spectres des rayons X (DRX)

V.3.1 Le spectre DRX de TiO_2 synthétisé à partir de TiTP

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre de TiO_2 élaboré par l'extrait d'Ofi et le TiTP comme précurseur est présenté sur la figure (5.1).

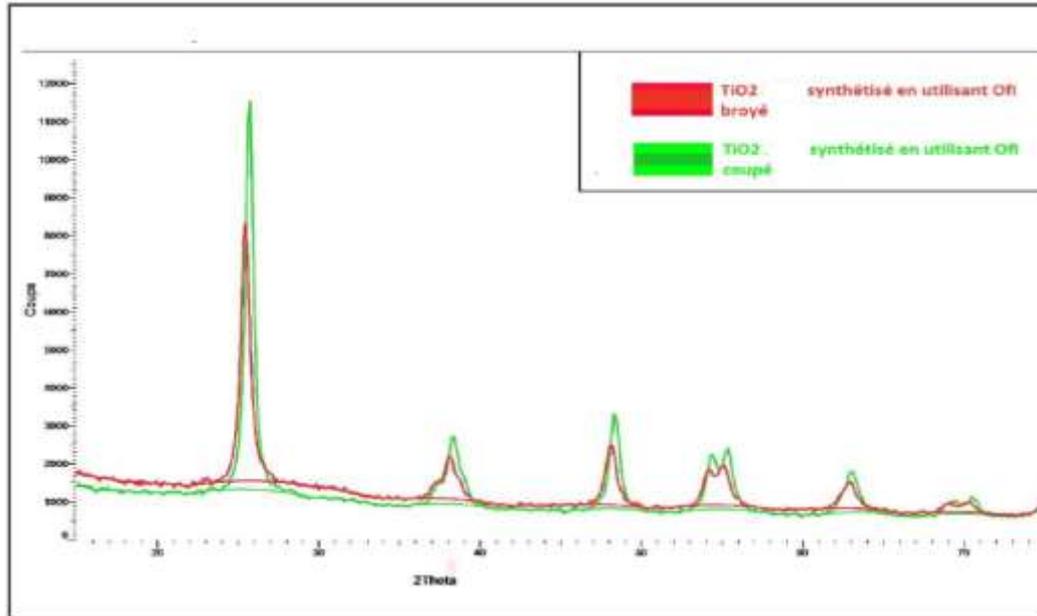


Figure 5.1 :Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre TiO_2 synthétisée

Les diffractogrammes montrent la présence des raies à 2θ qui sont classé dans le tableau ci-dessous avec les indices de Miller (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4) et (2 1 5) respectivement. En comparant les positions des pics de ces spectres avec celles rapportés sur les fiches JCPDS relative au TiO_2 , on a pu déduire que la poudre synthétisée présente une structure tétragonale et sous la forme Anatase. D'après les données de la fiche (JCPDS 21-1272).

Concernant l'intensité des pics, on observe clairement sur les spectres que le pic le plus intense de TiO_2 est situé à $2\theta=25.34^\circ$. Il correspond à la raie (101) ce qui montre que la majorité des cristallites de TiO_2 sont orientées selon cette direction [84].

Nous pouvons observer clairement que l'intensité des pics de TiO_2 synthétisé à partir de l'extrait de la plante découpée est plus importante que celle des pics dans le cas utilisant l'extrait de la plante broyée. Ce qui traduit une excellente cristallinité de l'échantillon.

Tableau 4.1: Les raies à 2θ de TiO₂ synthétisée : (A) broyé (B) découpé.

A			B		
Angle	Valeur de d _{hkl}	Intensité Rel.	Angle	Valeur de d _{hkl}	Intensité Rel.
25.340	3.51200	99.9 %	25.340	3.51199	99.9 %
37.874	2.37359	21.4%	37.897	2.37223	15.7%
48.107	1.88988	26.0 %	48.095	1.89032	23.2 %
50.344	1.81102	10.2%	Î50.33	1.81134	12.1 %
54.142	1.69263	13.5%	54.159	1.69214	11.1 %
54.951	1.66959	12.4%	54.791	1.67410	10.1 %
62.673	1.48116	11.4%	62.691	1.48079	9.7 %
68.895	1.36180	4.4 %	68.974	1.36042	3.4 %
70.293	1.33809	4.3 %	70.236	1.33903	3.6 %

V.3.2 La taille des cristallites de TiO₂ par Formule de Scherrer

Les tailles de cristallites moyennes de TiO₂ synthétisé à partir de l'extrait de pelure d'Ofi découpée et à partir de l'extrait de pelure broyée sont respectivement de **13 nm** et **11 nm**.

V.3.3 Les paramètres de mailles

Tableau 4.2 : Les paramètres de mailles

Pelure utilisée	Broyée	découpée
La structure cristallographique	Anatase	Anatase
système Cristallin:	Tétragonal	Tétragonal
a (Å):	3,7760	3,7300
b (Å):	3,7760	3,7300
c (Å):	9,4860	9,3700
Alpha (°):	90,0000	90,0000
Beta (°):	90,0000	90,0000
Gamma (°):	90,0000	90,0000
La densité Calculée(g/cm³):	3,92	4,07
Volume of cell (10⁶ pm³):	135,25	130,36
Z:	4,00	4,00
RIR:	4,89	5,20

V.4 Caractérisation par FTIR

La spectroscopie FTIR est utilisée pour détecter la composition chimique de la surface et des groupements responsables de la synthèse et la stabilisation des NPs de TiO_2 . La figure 5.2 présente les spectres de TiO_2 synthétisée par chimie verte (TiO_2 CV) et l'extrait de la pelure d'Ofi.

Le spectre FTIR de l'extrait d'Ofi figure 5.2 (a) présentes les pics principaux de l'extrait d'Ofi. La bande à 3400 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence de groupements O–H des alcools et composés phénoliques la bande d'absorption à 2073.56 cm^{-1} correspond à la vibration des groupements C=C. Le pic à 1637 cm^{-1} peut être attribuer à la vibration de valence de groupement C=O des amide primaires ou C=C des cycles aromatiques. La bande à 659 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de déformation des groupements C–H. Ces résultats indiquent que la présence des terpenoïdes, flavonoïdes et des protéines dans l'extrait d'Ofi sont responsables de la formation et stabilisation des NPs de TiO_2 .

