

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle} Bentardjallah Dalila

M^{elle} Hattabi Khedidja

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

Elaboration des particules d'oxyde de cuivre CuO et caractérisation

Soutenu le :1 octobre 2020

Devant le jury:

M^r KADARI	AHMED	Prof	Président	UNIV .Tiaret
M^r BADAoui	MOHAMED	MCB	Examineur	UNIV .Tiaret
M^{elle} HENNI	MERIE M	MCB	Encadreur	UNIV .Tiaret
M^r BENHEBAL	HADJ	Prof	Co-Encadreur	UNIV .Tiaret

2019 /2020

Remrciment

En tout premier lieu, nous remercions Dieu « Allah », tout puissant, de nous avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

*Nous adressons nos sincères remerciements à Notre encadreur **M^{elle} HENNI MERIEM** maitre de conférences B à l'université de Tiaret, pour son encouragement, sa grande patience, sa disponibilité, ses conseils judicieux et son aide tout le long de ce modeste travail*

*Nos sincères remerciements s'adressent à Notre Co-Encadreur **Mr BENHABAL HADJ** Professeur à l'université de Tiaret, pour ses conseils et son aide précieuse.*

*Nous remercions Dr **Mr KADARI AHMED** Professeur à l'université de Tiaret, pour l'honneur qu'il nous fait de présider ce jury.*

*Mos vifs remerciements s'adressent **Mr Badaoui Mohamed** maitre de conférences B à l'université de Tiaret, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous tenons à remercier Monsieur **Yesref Djamel**, chef du département de chimie pour son aide précieuse.*

*Nous tenons à exprimer nos profondes reconnaissances a toute l'équipe de laboratoire de graduation de chimie et plus notamment: **Mr A.Larbi** et*

***Mr Hadidi** ainsi que **M^{elle} Somia**, **M^{elle} Nadia** et **M^{me} Fatiha**.*

Nous exprimons nos remercier à toute l'équipe de laboratoire d'amélioration et valorisation des productions animales locales pour leurs aide à réaliser ce travail..

Nous remercions également toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DÉDICACE

*Avant tous je remercie ALLAH qui m'a donné la volonté de continuer mes études
et pour mener à terme ce travail*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et
de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde
dans son vaste paradis, à toi **mon père**.*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma
vie et mon bonheur ; **maman** que j'adore.*

*A mes frère **Mohamed** et **Ismail** pour leur appui et leur encouragement et à ma
très chère sœur **Roufaida** pour son soutien moral*

*Je dédie ce travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour leurs
conseils, aides, et encouragements. Aux personnes qui m'ont toujours aidé et
encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant
mon chemin d'études supérieures, mes aimables amis **Khadidja, Soumia, Noura***

Dalila et Hanane

*A toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail à ceux que
j'ai omis de citer.*

KHEDIDJA HATTABI

DÉDICACE

*Avec l'aide de dieu, ALLAH tout puissant, j'ai pu réaliser ce modeste travail
que je dédie*

*A Ma **mère**, le plus beau cadeau que la bon Dieu m'offert, qu'Allah la garde
pour nous .L'ame de **mon père**"rabi yarhamue"*

*A mes soeurs : **Nassima, Fraiha, Aya, Sarah***

*A mes très chères frères: **sadam, ameur, mousthapha ; salah***

*A mon collègue **khedidja**.*

*Ainsi que pour toutes mes amies : **bouchra, samah, fayza, imane***

*A mon fidèle amie : **hadjer**.*

*A toute ma famille **Bentardjallah**.*

Bentardjallah Dalila

Liste des abréviations

AFM	<i>Microscopie à Force Atomique</i>
B. Cereus	<i>Bacillus. Cereus</i>
BC	<i>Bande de conduction</i>
BV	<i>Bande de valence</i>
CFU	<i>Unités formant colonies</i>
DMSO	<i>Diméthylesulfoxyde</i>
DO	<i>Densité optique</i>
DRX	<i>Diffraction des rayon X</i>
EAG	<i>Equivalent acide gallique</i>
EC	<i>Equivalent de Catéchine</i>
E coli	<i>Escherichia coli</i>
EG	<i>Energie de gap</i>
FTIR	<i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i>
FVT	<i>Flavonoïdes totaux</i>
GM	<i>Milieu Muller-Hinton</i>
GN	<i>Milieu Gélose nutritive</i>
IR	<i>spectroscopie infrarouge</i>
MEB	<i>Microscopie Electronique à Balayage</i>
MO	<i>Métaux d'Oxyde</i>
NPs	<i>Nanoparticules</i>
PECVD	<i>Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma</i>
PPT	<i>Polyphénols totaux</i>
S. aureus	<i>Staphylococcus aureus</i>
Sol Gol	<i>Solution gélification</i>
UV	<i>Ultra-violet</i>

Liste des figures

Partie I : Etude Bibliographique

Chapitre I : Généralité sur l'oxyde de cuivre

Figure I.1	<i>Orbitales d'oxydes métalliques</i>	4
Figure I.2	<i>Défauts de structure des oxydes métalliques</i>	5
Figure I.3	<i>Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre</i>	7
Figure I.4	<i>Poudre de Cu₂O</i>	8
Figure I.5	<i>Représentation de la maille cristalline de Cu₂O</i>	8
Figure I.6	<i>Formation de la bande de valence et de la bande de conduction de Cu₂O</i>	11
Figure I.7	<i>Valeur de gap de Cu₂O sous forme de film obtenue par intersection de l'extrapolation linéaire de $(\alpha hv)^2$ avec l'axe des abscisses (hv)</i>	11
Figure I.8	<i>Poudre noire de CuO</i>	12
Figure I.9	<i>Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO</i>	13
Figure I.10	<i>Spectres d'absorption UV-visible de CuO</i>	15

Chapitre II : Technique d'élaboration et caractérisation de CuO

Figure II.1	<i>Principe de « Sol-Gel »</i>	19
Figure II.2	<i>Schéma d'un autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermal</i>	22
Figure II.3	<i>Mécanisme de synthèse des nanoparticules</i>	23
Figure II.4	<i>Composants phytochimiques réducteurs</i>	24
Figure II.5	<i>Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin</i>	26
Figure II.6	<i>Principe de l'AFM</i>	27
Figure II.7	<i>Schéma descriptif de la microscopie électronique à balayage</i>	28
Figure II.8	<i>Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier</i>	30

Chapitre III : Généralité sur le Romarin

Figure III.1	<i>photo de Rosmarinus officinalis</i>	32
Figure III.2	<i>Feuille de Rosmarinus officinalis</i>	32
Figure III.3	<i>La fleur de Rosmarinus officinalis L</i>	33
Figure III.4	<i>Racine de Rosmarinus officinalis</i>	33
Figure III.5	<i>Tige principale et rameau Feuillé à fleurs du romarin.</i>	34
Figure III.6	<i>Région méditerranéenne Rosmarinus officinalls</i>	36
Figure III.7	<i>Montage d'hydro distillation (entraînement à la vapeur)</i>	38

Partie II : Technique Expérimentale

Chapitre I : Synthèse et Caractérisation d'oxyde de cuivre

Figure I.1	<i>Protocole d'élaboration de CuO (voie sol-gel)</i>	42
Figure I.2	<i>Protocole d'élaboration de CuO (Co-précipitation)</i>	43
Figure I.3	<i>Le romarin</i>	44
Figure I.4	<i>Principaux agent oxydant présents dans le romarin</i>	44
Figure I.5	<i>Préparation des échantillons les feuilles de romarin</i>	45
Figure I.6	<i>Protocole de préparation de l'extrait de romarin</i>	46
Figure I.7	<i>Résultats des tests photochimiques d'extrait de romarin</i>	47
Figure I.8	<i>Principe de la réduction du réactif de Folin-Ciocalteu.</i>	48
Figure I.9	<i>Protocole de dosage des composés Polyphénols totaux</i>	49
Figure I.10	<i>Mécanisme de réaction du chlorure d'aluminium avec les flavonoïdes</i>	50
Figure I.11	<i>Protocole de dosage des composés flavonoïdes totaux</i>	50
Figure I.12	<i>Résultat du dosage des composés flavonoïdes totaux</i>	51
Figure I.13	<i>Teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes</i>	52
Figure I.14	<i>Protocole d'élaboration de CuO (synthèse verte)</i>	53
Figure I.15	<i>Spectre DRX de poudre CuO (voie sol-gel)</i>	54
Figure I.16	<i>Spectre DRX de poudre CuO (co-précipitation)</i>	54
Figure I.17	<i>Spectre DRX de poudre CuO (synthèse verte)</i>	55
Figure I.18	<i>Spectre infrarouge de poudre CuO (co-précipitation)</i>	57
Figure I.19	<i>Spectre infrarouge de poudre CuO (voie sol –gel)</i>	57
Figure I.20	<i>Spectre infrarouge de poudre CuO (synthèse verte)</i>	58

Chapitre II : Activité antibactérienne d'oxyde de cuivre

Figure II.1	<i>Repiquages des souches bactériennes</i>	61
Figure II.2	<i>Préparation des cultures bactérienne</i>	61
Figure II.3	<i>Manipulation de test d'activité antibactérienne d'CuO sur disque</i>	63
Figure II.4	<i>Antibiogramme d'E.coli avec CuO (1 mg/ml)</i>	63
Figure II.5	<i>Antibiogramme de B.Cereus avec CuO (1mg/ml)</i>	64
Figure II.6	<i>Antibiogramme de Streptococcus. T avec CuO (1mg/ml)</i>	64
Figure II.7	<i>Antibiogramme de Staphylococcus aureus de CuO (1mg/ml)</i>	64
Figure II.8	<i>Antibiogramme d'E. coli avec CuO (10 mg/ml)</i>	64
Figure II.9	<i>Antibiogramme de Bacillus. Cereus avec CuO (10mg/ml)</i>	65
Figure II.10	<i>Antibiogramme de Streptococcus Thermophilus avec CuO (10mg/ml)</i>	65
Figure II.11	<i>Antibiogramme de Staphylococcus aureus avec CuO (10mg/ml)</i>	65
Figure II.12	<i>Comparaison des diamètres des zones d'inhibition d'CuO (1mg/ml)</i>	67
Figure II.13	<i>Comparaison des diamètres des zones d'inhibition d'CuO (2mg/ml)</i>	67
Figure II.14	<i>Comparaison des diamètres des zones d'inhibition d'CuO (10mg/ml)</i>	68
Figure II.15	<i>Manipulation de test d'activité antibactérienne de CuO en puits</i>	69
Figure II.16	<i>Résultats de diffusion en puits d'E.coli avec CuO (1mg/ml)</i>	69
Figure II.17	<i>Résultats de diffusion en puits de Bacillus. Cereus avec CuO (1mg/ml)</i>	69
Figure II.18	<i>Résultats de diffusion en puits de Streptococcus .T avec CuO (1mg/ml)</i>	70
Figure II.19	<i>Résultats de diffusion en puits de S. aureus avec CuO (1mg/ml)</i>	70
Figure II.20	<i>Résultats de diffusion en puits d'E.coli avec CuO (10 mg/ml)</i>	70
Figure II.21	<i>Résultats de diffusion en puits de Bacillus. Cereus avec CuO (10mg/ml)</i>	70
Figure II.22	<i>Résultats de diffusion en puits de Streptococcus .T avec CuO (10mg/ml)</i>	71
Figure II.23	<i>Résultats de diffusion en puits de S. aureus avec CuO (10mg/ml)</i>	71
Figure II.24	<i>Comparaison des diamètres des zones d'inhibition de CuO (1mg/ml)</i>	73
Figure II.25	<i>Comparaison des diamètres des zones d'inhibition de CuO (2mg/ml)</i>	73
Figure II.26	<i>Comparaison des diamètres des zones d'inhibition de CuO (10mg/ml)</i>	74

Liste des tableaux

Partie I : Etude Bibliographique

Chapitre I : Généralité sur Généralité sur l'oxyde de cuivre

Tableaux I.1	<i>Propriétés physiques de Cu₂O</i>	10
Tableaux I.2	<i>Données cristallographiques de la ténorite</i>	12
Tableaux I.3	<i>Les propriétés électriques de CuO</i>	13
Tableaux I.4	<i>Les propriétés physiques de CuO</i>	14

Chapitre III : Généralité sur le Romarin

Tableau III.1	<i>Classification botanique Rosmarinus officinalis-L</i>	34
----------------------	--	----

Partie II : Technique Expérimentale

Chapitre I : Synthèse et Caractérisation d'oxyde de cuivre

Tableau I.1	<i>Matériels et produits utilisés</i>	41
Tableau I.2	<i>Résultat du Analyse phytochimiques</i>	47
Tableau I.3	<i>Teneur en polyphénols et flavonoïdes totaux de l'extrait de romarin.</i>	51
Tableau I.4	<i>Taille moyenne des grains de l'échantillon élaboré par procédé sol-gel</i>	56
Tableau I.5	<i>Taille moyenne des grains de l'échantillon élaboré par Co_ précipitation</i>	56
Tableau I.6	<i>Taille moyenne des grains de l'échantillon élaboré par chimie verte</i>	56

Chapitre II : Activité antibactérienne d'oxyde de cuivre

Tableau II.1	<i>Liste et caractéristiques des souches microbiennes testées</i>	59
Tableau II.2	<i>Sensibilité des souches microbiennes en fonction des zones d'inhibition</i>	63
Tableau II.3	<i>Diamètre de la zone d'inhibition de CuO par la méthode de disque</i>	66
Tableau II.4	<i>Diamètre de la zone d'inhibition de CuO par la méthode de puits</i>	72

Sommaire

Introduction générale.....	1
Parti I : Etude Bibliographique	
Chapitre I : Généralité sur l'oxyde de cuivre	
I.1 Introduction.....	2
I.2 Les oxydes métalliques.....	2
I.2.1 Définitions.....	2
I.2.2 Les types des oxydes métalliques.....	3
I.2.2.1 Oxydes métalliques types n et types p.....	3
I.2.2.2 Oxydes métalliques simples et complexes	3
I.2.3 Propriétés des oxydes métalliques.....	3
I.2.3.1 Propriétés électroniques : Diagrammes de bandes.....	3
I.2.3.2 Propriétés optiques.....	4
I.2.3.3 Propriétés électriques.....	5
I.2.4 Applications des oxydes métalliques.....	6
I.3 Les oxyde de cuivre Cu_2O et CuO	6
I.3.1 Généralités.....	6
I.3.2 La paramélaconite Cu_4O_3	8
I.3.3 La Cuprite Cu_2O	8
I.3.3.1 Structure cristallographie.....	8
I.3.3.2 Propriétés électriques du Cu_2O	9
I.3.3.3 Propriétés physiques.....	9
I.3.3.4 Propriétés optiques.....	10
I.4 La ténorite CuO	12
I.4.1 Structure cristallographie.....	12
I.4.2 Propriétés électriques.....	13
I.4.3 Les propriétés physiques de CuO	14
I.4.4 Propriétés optiques.....	14
I.5 Application de CuO	15
I.5.1 Cellules solaires	15
I.5.2 Matériaux de conversion pour les micros batteries au lithium	15
I.5.3 Application en catalyse.....	16

Chapitre II : Technique d'élaboration et caractérisation de CuO

I.1 Introduction.....	17
I.2 Élaboration de l'oxyde de cuivre.....	17
I.2.1 La technique Sol-gel.....	17
I.2.1.1 Le précurseur.....	17
I.2.1.2 La synthèse du « sol ».....	18
I.2.1.3 La formation du « gel ».....	18
I.2.1.4 Le séchage.....	18
I.2.1.5 Avantages et inconvénients de la technique sol-gel.....	20
I.2.1.6 Les inconvénients de la technique sol-gel.....	20
I.2.2 Méthode de Co – précipitation.....	20
I.2.2.1 Avantages de cette méthode.....	21
I.2.2.2 Les grands paramètres de synthèse.....	21
I.2.3 La méthode hydrothermale.....	21
I.2.3.1 Avantages de la méthode hydrothermale.....	22
I.2.3.2 Inconvénients la méthode hydrothermale.....	22
I.2.4 Biosynthèse des nanoparticules.....	23
I.2.4.1 Avantages de la méthode.....	24
I.3 Les techniques de caractérisations de CuO.....	25
I.3.1 Propriétés structurales et morphologiques	25
I.3.1.1 Diffraction des rayons X.....	25
I.3.1.1.1 Principe d'analyse.....	25
I.3.1.1.2 Détermination de la taille des grains et des paramètres de maille.....	26
I.3.1.2 Analyse par Microscopie à Force Atomique (AFM).....	27
I.3.1.2.1 Principe de l'AFM.....	27
I.3.1.3 Le microscope électronique à balayage (MEB).....	28
I.3.1.3.1 Principe.....	28
I.3.2 Propriétés optiques.....	29
I.3.2.1 La spectroscopie UV visible.....	29
I.3.2.1.1 Principe de la spectroscopie UV visible.....	29
I.3.2.2 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	30
I.3.2.2.1 Principe de la méthode	30

Chapitre III : Généralité sur le Romarin

<i>I.1 Généralité</i>	31
<i>I.2 Présentation de l'espèce Romarin</i>	31
<i>I.2.1 Définition</i>	31
<i>I.2.2 Caractéristique botanique</i>	32
<i>I.2.2.1 Feuille</i>	32
<i>I.2.2.2 Fleure</i>	33
<i>I.2.2.3 Racine</i>	33
<i>I.2.2.4 Tige</i>	33
<i>I.2.3 Classification botanique</i>	34
<i>I.2.4 Habitat</i>	34
<i>I.2.5 Utilisation de l'espèce</i>	34
<i>I.2.5.1 Industrie agro-alimentaire</i>	34
<i>I.2.5.2 Industrie cosmétique et parfumerie</i>	35
<i>I.2.5.3 La thérapie</i>	35
<i>I.2.5.4 Chimie et pharmacologie</i>	35
<i>I.2.6 Répartition géographique</i>	36
<i>I.3 Méthodes d'extraction des extraits des plantes</i>	36
<i>I.3.1 Infusion</i>	37
<i>I.3.2 Décoction</i>	37
<i>I.3.3 Macération</i>	37
<i>I.3.4 Extraction par entraînement à la vapeur d'eau</i>	37
<i>I.3.5 Extraction à reflux</i>	38
<i>I.3.6 Extraction au soxhlet</i>	38
<i>I.4 Composition chimique du Romarin</i>	38
<i>I.4.1 L'huile essentielle</i>	39
<i>I.4.2 Les diterpènes phénoliques</i>	39
<i>I.4.3 Les acides phénoliques</i>	39
<i>I.4.4 Les Flavonoïdes</i>	39
<i>I.4.5 Les sels minéraux</i>	39
<i>I.5 Propriétés biologiques des extraits du Romarin</i>	40
<i>I.5.1 Activité antivirale</i>	40
<i>I.5.2 Activité antioxydante</i>	40
<i>I.5.3 Activité antibactérienne</i>	40

I.5.4 Activité ovicide.....	40
I.5.5 Activité anti-hyperglycémique	40

Parti II : Technique Expérimentale

Chapitre I : Synthèse et Caractérisation d'oxyde de cuivre

I.1 Introduction	41
I.2 Matériel et méthode.....	41
I.2.1 Matériels utilisés	41
I.3 Synthèse d'oxyde de cuivre CuO.....	41
I.3.1 Synthèse des NPs d'oxyde de cuivre CuO par la méthode sol-gel	41
I.3.2 Synthèse des NPs par la méthode de précipitation	43
I.3.3 Synthèse des nanoparticules par chimie verte	44
I.3.3.1 Matériel végétal	44
I.3.3.2 Préparation de la poudre végétale.....	45
I.3.3.3 Préparation d'extrait de romarin avec Extraction à reflux.....	45
I.3.3.4 Analyse phytochimiques.....	46
I.3.3.5 Dosage des composées phénoliques.....	48
I.3.3.5.1 Dosage des Polyphénols totaux (PPT)	48
I.3.3.5.2 Dosage des flavonoïdes totaux (FVT).....	49
I.3.3.6 Synthèse des NPs d'oxyde de cuivre par extrait de romarin	52
I.4 Caractérisation des matériaux.....	53
I.4.1 Diffractions des rayons X.....	53
I.4.1.1 Calculer de la taille d'une particule	55
I.4.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	57

Chapitre II : activité antibactérienne d'oxyde de cuivre

II.1 Méthodologie expérimentale	59
II.2 Matériel biologique.....	59
II.2.1 Les micro-organismes	59
II.2.1.1 Origine des Souches microbiennes testées	59
II.2.1.2 Milieux de culture	60
II.2.1.3 Choix des milieux de culture	60
II.2.1.4 Préparation de milieu de culture des bactéries.....	60
II.3. Repiquage des souches bactériennes	60

<i>II.3.1 Préparation des suspensions bactériennes</i>	61
<i>II.3.2 Préparation des disques</i>	62
<i>II.4 Evaluation de l'activité antibactérienne d'oxydes de cuivre</i>	62
<i>II.4.1 Essai de diffusion sur disque</i>	62
<i>II.4.1.1 Mode opératoire</i>	62
<i>II.4.1.2 Interprétations des résultats</i>	65
<i>II.4.2 Méthode de diffusion en puits</i>	68
<i>II.4.2.1 Interprétations des résultats</i>	71
<i>Conclusion générale</i>	75

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, le sujet de la nanotechnologie englobe de nombreux domaines, notamment l'environnement, le traitement de l'eau, la production chimique, les conteneurs et convertisseurs d'énergie solaire, les agents antimicrobiens, textiles, colorants, santé et même défense [1-3]. Les nanoparticules métalliques, en particulier, présentent des caractéristiques optiques, thermiques, chimiques et de conductivité très différentes par rapport aux particules métalliques normales. Les métaux et les oxydes métalliques de taille nanométrique peuvent être utilisés dans de nombreux domaines en raison des caractéristiques qu'ils présentent [4]. Les nanoparticules de cuivre et les oxydes de cuivre ont attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de leurs applications dans des divers domaines grâce à leur inertie chimique, leur non-toxicité, leur faible coût comparé à d'autres métaux. Ces oxydes sont considérés comme des catalyseurs efficaces pour la conversion hétérogène des hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau et la dégradation des molécules organiques. La bande interdite (2,17 eV) de ce matériau favorise son utilisation dans les applications orientées vers la photoconduction, la photo-thermie et les cellules solaires. En effet, son rendement de conversion dépasse couramment 3% sous irradiation solaire, et atteint 10% pour le système le plus efficace décrit jusqu'à maintenant [5].

L'objectif de notre travail c'est la synthèse et la caractérisation de poudre d'oxyde de cuivre CuO, suivi par des tests d'activité antibactérienne des nanoparticules synthétisée.

Le présent manuscrit comprend deux parties :

- Partie bibliographique de ce mémoire est consacrée à une synthèse bibliographique sur L'oxyde de cuivre, leurs propriétés structurales, les méthodes d'élaboration, les techniques de caractérisations, généralité sur le romarin, leur composition chimique et leur utilisation.
- La partie expérimentale dans laquelle nous abordons les méthodes utilisée pour la Synthèse d'oxyde de cuivre par trois voie, à savoir ; le procédé sol-gel, précipitation et biosynthèse suivi par la caractérisation des particules de l'oxyde de cuivre par DRX et IR .Cette partie a été complété par des tests d'activité antibactérienne de la poudre synthétisée vis-à-vis des souches sélectionnées, a la fin une conclusion générale.

PARTI I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Généralité Sur l'oxyde de cuivre

1.1 Introduction

Les oxydes de métaux de transition (MO) nanostructures, une classe particulière de nanomatériaux, sont une condition préalable au développement de divers nouveaux matériaux fonctionnels et intelligents. Ces nanocristaux de transition MO ont attiré beaucoup d'attention, non seulement pour les sciences fondamentales, la recherche, mais aussi pour diverses applications pratiques en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques [6-7].

Ces propriétés physiques et chimiques dépendent fortement des tailles, formes, compositions et des structures des nanocristaux. Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico- chimiques bien déterminées. Parmi les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont attiré plus d'attention en raison de leurs propriétés unique [8].

L'oxyde de cuivre a deux phases importantes et thermodynamiquement stables, l'oxyde cuivreux (Cu_2O) cuprite et l'oxyde cuivrique (CuO) ténorite. Ces deux oxydes ont des couleurs, des structures cristallines et des propriétés physiques différentes [9], qui peuvent être entièrement exploitées dans plusieurs champs. Des applications sont été envisagées en cellules solaires [10], les batteries [11], les supraconducteurs [12], les systèmes de stockage magnétiques [13], les capteurs de gaz [14], catalyse [15], revêtements électrochromes [16] et les matériaux diélectriques pour microondes [17].

1.2 Les oxydes métalliques

1.2.1 Définitions

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($\text{M}_x\text{M}_y\text{O}_z$), où M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles.

- Oxyde d'Aluminium : Al_2O_3 , alumine.
- Oxyde de Zinc : ZnO .
- Oxydes de Cuivre : CuO , oxyde de cuivre II.
- Oxydes de Fer : Fe_2O_3 , oxyde de Fer III.
- Oxyde d'étain : SnO_2 , dioxyde d'étain.
- Titanate de baryum : BaTiO_3 .

Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient simples ou complexes.

1.2.2 Les types des oxydes métalliques

1.2.2.1 Oxydes métalliques types n et types p

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques :

La première concerne les types p (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types p sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température [18, 19, 20]. Parmi lesquels on peut citer : NiO, PdO, La₂O₃, TeO₂, Ag₂O, BaTiO₃.

La seconde famille regroupe les types n (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption. Parmi ces oxydes, on peut citer : SnO₂, WO₃, ZnO₂, TiO₂, In₂O₃, Ta₂O₃,

1.2.2.2 Oxydes métalliques simples et complexes

Les oxydes métalliques sont aussi classés en deux grandes catégories :

- ✓ Oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : SnO₂, TiO₂, SiO₂
- ✓ Oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO₃, CaTiO₃, Mg₂SiO₄

1.2.3 Propriétés des oxydes métalliques

1.2.3.1 Propriétés électroniques : Diagrammes de bandes

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bandes qui leur confèrent leurs propriétés électroniques (conducteur, semi-conducteur, isolant). Ces diagrammes sont caractérisés par les positions relatives de la bande de valence (BV) formée par les orbitales moléculaires pleines (principalement les orbitales 2p⁶ de l'oxygène) et de la bande de conduction (BC) composée par les orbitales moléculaires vides (généralement associées au cation métallique) comme le montre la figure I.1

A chaque composé, oxyde à base du cuivre, correspond donc un diagramme monoélectrique. Sur la base de la structure cristalline des solides, l'établissement des courbes de dispersion $E = f(K)$ permet un calcul des densités d'états. Ces calculs associés également à des résultats expérimentaux (luminescences, absorption, Raman, conductivité,

pouvoir thermoélectrique....) permettent d'établir en toute rigueur ce type de diagramme [21].

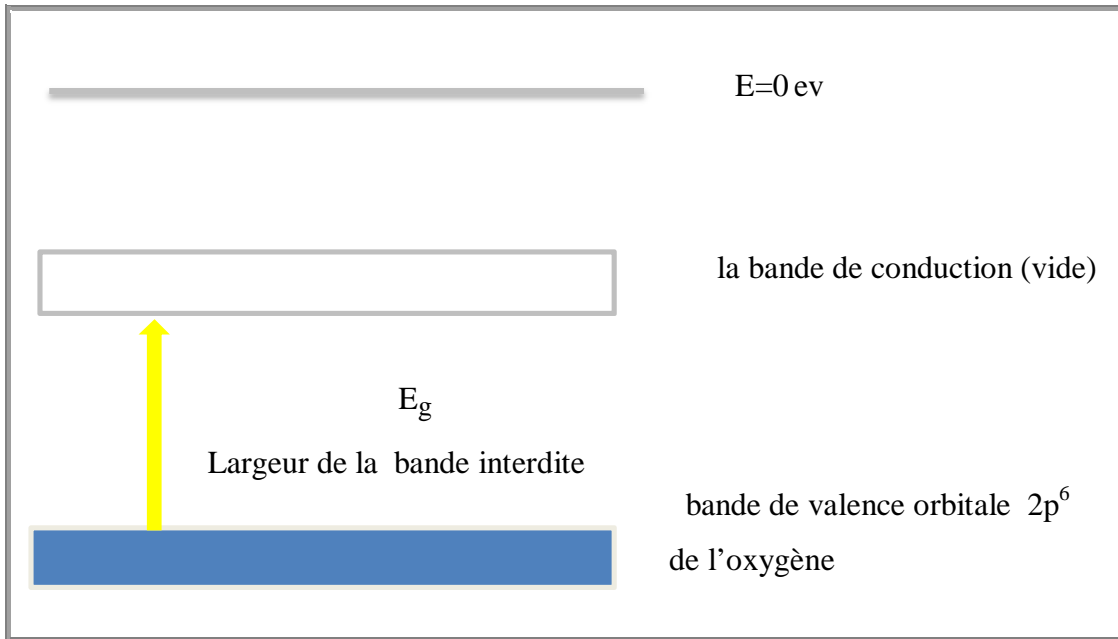


Figure I.1 : Orbitales d'oxydes métalliques [21].

Selon les valeurs des bandes interdites, l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur plus ou moins marqué. Généralement les métaux de transition se comportent comme des semi-conducteurs à gap modulé et dans le cas des oxydes à base de cuivre la conduction est généralement de type p.

1.2.3.2 Propriétés optiques

Les cations de métaux de transition (sous-couche d incomplète) forment des oxydes stables, souvent colorés. Pour les pierres précieuses tout comme les simples pigments, ceux sont principalement des transitions électroniques qui sont responsables des propriétés d'absorption de ces oxydes. Deux grandes classes de transitions sont à distinguer :

Les transitions intra-atomiques qui donnent généralement naissance à de larges fronts, d'absorption et les transitions intra-atomiques autorisées pour certaines, et pour d'autres non permises pour l'ion libre mais qui le deviennent sous l'effet du champ des ligands.

Ces dernières sont à l'origine de transitions souvent moins intenses que les précédentes car la probabilité de transition ou la force d'oscillateur associée à la transition demeure plus faible [22].

I.2.3.3 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes métalliques sont généralement associées à des défauts dans le réseau cristallin. En effet, la plupart des oxydes métalliques simples présentent un gap important (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , CuO ...) et sont donc assez isolants à l'état de cristal parfait. Ces oxydes métalliques peuvent aussi présenter des défauts ponctuels chargés.

Il peut s'agir :

- ✓ D'oxydes à défauts de métal par lacunes cationiques ou d'oxydes à excès d'oxygène par anions interstitiels qui libèrent des trous et qui rendent le matériau semi-conducteur de type p comme l'oxyde de cuivre CuO (Figure I.2.a).
- ✓ D'oxydes à défauts d'oxygène par lacunes anioniques ou à excès de métal par cations interstitiels qui libèrent des électrons et qui rendent le matériau semi-conducteur de type n comme l'oxyde de zinc : ZnO (Figure I.2.b).

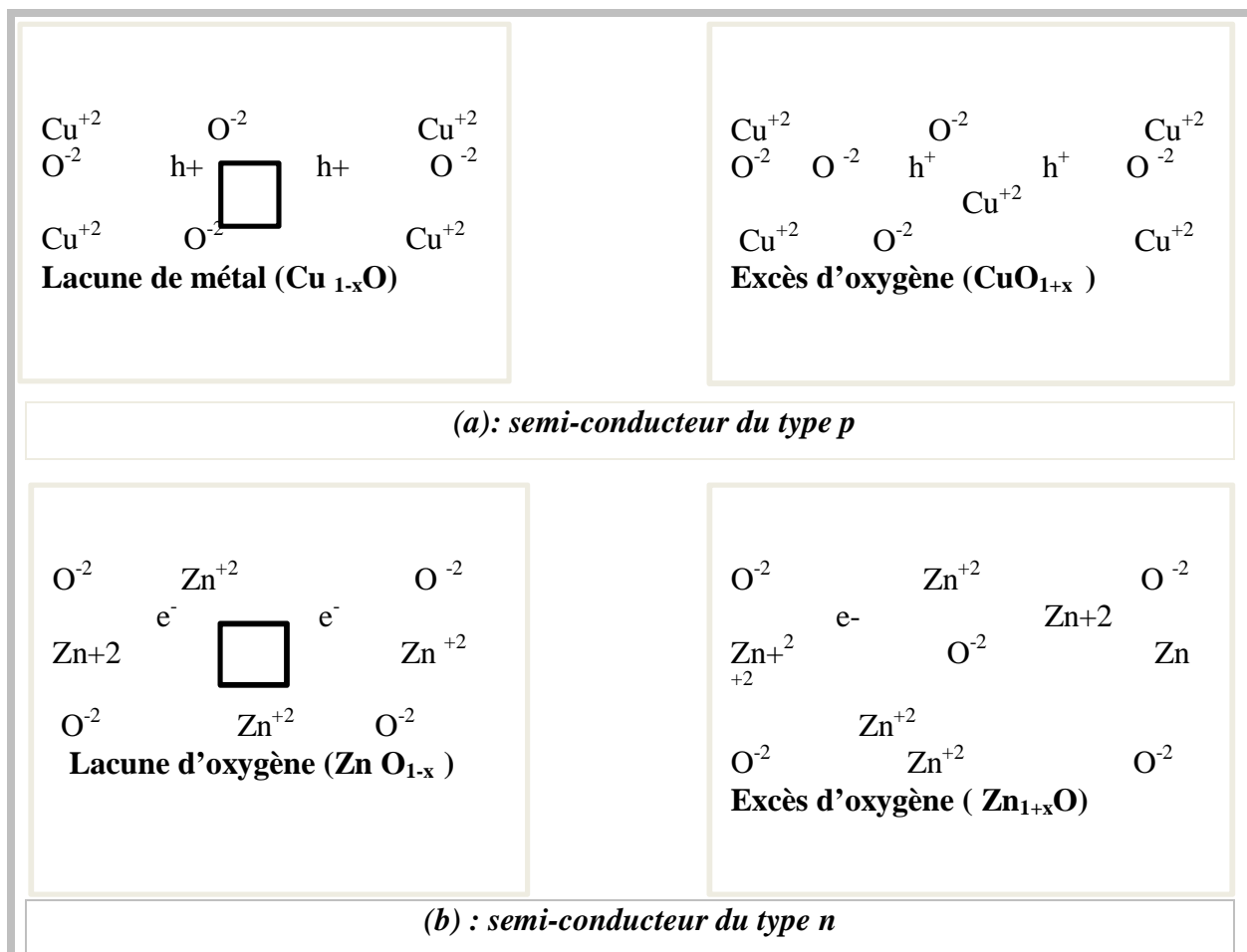


Figure I.2: Défauts de structure des oxydes métalliques [22].

1.2.4 Applications des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie, notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie. Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participé à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrions jamais être en mesure de citer tous ces systèmes.

Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées.

Pour l'obtention des propriétés nano structurales plusieurs paramètres doivent être maîtrisés comme la taille, la forme la composition et le degré d'agglomération des nanoparticules lesquels peuvent prendre différentes formes. Lorsqu'ils sont obtenus sous forme finement divisée, les cristallites d'oxydes doivent en particulier présenter les caractéristiques suivantes :

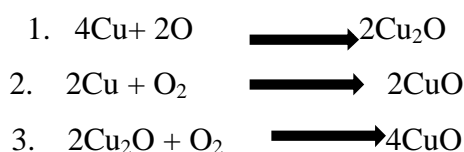
- ✓ Une composition chimique bien définie.
- ✓ Une taille homogène.
- ✓ Une morphologie adaptée aux applications

Les oxydes métalliques nanostructures comme tous les nanomatériaux se constitués de nano objets qui peuvent se présenter sous différentes configuration: monolithes, poudres, particules, fibres ou tubes, couches minces ou de constituants structurels [23-24].

1.3 Les oxyde de cuivre Cu_2O et CuO

1.3.1 Généralités

Le cuivre est un élément chimique de symbole « Cu ». Il s'oxyde sous deux phases binaires stables: l'oxyde cuivreux ou la cuprite (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique ou la ténorite (CuO), selon les réactions chimiques suivantes :



Le CuO se forme soit directement à partir de cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde, ou bien à partir de Cu₂O lors d'un changement de phase, dépendant de plusieurs paramètres tel que : la température, la pression partielle d'oxygène, la durée d'oxydation, etc...

La figure I.3 représente le diagramme de stabilité de phase des oxydes de cuivre calculé par la méthode de la densité fonctionnelle d'état (DFT) à l'équilibre [25].

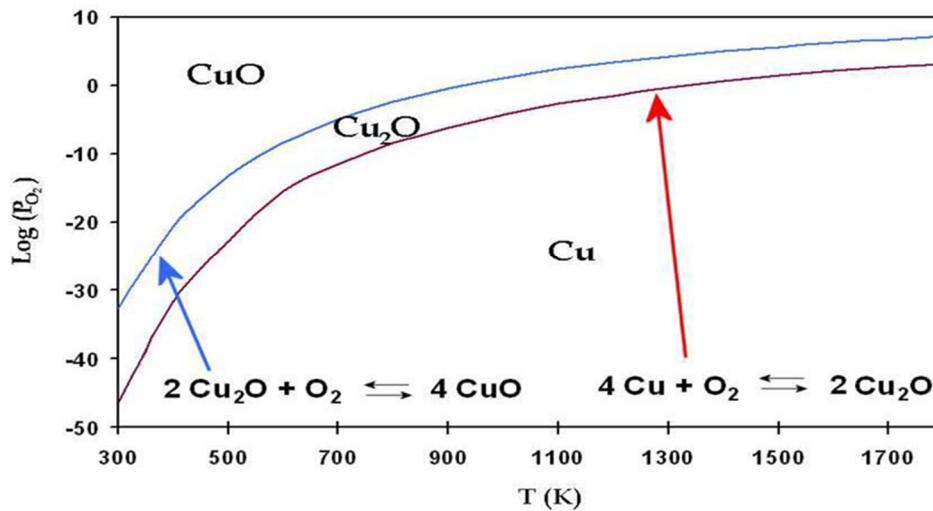


Figure I.3 : Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre [26].

Il existe une autre phase d'oxyde de cuivre qui est le paramélaconite (Cu₄O₃), c'est une phase transitoire entre la cuprite et la ténorite, qui représente un potentiel énergétiquement très proche de celles de CuO et Cu₂O. D'après la littérature cette phase n'est pas thermodynamiquement stable. Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (Cuprite Cu^I₂O) et à l'état d'oxydation II (Ténorite Cu^{II}O) du cuivre. Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite de formulation Cu₄O₃. Cet oxyde correspond à une valence mixte du cuivre Cu^ICu^{II}. Il est métastable et donc très peu observé [27].

Les deux matériaux sont deux semi-conducteurs de type p avec une bande interdite 1,2eV [28], pour le CuO et 2,09 eV pour Cu₂O et présentent une série des propriétés intéressantes qui peuvent être entièrement exploitées dans plusieurs domaines.

Des applications ont été envisagées en cellules solaires [29], catalyseurs [30,31], supraconducteurs, systèmes de stockage magnétiques [32], détecteurs de gaz [33], photothermiques et systèmes photoconducteurs les changements de la structure électronique de ces semi-conducteurs à l'échelle nanomètre influencent de manière significative sur leurs propriétés dues aux effets de confinement quantique.

I.3.2 La paramélaconite Cu_4O_3

La paramélaconite présente une structure intermédiaire entre la cuprite Cu_2O et la ténorite CuO . Elle peut se décrire comme une structure d'oxyde de cuivre (II) déficitaire en oxygène. Les oxygènes déficitaires étant compensés par l'apparition d'ions cuivreux en lieu et place de certains ions cuivriques [34].

I.3.3 La Cuprite Cu_2O

La cuprite (ou l'oxyde cuivreux) est le matériau le plus ancien de l'électronique des semi-conducteurs. Il a été l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales, jusqu'à présent ses structures électroniques et atomiques continuent à surprendre les chercheurs [35].



Figure I.4: Poudre de Cu_2O .

I.3.3.1 Structure cristallographie

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) a une structure cubique assez simple. Il peut être décrit comme une cellule cubique avec une constante de réseau $a=0.427nm$, dans des atomes d'oxygène sont aux angles avec une unité tétraédrique au centre. Dans le réseau, chaque atome de cuivre coordonne avec deux atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes de cuivre [36].

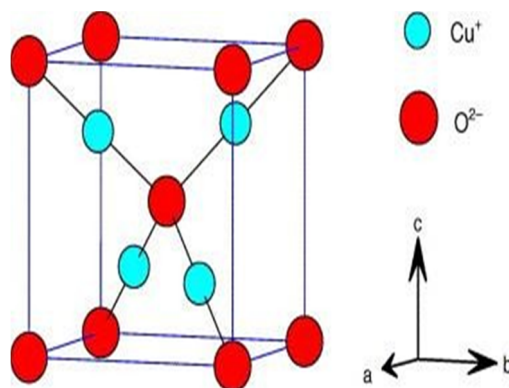


Figure I.5 : Représentation de la maille cristalline de Cu_2O [36]

1.3.3.2 Propriétés électriques du Cu_2O

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été abondamment étudiées. Cet oxyde, est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite E_g égale à 2eV. Ce mode de conduction a été attribué à la présence, de lacunes de cuivre. En plus de l'intérêt initial de Cu_2O comme un matériau à faible coût pour les cellules solaires, un nouveau domaine d'application de la cuprite, comme photo catalyseur pour la production d'hydrogène à partir d'eau, est exploré.

Le Cu_2O a été utilisé récemment pour produire la décomposition globale de l'eau, soit en H_2 et O_2 , sous l'action de la lumière visible. Dans ces conditions photo catalytiques, la cuprite montre une stabilité de longue durée et un rendement élevé pour la réduction photo cathodique de l'oxygène, par conséquent, le Cu_2O peut être un matériau prometteur, pas pour la décomposition photo électrochimique directe de l'eau, mais .3en combinaison avec un système redox approprié comme une photo électrode de type p dans une cellule photovoltaïque électrochimique [35].

1.3.3.3 Propriétés physiques

L'oxyde cuivreux est un solide rougeâtre avec une densité de 6 g/cm³. Il a un point de fusion de 1236°C et ne dissout pas dans l'eau [37]. Contrairement à la plupart des autres oxydes métalliques, le Cu_2O est un semi-conducteur de type p [38]. Il a une bande d'énergie interdite directe de 1.9 eV jusqu'à 2.1 eV [37]. D'autres propriétés physiques du matériau sont données dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Propriétés physiques de Cu₂O [37].

<i>Propriétés</i>	<i>Valeur</i>	<i>Unité</i>
Densité	6	/
Masse moléculaire	143.092	g/mol
Masse volumique	6.106	g/cm ³
Volume molaire	23.44	Cm ³ /mol
Constantes de réseau a température ambiante	4.27	Å°
Point de fusion	1235	°C
Permittivité relative	7.5	\
.Masse de la bande conduction	0.98	m _e
Masse de la bande de valence	0.58	m _e
Longueur de la liaison Cu-O	1.85	Å°
Longueur de la liaison O-O	3.68	Å°
Longueur de la liaison Cu-Cu	3.02	Å°
Energie de bande interdite	2.09	Ev
Capacité thermique spécifique (Cp)	70	j/(k mol)
conductivité thermique(k)	4.5	w/km
Diffusivité thermique (α)	0.015	Cm ² /s

I.3.3.4 Propriétés optiques

Le Cu₂O est un semi-conductrices de type p, sa bande interdite est de 2,17 eV. Il présente un coefficient d'absorption optique élevés dans la gamme de $2.10^5 - 3.7.10^6 \text{ cm}^{-1}$. Dans la structure de bande de la cuprite Cu₂O, le haut de la bande de valence (BV) présente un caractère dominant 3d lié à l'hybridation d'orbitales Cu⁺ (3d¹⁰) et d'orbitales O²⁻ (2p⁶). La bande de conduction (BC) quant à elle correspond aux orbitales 4s du Cu⁺ vides. Le transfert de charges correspondant au gap du matériau se fait donc entre orbitales de type d du cation Cu⁺ (Figure I.6).

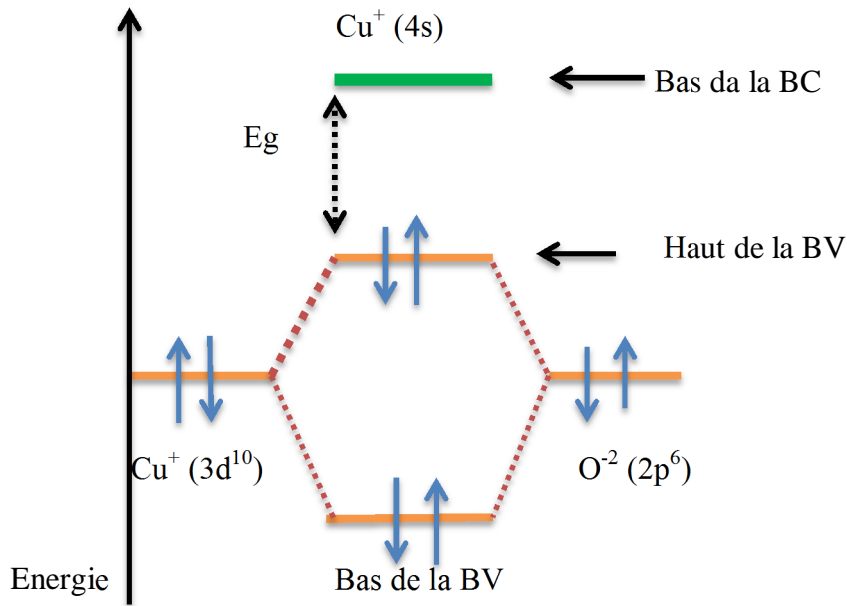


Figure I.6: Formation de la bande de valence et de la bande de conduction de Cu_2O .

Le gap optique de Cu_2O varie selon la méthode d'élaboration et de mise en forme. En effet, à l'état de massif le gap optique de Cu_2O est proche 2 eV [39] en revanche pour les films, des valeurs supérieures ont été observées [40, 41, 42]. Cette augmentation du gap est expliquée dans la littérature par un effet de confinement quantique lié à une diminution de la taille des particules [43].

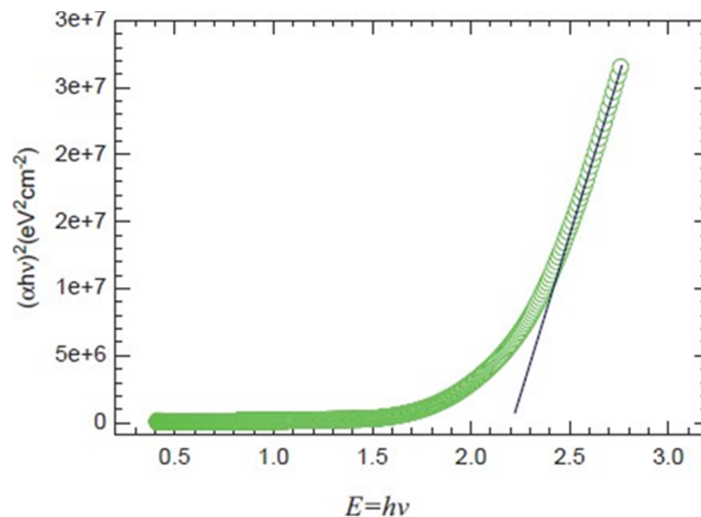


Figure I.7 : Valeur de gap de Cu_2O sous forme de film obtenue par intersection de l'extrapolation linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des abscisses $(h\nu)$ [42].

I.4 La ténorite CuO

L'oxyde cuivrique ou l'oxyde de cuivre (II) est un composé chimique de formule CuO. Il s'agit d'un solide noir à structure ionique fondant vers 1200°C en dégageant un peu d'oxygène [44]. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique tel que l'oxydation thermique, frittage, précipitations, pulvérisation et déposition électrochimique [45].



Figure I.8 : Poudre noire de CuO.

I.4.1 Structure cristallographique

L'oxyde CuO ou ténorite se distingue des monoxydes de métaux de transition 3d par sa structure monoclinique. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme température de fusion et d'évaporation 1064 et 1100°C respectivement. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions oxygène (Figure I.9). La ténorite cristallise dans le groupe d'espace C2/c avec des paramètres de maille définis dans le tableau I.2

Tableau I.2 : Données cristallographiques de la ténorite

CuO	
Groupe d'espace	C2/c
Paramètre de la maille	a=4.6883 ; b=3.4229; c=5.1319 $\beta=99.51^\circ$
Volume $A^{\circ 3}$	81.22
Volume Molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	21.21
Masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	6.505
Z	4

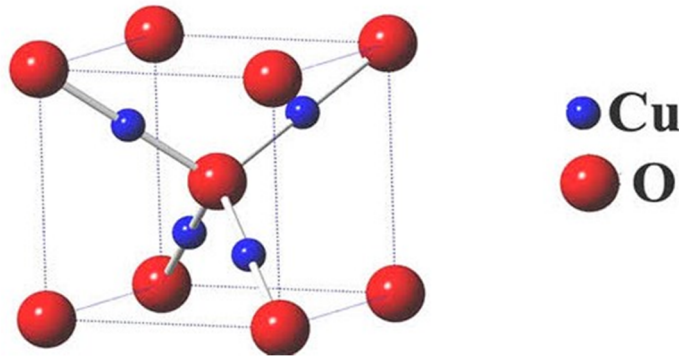


Figure I.9: Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO

La maille élémentaire de CuO ($a=4,6837\text{\AA}$, $b=3,4226\text{\AA}$, $c=5,1288\text{\AA}$, $d=99,54^\circ$) [46-47] comporte des ions coordonnés par quatre (4) ions (O^{2-}) dans une configuration planaire approximativement carré.

1.4.2 Propriétés électriques

L'oxyde de cuivre CuO est également un semi-conducteur de type p avec un band-gap E_g compris entre 1.2 et 1.4 eV. CuO montre généralement une faible conductivité. De grandes variations dans les valeurs de résistivité ont été reportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration de 1 à 10^7 W.cm. Les films préparés par pulvérisation ou PECVD montrent de faibles résistivités, 10 W.cm et $0.5 \cdot 10^5$ W.cm respectivement, qui ont été attribuées soit à une non-stœchiométrie, soit à une conduction aux joints de grains. L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour les verres semi-conducteurs ou bien encore les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs. Les possibles raisons de ce comportement sont : la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène.

Tableau I.3 : Les propriétés électrique de CuO [48].

Méthode de préparation	Cristallinité	Type de conduction	Résistivité (ohm.cm)	Concentration de porteur (cm^{-3})
Frittage	Polycristalline	Type p	16	4×10^8
Pulvérisation	Polycristalline	Type p	10^{-2} - 10	
Frittage	Polycristalline	Type p	2400 à 300k	
CVT	Monocristal	Type p	2×10^5	
CVT	Monocristal	Type p	10^5	

I.4.3 Les propriétés physiques de CuO

Les propriétés importantes de CuO est qu'il est capable d'absorber relativement un grand nombre de l'oxygène en volume et sur la surface ,cette oxygène excessif sur la surface ou dans le volume confère au semi-conducteur , le comportement de type « p » et les propriétés de catalyse d'oxydation de Cu₂O , quand le CuO est irradié par la lumière visible dans les milieux aqueux , ces espèces excessives de l'oxygène sont libres lui faisant un matériel unique pour la divisions photocatalitique H₂O en H₂ et O₂ ,et dans le tableau suivant en citons quelque propriétés physique de CuO.

Tableau I.4: Les propriétés physiques de CuO [49].

Propriétés	Valeur	Unité
Densité	632	g/cm ³
Constantes de maille à la température ambiante	a=4.96 b=3.42 c=5.13 β=99.54	Å°
Point de fusion.	1134	°C
Constante diélectrique relative	12	/
La masse d'électron à la bande de conduction	(0.16-0.46)	m _e
La masse de trou dans la bande de valence	(0.54-3.7)	m _e
Longueur de la liaison CuO	1.95	Å°
Longueur de la liaison O-O	2.62	Å°
Longueur de la liaison Cu -Cu	2.3	Å°
Largeur de la bande interdite à température ambiante	1.2	eV

I.4.4 Propriétés optiques

La région d'absorption est dominée par le seuil d'absorption, qui est défini par la bande interdite des matériaux. Par rapport au CuO massif, la bande interdite de nanostructures de CuO est déplacé vers le bleu, avec des valeurs rapportées allant de 1,2 à 2,1 eV [50]. D'autre part, les chercheurs ont également rapporté une bande interdite plus grande allant jusqu'à 4,13 eV pour des points quantiques de 10 nm [51]. 3,02 eV pour des réseaux bien alignés de nano plaquettes de CuO [52]. Par conséquent, le CuO absorbe fortement spectre visible avec une légère transparence pour des échantillons nanostructures à bande interdite plus volumineux, absorbé dans la région UV.

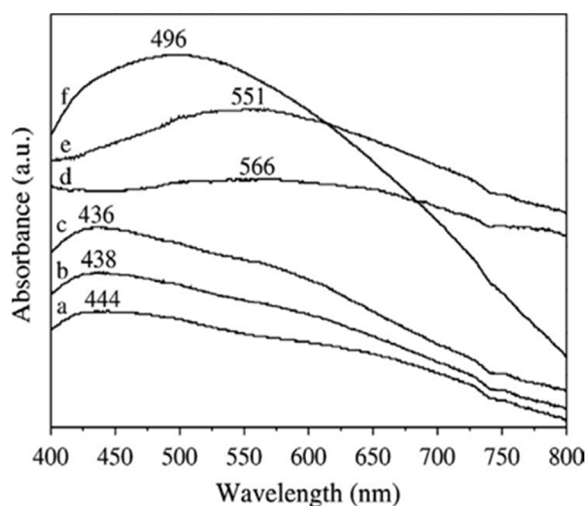


Figure I.10 : Spectres d'absorption UV-visible de CuO.