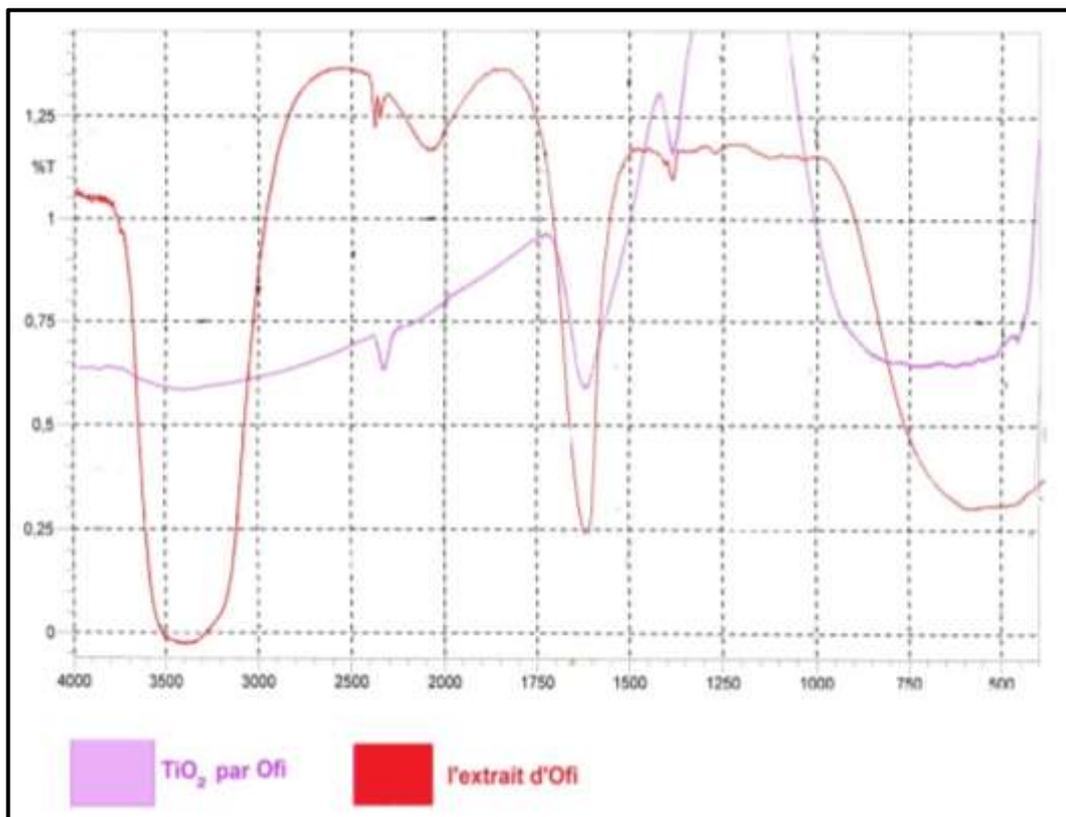


Figure 5.2: Le spectre FTIR de la poudre TiO_2 synthétisée.

Sur le spectre de TiO_2 CV (la figure 5.2 (b)) nous détectons la présence des bandes de vibrations des groupements hydroxyles. La bande de vibration de valence de

groupement OH libres à (3420 cm^{-1}), OH liaison intramoléculaire entre 3410 cm^{-1} , 3425 cm^{-1} . Les groupement phénols ou les alcools tertiaires avec la bande OH située à 1377 cm^{-1} , les éthers cycliques avec une large bande de vibration de C-O à 1070 cm^{-1} , 1659 cm^{-1} composés nitro (étirement symétrique), 1621 cm^{-1} et 1618 cm^{-1} composés nitrés (étirement asymétrique), 1368 cm^{-1} et 1078 cm^{-1} aromatiques mononucléaires et à 1065 cm^{-1} aromatiques (Aryl-O-CH₂) [25]. Les pics à 775 correspondent à la vibration de déformation de Ti-O-Ti (nanoparticules de titane).

Tous ces pics peuvent être attribués à la présence des métabolites secondaire tels que : polyphénols, flavonoïdes, alcaloïdes, terpénoïdes et les peptides ou les carbohydrates accompagner par les NPs de TiO₂.

Ces métabolites agissent comme des agents de stabilisation et de coiffage qui participent en outre à la réaction de réduction pour obtenir des nanoparticules sans danger sur l'environnement [49].

V.5 Caractérisation par UV-Vis

V.5.1 Caractérisation des nanoparticules de TiO₂

Le spectre d'absorption enregistré pour les nanocristaux de TiO₂ est illustré sur la (figure 5.3). L'analyse spectrale UV –Vis des nanoparticules de TiO₂ présente une absorption autour de 257 nm.

Les nanoparticules métalliques peuvent être synthétisées en réduisant les ions métalliques, et on pense que l'extrait de matériau naturel peut agir comme un agent réducteur pour la synthèse de nanoparticules.

En général, les nanoparticules synthétisées chimiquement nécessitent des agents de coiffage pour contrôler leur taille de particules, et cela dépend de la concentration molaire de l'agent de coiffage. Cependant, pour les NPs de TiO₂ synthétisé, dans cette étude, aucun agent de coiffage supplémentaire n'a été utilisé. Le bord d'absorption de TiO₂ synthétisé est décalé vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celui du TiO₂ massif. Ce « *blue-shift* » est due à la faible taille des cristallites de TiO₂ synthétisé.