- | | |
|---|--|
| (a) CuO nanorods préparé à 100°C | (d) CuO sphérique préparé à 100°C, |
| (b) CuO nanoribbons préparé à 50°C, | (e) CuO flower-like préparé à 100°C |
| (c) CuO nanoribbons préparé à température ambiante, | (f) CuO sphérique préparé à température ambiante [53]. |

1.5 Application de CuO

De nos jours, l'oxyde de Cuivre II est utilisé dans un certain nombre de domaines d'activité, pour des applications très variées. Par exemple, les applications suivantes peuvent être citées :

1.5.1 Cellules solaires

En tant que le CuO, est un semi-conducteur de type p dont l'énergie dans la bande interdite se situe dans la plage de 1,2–2,1 eV [54-55], il est largement étudiés pour les applications photovoltaïques en raison de son faible coût, absorbance solaire élevée, faible émittance thermique, non toxicité et de simple procédé de fabrication. De plus, le CuO est un très prometteur solaire photovoltaïque en raison de son excellente stabilité, de ses bonnes propriétés électriques et la concentration de porteurs élevée en CuO [56-57].

1.5.2 Matériaux de conversion pour les micros batteries au lithium

Parmi ces matériaux de conversion on trouve l'oxyde de cuivre CuO, ce dernier possède une capacité volumique supérieure à ($100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$), qui est à égale ($Q_v \text{ theo (CuO)} = 426 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) et un potentiel de réduction voisin de 1,4V vs Li^+/Li . Le CuO peut être employé entant qu'électrode positive au sein d'une micro batterie au Lithium et peut être envisagé pour une utilisation entant qu'électrode négative dans une micro batterie Li-ion.

1.5.3 Application en catalyse.

Le CuO est l'un des catalyseurs les plus importants et les plus largement utilisés dans la catalyse. Les nanostructures CuO ont généralement une activité catalytique supérieure à celle de CuO massif à cause de sa surface spécifique [58]. Les nanostructures de CuO sont des catalyseurs potentiels pour les réactions d'oxydation du CO et pour la substitution de catalyseurs à base de métaux nobles en raison de leur activité catalytique élevée, la non toxicité, un faible coût et la disponibilité [59].

Chapitre II
Technique d'élaboration et
Caractérisation de CuO

1.1 Introduction

Les nanoparticules (NP) sont des particules dont la taille varie de 1 à 100 nm. En raison du grand rapport surface / volume, les NP présentent une réactivité catalytique, des activités biologiques, une conductivité thermique, des performances optiques non linéaires et une stabilité chimique améliorées par rapport à leur forme en vrac. En raison de ces propriétés, les NP sont utilisés dans les secteurs de la santé, des denrées alimentaires, des aliments pour animaux, des produits chimiques, des cosmétiques et de l'agriculture [60-62]. Les NP peuvent être synthétisés par plusieurs méthodes, y compris des processus physiques et chimiques. Cependant, en raison des difficultés de mise à l'échelle des processus physiques et de l'utilisation de produits chimiques synthétiques toxiques qui pourraient être transportés par les NP dans les processus chimiques, des méthodes alternatives, telles que la synthèse verte, ont été développées. Bien que les méthodes de chimie verte soient pratiquées dans l'agriculture, les produits de consommation et les médicaments depuis de nombreuses années, l'application de la chimie verte pour synthétiser des nanoparticules (NP) est relativement récente [63].

1.2 Élaboration de l'oxyde de cuivre

1.2.1 La technique Sol-gel

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. L'intérêt porté aux gels est non seulement associé à leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal dans le domaine de l'élaboration des matériaux. On conçoit alors aisément que les solides de basse dimensionnalité, construits à partir d'un empilement de feuillets ou d'une juxtaposition de fibres soient des matériaux de choix pour les procédés sol-gel. En effet, la viscosité ajustable des sols et des gels permet d'élaborer facilement des films par trempage, pulvérisation ou spin-coating et ainsi augmenter considérablement l'anisotropie initiale du matériau, tout en améliorant très largement la réactivité chimique [64].

1.2.1.1 Le précurseur

Est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction. Il s'agit souvent d'un alcoolate (al oxyde de formule $M(OR)_n$: où M est un métal, par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) ou bien un sel métallique.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [64].

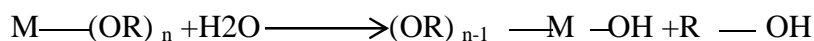
La voie aqueuse permet l'obtention de gels constitués de particules appelé hydrogel dont la forme est souvent relativement bien connue et dont la nature chimique correspond à un oxyde hydraté : $MO_x \cdot nH_2O$ (oxy-hydroxydes et hydroxydes sont inclus dans cette appellation).

La réaction Sol-Gel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « Gel »

1.2.1.2 La synthèse du « sol »

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel »

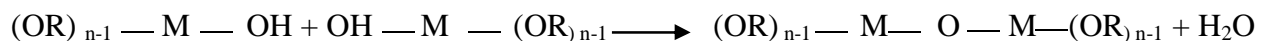
- Réaction d'hydrolyse



1.2.1.3 La formation du « gel »

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcolgel.

- Réactions de Condensation-polymérisation



1.2.1.4 Le séchage

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- **Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.
- **Aérogel** : séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes. Dans le cas d'un séchage supercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas d'un séchage classique, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité très importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent, finalement, à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « Xérogel » [65,66].

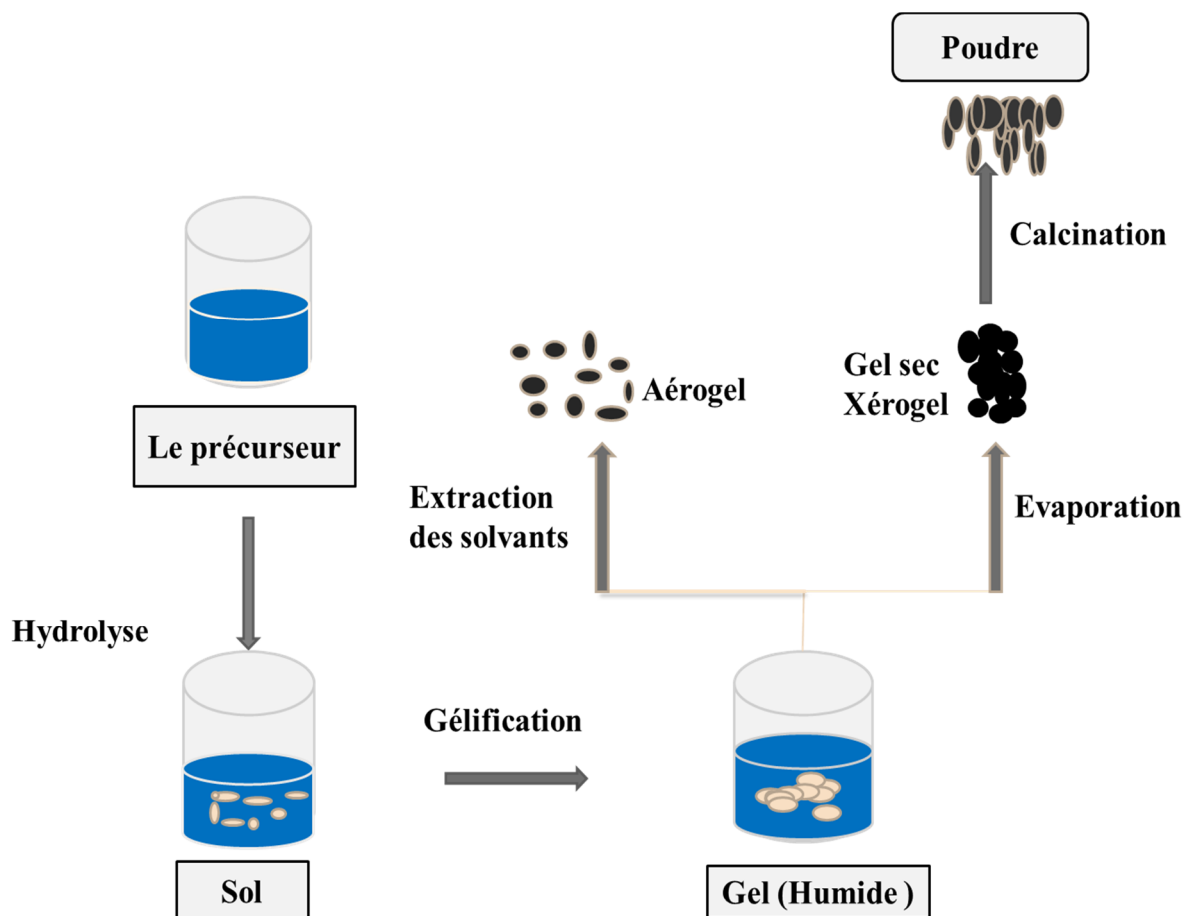


Figure II.1: Principe de « Sol-Gel » [66,67].

1.2.1.5 Avantages et inconvénients de la technique sol-gel

Les avantages de ces méthodes sont multiples faisant d'elles des méthodes très convoitées. Nous citons ici leurs avantages.

- ✓ Grande pureté du produit.
- ✓ Basse température du procédé.
- ✓ Composition du matériau final contrôlable à l'échelle moléculaire ce qui n'est pas le cas avec des méthodes conventionnelles.
- ✓ Faible investissement en capital.
- ✓ Facilité de production de systèmes dotés de composés multiples.
- ✓ Grande maîtrise du dopage.
- ✓ Faible épaisseur du revêtement [68].

1.2.1.6 Les inconvénients de la technique sol-gel

- ✓ Prix des précurseurs organométalliques.
- ✓ Réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité.
- ✓ Temps de procédé souvent long.
- ✓ Retrait / fissuration lors du séchage.
- ✓ Apparition de craquelures et de fissures.
- ✓ Toxicité de certains précurseurs [68].

1.2.2 Méthode de Co – précipitation

La synthèse de Co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M'un métal de transition). Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaires pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Toutes les espèces ont été précipités à pH basique sous forme d'oxalate ou hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipite subit un lavage destiné à enlever les impuretés organique. Puis on le produit obtenue est séché pour évaporé le solvant, ensuite broyé pour diminué la taille des grains de poudre. Finalement le précipité doit subir une calcination pour obtenir la phase pérovskite [69].

1.2.2.1 Avantages de cette méthode

- ✓ Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation.
- ✓ Haute pureté du produit.
- ✓ Contrôle de la morphologie des produits.
- ✓ Obtention d'une surface spécifique de produit importante.
- ✓ Nécessitant pas de solvant organique.
- ✓ Faible traitement thermique.
- ✓ Faible coût [70 - 72].

1.2.2.2 Les grands paramètres de synthèse

- ✓ La température ambiante égale à 25°C.
- ✓ Contrôle du pH.
- ✓ Temps d'agitation.
- ✓ Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.

La température ambiante 25°C et le pH du milieu réactionnel constitue des paramètres indispensables pour la majorité des réactions de Co-précipitation car il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité.

Cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de la synthèse. La méthode de Co-précipitation a montré quelques limites d'utilisation. La contrainte majeure que présente la méthode consiste en la conservation de la stœchiométrie M'/M.

Le control du PH est le point le plus important dans ce type de synthèse surtout les électrodes qui permettent une telle mesure [73].

1.2.3 La méthode hydrothermale

C'est une méthode définie comme une réaction hétérogène des précurseurs solides mélangés dans l'eau et leur dissolution est réalisée sous pression dans un autoclave sous condition de pression et de température élevées. L'eau à des températures élevées joue un rôle essentiel dans la transformation du précurseur car la pression de vapeur est beaucoup plus élevée et la structure de l'eau à des températures élevées est différente de celle à la température ambiante. Les propriétés des réactifs, leur solubilité et leur réactivité, changent également à haute température. Pendant la synthèse des nano cristaux, des paramètres tels que la pression de l'eau, la température, le temps de réaction et le système de précurseur

respectif peuvent être ajustés pour maintenir un taux de nucléation simultanée élevé et une bonne distribution de taille [74].

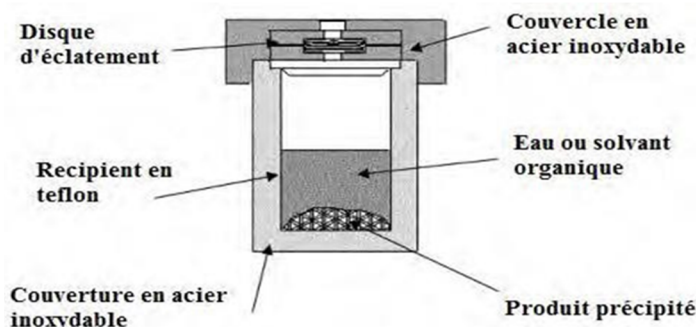


Figure II.2 : Schéma d'un autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermal.

Cette méthode de synthèse mène directement aux poudres d'oxydes avec une distribution granulométrique étroite évitant l'étape de calcination et ceci à basse température (<350°C). Fondamentalement, le mécanisme des réactions hydrothermales suit un modèle de nucléation liquide. Des principes détaillés sont composées des théories d'équilibre chimique, de cinétique chimique et de propriétés thermodynamiques des systèmes aqueux sous conditions hydrothermiques. Cependant, dans la région supercritique de l'eau, peu de données sont disponibles à présent, sauf celles pour l'eau pure et une solution aqueuse saline simple. Ainsi, un mécanisme complet et bien-fondé n'est pas encore présenté et les études actuelles contiennent beaucoup d'incohérences. En outre, dans divers cas, les mécanismes hydrothermiques sont différents les uns des autres [75].

1.2.3.1 Avantages de la méthode hydrothermale

- ✓ Les faibles couts d'instrumentation, de précurseurs et d'énergie
- ✓ Les poudres produites possèdent une bonne homogénéité chimique et géométrique elles sont très peu agglomérées ce qui facilite leur mise en suspension pour l'étalement des films épais
- ✓ Grand pureté
- ✓ Bonne qualité cristallin.
- ✓ Une stœchiométrie et une morphologie contrôlées.
- ✓ La réactivité est grande avec un frittage facilité [76].

1.2.3.2 Inconvénients la méthode hydrothermale

- ✓ Certains précurseurs, non solubles,
- ✓ ne peuvent pas être utilisés, ce qui limite le choix des compositions des poudres.
- ✓ le maintien d'une pression est un inconvénient majeur de ce procédé [77].

I.2.4 Biosynthèse des nanoparticules

Différentes méthodes physiques et chimiques ont été employées pour la synthèse des nanoparticules, mais ces méthodes conventionnelles sont liées avec diverses limitations telles que coûteuse, la génération de produits chimiques toxiques dangereux, etc., des espèces adsorbées en surface pouvant avoir des effets indésirables dans les applications médicales [77,78]. La nécessité de la biosynthèse des nanoparticules a augmenté lors que les processus physiques et chimiques étaient de plus en plus complexes et cher. Ainsi, à la recherche des voies moins coûteuses pour la synthèse des nanoparticules, les scientifiques ont utilisé les microorganismes puis les extraits de plantes pour la synthèse. Cette méthode a une capacité unique de la production des formes précises et des structures contrôlées des nanomatériaux. Elles sont écologiques et biocompatibles pour les applications pharmaceutiques.

Les trois étapes principales prises en considération pour la préparation des nanoparticules par la méthode de la chimie verte sont;

- le choix du solvant utilisé pour la synthèse,
- le choix d'un agent réducteur sain pour l'expérimentateur
- le choix d'un matériau non toxique pour la stabilisation des nanoparticules.

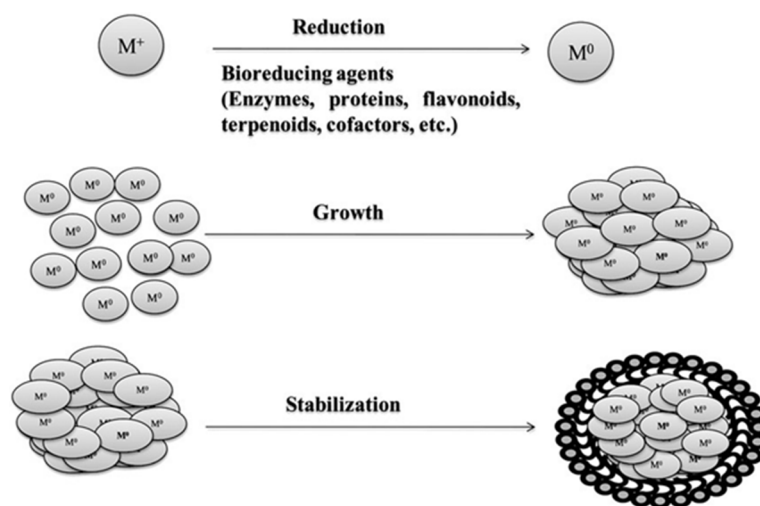


Figure II.3 : Mécanisme de synthèse des nanoparticules [83].

Typiquement, la bio réduction à base des extraits de plantes consiste à mélanger la solution aqueuse de l'extrait de plante avec une solution aqueuse du sel métallique concerné. La réaction se produit à la température ambiante et elle est généralement complète dans quelques minutes.

La transformation de la couleur pendant la réaction et la couleur finale de précipité indiquant la production du matériau désiré. Les extraits des plantes peuvent agir à la fois comme des agents réducteurs et stabilisants dans la synthèse des nanoparticules [79].

On sait que la source de l'extrait de plante influe sur les caractéristiques des nanoparticules (Kumar et Yadav, 2009). Ceci est dû aux différentes concentrations de l'extrait et la combinaison des agents réducteurs organiques [80]. Il est bien connu que les caractéristiques des nanoparticules dépendent de la nature de l'extrait de la plante, de sa concentration, de la concentration du sel métallique, de pH, de la température et du temps de réaction [81]. Les biomolécules présentes dans les plantes telles que les protéines, les acides aminés, les vitamines, les polyphénols, les polysaccharides, les terpénoïdes, les acides organiques, etc. sont responsables de la synthèse des nanoparticules [82].

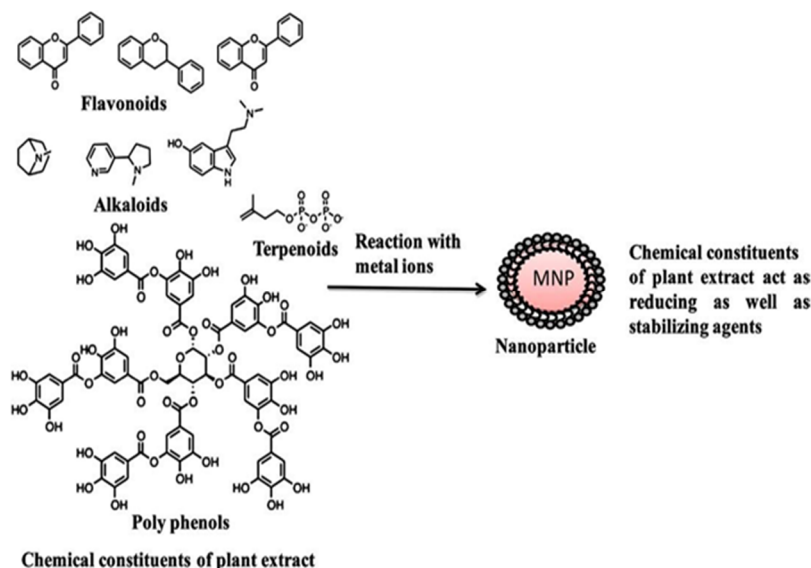


Figure II.4 : Composants phytochimiques réducteurs [83].

1.2.4.1 Avantages de la méthode

La synthèse verte présente plusieurs avantages tels que:

- ✓ Simple et rapide.
- ✓ Bon prix et rentable.
- ✓ Bonne stabilité des nanoparticules.
- ✓ L'utilisation des produits écologiques non toxiques.
- ✓ Facile à manipuler.
- ✓ Disponibilité de diverses sources renouvelable (nature de plante, agents réducteurs).
- ✓ Compatible pour les applications pharmaceutiques et biomédicales [83].

1.3 Les techniques de caractérisations de CuO

L'étude de l'évolution et la croissance des nanoparticules est réalisé par une série de caractérisations. Ces derniers sont divisés en trois propriétés : Les propriétés structurales et morphologiques qui sont obtenue par la microscopie Electronique à balayage (MEB), la structure cristalline, la taille moyenne des cristallites ont été déterminées par la diffraction des rayons X (DRX). La qualité de la composition chimique du matériau synthétisé a été caractérisée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ; les propriétés optiques ont été effectuées par la spectrophotométrie UV-Visible.

1.3.1 Propriétés structurales et morphologiques

1.3.1.1 Diffraction des rayons X

Les rayons X sont les rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 0.01 et 10 Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est plus restreint : [0,1-10 Å]. Cette technique non destructive, permet d'identifier les structures cristallines présentes dans un échantillon et d'identifier les phases présentes. L'échantillon est irradié par un faisceau incident de rayons X dont on mesure l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle entre les deux faisceaux.

1.3.1.1.1 Principe d'analyse

Soumis a un faisceau de rayons X, un échantillon cristallin revoie des faisceaux diffracté dont les écarts angulaires avec le faisceau incident renseignent sur les plans cristallins qu'il contient et leurs distances caractéristiques. Ces faisceaux diffractés sont localisé soit à l'aide de plaques photographiques, soit à l'aide de détecteurs adaptés. 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 λ frappe les plans hkl sous un certain angle d'indice θ , il y a diffraction du faisceau[84].

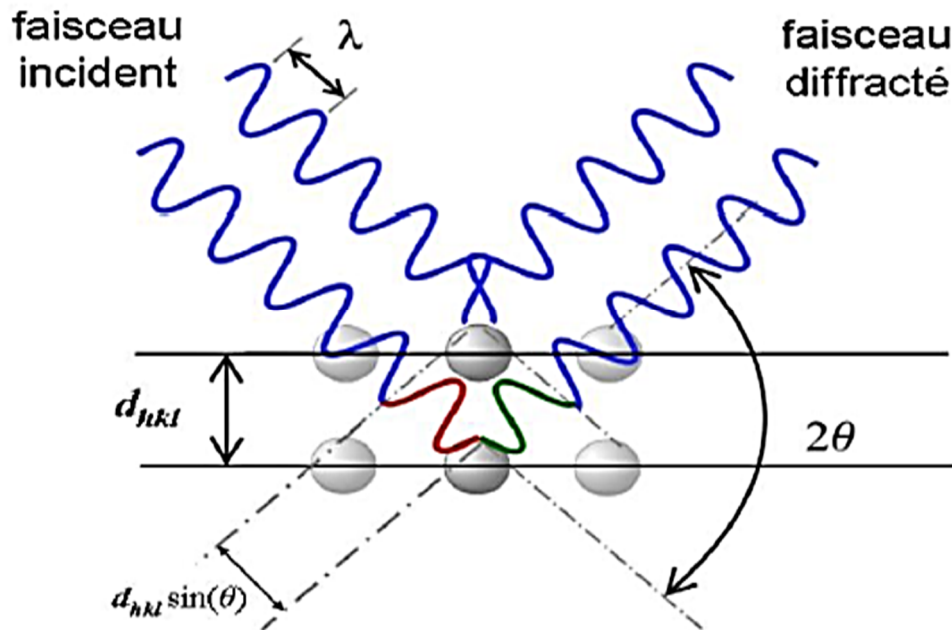


Figure II. 5 : Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin.

Pour que les faisceaux réfléchis émergent en un mono-faisceau détectable, les conditions de Diffraction à respecter sont données par la relation de Bragg qui relie l'espacement entre les Plans cristallographiques (d_{hkl}) à l'angle d'incidence.

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (II.1)$$

Où:

D_{hkl} : Est la distance qui sépare deux plans orientés $\{hkl\}$ appelée distance inter-réticulaire

Λ : Est la longueur d'onde du faisceau incident.

n : Est un entier qui représente l'ordre de la diffraction.

θ : l'angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire [84]

1.3.1.1.2 Détermination de la taille des grains et des paramètres de maille

La taille des gains des différents échantillons a été déduite en premier lieu à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [85,86] :

$$D = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (II.2)$$

Où :

D : Est la taille des grains.

λ : Est la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

θ : Est l'angle de diffraction.

β : Est la largeur à mi-hauteur.

I.3.1.2 Analyse par Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscope) est un microscope à sonde locale qui sert à visualiser la topographie de surface d'un échantillon. Il permet de fournir des mesures sur les propriétés, mécaniques (élasticité, viscosité), tribologiques (friction, adhésion), magnétiques et électriques à l'échelle nanométrique. L'AFM fonctionne à l'air, sous vide et également en milieu liquide, ce qui élargit son champ d'utilisation aux domaines de l'électrochimie et de la biologie [87].

I.3.1.2.1 Principe de l'AFM

Le principe de l'AFM consiste à mesurer les différentes forces d'interaction (attraction/répulsion) entre une pointe fixée à l'extrémité d'un bras de levier nommée «Cantilever», et les atomes de surface d'un matériau. La déflexion du cantilever est suivie par un faisceau laser positionné sur la face supérieure du cantilever. Le faisceau est ensuite réfléchi sur un miroir et dirigé vers un photo-détecteur qui enregistre le signal lumineux. Un système d'asservissement de la pointe maintient la force d'interaction constante, permettant ainsi de reconstruire point par point la topologie de la surface (Figure II.6) [88].

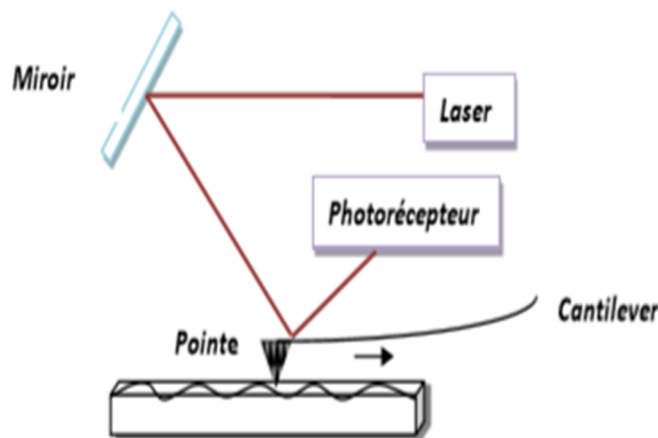


Figure II.6. Principe de l'AFM [88]

I.3.1.3 Le microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage constitue une source importante d'informations morphologiques et topographiques souvent indispensable à la compréhension des propriétés de la surface [89]. Un examen par microscopie électronique constitue fréquemment la première étape de l'étude de la surface d'un solide.