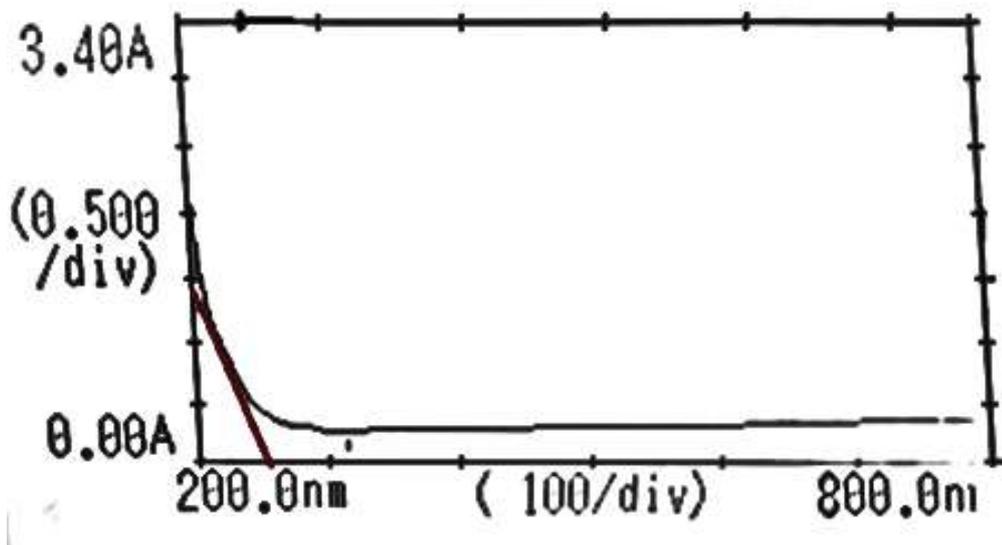


Figure 5.3 :Le spectre UV-Vis de la poudre TiO₂ synthétisée

V.5.2 Caractérisation de l'extrait d'Ofi utilisé pour la synthèse des NPs de TiO₂

Le spectre d'absorption UV-Vis enregistré pour l'extrait d'Ofi est illustré sur la (figure 5.4).

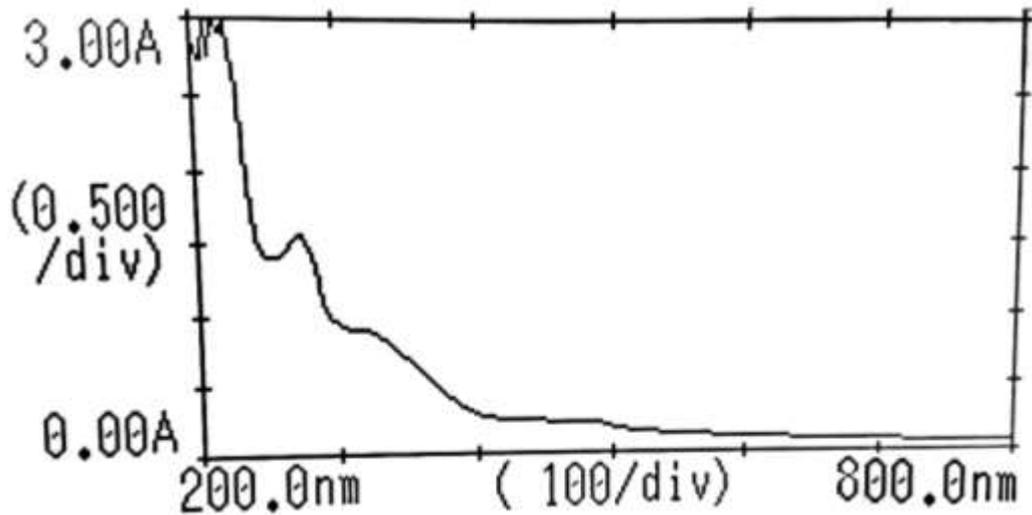


Figure 5.4 : Le spectre UV-Vis de l'extrait d' Ofi

Le spectre UV-Vis figure5.4 indique la présence des phénols et des flavonoïdes (d'anthocyanine et des molécules de chlorophylle) au sein de l'extrait d'Ofi [85] .

Des études ont démontré que l'augmentation de la concentration en eau dans les solvants d'extraction améliore le rendement d'extraction et la teneur en poly phénols et en flavonoïdes totaux ainsi que l'activité antioxydante [86].

Les mêmes résultats ont été prouvés pour l'extraction des composés phénoliques à partir des graines d'Ofi [87].

V.6 Activité antioxydante

V.6.1 Activité de l'extrait d'Ofi

L'absorbance et l'activité antioxydant de l'extrait d'Ofi est donnée dans le tableau 4.3. Les activités sont représentées dans la figure 5.5.

Tableau 4.3 : L'absorbance et Calcul d'activité antioxydant de l'extrait d'Ofi .

Volume d'extrait d'Ofi	0	10	20	30	50	60	BHT	Vit C
Abs	0.529	0.332	0.238	0.181	0.031	0.023	0,11	0,09
%A	0	37.33	55.01	65.75	94.93	104.2	79,62	83,32

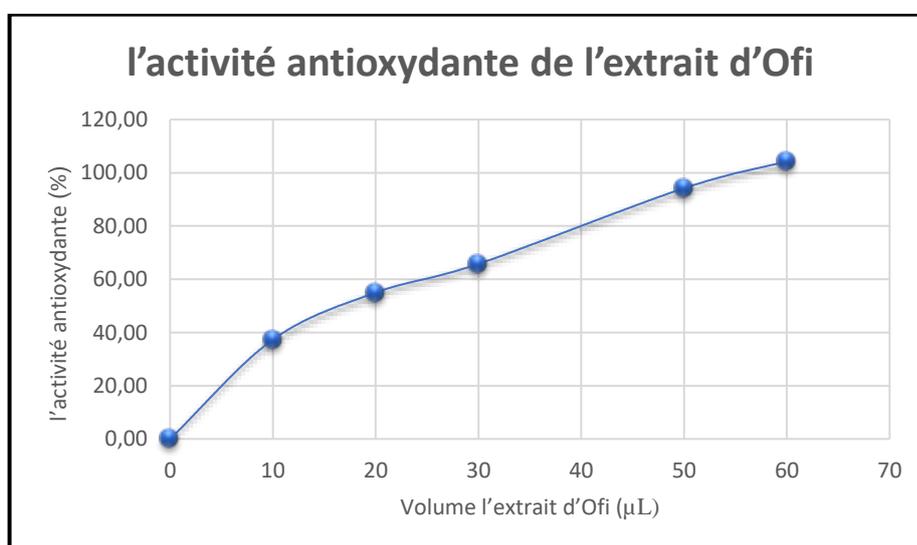


Figure 5.5 Variation de l'activité antioxydante de l'extrait d'Ofi évalué par la méthode DPPH.