I.3.1.3.1 Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser [90]. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

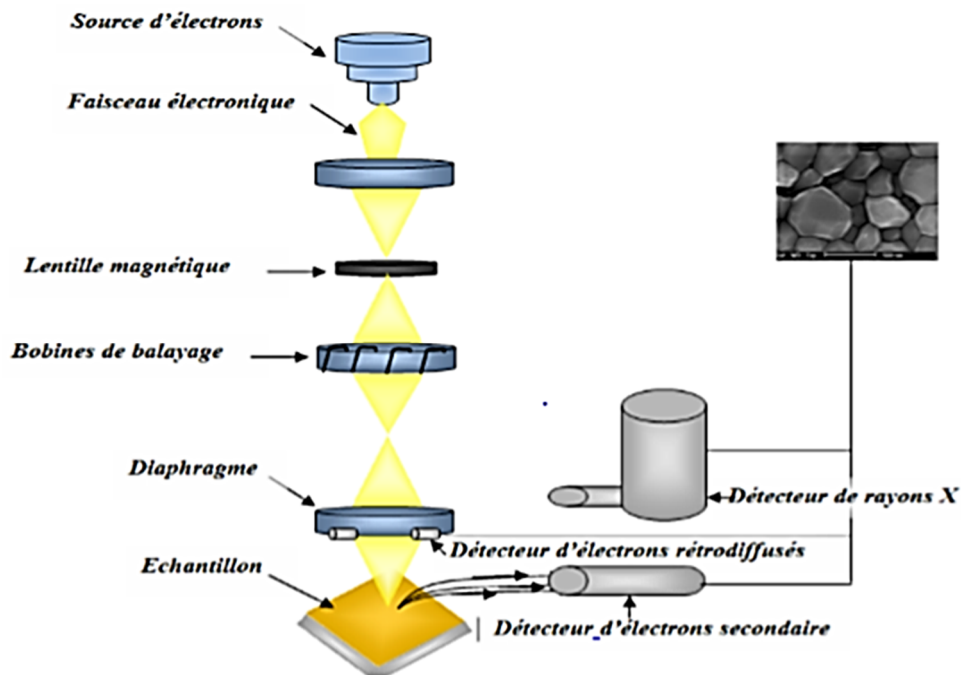


Figure II.7 : Schéma descriptif de la microscopie électronique à balayage

1.3.2 Propriétés optiques

1.3.2.1 La spectroscopie UV visible

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les spectres U.V visible provenant des excitations électroniques sont obtenus à partir des composés qui contiennent des liaisons multiples et conjuguées, ils correspondent à des spectres d'émission ou d'absorption [91].

1.3.2.1.1 Principe de la spectroscopie UV visible

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser avec une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée s'étendant du proche UV au très proche IR, soit entre 180 et 1100 nm (Ultraviolet : $200 \leq \lambda \leq 400$ nm et Visible : $400 \leq \lambda \leq 800$ nm). Ce type de spectroscopie est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées et pour mesurer l'étendue de leur conjugaison. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre la lumière incidente et la lumière transmise par la solution. En effet, lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 [92]. Les spectres enregistrés donnent la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde

La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière).

$$A = -\log T = \text{Log} (I_0 / I) = \varepsilon l c \quad (\text{II.3})$$

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ

T : Transmittance définie par la relation

I_0 : Intensité lumineuse incidente

I : Intensité lumineuse incidente

ε : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

L: Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la Cuve utilisée (cm).

C : Concentration de la substance absorbante (mol/L).

I.3.2.2 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

I.3.2.2.1 Principe de la méthode

En spectroscopie d'absorption IR, l'énergie du rayonnement incident est à peu près égale à celle de la vibration de la molécule. Cette dernière va absorber le rayonnement et enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. L'approche classique de la spectroscopie d'absorption IR permet de montrer que seules les vibrations induisant une variation du moment dipolaire $\mu^{\vec{}}$; formé sous l'action du champ électromagnétique, donnent lieu à une absorption IR [93,94].

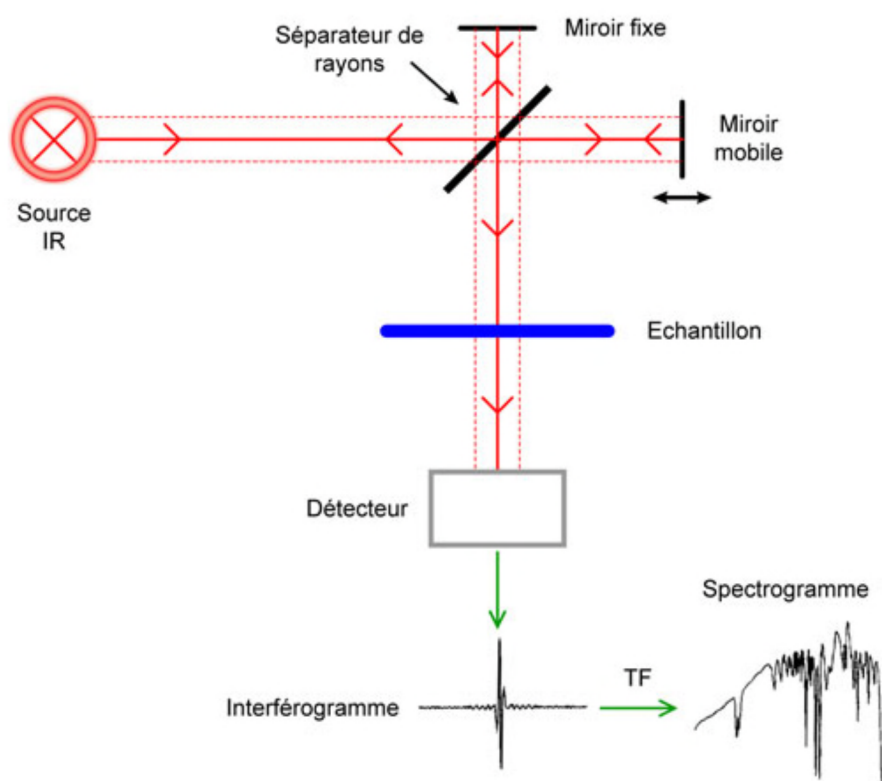


Figure II.8 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier [95].

Chapitre III
Généralité sur le Romarín

1.1 Généralité

Le romarin *Rosmarinus officinalis* L. est une plante médicinale originaire du bassin méditerranéen qui pousse à l'état sauvage. Le romarin aime les terrains calcaires et s'accommode très bien a des contrées arides et rocailleuses. On le reconnaît aisément, toute l'année. Ce sont les feuilles, les sommités fleuries, qu'on aura pris le soin de sécher, qui souvent utilisées en phytothérapie [96].Le romarin fait partie de la famille des labiées c'est l'un des familles les plus réponsues dans le bassin méditerranéen et spécialement en Algérie. Elle comprend plus de 3300 espèces et environ 200 genres. Le romarin pousse sur les côtés méditerranéennes, et le sud-ouest de l'Asie et souvent cultivé dans le jardin comme clôture. En Algérie, le romarin est l'une des sept espèces végétales excédant 50000 hectares sur le territoire national [97].Le romarin, *Rosmarinus officinalis* communément appelé « El-Halhal » C'est une herbe épice, originaire du bassin Méditerranéen [96].Le romarin est bien connu sous plusieurs noms vernaculaires dont Iklil Al Jabal, Klil, Hatssalouban, Hassalban, Lazir, Azîir, Ouzbir, Aklel, Touzala [98].Le romarin a fait l'objet de récentes recherches dans les domaines pharmaceutique et agroalimentaire. Il possède des propriétés anti-inflammatoires et antispasmodiques .Et une action sur le système nerveux. Le romarin possède d'excellentes propriétés anti-oxydante et antimicrobienne. Le romarin, comme toutes les plantes aromatiques et médicinales, contient des composés chimiques ayant des propriétés antibactériennes [99].

1.2 Présentation de l'espèce Romarin

1.2.1 Définition

Plante très connue, Le romarin est un arbrisseau vivace qui appartient à la famille de lamiacées, Scientifiquement, on le connaît sous le nom de *Rosmarinus*, mais il est plus communément appelé encensier, romarin des troubadours, herbe aux couronnes, ou encore rose marine . Il se caractérise par des fleurs qui prennent différents tons, compris entre le bleu pâle et le violet. Le romarin est originaire du bassin méditerranéen [100].Depuis l'Antiquité, il est employé pour améliorer et stimuler la mémoire. Le romarin est en effet considéré comme une plante tonique, revigorante, stimulante : autant de vertus que reflète sa saveur aromatique bien particulière [101].



Figure III.1 : photo de *Rosmarinus officinalis* [102].

1.2.2 Caractéristique botanique

Le romarin est un arbrisseau de la famille des labiées, peut atteindre jusqu'à 1,5 mètre de hauteur, il est facilement reconnaissable en toute saison à ses feuilles persistantes sans pétiole, coriaces beaucoup plus longues que larges, aux bords légèrement enroulés, vert sombre luisant sur le dessus, blanchâtres en dessous. La floraison commence dès le mois de février (ou janvier parfois) et se poursuit jusqu'au avril – mai. La couleur des fleurs varie du bleu pâle au violet (on trouve plus rarement la variété à fleurs blanches *Rosmarinus officinalis albiflorus*). Le calice velu à dents bordées de blanc, elles portent deux étamines ayant une petite dent vers leur base. Comme pour la plupart des Lamiacées, le fruit est un tetrakène (de couleur brune) [103].

1.2.2.1 Feuille

Les feuilles sont étroitement lancéolées linéaires faibles et coriaces les fleurs d'une bleue pale maculées intérieurement de violet sont disposées en courtes grappes denses s'épanouissent presque tout au long de l'année [104].



Figure III.2: Feuille de *Rosmarinus officinalis*

I.2.2.2 Fleure

Les fleurs sont des pentamères, en général Hermaphrodites. Le calice est plus ou moins bilabié persistant et la corolle bilabiée, longuement tubuleuse, parfois à 4-5 lobes subégaux ou à une seule lèvre inférieure trilobée, la supérieure est bilobée. L'androcée est formé de 4 étamines, la cinquième étant très réduite, parfois 2 étamines et 2 staminodes. Le Gynécée forme 2 carpelles biovulés subdivisés chacun par une fausse cloison en 2 logettes uniovulées le style bifide gymno basique est le fruit constitué par 3 akènes plus ou moins soudées par leur face inter [105].



Figure III.3 : La fleur de *Rosmarinus officinalis* L

I.2.2.3 Racine

C'est la partie souterraine de la plante, spécialisée dans l'absorption de l'eau et des sels minéraux et dans la fixation au sol, la racine du *Rosmarinus officinalis* est profonde et pivotant [106].



Figure III.4 : Racine de *Rosmarinus officinalis*

I.2.2.4 Tige

Arbuste ou sous arbrisseau, rameau de 0.5 à 2 mètres cette tige est tortueuse, anguleuse et fragile. L'écorce est linéaire à cyme axillaire plus ou moins simulant des épis [107].

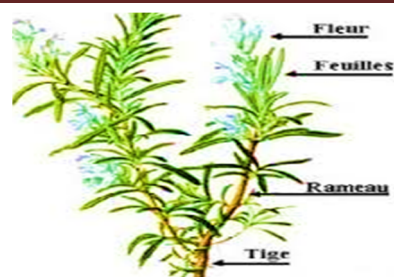


Figure III.5 : Tige principale et rameau Feuillé à fleurs du romarin.

1.2.3 Classification botanique

Rosmarinus officinalis L. : le nom provient du latin (*Rosmaris*) qui signifie rosée de la mer, *Officinalis*, sa classification est la suivante :

Tableau III.1: Classification botanique *Rosmarinus officinalis*-L [108].

Règne	plante
Embranchement	Spermaphytes.
Sous-embranchement	Angiospermes.
Classe	Dicotyledones
Ordre	Lamiales (labiales)
Sous ordre	Lamiales
Famille	Lamiaceae
Genre	<i>Rosmarinus</i>
Espèce	<i>Rosmarinus officinalis</i> L.

1.2.4 Habitat

Originaire des régions méditerranéennes, le Romarin pousse spontanément dans le Sud de l'Europe. On le cultive dans le monde entier à partir de semis ou de boutures au printemps.

Il apprécie les climats chauds, modérément secs, les branches récoltées pendant l'été sont séchées à l'air et à l'ombre [109].

1.2.5 Utilisation de l'espèce

1.2.5.1 Industrie agro-alimentaire

Le romarin est une bonne source naturelle de composés antioxydants. Il est largement utilisé dans l'industrie alimentaire pour prévenir une éventuelle dégradation oxydative et microbienne des aliments [110].

✓ **Alimentation**

Les pays occidentaux, utilisent l'épice du romarin dans les boissons alcoolisées. Les aliments cuits, viande et produits de viande, condiment et assaisonnement on utilise l'huile du romarin comme vinaigre. La quantité utilisée dans les aliments industriels (casse-croûte, sauces et autres) est maximale, et d'environ 0.41% (4.098 ppm) dans les aliments cuits. N'oublions pas les quantités utilisées dans les desserts glacés, confiseries, aliments cuits, gélamines et pouding, viande et produits de viande qui est presque à 0.003 % (26.2 ppm).

✓ **Alimentation diététique, Tisanes herbales**

Ces espèces sont utilisées sous forme d'infusions, des poudres, extraites sec avec de l'eau pour usage interne et externe, principalement contre les douleurs d'estomac [111].

1.2.5.2 Industrie cosmétique et parfumerie

Au 19^{ème} siècle l'essence de Romarin servait à la préparation de la très célèbre eau de Cologne de la reine de Hongrie. Aujourd'hui, on trouve le romarin dans la composition de Savonnerie, détergents, crèmes et la plupart des eaux de Cologne.

1.2.5.3 La thérapie

Dans le Moyen-Orient, il y a aussi un remède à base de plantes célèbre pour l'asthme. Il s'agit d'un mélange d'extrait de cumin noir, la cannelle, la camomille, du romarin, clou de girofle, la sauge, la menthe verte, le thym, et d'autres. Ce mélange est extrait pris avec du miel. Le cumin noir, le thym et le romarin sont connus pour inhiber la contraction trachéale. Thym, romarin, menthe, camomille, clous de girofle, la cannelle et contiennent beaucoup d'antioxydants. Il était déjà décrit dans les grands ouvrages de médecine arabe classique [112] pour ses propriétés hépatotrope, diurétique et emménagogue qui sont dues aux présences des flavonoïdes et les acides phénoliques.

1.2.5.4 Chimie et pharmacologie

Romarin est efficace pour détendre les muscles lisses de la trachée et de l'intestin et il a des propriétés cholérétiques, hépatoprotectrices et anticancérigènes, en effet, les scientifiques semblent être particulièrement intéressés par trois acides présents dans le romarin : acide carnosique, acide caféique et l'un de ses dérivés, l'acide rosmarinique Tous ces composés ont des effets antioxydants [113].

Les trois constituants de romarin discutés, l'acide caféique, l'acide carnosique et l'acide rosmarinique, ont également un potentiel thérapeutique dans le traitement. Ces constituants sont capables d'inhiber la peroxydation lipidique qui peut alors traiter l'hépatotoxicité,

l'athérosclérose et les maladies inflammatoires. Ils empêchent également la formation de l'adduit carcinogène ADN qui donne au romarin ses propriétés anticancérigènes [114].

- En Europe, les feuilles de Romarin sont utilisées dans la phytothérapie pour brûlures

D'estomacs et thérapie d'appui, des maladies rhumatismales; en usage externe pour les problèmes de circulation. Dans les bains de sonna, l'herbe est utilisé comme stimulant externe pour l'accroissement sanguin fourni à la peau [115], et diminuant la chute des cheveux [116].

1.2.6 Répartition géographique

Rosmarinus officinalis est une plante herbacée à feuillage persistant, Il est indigène à la Méditerranée où il pousse sauvage, Il peut notamment être trouvé près du littoral méditerranéen en Espagne, au Portugal, au Maroc et en Tunisie où il peut atteindre 6 pieds de haut. Le romarin prospère mieux dans les régions chaudes et ensoleillées près des plages, ce qui fait du littoral méditerranéen un lieu de croissance parfait, *R. officinalis* a reçu son nom commun d'où il peut être trouvé en abondance, près de la mer ; le terme romarin signifie "rosée de la mer" [117].Le romarin à être trouvé dans une herboristerie italienne, vers 1500 [118].



Figure III.6: Région méditerranéenne *Rosmarinus officinalis*

1.3 Méthodes d'extraction des extraits des plantes

L'extraction veut dire la séparation des parties actives de tissus végétaux ou animaux des composants inactifs ou inertes à l'aide de solvants sélectifs, traditionnellement l'eau, les huiles végétales ou les graisses animales. Les produits ainsi obtenus sont relativement impures sous forme de liquides, semi-solides ou poudres exclusivement destinés à un usage oral ou externe. Il s'agit de préparations connues comme les tisanes et les huiles médicinales [119].

1.3.1 Infusion

C'est la forme de préparation la plus simple, elle se prépare en versant de l'eau bouillante sur les parties de plantes fraîches ou séchées et les bien tremper afin d'extraire leurs principes médicinales. Elle convient pour l'extraction de parties délicates ou finement hachées des plantes: feuilles, fleurs, graines, écorces et racines, ayant des constituants volatiles ou thermolabiles comme les huiles essentielles [120].

1.3.2 Décoction

Elle convient pour l'extraction de matières végétales dur ou très dur : bois, écorce, racines, ou des plantes avec des constituants peu solubles (ex : l'acide silicique). Elle consiste à faire bouillir les plantes fraîches ou séchées dans de l'eau pendant 10 à 30 min, pour bien extraire les principes médicinales [121].

1.3.3 Macération

Elle consiste à mettre une plante ou partie de plante, dans de l'eau froide (macération aqueuse) ou une huile végétale (macération huileuse), pendant plusieurs heures, voire plusieurs jours, pour permettre aux constituants actifs de bien diffuser. Elle convient pour l'extraction de plantes contenant du mucilage, comme les graines de lin ou les graines du plantain des sables, leur forte concentration en amidon ou pectine peut causer une gélatinisation s'ils se préparent dans de l'eau bouillante. Egalement utilisée pour empêcher l'extraction de constituants indésirables qui se dissolvent dans l'eau chaude [122].

Elle concerne aussi les plantes dont les substances actives risquent de disparaître ou de se dégrader sous l'effet de la chaleur par ébullition [123].

1.3.4 Extraction par entraînement à la vapeur d'eau

Dans ce système d'extraction, la matière végétale est soumise à l'action d'un courant de vapeur sans macération préalable. Les vapeurs saturées en composés volatils sont condensées puis décantées. L'injection de vapeur se fait à la base de l'alambic. Actuellement la technique la plus utilisée ressemble beaucoup à la précédente. Elle consiste à introduire la vapeur d'eau générée par une chaudière en deçà de la matière végétale contenue dans un alambic. A son passage, la vapeur d'eau entraîne l'huile essentielle des plantes pour être condensée et séparée dans un séparateur des phases. Au laboratoire, la vapeur est générée dans un premier ballon et acheminée verticalement entraînant avec elle l'huile essentielle contenue dans la matière végétale. Cette méthode a pour avantage d'éviter le contact prolongé de la matière végétale avec l'eau en ébullition et évite donc la formation de certains artefacts [124].

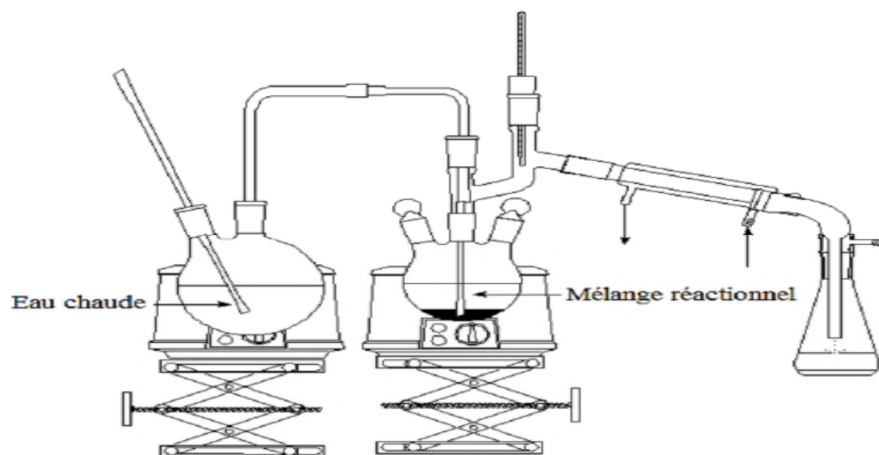


Figure III.7 : Montage d'hydrodistillation (entraînement à la vapeur)

1.3.5 Extraction à reflux

Une méthode qui consiste à mettre la poudre de la plante dans l'eau et chauffer jusqu'à l'ébullition qui empêche la perte de réactif ou de produit par évaporation. Dans la vase réaction (ballon), du fait de l'augmentation de la température certaine espèce chimique s'évaporent montent vers le réfrigérant au contact des parois ou s'écoule l'eau froide, les gaz refroidissent et se condensent sous forme de gouttelettes sur les parois du réfrigérant et finissent par retomber dans la vase à réaction.

1.3.6 Extraction au soxhlet

C'est l'un des méthodes les plus utilisées, elle est adaptée pour les échantillons de faibles rendements d'extraction. L'échantillon est introduit dans un filtre, le solvant est placé dans le ballon sous-jacent et chauffé jusqu'à sa température d'ébullition. Après évaporation, le solvant se condense sur le réfrigérant en verre et tombe dans le réservoir. Lorsque ce dernier est plein, le solvant se déverse dans le ballon, et un nouveau cycle recommence. Les durées d'extraction varient de 1 à 24, la quantité d'échantillon de 1g à 50g le type et la quantité de solvant de 150 à 300 ml. Les solvants les plus utilisés sont le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, l'hexane, le mélange hexane/acétone ou le méthanol [125,126].

1.4 Composition chimique du Romarin

D'après Xiao et al [127] le métabolisme de *Rosmarinus officinalis* est dominé par 33 métabolites incluant les sucres, les acides aminés, les acides organiques, les acides et les diterpènes phénoliques, parmi eux le Quinate, l'acide *cis*-4-Glucosyloxycinnamique, le 3,4,5-Trimethoxyphenylmethanol, le 6-Hydroxyluteolin-7-glycoside et l'acide Syringique.

En comparant avec l'extrait aqueux, ces auteurs ont remarqué que l'extrait méthanolique contenait un taux élevé en Sucrose, Succinate, Fumarate, Malonate, Shikimate, et en acides phénoliques, mais un niveau bas en Fructose, Glucose, Citrate, et Quinate. Récemment l'existence d'une quantité significative (2883 µg/g tissus) d' α -tocophérol dans les feuilles de romarin a été rapportée par plusieurs chercheurs [128].

1.4.1 L'huile essentielle

Les feuilles de *Rosmarinus officinalis* contiennent environ 50% d'une essence spéciale à odeur aromatique, composée de pinène, de camphène, de bornéol, d'acétate, de valérianate de bornyle, de cinéole et de camphre ordinaire [129].

1.4.2 Les diterpènes phénoliques.

Les principaux antioxydants dans *Rosmarinus officinalis* sont les diterpènes phénoliques : l'acide Carnosique et le Carnosol dont 90% de l'activité antioxydante leur est attribuée [130]. L'extrait du romarin d'Espagne par exemple contient entre 20 et 30 % d'acide Carnosique et seulement 1 % d'acide Rosmarinique et 0,5 à 1,5% de Rosmanol [131].

1.4.3 Les acides phénoliques

Les principaux acides phénoliques trouvés dans les extraits de *Rosmarinus officinalis* sont l'acide Vanillique, l'acide Caféique, l'acide Chlorogénique, l'acide Rosmarinique, l'acide Quinique et l'acide Syringique [127].

1.4.4 Les Flavonoïdes.

Frutos et Almela [131,132] avaient trouvé que les Flavonoïdes sont présents naturellement dans le *Rosmarinus officinalis*, principalement des Flavones de type Apégénine comme la Genkoanine et ses dérivés et le Cirsimariten. Le type Lutéoline et ses dérivés, ont été également trouvés en abondance dans cette espèce. En plus de leur activité antioxydante, ces Flavonoïdes possèdent plusieurs fonctions biologiques ; anti-mutagenèse, anticarcinogénèse, anti-vieillessement [133].

1.4.5 Les sels minéraux

Cette espèce s'avère être très riche en minéraux, notamment le Zn, le Mn, le Cu, et le Ca. Ozcan rapporte que le contenu en éléments minéraux en (mg/kg) dans le romarin se présente comme suit : Al 486, B 37.78, Ba 95.5, Ca 10899, Cr 8.93, Cu 6.66, Fe 547, K 9356, Li 0.69, Mg 3868, Mn 41.2, Ni 9.45, P 418, Sr 39.6, V 3.88 et le Zn 15.6 [134]. Alors qu'une autre étude révélait un contenu en Ca (7791.80), Fe (330.16), K(14916.23), Mg(1634.55), Na(2711.87), P(1074.60) et Zn(22.65) Arslan et al [135].

1.5 Propriétés biologiques des extraits du Romarin

1.5.1 Activité antivirale

Selon Parnham et Kesselring [136] l'acide rosmarinique et l'acide Carnosique possèdent des propriétés antivirales incluant le virus type 1 (HIV-1) ; par ailleurs, l'extrait de romarin (2-100 mg/ml) inhibe *in vitro* la formation du virus de l'Herpès simplex type 2.

1.5.2 Activité antioxydante

L'extrait de *Rosmarinus officinalis* est un alternatif naturel aux antioxydants de synthèse tels que la BHT et la BHA car il a une activité similaire et parfois même supérieure à ces derniers [137]. Les propriétés antioxydants de l'acide Rosmarinique peuvent être mises à profit pour prévenir l'oxydation des aliments : il peut prévenir l'oxydation des stérols contenus dans l'huile d'olive vierge lors des phases de chauffage [138]. Son activité antioxydante a été également démontrée *in vivo*, lors du traitement des lapins avec une dose de 200 mg / kg de d'extrait de romarin pendant une semaine, qui a montré que ce dernier pouvait inhiber la peroxydation des lipides et activer les enzymes antioxydants [139].

1.5.3 Activité antibactérienne

Les composés responsables de cette activité sont des diterpènes phénoliques : le Carnosol et l'acide Carnosique, l' α -pinène, l'acétate de bornyle, le camphore et le 1,8-cineole [140]. Le mécanisme par lequel ces molécules inhibent les bactéries, consiste à affecter le fonctionnement et la composition de la membrane cellulaire, la synthèse de l'ADN, de l'ARN, des protéines, des lipides, et la fonction de la mitochondrie bactérienne [141].

1.5.4 Activité ovicide

L'huile essentielle du Romarin s'est avéré un agent ovicide contre trois espèces de moustique (*Anophelesstephensi*, *Aedesaegyptiet*, *Culexquinquefasciatus*, ont trouvé que cette huile présente une activité répulsive contre les moustiques (*Aedesaegypti*) [142].

1.5.5 Activité anti- hyperglycémique

Le *Rosmarinus officinalis* est utilisé en médecine traditionnelle populaire turque pour le traitement de l'hyperglycémie ; Une étude portant sur l'effet des différentes doses d'extrait de romarin (50, 100, 200 mg/kg) administrées a deux lots de lapin, l'un hyperglycémique et l'autre normal, à révéler que la dose de 200 mg/kg a un effet hypoglycémique optimal chez tous les lapins et que cette activité est indépendante de l'effet de l'insuline [139].

PARTI II

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Chapitre I
Synthèse et Caractérisation
d'oxyde de cuivre

1.1 Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons on premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration du poudre d'oxyde de cuivre CuO par trois voie : sol gel, par voix précipitation et par voix biosynthèse, nous présenterons ensuite les méthodes de caractérisations des produits obtenus : la diffraction des rayons X (DRX), et la spectroscopie infra rouge (IR).