On remarque que l'évolution de l'activité anti-radicalaire est dose-dépendante. Elle augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait dans le milieu réactionnel.

La diminution des absorbances en UV-Visible du radical DPPH montre clairement le pouvoir réducteur de l'extrait Ofi. Le pourcentage d'inhibition augmente progressivement jusqu'à arriver à l'enrayement presque total du DPPH présent dans le milieu. Le tableau 4.4 donne l'IC50 correspondants respectivement au BHT, BHA, vitamine C et à l'extrait d'Ofi .

Tableau 4.4 : IC50 calculée pour le BHT, BHA, vitamine C et l'extrait d'Ofi .

Les composés	Extrait d'Ofi	BHT	BHA	Vit C
IC50 (mg/mL)	0.068	0,17	1.44	0.22

Plus la valeur d'IC50 est faible, plus l'activité anti-radicalaire d'un composé est appréciable.

Le potentiel anti-radicalaire global de l'extrait d'Ofi testée est supérieur à celui des antioxydants de références, elle présente un IC50 de 0.068 mg/mL soit une activité et 2 fois plus que l'activité du BHT (0,17 mg/mL) et 3 fois plus que l'activité du Vit C. Ainsi, on peut conclure qu'elle présente une activité antioxydante très importante.

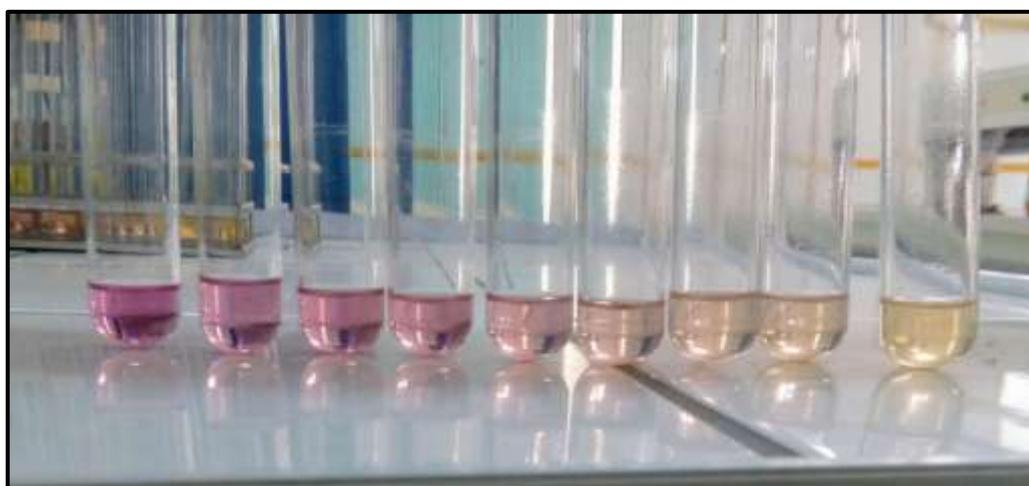


Figure 5.6: Les différentes concentrations d'extrait en DPPH après une demi-heure de réaction.



Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Le dioxyde de titane est aujourd'hui un élément de base dans de nombreuses industries.

Ce travail est une contribution à la valorisation des bio-déchets et des plantes médicinales algériennes par la synthèse des cristaux de dioxyde de titane à partir de l'extrait d'écorce de fruit d'Ofi. En utilisant l'Isopropoxyde de titane et le trichlorure de titane comme précurseurs.

Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées pour la caractérisation de nos échantillons: la diffraction des rayons X, la spectroscopie infra rouge et la spectroscopie UV.

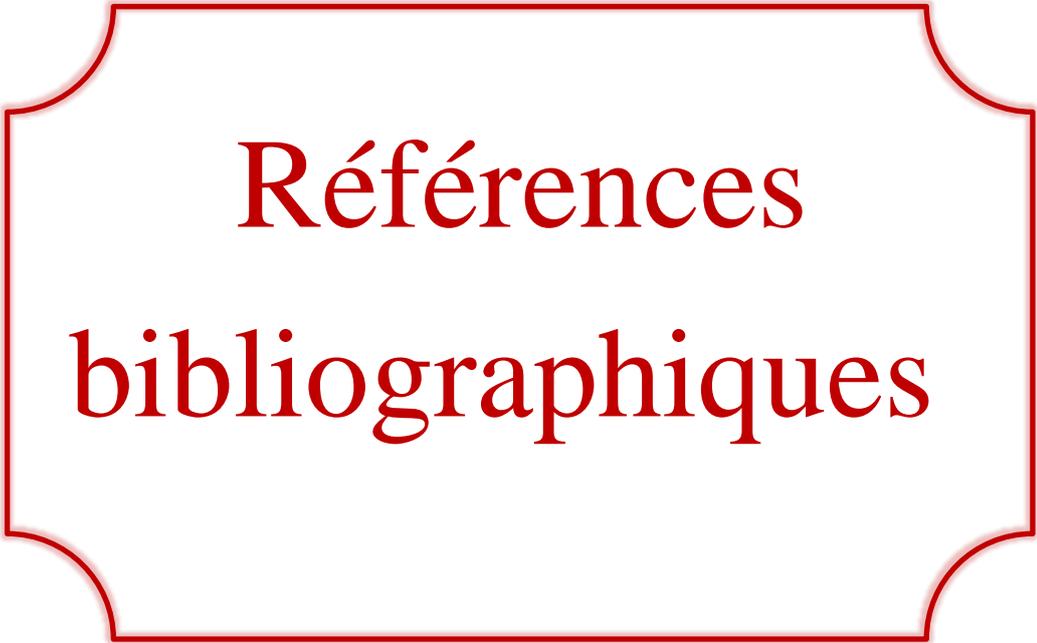
La caractérisation structurale par la diffraction des rayons X a révélé une structure cristalline de type anatase du TiO_2 synthétisé et une taille moyenne des nanocristaux de 11nm.

L'identification des différents groupements fonctionnels présents dans notre matériau préparé par l'infrarouge à transformation de Fourier (FTIR) a confirmé l'existence des métabolites secondaires au sein de l'extrait. Ces métabolites ont été responsables de la réduction de Ti^{4+} pour aboutir à la fin à des nanoparticules de TiO_2 . Alors que la spectroscopie UV-Visible montre une diminution de l'énergie de gap optique par rapport au cristal massif suite à l'effet de confinement quantique.

L'activité antioxydante a été évaluée en utilisant la méthode de piégeage des radicaux 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH).

La IC_{50} de l'extrait aqueux d'Ofi a été estimé de $68 \pm 2 \mu\text{g/mL}$. Ces résultats ont montré que l'extrait aqueux d'Ofi utilisé pour la synthèse des NPs de TiO_2 possède des propriétés antioxydantes comparables à celles de l'antioxydant standard, utilisé comme références (vitamine C, BHT et BHA).

Le protocole suivi pendant notre étude pour la synthèse des NPs de TiO_2 peut être étendu à d'autres NPs métalliques. D'un autre côté, l'abondance des pelures et son faible coût rendent également l'extrait d'Ofi pratiquement très utilisable pour la biosynthèse des nanomatériaux métalliques.



Références
bibliographiques

Références

1. Belhaoues F, Maaizia M. "Activité antibactérienne des nanoparticules métalliques (AgNO_3 , ZnO , CuO) vis-à-vis de *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa*". mémoire de master. Université de Guelma; 2013.
2. Ramírez-Rodríguez LP, Cortez-Valadez M, Bocarando-Chacon JG, Arizpe-Chávez H, Flores-Acosta M, Velumani S, et al. "Plasmon resonance and raman modes in Pb nanoparticles obtained in extract of *Opuntia ficus-indica* plant". *Nano*. 2014;9(6):1–5.
3. Carlac'h D, Hemery Y. "Etude prospective nanomatériaux". *Rev Rhum*. 2006;73(10–11):1166–7.
4. European Chemical Agency. "Nanomaterials". 2016. <https://echa.europa.eu/regulations/nanomaterials>. consulté en avril 2020.
5. Haddadi F, Rezgui S. "Effets des nanoparticules de dioxyde de titane sur l'activité enzymatique de l'asparaginase". mémoire de master de l'Université Abderrahmane Mira –Bejaia; 2015.
6. Tedjani M, Tedjani LM, Tiouati BO. "Synthèse de nanoparticules de ZnO par l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera*". L. mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar-Eloued; 2018.
7. Ait Braham J, Yaici S. "Elaboration des couches minces de TiO_2 , TiO_2 dopé Ag, et nanocomposites Ag/TiO_2 par voie sol-gel. Caractérisations structurales et optiques". mémoire de master de l'Université Abderrahmane Mira de Béjaia, 2016.
8. <http://www.inrs.fr/dms/inrs/GenerationPDF/accueil/risques/nanomateriaux/Nanomaterials%20nanoparticules.pdf>. consulté en avril 2020.
9. Niu J, Kang S. New High-energy Anode Materials. In: *Future Lithium-ion Batteries*. The Royal Society of Chemistry; 2019. p. 1–25. disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1039/9781788016124-00001>.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

10. Daragnes L. "Les nanoparticules de dioxyde de titane , leur place dans l'industrie cosmétique et ses dangers". thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux; 2018.
11. Ostiguy C, Roberge B, Woods C, Soucy B. "Les Nanoparticules de Synthèse: Connaissances Actuelles sur les Risques et les Mesures de Prévention en SST". R646 IRSST. 2010. 159 p.
12. L'institut national de recherche et de sécurité en France (INRS). "Terminologie et définitions de nanomatériaux " <http://www.inrs.fr/risques/nanomatériaux/terminologie-definition.html> consulté le avril 2020
13. Jacota popescu SA. "Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd : microstructure et biocompatibilité". Thèse de doctorat .l'université de Toulouse 2008.
14. EcoMole, Jarlath Hynes, Tomáš Novotný, Miloslav Nič, Pavel Danihelka, Lucie Kocurkova, et al." Literature study on the uses and risks of nanomaterials as pigments in the European Union". . european chemicals agency; 2018. https://euon.echa.europa.eu/et/view-article/-/journal_content/title/study-finds-knowledge-gaps-in-risk-assessment-of-nano-pigments.
15. Audalia. Titanium . <https://www.audalia.com.au/products/#tab-id-2> consulté le : juin 2020.
16. Kanjer A, Montesin T. "De l'efficacité des procédés SMAT et de choc laser dans l'amélioration de la tenue à l'oxydation haute température d'alliages de titane" ,thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne Franche-Comté; 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01780211>.
17. Kebaili S. "Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO₂". Mémoire de master de l'Université M'hamed bougara-boumerdes; 2017.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

18. Roy P, Berger S, Schmuki P. "TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications". *Angew Chemie - Int Ed.* 2011;50(13):2904–39.
19. Le trequesser Q. "Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane de morphologies contrôlées : localisation, quantification et aspects toxicologiques de la cellule à l'organisme pluricellulaire". Thèse de doctorat de l'Université de bordeaux; 2015. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01120012>.
20. Pighini C. "Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface". Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne; 2006.
21. Renz C. Zur Photochemie des Thallochlorids II. *Helv Chim Acta.* 1921;4(1):950–60. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/hlca.192100401100>.
22. Société française de purificateurs d'air et ioniseurs (TEQOYA). "La photocatalyse, promesses tenues ?". [consulté le 11 Aout 2020]. <https://www.teqoya.fr/technologie-purification-air-photocatalyse>.
23. Foster HA, Ditta IB, Varghese S, Steele A." Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: Spectrum and mechanism of antimicrobial activity". *Appl Microbiol Biotechnol.* 2011;90(6):1847–68.
24. Jamuna KS, Banu S, Brindha P, Kurian GA. "Nano-scale preparation of Titanium dioxide by Desmodium gangeticum root aqueous extract". *Ceram Int.* 2014;1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.029>.
25. Santhoshkumar T, Rahuman AA, Jayaseelan C, Rajakumar G, Marimuthu S, Kirthi AV, et al." Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using Psidium guajava extract and its antibacterial and antioxidant properties". *Asian Pac J Trop Med.* 2014 ;7(12):968–76.[http://dx.doi.org/10.1016/S1995-7645\(14\)60171-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1995-7645(14)60171-1).
26. Grand View Research. "Titanium Dioxide (TiO₂) Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Paints & Coatings, Plastics, Pulp & Paper, Cosmetics),

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

By Region (North America, Europe, APAC, MEA, CSA), And Segment Forecasts, 2019 - 2025 . 2019. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/titanium-dioxide-industry>.