1.2 Matériel et méthode

1.2.1 Matériels utilisés

L'ensemble de matériels, verreries et réactif sont représenter dans te tableau ci-dessous

Tableau I .1: Matériels et produits utilisés

Appareillage et équipements	Verreries	Solutions et réactifs
Agitateur magnétique	Burette	NaOH (0.1M)
Bain marie	Fioles (100 ml)	Cu(NO ₃) ₂ ,3H ₂ O (0.1M)
Autoclave	Bêcher	Ethanol C ₂ H ₅ OH
Bec bunsen	Cristallisoir	CuCl ₂ ,2H ₂ O
Etuve	Ballon	Réactif de Mayer
PH mètre	Pipettes graduées	HCl
Chauffe ballon	Pipettes pasteur	Réactif de Folin-Ciocalteau
Autoclave. Thermomètre, four	Des flacons	Acide gallique
Etuve bactériologique	Eprouvette graduée	Na(CO ₃), DMSO
Vortex	Papier filtre	Milieu Muller-Hinton Milieu
Spectrophotomètre UV-VIS	Verre de montre	Gélose nutritive

1.3 Synthèse d'oxyde de cuivre CuO

1.3.1 Synthèse des NPs d'oxyde de cuivre CuO par la méthode sol-gel

Une solution de 0.9g de chlorure de cuivre (II) (CuCl₂ ,2H₂O) a été dissoute dans 25ml d'éthanol, 1.5g d'hydroxyde de sodium (NaOH) a été dissous dans 80ml d'éthanol. La solution d'hydroxyde de sodium préparée a été ajoutée goutte à goutte à une solution de chlorure de cuivre (II) sous agitation constante à température ambiante pendant 30min. La réaction se produit et la couleur passe du bleu foncé au noir, le gel a été obtenu à température 60°C et lavés à plusieurs reprises avec l'eau distillé. L'échantillon a laissé

sécher dans l'étuve à 250°C pendant 1 heure. Ensuite la poudre d'oxyde de cuivre obtenu est calciné à 700°C pendant 3h .En fin les particules d'oxyde de cuivre a été broyé [143].

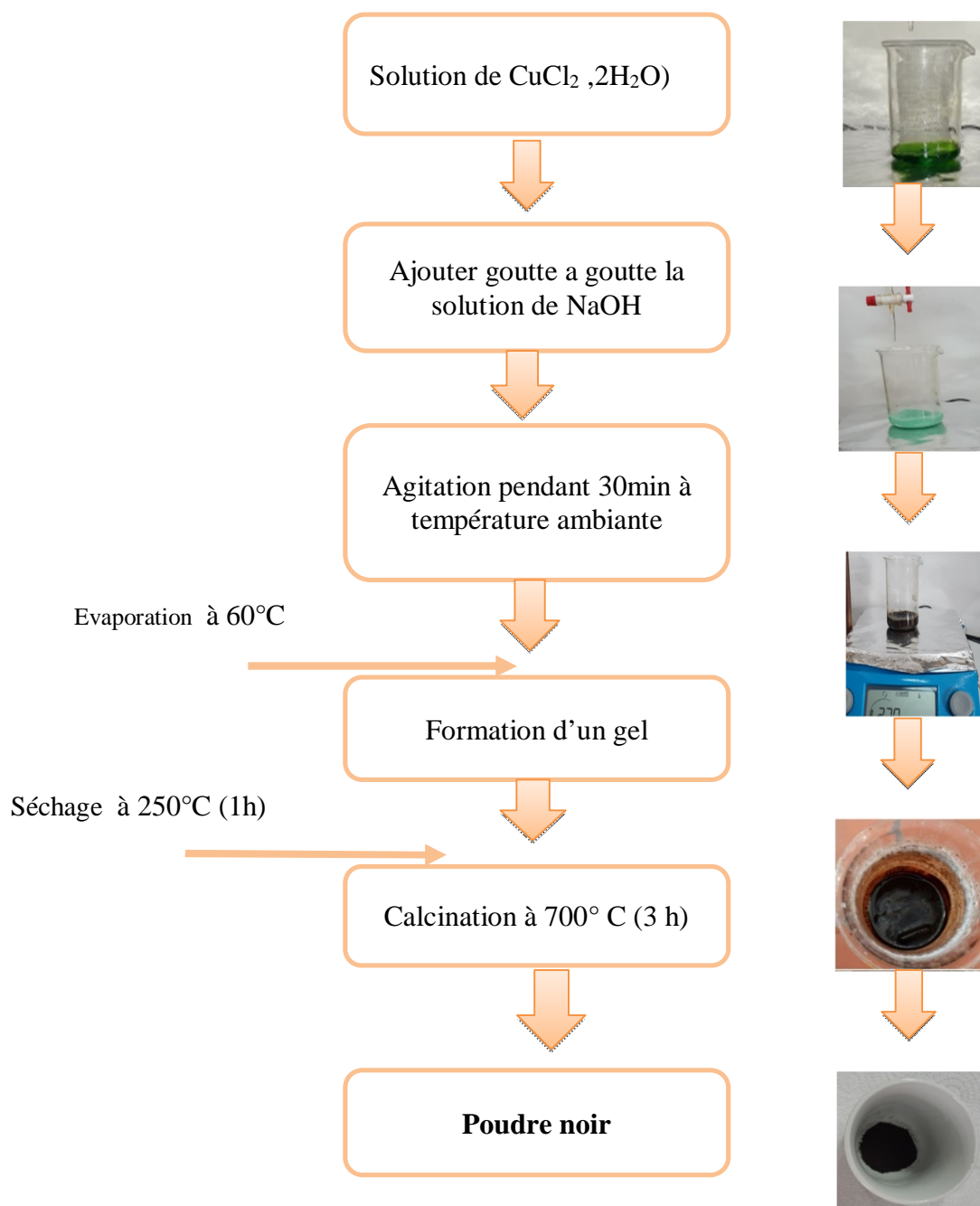


Figure I.1: Protocole d'élaboration de CuO (voie sol-gel)

I.3.2 Synthèse l'oxyde de cuivre par la méthode de Co-précipitation

Les nanoparticules de CuO ont été synthétisées par la méthode de précipitation en utilisant le nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Le précurseur a été dissous dans 100ml d'eau déionisée pour former une concentration de 0.1M. Une solution de NaOH (0.1M) a été ajoutée goutte à goutte sous agitation vigoureuse jusqu'à ce que le pH atteigne 14. Les précipités noirs obtenus ont été lavés à plusieurs reprises avec l'eau distillée et avec l'éthanol absolu jusqu'à ce que le pH atteigne 7. Ensuite, les précipités lavés ont été séchés à 80°C pendant 16h. Enfin, les précurseurs ont été calcinés à 500°C pendant 4h [144].

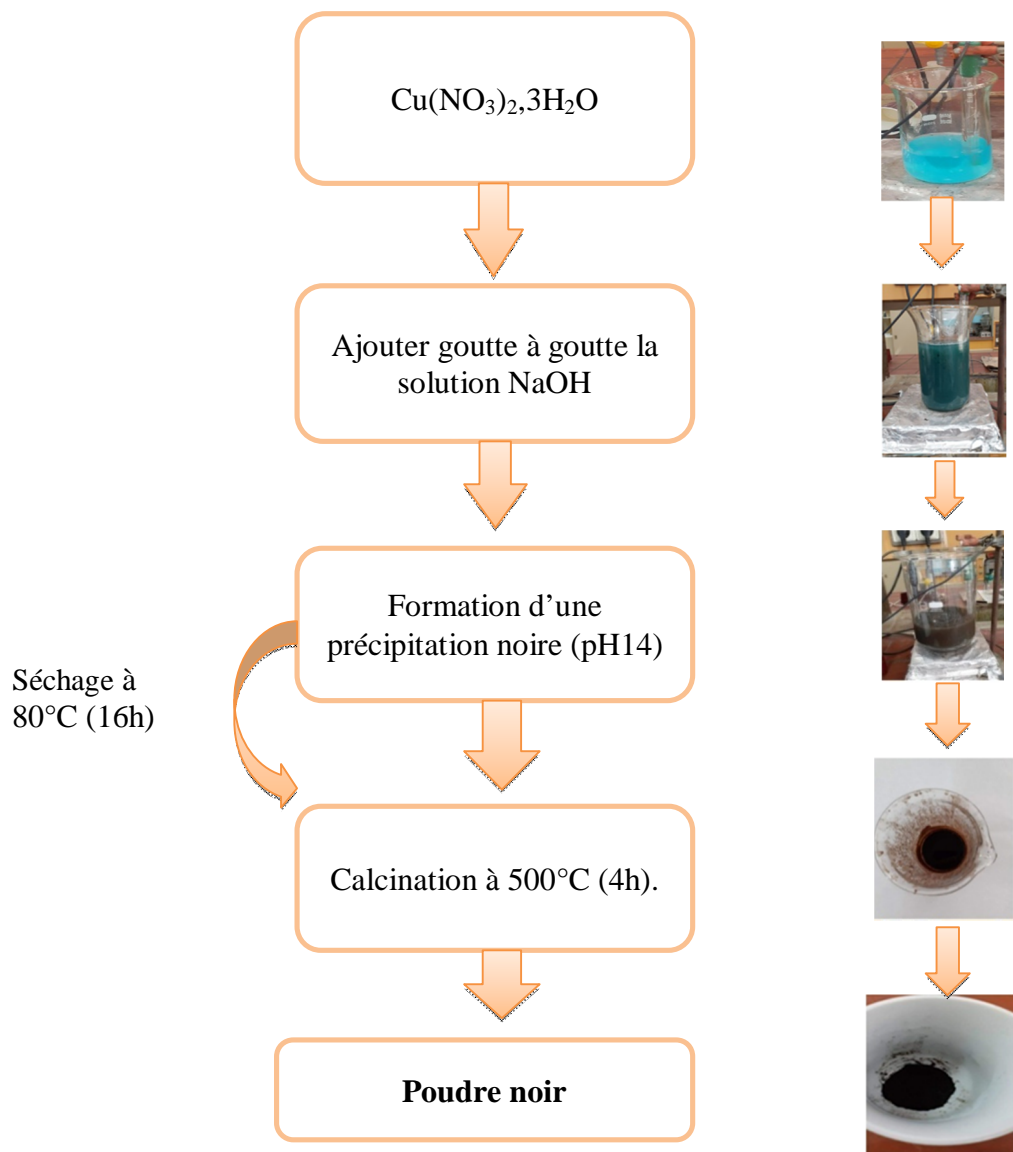


Figure I.2 : Protocole d'élaboration de CuO (Co-précipitation)

I.3.3 Synthèse l'oxyde de cuivre par chimie verte

Pour un meilleur développement de l'environnement, il est primordial d'exploiter les ressources naturelles pour la production de nanoparticules afin de minimiser l'utilisation des réactifs toxiques. Nous présentons dans ce travail une méthode de synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre en utilisant une solution aqueuse d'extrait des feuilles des *Rosmarinus officinalis* en tant que bioréducteur.

I.3.3.1 Matériel végétal

Le matériel végétal utilisé dans cette étude est constitué de feuilles d'une espèce aromatiques et médicinales, en l'occurrence, le romarin connu sous le nom scientifique de *Rosmarinus officinalis*. Cette espèce a été choisie, sur la base des recherches bibliographiques.



Figure I.3 : Le romarin

Le romarin a fait l'objet de récentes recherches dans les domaines pharmaceutique et agro-alimentaire. Il possède d'excellentes propriétés anti- oxydantes dues à certains composés (le carnosol, l'acide carnosique, l'acide ursolique, l'acide bétulinique, le rosmaridiphénol et le rosmanol) [145].

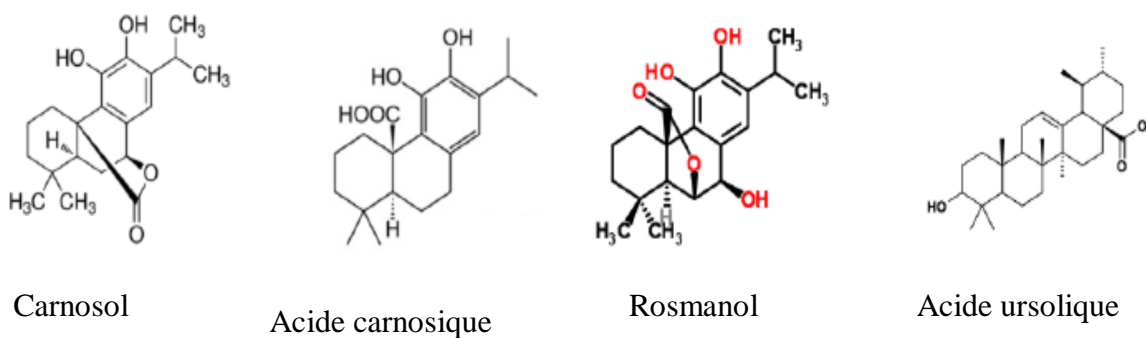


Figure I.4: Principaux agent oxydant présents dans le romarin

I.3.3.2 Préparation de la poudre végétale

Les feuilles fraîches de romarin ont été d'abord soigneusement lavées avec de l'eau du robinet pour éliminer toute saleté puis laissés sécher à l'air libre et à la température ambiante. Enfin, Après séchage, le matériel végétal (feuilles) a été broyé séparément en poudre fine à l'aide d'un moulin électrique. La poudre ainsi préparée a été emballée et conservée dans des flacons à l'abri de l'humidité et de la lumière afin d'éviter toute réaction chimique pouvant entraîner des modifications au niveau des principes actifs présents dans la poudre de la plante étudiée.



Figure I.5 : Préparation des échantillons les feuilles de romarin

I.3.3.3 Préparation d'extrait de romarin avec Extraction à reflux

15 g de poudre de feuilles de romarin sont mis en contact avec 300 ml d'eau distillé dans un ballon monocol surmonté d'un réfrigérant .L'ensemble est porté à 80°C pendant une heure, À ce moment, la partie aqueuse prend une couleur brun foncé. Après refroidissement, l'extrait aqueux a été filtré avec du papier filtre puis conservé à 4°C. Il est comme agent réducteur et stabilisant.

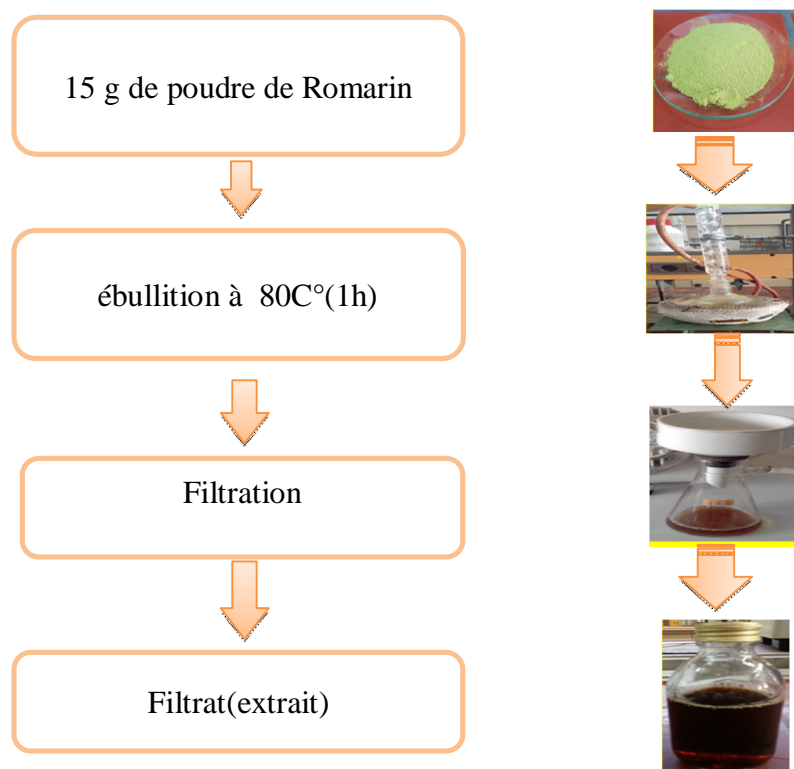


Figure I.6 : Protocole de préparation de l'extrait de romarin

I.3.3.4 Analyse photochimiques

Les tests photochimiques consistent à détecter les différentes familles de composés existantes dans la plante par les réactions qualitatives de caractérisation. Ces réactions, sont basées sur des phénomènes de précipitation ou de coloration par des réactifs spécifiques [146]. Les différents groupes chimiques contenus dans l'extrait de romarin à été évalué par la méthode standard décrite par plusieurs auteurs [147-153].

1. Test Coumarines : 1ml de l'extrait. Ajouter quelque goutte de solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 10%. La formation de couleur jaune confirme le test [147].

2. Test de Flavonoïdes : 1ml de chaque extrait liquide avec quelques gouttes de l'acide sulfurique concentrée H_2SO_4 sont rajoutées. La réaction donne une coloration orange en présence des Flavonoïdes [147]

3. Test Alcaloïdes

Test de Mayer : 1 ml de chaque extrait liquide avec quelques goutte d'une réactifs Mayer (1.35g chlorure de mercure $HgCl_2$ +3.95g Iodure de potassium KI dans 100ml) avec 2ml de Chlorure d'hydrogène HCl de concentrée, l'apparition d'une précipitation blanc ou d'une coloration vert indique la présence des alcaloïdes [148].

4. Test phénols

Test de chlorure de fer : 1ml de chaque extrait liquide avec quelques gouttes d'une solution de Chlorure de fer FeCl_3 à 10% sont rajoutées .la réaction donne une coloration bleu-noir en présence des phénols [149,150].

5. Test Quinones : 1ml d'acide sulfurique concentré H_2SO_4 est ajouté à 1ml de la solution d'extrait. La formation de couleur rouge indique la présence des quinones [151].

6. Test Stéroïdes et les terpènes

Test de Salkawski : 1 ml d'extrait avec 2ml de chloroforme CHCl_2 et 1 ml d'acide sulfurique H_2SO_4 concentrée ont été ajoutée le long de côté du tube à essai. Une couleur brun rougeâtre formée à l'interface indique que le test positif pour tritèrpenoïdes et les stéroïdes [150.152].

7. Test Saponins : 2ml de la solution d'extrait pris dans un tube à essai avec 2 ml d'eau a été bien agité pendant cinq minutes .La formation de mousse stable après 15 confirme le test [153.150]



Figure I.7 : Résultats des tests photochimiques d'extrait de romarin

Tableau I.2: Résultat du Analyse photochimiques

Organe	Composant	Résultat
	Test de Coumarine	+
	Test de Flavonoïdes	+
Feuilles	Test des Alcaloïdes	+
	Test des phénols	+
	Test Quinones	-
	Test des terpènes	+
	Test Saponins	+

Les résultats sont classés comme suit positive (+) ; absence (-) sur la base du produit de réaction coloré.

I.3.3.5 Dosage des composés phénoliques

I.3.3.5.1 Dosage des Polyphénols totaux (PPT)

a) Principe : L'estimation quantitative des polyphénols est réalisée à l'aide du réactif FolinCiocalteu. Ce réactif est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$). Il est réduit, lors de l'oxydation des phénols, en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène [154](figure I.8). La coloration bleu produite, dont l'absorption maximale est enregistrée entre 725 et 760 nm, est proportionnelle à la quantité de polyphénols présents dans les extraits végétaux [155].

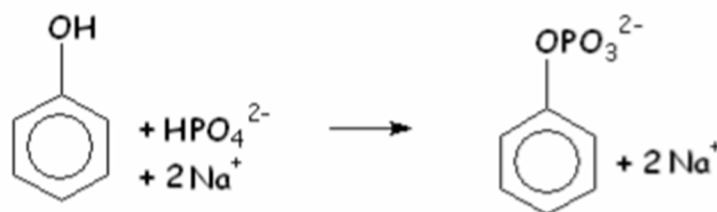


Figure I.8 : Principe de la réduction du réactif de Folin-Ciocalteu.

b) Mode opératoire

Une prise de 100 μl d'extrait (1 mg / ml) est mise dans un tube en présence de 750 μl du réactif de Folin-Ciocalteu (dilué 10 fois). Après agitation vigoureuse et repos du mélange pendant 5 mn à 22°C, 750 μl d'une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à 60 g/l est ajouté. L'absorbance est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre (UV/VIS) à 760 nm après 90 min d'incubation. Les résultats sont exprimés en milligramme d'équivalent acide gallique par milligramme d'extrait sec (mg EAG/mg d'extrait sec). Toutes les manipulations sont réalisées en triple (Figure I.9)[156]. Le blanc est aussi préparé dans les mêmes conditions en remplaçant la quantité de l'extrait par le méthanol.

c) Expression des résultats

Les concentrations des polyphénols totaux sont calculées à partir de l'équation de régression de la gamme d'étalonnage établie avec l'acide gallique ($y = 0,0102x + 0,0519$) Annexe I.1 [157]. Les polyphénols totaux sont calculés selon la formule suivant :

$$PPT = \left(\frac{a \times F}{b} \right) \times 100$$

(I.1)

Avec

a : concentration en polyphénols en mg/ml déterminé à partir de la courbe d'étalonnage.

F : facteur de dilution.

b : concentration initial de l'extrait végétale (1 mg/ml) [158].

Les résultats sont exprimés en équivalent acide gallique (EAG) (mg EAG/g d'extrait sec) .

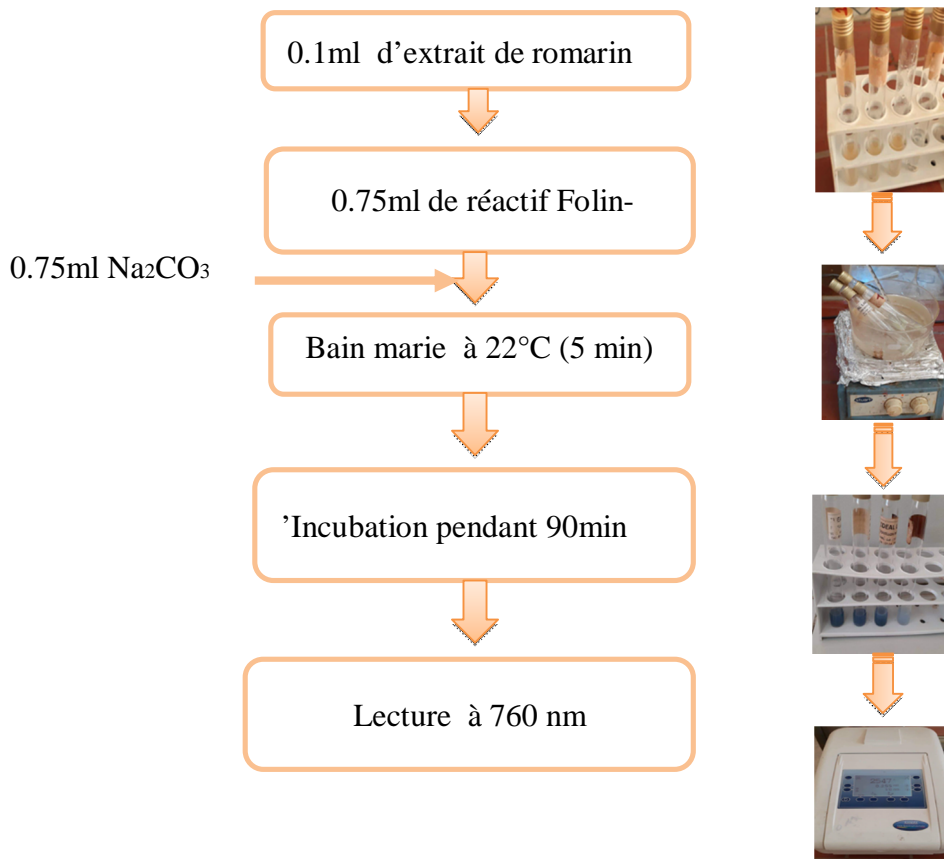


Figure I.9: Protocole de dosage des composés Polyphénols totaux

1.3.3.5.2 Dosage des flavonoïdes totaux (FVT)

a) Principe : La teneur en flavonoïdes d'extrait a été déterminée en utilisant la méthode colorimétrique au trichlorure d'aluminium [154]. Les flavonoïdes contiennent certains groupements structuraux susceptibles de former par chélation des complexes jaunâtres avec les métaux notamment le fer et l'aluminium. L'ion métallique intervenant dans la formation de complexe sous forme de M^{++} s'uni a des oxygènes de la molécule phénolique agissant comme donneur d'électrons [159].

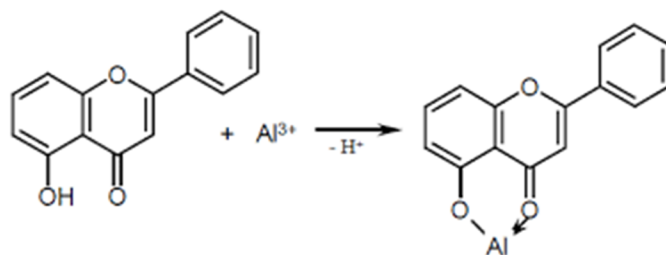


Figure I.10 : Mécanisme de réaction du chlorure d'aluminium avec les flavonoïdes [154]

a) Mode Opératoire

Le dosage des flavonoïdes a été effectué selon la méthode de Zhishen, Ardestani et Socha [160-162] 0,25ml de l'extrait (1mg/ml) ; est mélangé avec 1 ml d'eau distillée et 0,75 ml de solution de NaNO_2 à 0.5% (nitrite de sodium). Après 6 minutes, 0,15 ml d' AlCl_3 à 10% sont ajoutés et laissés pendant 5 minutes puis 0.5 ml de NaOH (soude) à 4% sont ajoutés avec 2.5 ml d'eau distillé. L'absorbance est mesurée après 15 minutes à 510 nm contre un blanc (eau distillé), les résultats sont la moyenne de trois mesures.

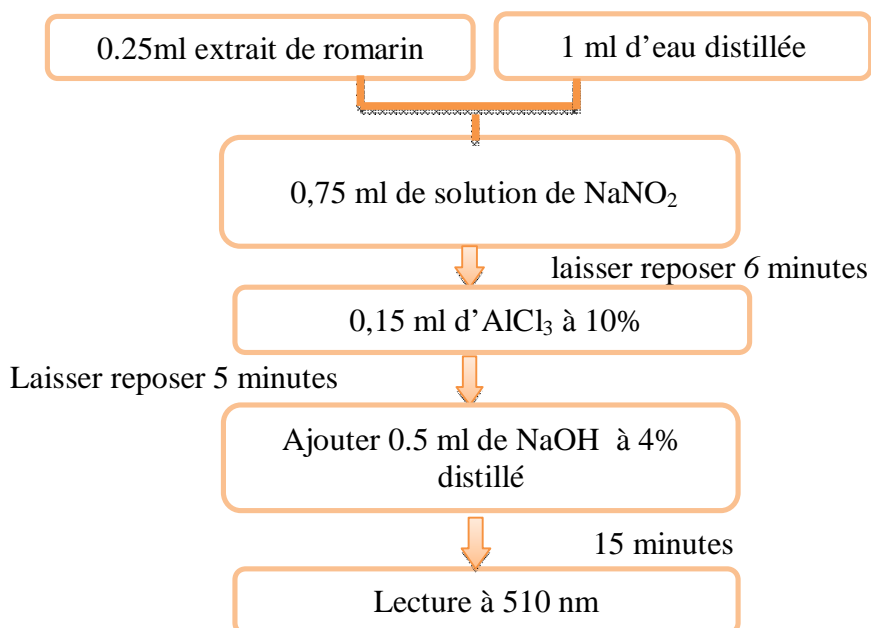


Figure I.11 : Protocole de dosage des composés flavonoïdes totaux

b) Expression des résultats

La quantification des flavonoïdes à été faite en fonction d'une courbe d'étalonnage linéaire ($y = 0.0083x - 0.3761$) réalisé par un standard étalon "la catéchine" à différentes concentrations (10-150 $\mu\text{g/ml}$) dans les mêmes conditions que l'échantillon [157].