27. INRS." Dioxyde de titane Fiche toxicologique n°291", L'institut national de recherche et de sécurité en France (INRS). 2013. http://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_291-2/FicheTox_291.pdf. consulté en mai 2020.

28. Diebold U. "The surface science of titanium dioxide". Surf Sci Rep 2002;48(1):53–229. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167572902001000>.

29. Zahir AA, Chauhan IS, Bagavan A, Kamaraj C, Elango G, Shankar J, et al. "Green synthesis of silver and titanium dioxide nanoparticles using Euphorbia prostrata extract shows shift from apoptosis to arrest followed by necrotic cell death in Leishmania donovani". Antimicrob Agents Chemother. 2015;59(8):4782–99.

30. Armand L. "Effect of titanium dioxide nanoparticles on metalloproteases, influence of physicochemical parameters". 2011; https://www.researchgate.net/publication/278641868_Effecet_of_titanium_dioxide_nanoparticles_on_metalloproteases_influence_of_physicochemical_parameters.

31. Eymard-vernain E. "Etude des interactions entre trois types de nanoparticules métalliques et une bactérie du sol , Bacillus subtilis". Thèse de Doctorat de université Grenoble Alpes; 2016.

32. Riffi Tamsamani K. La chimie verte. LES Technol Lab . 2007;2(5):19–24. <https://revues.imist.ma/index.php/technolab/article/view/336/313>.

33. Anastas P, Warner J. Green Chemistry: Theory and Practice. 2000.

34. Les 12 principes de la chimie verte . <https://www.clusterchimieverte.fr/la-chimie-verte/les-12-principes-de-la-chimie-verte>.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

35. Abdullah JAA, Soltani M. "Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules d'oxyde de fer (Fe_2O_3) par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera.L et évaluation de leur activité catalytique".Mémoir de master dr l'université Echahid Hamma Lakhdar El Oued; 2018.
36. Gebre SH, Sendeku MG. "New frontiers in the biosynthesis of metal oxide nanoparticles and their environmental applications:" an overview. SN Appl Sci [. 2019;1(8):1–28. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0931-4>
37. Zhou D, Ji Z, Jiang X, Dunphy DR, Brinker J, Keller AA." Influence of material properties on TiO_2 Nanoparticle agglomeration". PLoS One. 2013;8(11):1–7.
38. Zhu X, Pathakoti K, Hwang H-M. "Green synthesis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles and their usage for antimicrobial applications and environmental remediation." In: Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles . Elsevier Inc.; 2019. p. 223–63. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00010-1>
39. Moghaddam AB, Moniri M, Azizi S, Rahim RA, Ariff AB, Saad WZ, Namvar F, Navaderi M MR. "Biosynthesis of ZnO Nanoparticles by a new Pichia ku- driavzevii yeast strain and evaluation of their antimicrobial and antioxidant activities." Molecules. 2017;(22:872–89.).
40. Roopan SM, Bharathi A, Prabhakarn A, Abdul Rahuman A, Velayutham K, Rajakumar G, et al. "Efficient phyto-synthesis and structural characterization of rutile TiO_2 nanoparticles using Annona squamosa peel extract". Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc . 2012;98:86–90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.055>.
41. Rajakumar G, Rahuman AA, Priyamvada B, Khanna VG, Kumar DK, Sujin PJ. "Eclipta prostrata leaf aqueous extract mediated synthesis of titanium dioxide nanoparticles". Mater Lett . 2012;68:115–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.038>.
42. Velayutham K, Rahuman AA, Rajakumar G, Santhoshkumar T, Marimuthu S,

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Jayaseelan C, et al." Evaluation of *Catharanthus roseus* leaf extract-mediated biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles against *Hippobosca maculata* and *Bovicola ovis*". *Parasitol Res.* 2012;111(6):2329–37.

43. Rajakumar G, Rahuman AA, Roopan SM, Chung IM, Anbarasan K, Karthikeyan V." Efficacy of larvicidal activity of green synthesized titanium dioxide nanoparticles using *Mangifera indica* extract against blood-feeding parasites". *Parasitol Res.* 2014;114(2):571–81.

44. Technology C, Kandregula G, Chinthakuntla A, Rao K, Rajendar V. "Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticles Using Aloe Vera Extract". *Int Conf Emerg Technol Mech Sci* . 2015;2(1A):28–34. https://www.researchgate.net/publication/303445315_Green_Synthesis_of_TiO_2_Nanoparticles_Using_Hibiscus_Flower_Extract.

45. Dobrucka R. "Synthesis of titanium dioxide nanoparticles using *Echinacea purpurea herba*". *Iran J Pharm Res.* 2015;16(2):753–9.

46. Kashale AA, Gattu KP, Ghule K, Ingole VH, Dhanayat S, Sharma R, et al. "Biomediated Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticles for Lithium Ion Battery Application". *Compos Part B* . 2016; <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.015>.

47. Arabi N, Kianvash A, Hajalilou A, Abouzari-lotf E, Abbasi-Chianeh V. "A facile and green synthetic approach toward fabrication of Alcea- and Thyme-stabilized TiO₂ nanoparticles for photocatalytic applications. *Arab J Chem* . 2018; : <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.03.014>.

48. Naresh Kumar Reddy P, Shaik DP, Ganesh V, Nagamalleswari D, Thyagarajan K, Vishnu Prasanth P. Structural, optical and electrochemical properties of TiO₂ nanoparticles synthesized using medicinal plant leaf extract". *Ceram Int* . 2019;45(13):16251–60. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.147>.