Les flavonoïdes totaux sont calculés selon la formule suivant [158] :

$$\text{FVT} = \left(\frac{c \times F}{d} \right) \times 100 \quad (I.2)$$

Avec

c : concentration en flavonoïdes en mg/ml déterminé à partir de la courbe d'étalonnage.

F : facteur de dilution.

d : concentration initial de l'extrait végétale (1 mg/ml) .

Les résultats du dosage sont exprimés en milligramme équivalent de Catéchine (EC) par gramme d'extrait sec (mg EC/g) 158];

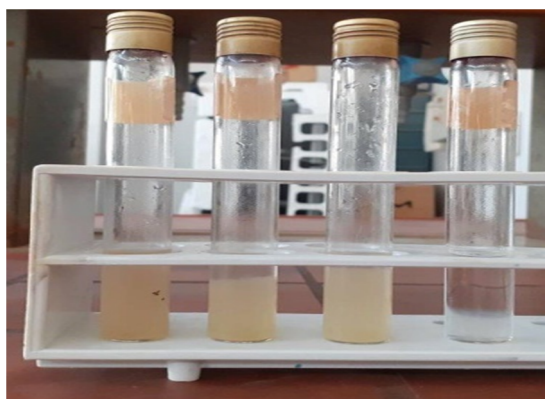


Figure I.12 : Résultat du dosage des composés flavonoïdes totaux

b) Interprétation des résultats

Les valeurs moyennes de la concentration en polyphénols totaux et flavonoïdes totaux de l'extrait aqueux de romarin sont représentées dans le tableau (I.3). Calculées à partir des valeurs des absorbances à une longueur d'onde de 760nm.

Tableau I.3 : Teneur en polyphénols et flavonoïdes totaux de l'extrait de romarin.

Extrait	Polyphénol totaux (mg/g)	Flavonoïdes (mg/g)
Feuille	191.5	137.31

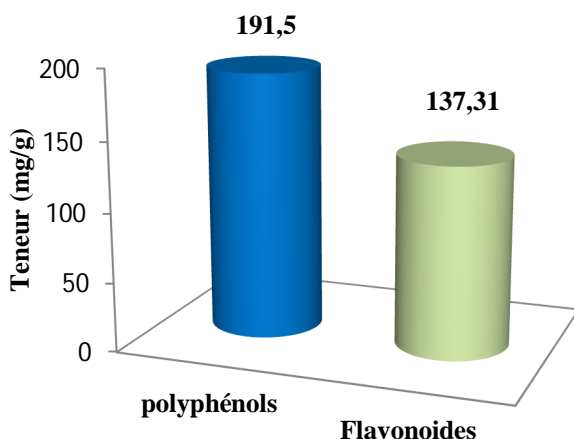


Figure I.13: Teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes

- ✓ Ces résultats du dosage des polyphénols totaux révèlent la richesse des extraits en composés phénoliques
- ✓ Le dosage quantitatif des polyphénols totaux par le réactif de Folin-ciocalteu a révélé que le romarin contient 191.5 mg EAG/g.
- ✓ Le dosage quantitatif des flavonoïdes totaux par la méthode d' AlCl_3 a révélé une valeur de 137.31 mg EC/g.

1.3.3.6 Synthèse d'oxyde de cuivre par extrait de romarin

La synthèse vert d'oxyde de cuivre à été réalisé selon la méthode de Ehsani et al avec une petite modification, 100ml d'une solution de chlorure de cuivre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,5M) et mise en agitation dans un bain-marie réglé à 50 ° C. Ensuite 100 ml de l'extrait ont été ajoutés goutte à goutte à la solution. L'agitation a été poursuivie pendant 2 heures. La présence de nanoparticules d'oxyde de cuivre a été indiquée par un changement de couleur du vert bleuâtre au brun foncé qui se transforme ensuite en CuO par traitement thermique .Le mélange obtenu est laissé au repos sous agitation pendant 17h à la température ambiante. Le précipité obtenu a été purifié par quatre cycles de lavage à l'eau distillée puis centrifugation à 4000 tr / min pendant 20 minutes, puis le précipité obtenu a été séché dans une étuve à 70°C pendant une nuit. Ensuite le produit séché à été lavée avec l'éthanol absolu pour éliminer les impuretés et ensuite séché dans l'étuve à 60°C pendant 2h .Enfin, des particules de CuO obtenus ont été calciné à 300°C pendant 3 h [163].

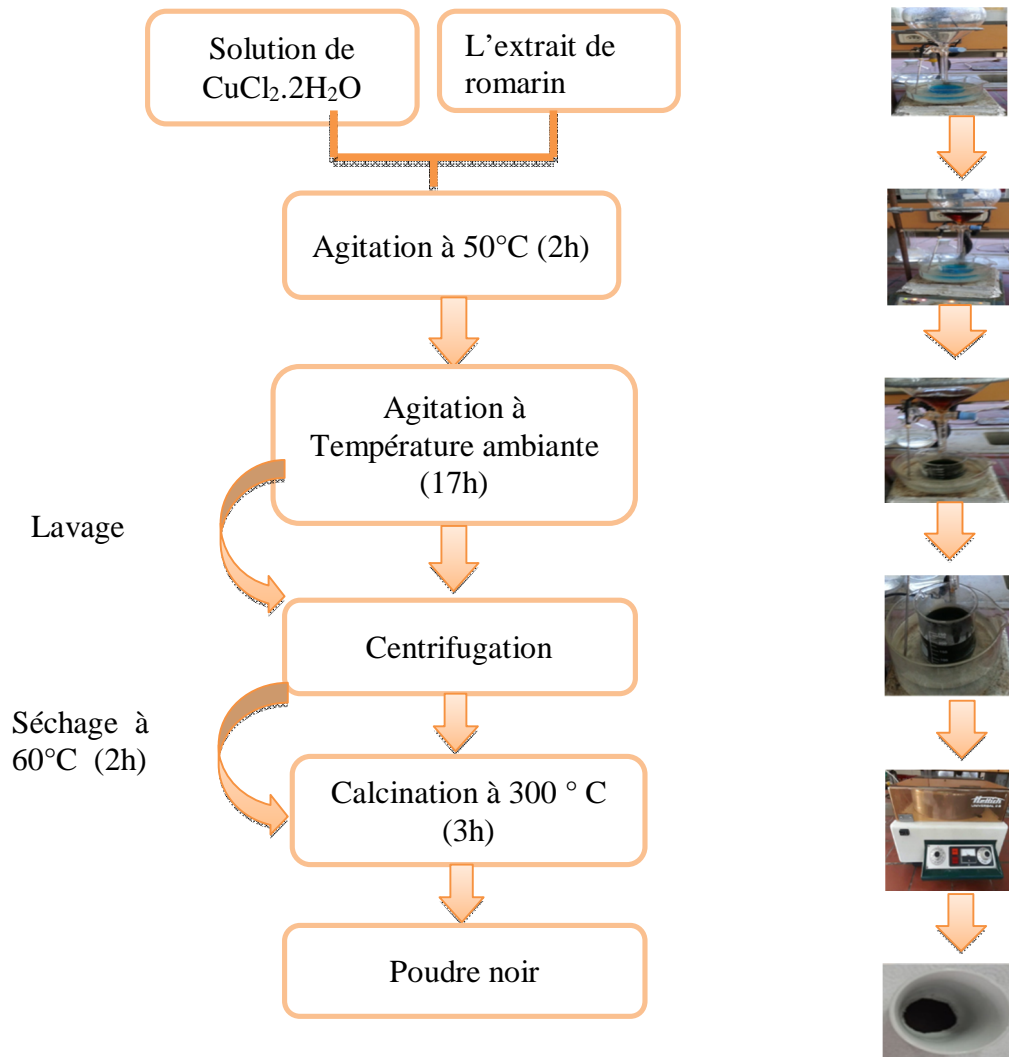


Figure I.14 : Protocole d'élaboration de CuO (synthèse verte)

1.4 Caractérisation de matériaux

Afin de déterminer la nature et la structure de nos matériaux synthétisés, ceux-ci ont été caractérisés par les méthodes d'analyse suivantes

1.4.1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des échantillons analysés ont été réalisés à l'aide de diffractomètre RIGAKU logiciel d'acquisition Mini flux $K_{\alpha}Cu$ rayonnement ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). La nature cristalline des trois poudres de CuO synthétisées par trois méthodes différentes, à savoir ; le procédé sol-gel, précipitation et chimie verte, a été identifiée à partir de leurs profils de diffraction des rayons X sur poudre (figures I.15 ,I.16,I.17). Toutes les réflexions étaient bien adaptées à la phase monoclinique des nanoparticules de CuO (numéro de carte JCPDS 45-0937, $a = 4.685 \text{ \AA}$, $b = 3.426 \text{ \AA}$, $c = 5.13 \text{ \AA}$ and $\beta = 99.55^\circ$); les pics de diffraction 2θ

étaient de $35,45^\circ$, $38,73^\circ$, $42,50^\circ$, $48,92^\circ$, $61,99^\circ$ et $66,49^\circ$, correspondant aux Plans (002), (111), (200), (202), (220) et (113) de la phase monoclinique de CuO nanoparticules[164].

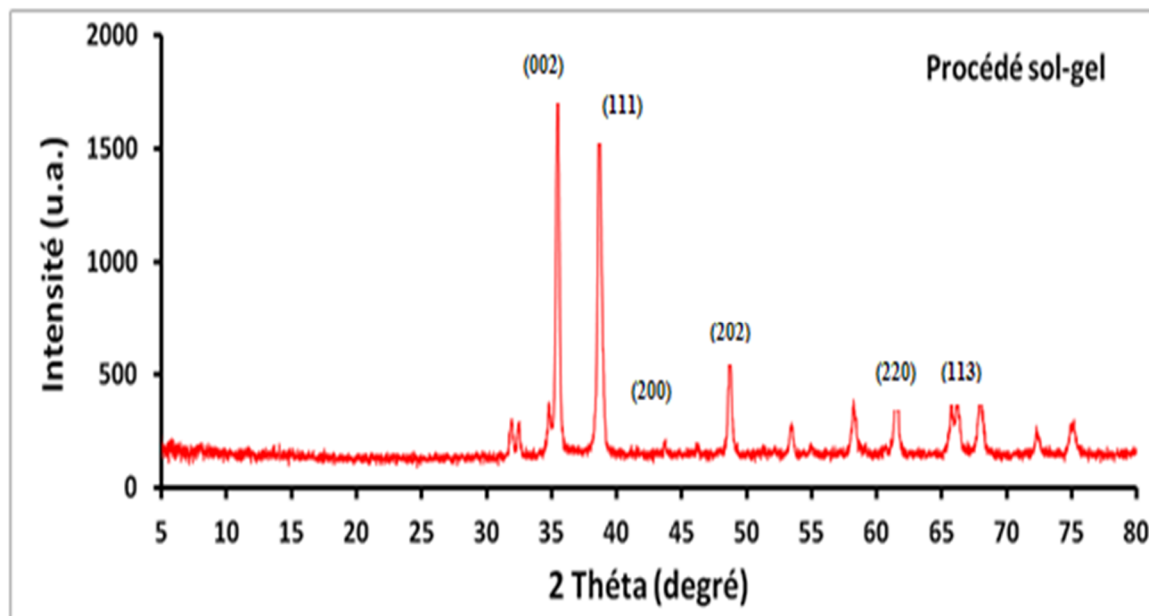


Figure I.15 : Spectre DRX de poudre de CuO (voie sol-gel)

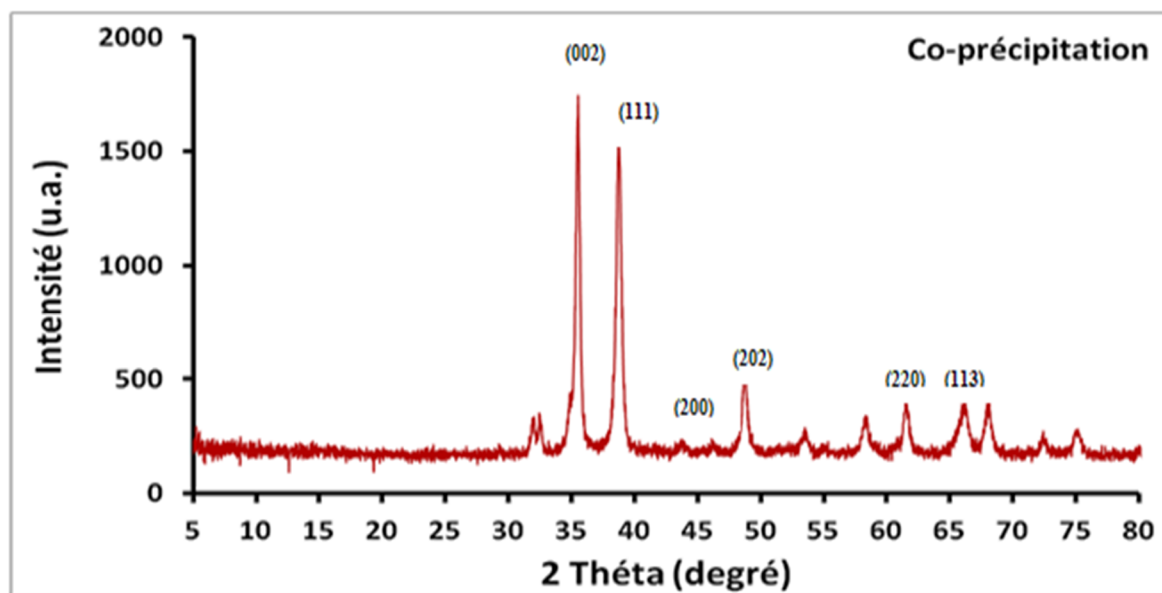


Figure I.16 : Spectre DRX de poudre de CuO (Co-précipitation)

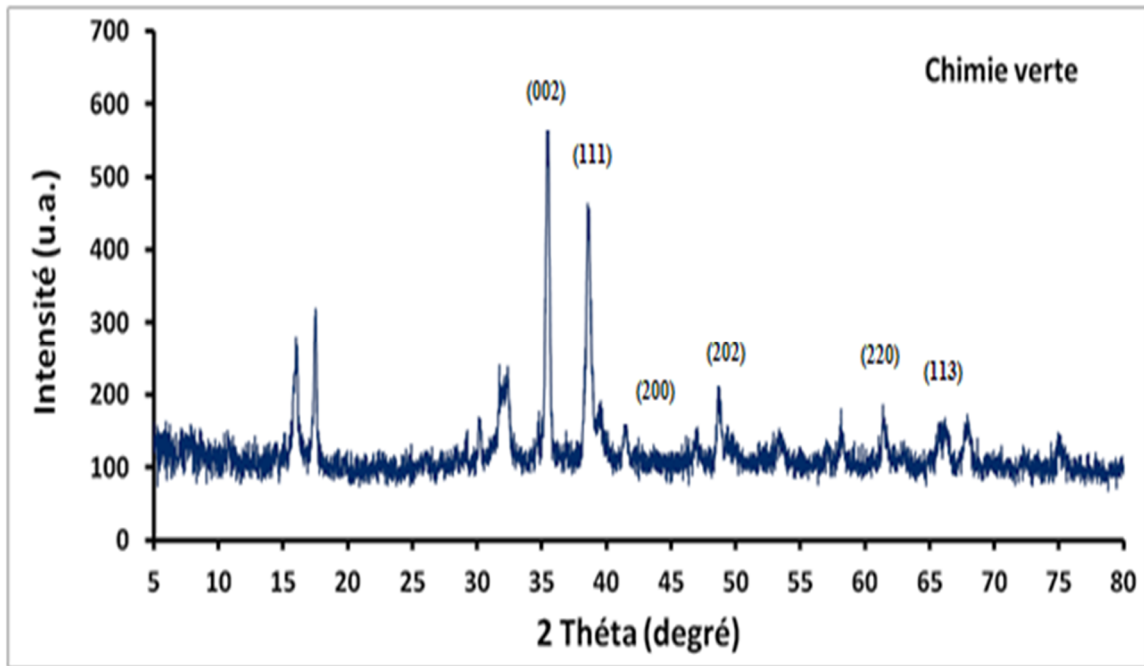


Figure I.17: Spectre DRX de poudre de CuO (synthèse verte)

Par comparaison des spectres, les diffractogrammes des échantillons préparés par procédé sol-gel et par Co-précipitation sont dans l'ensemble identiques et montre une bonne cristallinité et pureté des poudres. Par contre, l'échantillon élaboré par chimie verte est moins cristallin que les autres, avec présence d'impuretés comme le Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et le cuivre.

1.4.1.1 Calcul de la taille d'une particule

La taille moyenne des cristallites a été estimée à partir des pics les plus intenses des diffractogrammes, en utilisant la relation de Debye Scherrer [85,86]:

La taille des grains a été calculée à partir de l'équation

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{II.2}$$

ou :

D : Est la taille des grains.

λ : Est la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

θ : Est l'angle de diffraction.

β : Est la largeur à mi-hauteur.

Les résultats obtenus sont données dans les tableaux suivants:

1. Méthode Sol gel

Tableau I.4 : Taille moyenne des grains de l'échantillon élaboré par procédé sol-gel

CuO	2 θ	Plan (hkl)	β (radian)	La taille du grain (nm)	Intensité	Taille moyenne du grain (nm)
700C°	35.45°	(002)	0.0044	33.09	1827	30.2
	38.66°	(111)	0.0056	26.6	1816	

2. Méthode Co précipitation

Tableau I.5 : Taille moyenne des grains de l'échantillon élaboré par Co-précipitation

CuO	2 θ	Plan (hkl)	B (radian)	La taille (nm)	Intensité	Taille moyenne (nm)
500C°	35.45°	(002)	0.0062	23.48	1745	20.81
	38.66°	(111)	0.0081	18.14	1574	

2. Méthode Biosynthèse

Tableau I.6: Taille moyenne des grains de l'échantillon élaboré par chimie verte

CuO	2 θ	Plan (hkl)	B (radian)	Intensité	La taille du grain (nm)	La taille moyenne du grain (nm)
300C°	35.45°	(002)	0.015	577	9.70	18.99
	38.66°	(111)	0.0052	462	28.29	

I.4.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres FTIR ont été enregistrés en phase solide en utilisant la technique des pastilles KBr dans la plage de 4000 à 400 cm^{-1} . Les spectres FTIR des nanoparticules de CuO élaborées par procédé sol-gel, Co-précipitation et chimie verte sont présentés sur les figures I.18, I.19 et I.20. Les spectres FTIR présentent principalement des vibrations se produisant entre 400 et 600 cm^{-1} pour tous les échantillons, ce qui peut être attribué aux vibrations de Cu-O, confirmant ainsi la formation de nanoparticules de CuO [165].

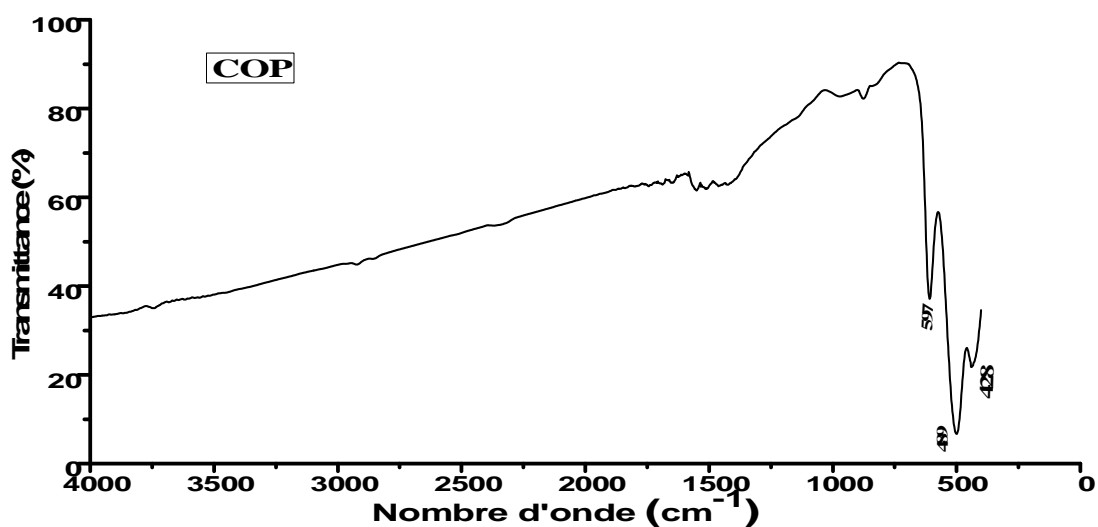


Figure I.18: Spectre infrarouge de poudre de CuO (Co précipitation)

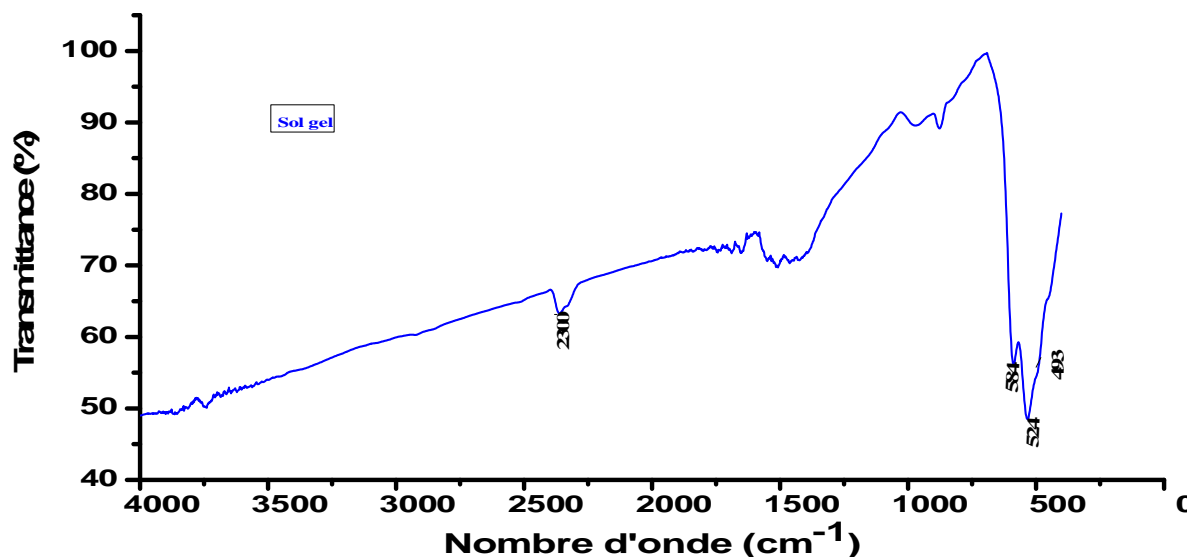


Figure I.19 : Spectre infrarouge de poudre de CuO (voie sol-gel)

Une bande faible à environ 2300 cm^{-1} est enregistrée dans le cas de l'échantillon synthétisé par procédé sol-gel, peut être attribuée aux vibrations du CO_2 atmosphérique. Ces affectations sont en accord avec les valeurs disponibles dans la littérature [166-168].

Le spectre de l'échantillon biosynthétisé présente d'autres bandes parmi lesquelles : la large bande d'absorption à $3310,7\text{ cm}^{-1}$ correspond au groupe fonctionnel hydroxyle (OH) dans les alcools et les composés phénoliques. Les pics d'absorption nets ont été observés dans la plage de 1700 à 1000 cm^{-1} . La bande IR autour de 1600 cm^{-1} peut être attribuée à la flexion aromatique du groupe alcène (C=C). Le pic net à 1340 cm^{-1} est attribué à la vibration de déformation de la bande C-H du groupe alcane (CH_3 et CH_2). Un pic d'absorption à 1030 cm^{-1} de vibration d'étirement du groupe C-O d'alcools primaires et secondaires (C-O), tandis que des pics plus petits à 900 – 700 cm^{-1} ont également été attribués à la vibration de flexion aromatique du groupe C-H [169].

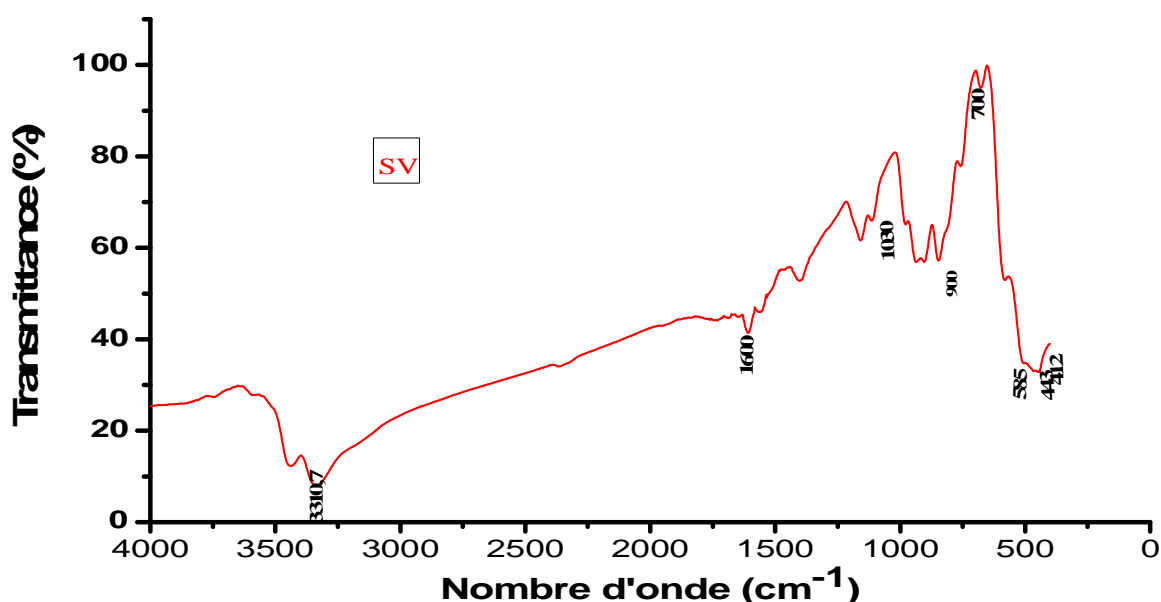


Figure I.20: Spectre infrarouge de poudre de CuO (synthèse verte)

Chapitre II
Activité antibactérienne
d'oxyde de cuivre

II.1 Méthodologie expérimentale

Le but de cette partie est de présenter les différents matériaux utilisés dans ce procédé expérimentale, ainsi que la méthode employée dans les tests d'activité antibactérienne d'oxyde de cuivre synthétisé vis-à-vis de trois souches à Gram positif: *Bacillus Cereus*, *Streptococcus* et *Staphylococcus aureus* et une souche à Gram négatif *Escherichia coli*. Cette étude est réalisée au niveau du laboratoire d'amélioration et valorisation des productions animales locales, de l'université de Tiaret.