49. Bavanilatha M, Yoshitha L, Nivedhitha S, Sahithya S." Bioactive studies of TiO

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

2 nanoparticles synthesized using *Glycyrrhiza glabra*. *Biocatal Agric Biotechnol*. 2019;19:101131. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101131>.

50. Farah K. "Analyse et application des extraits de pépins de Figue de Barbarie". Thèse de doctorat ;Université Aboubekr Belkaid- tlemcen; 2017.

51. Jardins de papounet consulté en mai 2020. <http://www.jardinsdepapounet.fr/Web/EU/almanach-2014-a/page-mai-au-jardin-bio-2014.html>

52. Lallouche B, Boutekrabi A, Hadjkouider B, Riahi L, Lamine S, Zoghalmi N. "Use of physio-biochemical traits to evaluate the salt tolerance of five *Opuntia* species in the Algerian steppes". *Pakistan J Bot*. 2017;49(3):837–45.

53. Bayar N, Kriaa M, Kammoun R. "Extraction and characterization of three polysaccharides extracted from *Opuntia ficus indica* cladodes". *Int J Biol Macromol*. 2016;92:441–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.07.042>.

54. Nouar N, Youmbai D. "Effet de l'activité antioxydante de plante médicinale cactus les deux espèces : *Opuntia ficus indica* L et *Aloe vera*." .Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued; 2019.

55. Lallouche B." Etude des marqueurs morphologiques, biochimiques et moléculaires des génotypes d'*Opuntia*, en relation avec le développement dans des conditions de stress salin". Thèse de doctorat, Université Saad Dahleb ,BLIDA 1 ,2018.

56. Tamine M. "Production d'acide lactique par *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* sur jus de figuier de barbarie (*Opuntia ficus indica*)". Thèse de doctorat de l' université Ferhat Abbas Sétif 1; 2019.

57. Aitougueni S, Ben Hamma K." Optimisation de l'extraction et Optimisation comportement de gélification des pectines hydrosolubles issues des raquettes de la figue de barbarie (*Opuntia ficus indica*)". .Mémoire de masterde l'université A. Mira - Bejaia; 2015.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 58.** Yassa A, Oudjellaba S. "Activité antioxydante des graines de quelques variétés de figue de barbarie (*Opuntia ficus-indica* L.) de la région de Béjaia." , Mémoire de fin de cycle (diplôme d'ingénieur d'état) de l'université Abderrahmane Mira de Bejaia; 2012.
- 59.** Hadj kouider B. "Etude du polymorphisme phénotypique et moléculaire et essai de régénération *in vitro* de quelques espèces d'*Opuntia* (sous genre *platyopuntia*) existantes dans les steppes Algérienne". Thèse de doctorat de l'université Saad Dahleb Blida 1; 2018.
- 60.** Bouguerche f, Bouaouiche A, Belhacene N. "Activité antioxydante du figuier de barbarie (*Opuntia ficus-indica*).". *Natl Semin Biodivers* 2020; <http://www.univ-soukahras.dz/en/publication/article/2256>.
- 61.** Alvarez-Bayona RA, Cortez-Valadez M, Martínez-Suárez F, Cruz-Rivera JJ, Flores-Acosta M. "Green synthesis approximation of Au/Li nanoparticles with *Opuntia ficus-indica* extract". *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures*. 2019;108:169–73.
- 62.** Hadj Sadok T, Ghezali H, Hatab Bey R, Hamdani S. Evolution of Bioactive Components of Prickly Pear Juice (*Opuntia ficus indica*) and Cocktails with Orange juice. *Nat Technol*. 2019.
- 63.** Inglese P, Barbera G, La Mantia T. "Research strategies for the improvement of cactuspear (*Opuntia ficus-indica*) fruit quality and production". *J Arid Environ*. 1995;29(4):455–68.
- 64.** Saenz C. Processing technologies: "An alternative for cactus pear (*Opuntia* spp.) fruits and cladodes". *J Arid Environ*. 2000;46(3):209–25.
- 65.** Huile végétale de figue de barbarie bio . <https://www.aroma-zone.com/info/fiche-technique/huile-vegetale-figue-de-barbarie-bio-aroma-zone?page=library>.
- 66.** Gade A, Gaikwad S, Tiwari V, Yadav A, Ingle A, Rai M. "Biofabrication of Silver Nanoparticles by *Opuntia ficus-indica*: *In vitro* Antibacterial Activity and Study of the

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Mechanism Involved in the Synthesis". *Curr Nanosci.* 2010;6(4):370–5.

67. Bocarando-Chacon JG, Cortez-Valadez M, Vargas-Vazquez D, Rodríguez Melgarejo F, Flores-Acosta M, Mani-Gonzalez PG, et al. "Raman bands in Ag nanoparticles obtained in extract of *Opuntia ficus-indica* plant". *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures.* 2014;59:15–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2013.12.006>.

68. Pooja S, Vidyasagar GM. "Biosynthesis of Silver Nanoparticles from Three *Opuntia*" sps. 2019;4(7).

69. Cortez-Valadez M, Ramírez-Rodríguez LP, Bocarando-Chacon JG, Flores-Acosta M, Velumani S, Ramírez-Bon R. "Low Wavenumber Raman Modes and Plasmon Resonance in Cd Nanoparticles Obtained in Extract of *Opuntia Ficus-Indica* Plant". *Nano.* 2015;10(7):1–8.

70. Alvarez RAB, Cortez-Valadez M, Bueno LON, Britto Hurtado R, Rocha-Rocha O, Delgado-Beleño Y, et al. "Vibrational properties of gold nanoparticles obtained by green synthesis." *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures* . 2016;84:191–5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2016.04.024>.

71. Calderón-Ayala G, Cortez-Valadez M, Acosta-Elías M, Mani-Gonzalez PG, Zayas ME, Castillo SJ, et al. "Graphite to Graphene: Green Synthesis Using *Opuntia ficus-indica*". *J Electron Mater.* 2019;48(3):1553–61.

72. Servant L, Le Bourdon G, Buffeteau T. "Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en oeuvre. *Photoniques.* 2011;(53):68–73.