II.2 Matériel biologique

II.2.1 Les micro-organismes

Les souches bactériennes choisies pour cette étude sont des bactéries pathogènes impliquées fréquemment dans la contamination et l'altération des denrées alimentaires. Les souches sélectionnées sont : trois bactéries à Gram positif (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus Cereus* et *Streptococcus Thermophilus*) et une bactérie à Gram négatif (*Escherichia coli*).

II.2.1.1 Origine des Souches microbiennes testées

- Les souches streptocoques et *Bacillus Cereus* sont isolées au laboratoire de microbiologie de l'institut des sciences vétérinaires de l'université de Tiaret.
- Les souches *E. coli* et *Staphylococcus aureus* sont isolées au laboratoire d'amélioration et valorisation des productions animales locales.

Tableau II.1 : Liste et caractéristiques des souches microbiennes testées

Nom de la souche	N° ATCC	Gram	Famille
<i>Staphylococcus aureus</i>	25922	+	Micrococcaceae
<i>Bacillus Cereus</i>	/	+	Bacillaceae
<i>Escherichia coli</i>	25925	-	Enterobacteriaceae
<i>Streptococcus Thermophilus</i>	/	+	Streptococcaceae

II.2.1.2 Milieux de culture

Les milieux de culture doivent contenir les nutriments nécessaires au développement et au métabolisme des micro-organismes choisis. Ils doivent ainsi contenir au moins une source azotée, une source carbonée, une source de phosphore, ainsi que des micros et macronutriments (sels minéraux), éventuellement des facteurs de croissance. Les milieux de culture peuvent être solides ou liquides, synthétiques ou complexes, riches ou pauvres.

II.2.1.3 Choix des milieux de culture

Le choix d'un milieu de culture dépend des espèces à cultiver et l'objectif de l'étude à réaliser, pour cela nous avons utilisé des milieux de cultures spécifiques:

- Milieu gélose nutritive pour l'isolement et l'entretien des souches bactériennes
- Milieu Gélose Mueller Hinton pour l'étude de la sensibilité des bactéries à l'oxyde de cuivre synthétisées par la méthode de sol gel, Co-précipitation et par chimie verte.

II.2.1.4 Préparation de milieu de culture des bactéries

- **Milieu Muller Hinton MN :** Le milieu a été préparé en dissolvant 38g de Muller Hinton dans 1L d'eau distillé, la solution est maintenue sous agitation et chauffage jusqu'à l'ébullition puis versée dans des bouteilles en verre, puis stérilisée dans un autoclave pendant 20 min à 120°C.
- **Milieu gélose nutritive :** Le milieu a été préparé en dissolvant 14g de gélose nutritive dans 1L d'eau distillé, la solution est maintenue sous agitation et chauffage jusqu'à l'ébullition puis versée dans des bouteilles en verre, et stérilisée dans un autoclave pendant 20 min à 120°C.
- **Préparation de l'eau physiologique**

Pour préparer un litre d'eau physiologique, on met sous agitation 9g de NaCl dans un litre d'eau distillée ensuite on verse la solution dans des bouteilles et on fait une stérilisation.

II.3. Repiquage des souches bactériennes

Les différentes souches bactériennes ont été repiquées par la méthode des stries, puis incubées à l'étuve à 37°C pendant 24 heures afin d'obtenir une culture jeune et des colonies isolées. Les colonies isolées ont servi à préparer l'inoculum [170].



Figure II.1: Repiquages des souches bactériennes

II.3.1 Préparation des suspensions bactériennes

A partir des cultures jeunes sur (GN). On prélève 3 à 5 colonies bien isolées et identiques dans 5 ml à 10 ml d'eau physiologique stérile à 0,9%, on agite au vortex pendant quelques secondes. La standardisation de la suspension à 10^6 UFC/ml, est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre réglé sur une longueur d'onde de 625 nm. Selon Mac Farland, on admet une DO comprise entre 0.08 et 0.1 correspond a une concentration de 10^7 à 10^8 germes/ml [171]. L'inoculum est ajusté soit en ajoutant de la culture s'il est trop faible ou de l'eau physiologique stérile s'il est trop fort. L'ensemencement doit se faire en moins de 15 min après la préparation de l'inoculum.



Figure II.2: Préparation des cultures bactérienne

II.3.2 Préparation des disques

Les disques sont fabriqués à partir du papier Wattman №40, avec un diamètre de 6mm par l'emporte-pièce. Ensuite, ces disques sont mis dans un tube à essai, stérile puis autoclave, et stockés à une température ambiante (le tube à essai est hermétiquement fermé).

II.4 Evaluation de l'activité antibactérienne d'oxydes de cuivre

La sensibilité microbienne des particules d'oxydes métallique varie selon les espèces microbiennes et selon les concentrations des oxydes métalliques. Les concentrations testées sont 1mg/ml, 2mg/ml, et 10mg/ml produisent une zone d'inhibition sur Muller Hinton. L'activité antimicrobienne des particules d'oxyde de cuivre est examinée avec quatre souches en utilisant la méthode de diffusion sur disque et la diffusion par puits.

II.4.1 Essai de diffusion sur disque

La méthode d'aromatogramme est la technique utilisée pour déterminer l'activité antimicrobienne de nos oxydes. C'est la technique la plus répandue pour l'évaluation de l'activité antimicrobienne des oxydes. Elle sert à prédire la sensibilité d'un germe aux substances étudiées.

II.4.1.1 Mode opératoire

Antibactérienne des nanoparticules d'oxyde de cuivre ont été évaluées par la méthode de diffusion sur disque selon Asamoah et al avec une petite modification. Des solutions de CuO à différent concentration (1mg/ml, 2mg/ml et 10mg/ml) ont été convenablement préparées. Des disque de papiers Wattman d'environ 6 mm ont été insérés dans chaque suspension de nanoparticules et laissé tremper complètement. Des boîte de pétrie d'environ 9 cm de diamètre ont été remplies avec 15ml de MH stérile puis laissées refroidir pour se solidifier. L'inoculum bactérien de *E. coli* et *S. aureus*, *B. Cereus* et *S. Thermophilus* sont ajusté à 0.5 Mc Farland et d'une concentration de 10^8 UFC/ml, sont frotté sur la totalité de la surface de Mueller Hinton de haut en bas en stries serrées. Les disques de papier imprégnés étaient distinctement placé sur la boîte de pétrie à l'aide d'un pince stérile (Annexe II.1). Les boîtes de pétri sont maintenues pendant 30min pour une meilleure diffusion, puis incubées à 37 °C pendant 24 heures. Les zones visibles de l'inhibition observée autour du périmètre des disques de papier ont été mesurées à l'aide d'un pied de coulisse (exprimé en mm) [172].

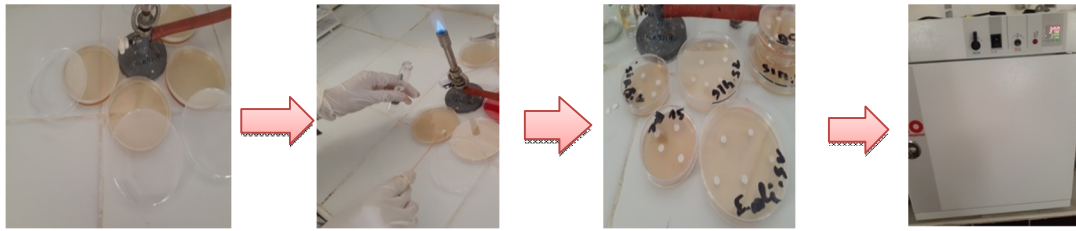


Figure II.3 : Manipulation de test d'activité antibactérienne d'CuO sur disque

✓ **Lecture des résultats**

La lecture des résultats se fait par la mesure des diamètres d'inhibition, qui sont représentés par une auréole claire formé auteurs de chaque disques. Les résultats sont exprimés selon quatre niveaux d'activité [173].

Tableau II.2 : Sensibilité des souches microbiennes en fonction des zones d'inhibition.

Sensibilité	Zone d'inhibition
Non sensible ou résistante (-)	diamètre < 8mm
Sensible (+)	diamètre compris entre 9 à 14 mm
Très sensible (++)	diamètre compris entre 15 à 19 mm
Extrêmement sensible (+++)	diamètre > 20 mm

Les résultats des tests d'activité biologique sont représentés sur l'Annexe II.2 et sur les figures ci-dessous :

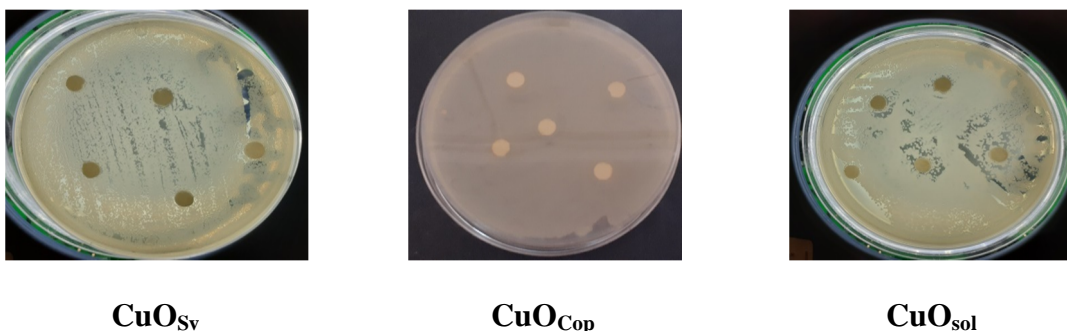
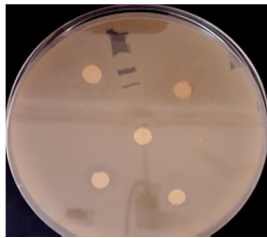
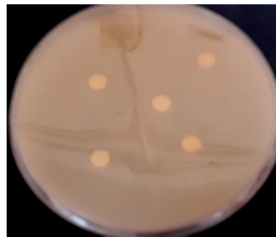


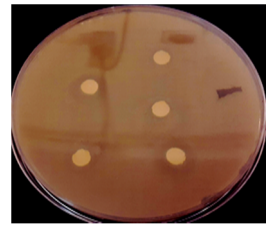
Figure II.4 : AntibioGramme d'E.coli avec CuO (1 mg/ml)



CuO_{Sv}

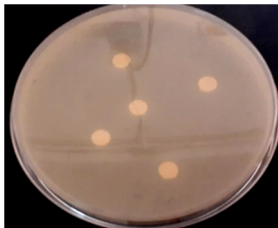


CuO_{Cop}

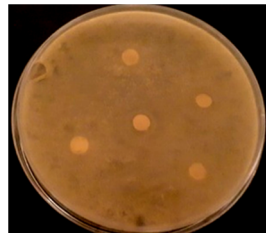


CuO_{sol}

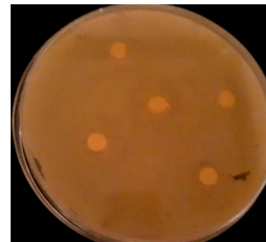
Figure II.5 : Antibiogramme de *B.Cereus* avec CuO (1mg/ml)



CuO_{Sv}

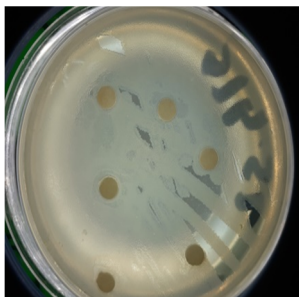


CuO_{Cop}

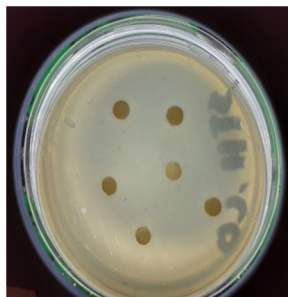


CuO_{sol}

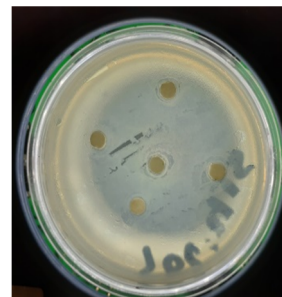
Figure II.6: Antibiogramme de *Streptococcus. T* avec CuO (1mg/ml)



CuO_{Sv}

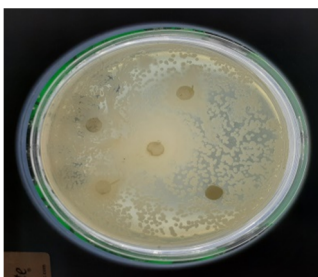


CuO_{Cop}

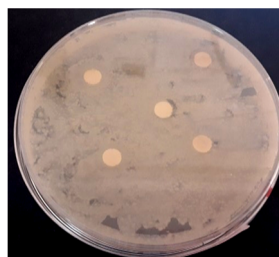


CuO_{sol}

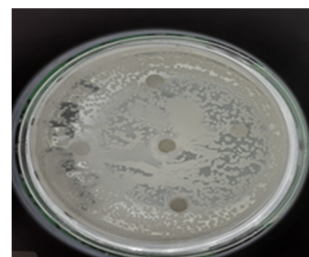
Figure II.7 : Antibiogramme de *Staphylococcus aureus* de CuO (1mg/ml)



CuO_{Sv}



CuO_{Cop}



CuO_{sol}

Figure II.8 : Antibiogramme d'*E. coli* avec CuO (10 mg/ml)

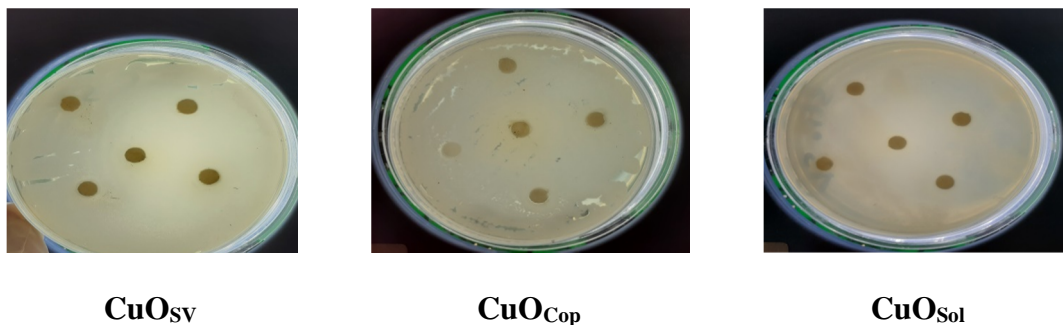


Figure II.9 : AntibioGramme de *Bacillus. Cereus* avec CuO (10mg/ml)

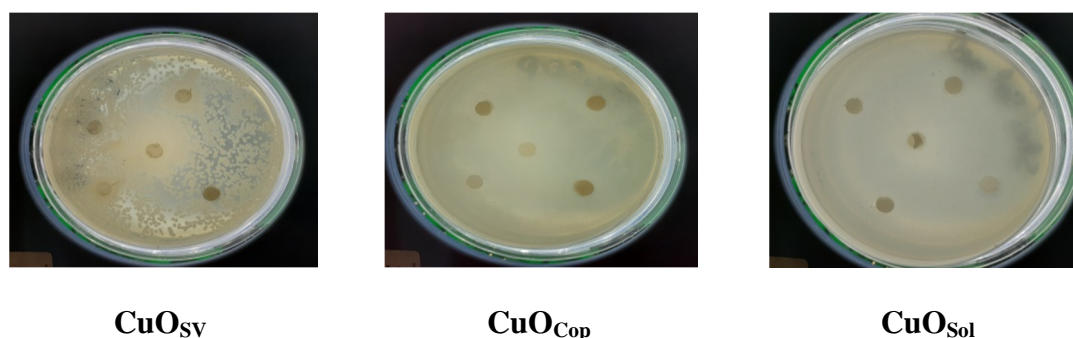


Figure II.10 : AntibioGramme de *Streptococcus Thermophilus* avec CuO (10mg/ml)

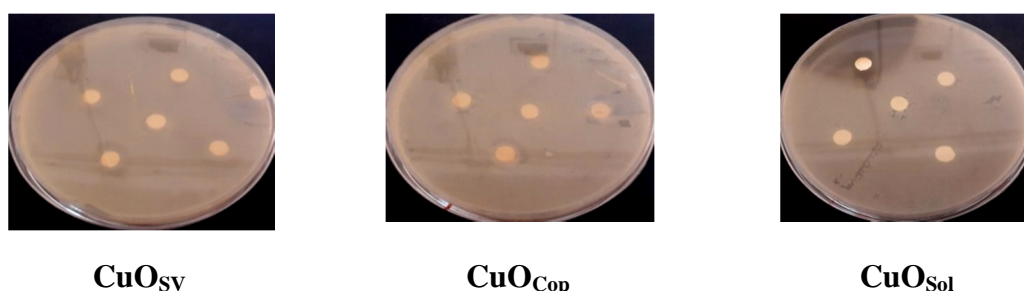


Figure II.11 : AntibioGramme de *Staphylococcus aureus* avec CuO (10mg/ml)

II.4.1.2 Interprétations des résultats

- Après incubation à 37C° pendant 24h, nous avons observé des zones d'inhibition autour des disques imbibés de différentes concentrations d'CuO pour les quatre souches testées. Cela confirme l'action biocide des nanoparticules. L'étendue de l'inhibition dépend de la concentration de nanoparticules ainsi que de la concentration bactérienne initiale.
- Nous avons constatés que le diamètre de la zones d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration des particules d' CuO, il est de (10-14mm) pour *S. aureus*, de (9 -17 mm) pour *Escherichia Coli* de (8 -13mm) pour *Bacillus. Cereus* et de (9 -14 mm) pour *Streptococcus Thermophilus*.

- Les nanoparticules d'oxydes de cuivre ont démontré des activités contre les espèces de bactéries Gram négatif et Gram positif.
- Les tests d'activité antibactérienne ont permis de mettre en évidence la présence d'une importante activité sur les différentes souches testées. Les zones d'inhibition et leurs diamètres sont présentés dans le tableau et les figures ci-dessous.

Tableau II.3: Diamètre de la zone d'inhibition de CuO par la méthode de disque

Bactéries cible				
Solution	E Coli	B. cereus	S. Thermophilus	S. aureus
Concentration				
La variation des diamètres (mm)				
(C = 1mg.ml⁻¹)				
CuO_{Solg}	9	8	9	10
CuO_{Cop}	9	9	9	10
CuO_{Sv}	9	9	9	9
(C = 2mg.ml⁻¹)				
CuO_{Solg}	10	9	10	11
CuO_{Cop}	10	11	10	11
CuO_{Sv}	11	10	11	10
(C = 10mg.ml⁻¹)				
CuO_{Solg}	14	13	11	13
CuO_{Cop}	11	12	14	13
CuO_{Sv}	17	11	13	14

- Le tableau II.3 indique que plus la concentration de CuO est grande, plus la capacité inhibitrice des bactéries est importante.
- Les résultats présentés dans le tableau II.3 indiquent une sensibilité des souches sélectionnées vis-à-vis l'oxyde CuO.
- Nous constatons que les oxydes élaborer ont presque le même effet inhibitrice vis à vis les souches S.aureus et Bacillus Cereus et Streptococcus Thermophilus.

A l'aide des résultats mentionnés dans le tableau ci-dessus, on a pu tracer les histogrammes de comparaison suivants :

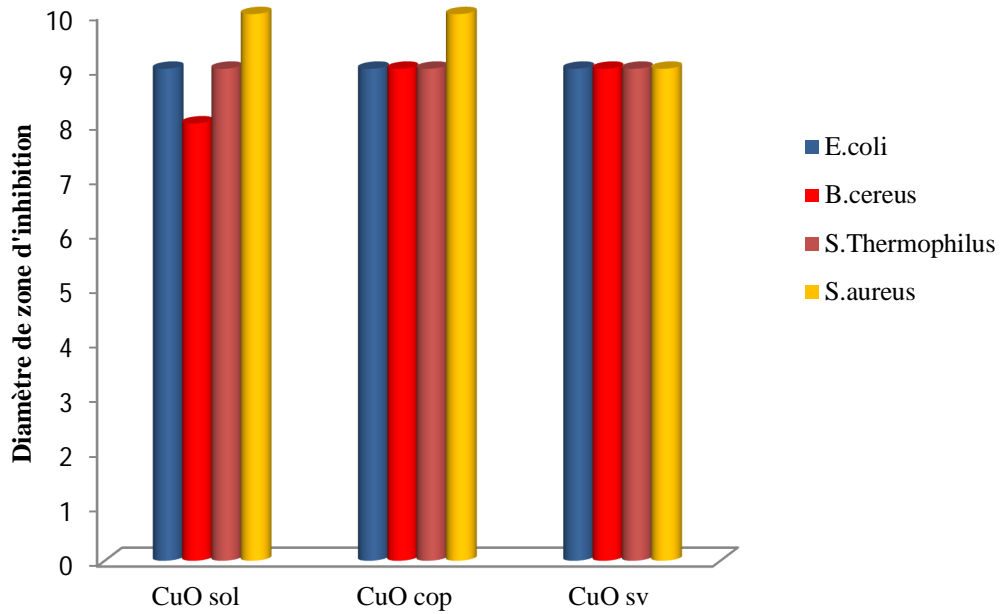


Figure II.12: Comparaison des diamètres des zones d'inhibition de CuO (1mg/ml)

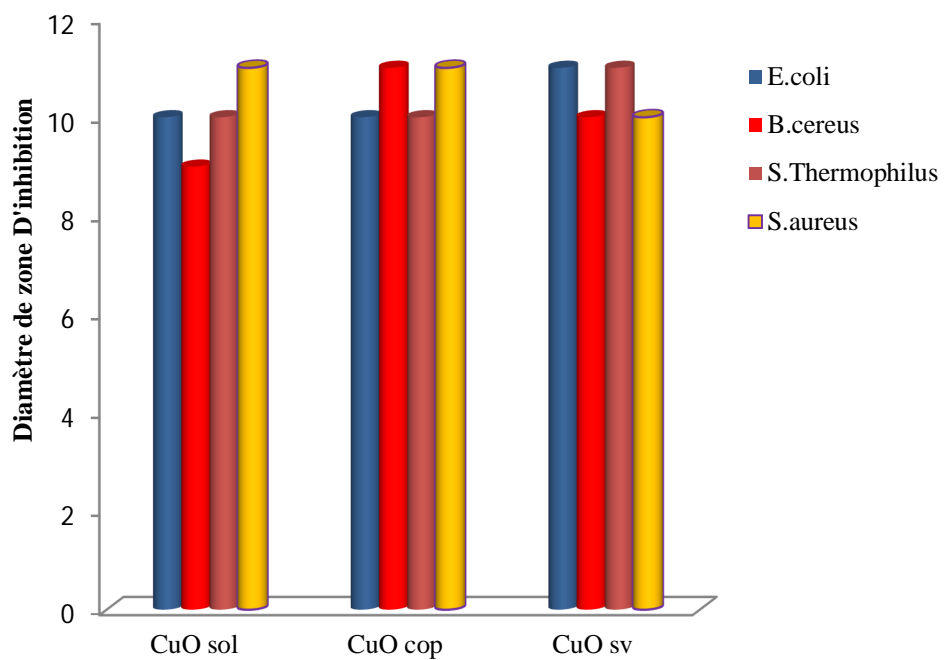


Figure II.13: Comparaison des diamètres des zones d'inhibition de CuO (2mg/ml)

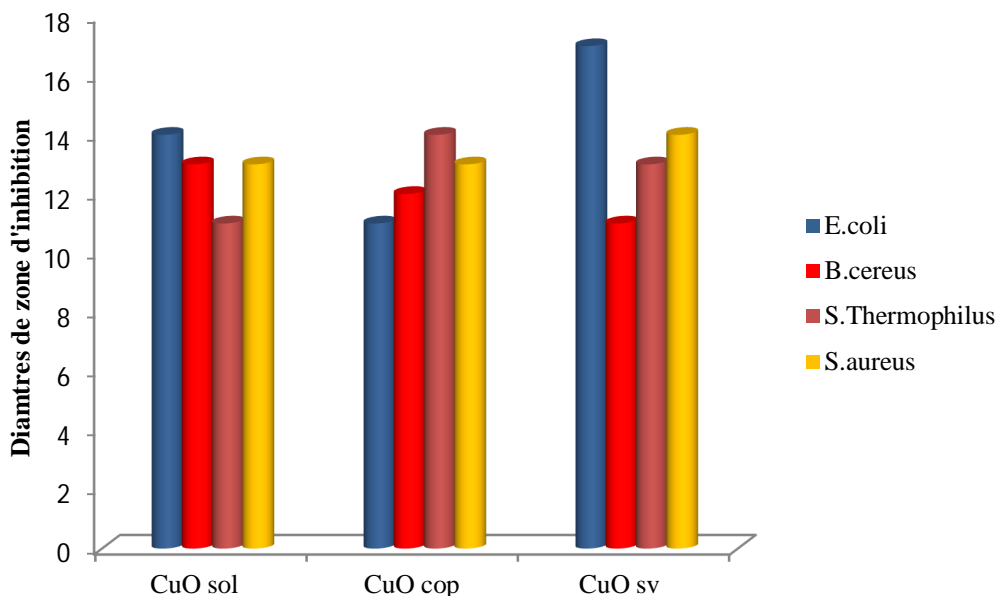


Figure II.14 : Comparaison des diamètres des zones d'inhibition de CuO (10mg/ml)

- Les figures ci-dessus indiquent que l'oxyde de cuivre a montré une activité variable sur E coli qui est une bactérie à Gram négatif.
- On constate que les souches S.aureus et B. cereus sont les plus sensibles ceci peut être attribué à la structure de la paroi de ces bactéries.
- Les résultats ont montré qu'E. Coli était plus sensible à la concentration de 10 mg/ml avec une zone d'inhibition comprise entre (14 et 17mm).

II.4.2 Méthode de diffusion en puits

L'activité antibactérienne des particules de CuO synthétisée a été réalisée par la méthode de diffusion par puits selon Dayabhanu avec une petite modification. Trois souches Gram positif (*Bacillus Cereus*, *Staphylococcus aureus* et *Streptococcus Thermophilus*) et une souche Gram négatif (*E. coli*) ces souches bactériennes ont été utilisées comme organismes d'essai pour étudier l'efficacité antibactérienne du CuO. 20 ml de milieu gélose Muller stérile ont été versés sur des boîtes de pétri et des cultures bactériennes ont été tamponnées sur la surface de l'agar. Les boîtes ont été laissées au repos pendant 30 minutes pour permettre l'absorption de la culture. Cinq puits de 6 mm ont été perforés dans la gélose avec la tête de pointes de micropipette stériles. À l'aide d'une micropipette, 10 μ l de suspension de nanoparticules à différentes concentrations (1 mg / ml, 2mg/ml et 10mg/ml) ont été distribués sur chaque puits (Annexe II.3), ensuite les boîtes de pétri ont été incubées à 37 ° C pendant 24 h. Après incubation, la présence d'une zone d'inhibition de la croissance

bactérienne autour des puits chargé de l'échantillon a été observée et leurs diamètres (mm) ont été mesurés à l'aide d'un pied à coulisse [174].