73. Serna F, Lagneau J, Carpentier J-M. "La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. *Diffr des rayons X Catal* ". 2014;(1):1–11. http://chimienouvelle.be/CN116web/CN166_serna.pdf.

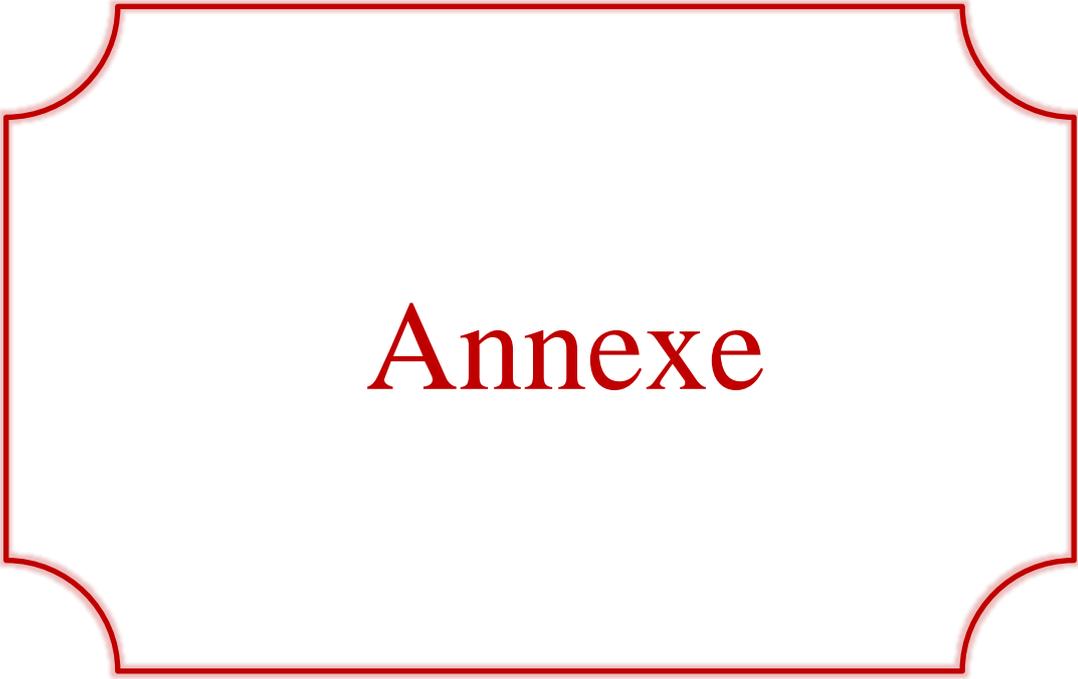
74. Messiouri R, Oumeriche SR." Elaboration des nanocomposites à base de cellulose extraite de plantes et de déchets "mémoire de master, Université Saad Dahlab Blida 1; 2019.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 75.** Patterson AL. "The Diffraction of X-Rays by Small Crystalline Particles." *Phys Rev* . 1939 Nov;56(10):972–7. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.972>.
- 76.** Khan R, Fulekar MH. Biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles using *Bacillus amyloliquefaciens* culture and enhancement of its photocatalytic activity for the degradation of a sulfonated textile dye Reactive Red 31. *J Colloid Interface Sci* . 2016;475:184–91. . <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.001>.
- 77.** Shimadzu. "Uv-vis spectrophotometer achieves a resolution of 1 nm, the highest in its class, in a compact design". consulté le 14 Aout 2020. <https://www.shimadzu.ch/uv-1800>.
- 78.** Soulet M. "Les pathologies buccales : conseils et alternatives en aromathérapie Enquête au sein des officines du Poitou Charentes". thèse de doctorat Université de Poitiers; 2017.
- 79.** Sharma OP, Bhat TK. "DPPH antioxidant assay revisited". *Food Chem*. 2009;113(4):1202–5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.008>.
- 80.** Deng J, Cheng W, Yang G." A novel antioxidant activity index (AAU) for natural products using the DPPH assay. *Food Chem* , 2011;125(4):1430–5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10.031>.
- 81.** Antolovich M, Prenzler PD, Patsalides E, McDonald S, Robards K. "Methods for testing antioxidant activity". *Analyst*. 2002;127(1):183–98.
- 82.** Bihra O. "Potentialités thérapeutiques d’*Opuntia ficus indica* au Maroc et en Tunisie". thèse de doctorat , Université Mohammed V- Souissi de Rabat (maroc); 2012;37.
- 83.** AgroParisTech. L’Institut des sciences et industries du vivant et de l’environnement . consulté le 11 Aout 2020 . <http://chimactiv.agroparistech.fr/fr/aliments/antioxydant-dpph/principe>.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 84.** Thamaphat K, Limsuwan P, Ngotawornchai B. Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM. *Kasetsart J (Nat Sci)* . 2008;42:357–61. . <https://li01.tci-thaijo.org/index.php/anres/article/view/244620/167113>.
- 85.** Ganta D, Jara J, Villanueva R. Dye-sensitized solar cells using Aloe Vera and Cladode of Cactus extracts as natural sensitizers. *Chem Phys Lett* . 2017;679:97–101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.094>.
- 86.** Zieliński H, Kozłowska H. Antioxidant activity and total phenolics in selected cereal grains and their different morphological fractions. *J Agric Food Chem*. 2000;48(6):2008–16.
- 87.** Chaalal M, Touati N, Louaileche H. Extraction of phenolic compounds and in vitro antioxidant capacity of prickly pear seeds. *Acta Bot Gall* . 2012 Dec 1;159(4):467–75. . <https://doi.org/10.1080/12538078.2012.758495>



Annexe

ANNEXES

JCPDS, carte n ° 21-1272.

Num-ber	<i>d</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
1	3.520 0	1	0	1
2	2.431 0	1	0	3
	2.378 0	0	0	4
	2.332 0	1	1	2
3	1.892 0	2	0	0
4	1.699 9	1	0	5
5	1.666 5	2	1	1
6	1.493 0	2	1	3
	1.480 8	2	0	4
7	1.364 1	1	1	6
8	1.337 8	2	2	0
9	1.279 5	1	0	7
	1.264 9	2	1	5