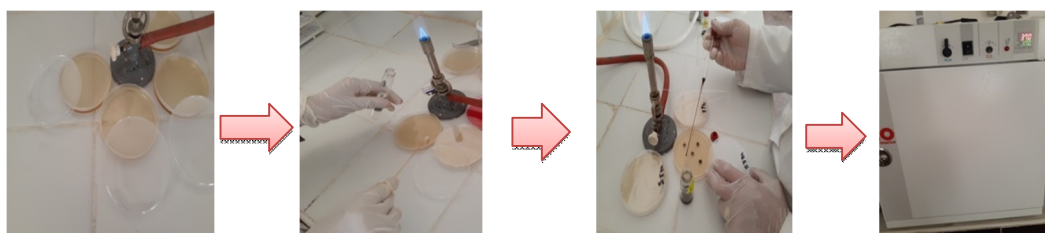


Figure II.15 : Manipulation de test d'activité antibactérienne de CuO en puits

Les résultats de l'activité antibactérienne sont regroupés dans l'Annexe II.4 et sur les figures ci-dessous

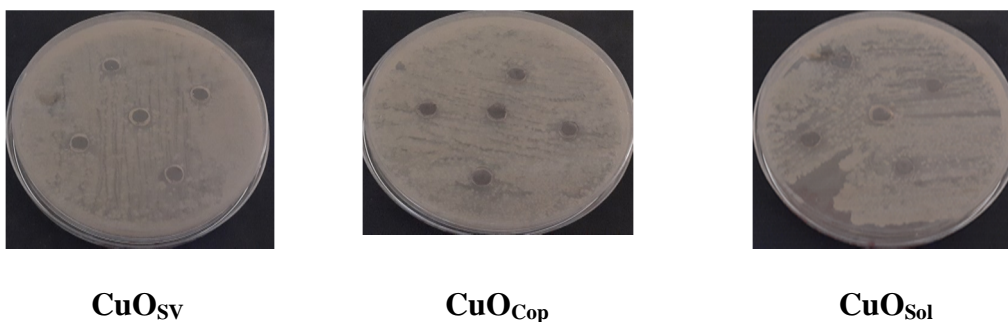


Figure II.16 : Résultats de diffusion en puits d'E.coli avec CuO (1 mg/ml)

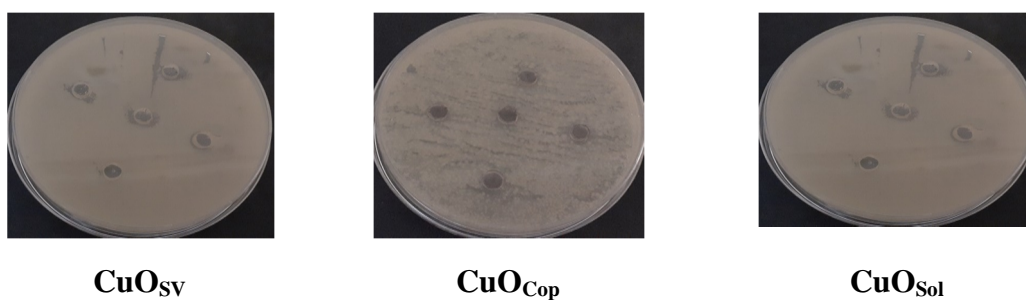


Figure II.17: Résultats de diffusion en puits de Bacillus. Cereus avec CuO (1 mg/ml)

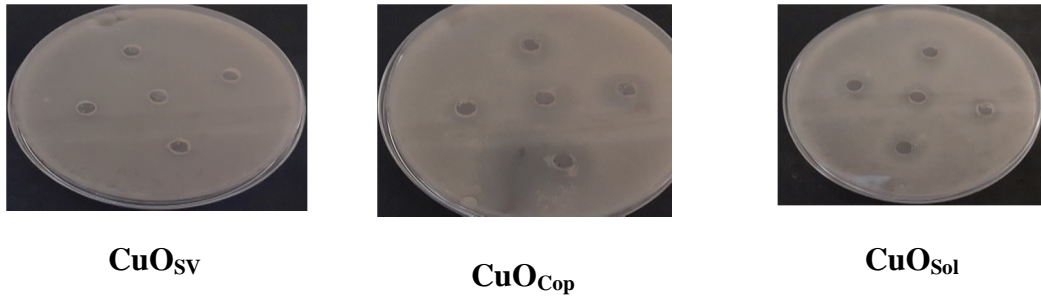


Figure II.18 : Résultats de diffusion en puits de *S. Thermophilus* avec CuO (1mg/ml)

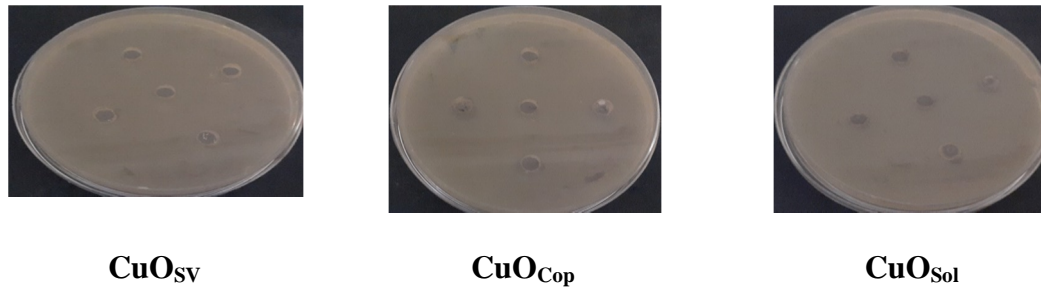


Figure II.19 : Résultats de diffusion en puits de *S. aureus* avec CuO (1mg/ml)

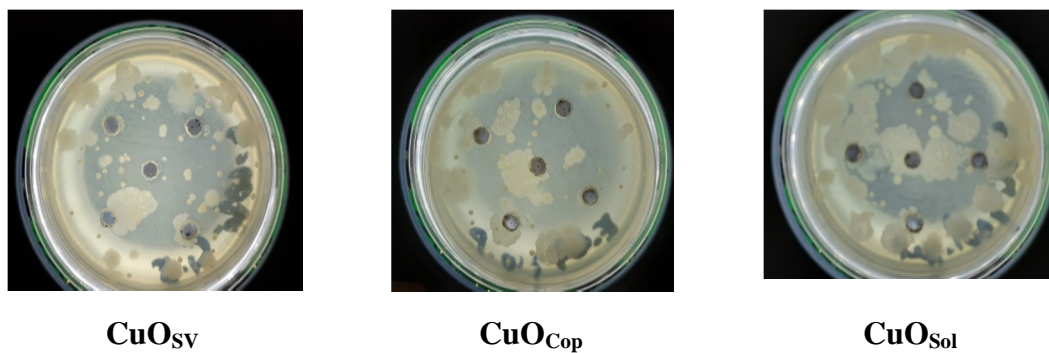


Figure II.20 : Résultats de diffusion en puits d'*E. coli* avec CuO (10mg/ml)

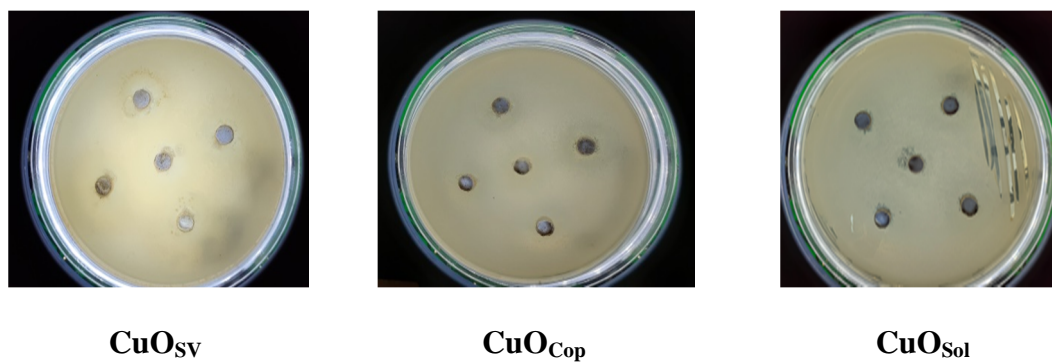


Figure II.21 : Résultats de diffusion en puits de *Bacillus. Cereus* avec CuO (10mg/ml)

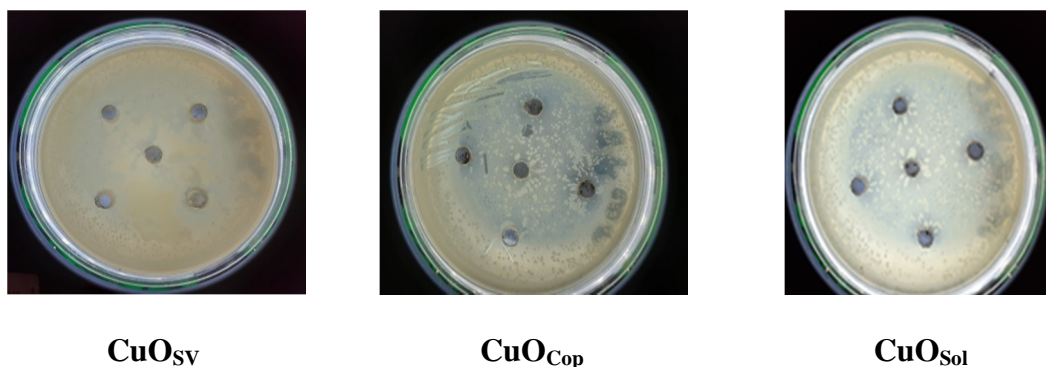


Figure II.22: Résultats de diffusion en puits de Streptococcus .T avec CuO (10mg/ml)

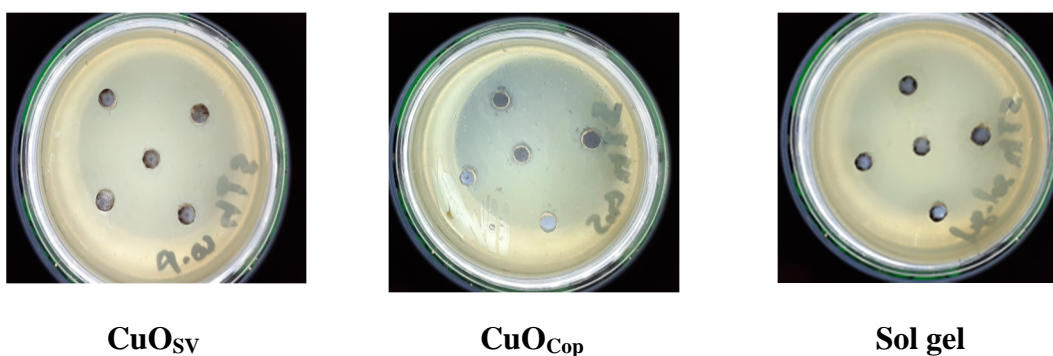


Figure II.23: Résultats de diffusion en puits de S. aureus avec CuO (10mg/ml)

II.4.2.1 Interprétations des résultats

- Après incubation à 37C° pendant 24h, nous avons observées des zones d'inhibition autour des puits pour les quatre souches testées.
- Nous avons constatés que le diamètre de la zone d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'CuO entre (9-14) pour S .aureus, entre (9-17) pour Escherichia Coli, (9-19) pour Bacillus. Cereus et entre (10-14) pour Streptococcus Thermophilus.
- Les tests d'activité antibactérienne ont permis de mettre en évidence la présence d'une importante activité sur les différentes souches testées. Les zones d'inhibition et leurs diamètres sont présentés dans le tableau et sur les figures ci-dessous.

Tableau II.4: Diamètres des zones d'inhibition de CuO par la méthode de puits

Bactéries cible				
Solution	E Coli	B. cereus	S.Thermophilus	S. aureus
Concentration	La variation des diamètres (mm)			
(C = 1mg.ml⁻¹)				
CuO_{Solg}	10	12	12	12
CuO_{Cop}	10	10	10	9
CuO_{Sv}	9	9	10	10
(C = 2mg.ml⁻¹)				
CuO_{Solg}	11	14	13	13
CuO_{Cop}	11	11	11	10
CuO_{Sv}	10	10	11	11
(C = 10mg.ml⁻¹)				
CuO_{Solg}	17	19	14	14
CuO_{Cop}	16	18	12	12
CuO_{Sv}	15	17	14	14

- D'après les résultats ci-dessus on constate que les particules d'oxyde de cuivre ont montré une activité inhibitrice sur toutes les souches Gram positif et Gram négatif testées, ce phénomène est plus important avec l'augmentation de la concentration de CuO.
- Cependant, une forte action bactéricide des NP CuO a été observée contre la bactérie à Gram négatif E. coli (17 mm) des résultats similaires ont été rapporté par Khashan et Sharmila[175,176].
- Le mécanisme de l'activité antibactérienne est basé sur la pénétration de NPs de CuO à travers la membrane cellulaire bactérienne qui entraîne des dommages de la membrane qui conduit à la mort cellulaire [177].

A l'aide des résultats mentionnés dans le tableau ci-dessus, on a pu tracer les histogrammes de comparaison suivants :

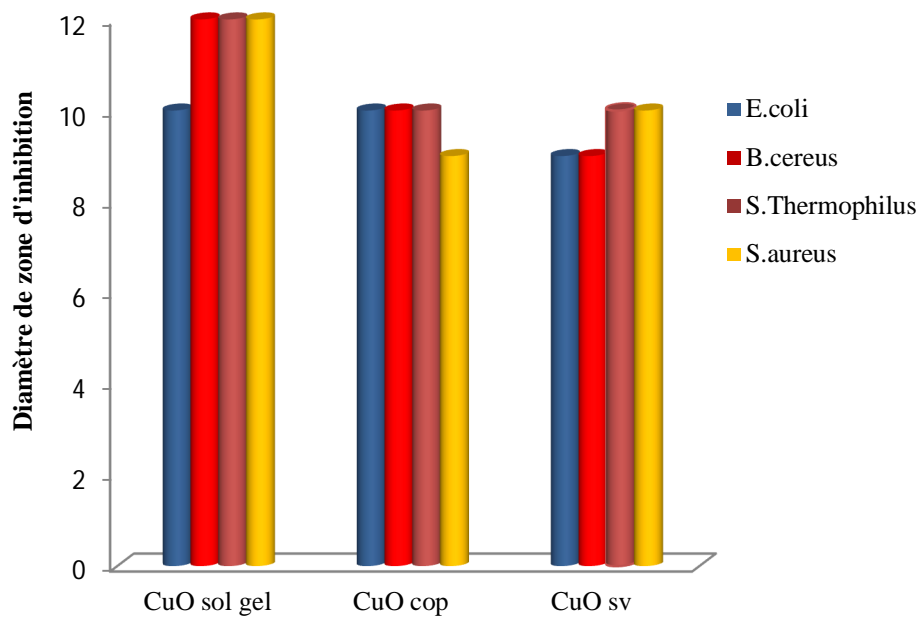


Figure II.24 : Comparaison des diamètres des zones d'inhibition de CuO(1mg/ml)

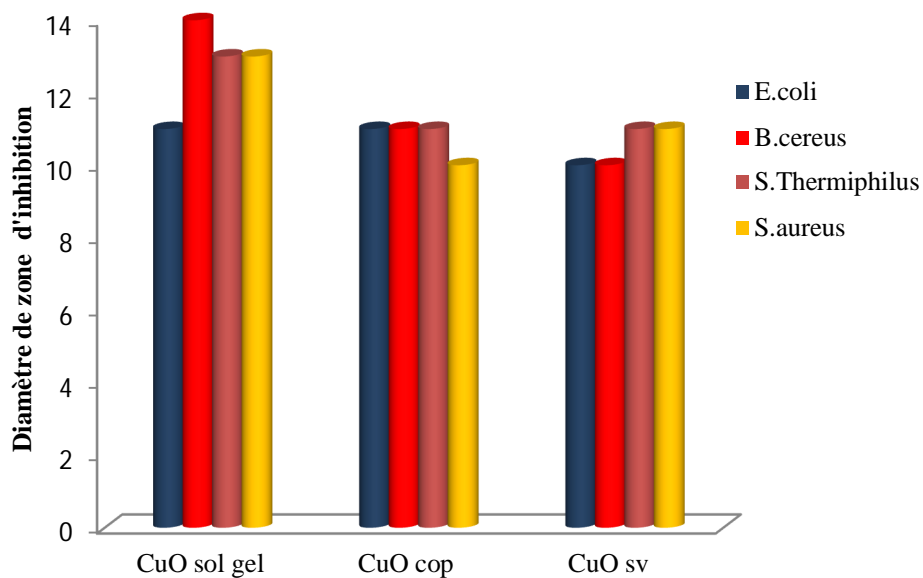


Figure II.25 : Comparaison des diamètres des zones d'inhibition de CuO (2mg/ml)

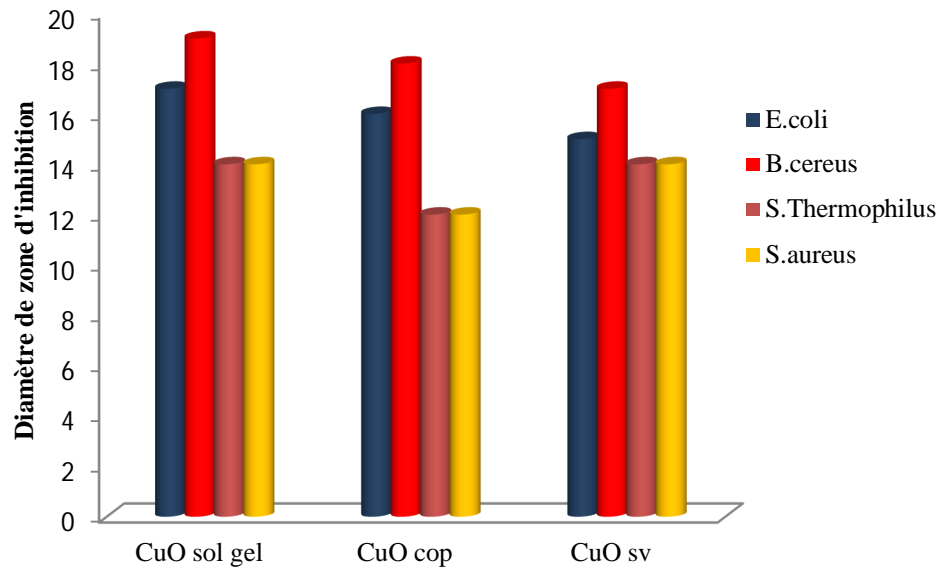


Figure II.26: Comparaison des diamètres des zones d'inhibition de CuO (10mg/ml)

- L'examen des histogrammes obtenus révèle des zones d'inhibition plus forte pour la souche Bacillus Cereus.
- Nous constatons que l'oxyde de cuivre à presque le même effet inhibitrice vis à vis les souches E.coli et Bacillus Cereus.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Notre travail a été réalisé en deux parties, la première partie a été consacrée à la synthèse d'oxyde de cuivre avec différentes méthodes sol gel, Co-précipitation et biosynthèse suivie par la caractérisation des particules de l'oxyde de cuivre par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge. La deuxième partie consiste à l'évaluation de l'activité antibactérienne de CuO synthétisé vis-à-vis des souches choisies.

A la lumière des résultats expérimentaux obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les matériaux élaborés par les méthodes sol gel et co-précipitation sont de bonne cristallinité.
- L'oxyde cuivre (CuO) a été aussi synthétisé par la méthode de chimie verte en utilisant l'extrait du romarin.
- La taille moyenne de l'ensemble des poudres synthétisées par les trois méthodes est comprise entre 18 et 30 nm.
- L'Analyse phytochimiques indique que les feuilles de romarin sont très riches en métabolites secondaires, tels que, les phénols, les triterpènes, les saponines, les coumarines, les alcaloïdes et les flavonoïdes.
- Les résultats de dosage quantitatif des polyphénols d'extrait aqueux, ont révélé que les feuilles de romarin sont très riches en polyphénols et en flavonoïdes.
- Le test d'activité antibactérienne par la méthode de disque révèle que l'oxyde de cuivre a un effet inhibiteur important vis-à-vis les souches bactériennes sélectionnées.
- La méthode de diffusion en puits donne de bons résultats de la zone d'inhibition vis-à-vis la souche *Bacillus. Cereus*.

Références Bibliographiques

- [1] Hutchison JE. Greener Nano science: A Proactive Approach to Advancing Applications and Reducing Implications of Nanotechnology. ACS Nano. 2008 Mar; 2(3):395–402.
- [2] Sharma VR, Yngard RA, Lin L. Silver Nanoparticles: Green Synthesis and Their Antimicrobial Activities. Adv. Colloid. Interface Sci. 2009 Jan 30; 145(1-2):83-96.
- [3] Junjie H. Biosynthesis of SnO₂ Nanoparticles by Fig (Ficus Carica) Leaf Extract for Electrochemically Determining Hg(II) in Water Samples Int. J. Electrochem. Sci. 2015 Nov; 10:10668–10676.
- [4] Liu FK. Analysis and Applications of Nanoparticles in the Séparation Sciences: a Case of Gold Nanoparticles. Journal of Chromatography A. 2009 Dec;1216(52):9034–9047.
- [5] Yacoubi Kahina. Synthèse des nanoparticules de cuivre par la méthode hydrothermale (application : dégradation de bleu de méthylène) ; mémoire de master spécialité : chimie physique, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou (2018).
- [6] J.N. Tiwari, R.N. Tiwari, K.S. Kim, Prog. Mater. Sci. 57 (2012) :724–803.
- [7] P. Lignier, R. Bellabarba, RPR Tooze, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) :1708–1728.
- [8] K. Gopalakrishnan, C. Ramesh, V. Ragunathan, M. Thamilselvan, Digest. J. Nanomater. Biostr. 7 (2012) : 833 – 839.
- [9] L. Wang, Thèse de doctorat, Université de Texas Arlington, (2006) .
- [10] M.F. Al-Kuhaili, Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O), Vacuum. 82 (2008):623–629.
- [11] W. Liu, G. Chen, G. He W. Zhang J. Nanopart. Res. 13 (2011) : 2705–2713.
- [12] K. Zhang, C.Rossi¹, Ch. Tenailleau, P. Alphonse, J.Y. Chane-Ching, Nanotech.18 (2007).
- [13] R.V. Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, Chem. Mater. 12 (2000) : 2301-2305.
- [14] T. Ghodselahia, M.A. Vesaghia, A. Shafiekhanic, A. Baghizadehd, M. Lameii, Issue 5, Part 2, 30 Décembre (2008) :2730–2734
- [15] B. Li, J. Qu, H. Liu, C. Hu, Chemosphere .68 (2007) :2153–2160.
- [16] O. Akhavan, H. Tohidi, A.Z. Moshfegh, Thin Solid Films. 517 (2009):6700–6706.
- [17] M. Engin, F. Atay, S. Kose, V. Bilgin and I. Akyuz, J. Elect. Mater 38 (2009) :787-796.
- [18] G.Korotchenko, Métal oxydes for solid-state gas sensors: What determines ours Choice, Materials Science and Engineering, Journal Article B: 1, (2007).
- [19] C. Tropis, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nano particulaire : Application à la détection de CO et CO₂, Université Toulouse III – Paul Sabatier, (2009).
- [20] P.T.Moseley BCT: Solid state gas sensors. Book. (1987).
- [21] Saed RAJI, Caractérisation hygro thermique, par une approche multi échelle, de constructions en bois massif en vue d'amélioration énergétique et de valorisation environnementale, Thèse de doctorat, Université BORDEAUX 1. (2006).

- [22] F. HASSANI, Thèse de doctorat ; Université de Toulouse. (2009) (2010) : 47.
- [23] Nanotechnologies nanoparticules. Paris, mai (2006).
- [24] Mémoire magistère « Etude du dopage des couches minces de ZnO élaborés par spray ultrasonique. (2007).
- [25] Fabien RIOULT, cinétique et mécanismes de corrosion sèche d'un cermet a base Cu-Ni. Thèse, Spécialité : génie des procédés, ENS St. Etienne. (2005).
- [26] Amina Bejaoui. Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO), Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz. Thèse de docteur Spécialité : Micro Nanoélectroniques, De l'Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage (2013).
- [27] A. Thobor, J.F. Pierson, "Properties and air annealing of paramelaconite thin ... Lett., 57 22-23 (2003) : 3676-3680.
- [28] Nagase, K., Zheng, Y., Kodama, Y, Kakuta, Dynamic study of the oxidation state of copper in the course of carbon monoxide oxidation over powdered CuO and Cu₂O. Journal of Catalysis, 187 (1999):123-130.
- [29] Wu, H., Lin, D., Pan, W. Fabrication, assembly, and electrical characterization of CuO nanofibers, Applied Physics Letters, 89, 1-3. (2006).
- [30] Jammi, S., Sakthivel, S., Rout, L., Mukherjee, T., Mandal, S., Mitra, R., Saha, P., and Punniyamurthy, T. (2009) CuO nanoparticles catalyzed C-N, C-O, and C-S cross-coupling reactions: scope and mechanism Journal of Organic Chemistry 74: 1971-1976.
- [31] Kidwai, M., Bhardwaj, S., Poddar, R. (2010), C-Arylation réactions catalyzed by CuO nanoparticles under ligand free conditions, Beilstein Journal of Organic Chemistry 2010, 1-6. Hydrogen Storage ability, journal of nanomaterials vol 2011, 43916 6 .
- [32] Barrera, C. E., Méndez, V. J., Ortega, L. M., Huerta, A. L., Morales, C. J. and Olayo G. R. (2008) Silica - copper oxide composite thin films as solar selective coatings prepared by dipping sol gel, Research Letters in Materials Science. (2008).
- [33] Liao, L., Zhang, Z., Yan, B., Zheng, Z., Bao, Q.L., Wu, T., Li, C.M., Shen, Z.X., Zhang, J.X., Gong, H., Li, J.C. and Yu, T. Multifunctional CuO nanowires devices: p-type field effect transistors and selective CO gas sen-sors. Nanotechnology, 20, 085203. (2009).
- [34] J.F. Pierson, A. Thobor-Kecka, A. Billard, "Cuprite, paramelaconite and ténorite films deposited by reactive magnetron sputtering". Appl. Surf. Sci., 210 (2003) : 359–367.
- [35] P. A. Korzhavyi, B Jahansson, « littérature review on the Properties of Copper oxyde Cu₂O and the process of copper oxidation », Institute royale de technologie de suede, Ttechnical report SKBTR-11-08 (2011).
- [36] Jiasheng Xu, Dongfeng Xue, Acta. Materialia. 55 (2007) : 2397-2406
- [37] N. Ziani, « électrodeposition d'oxyde de cuivre sur un substrat d'aluminium: Influence de la nature du milieu », thèse de magister, université de béjaia, (2015).

- [38] M. F. AL-kuhaili, « characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O) », *vacuum*, vol 82, (2008) :623-629.
- [39] W. Siripala, L.D.R.D. Perera, K.T.L. De Silva, J.K.D.S Jayanetti, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* .44 (1996): 251-260.
- [40] Y. Nakano, S. Saeki, Shu; T. Morikawa, *Appl. Phys. Lett.* 94 ; (2009) : 022111-022114.
- [41] J. Xue, Q. Shen, W. Liang, X. Liu, L. Bian, B. Xu, *Surf. Coatings Technol.* 216 (2013) : 166–171.
- [42] L. Zhang, L. Mc Millon, J. McNatt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 108 (2013) : 230–234
- [43] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) : 3232–3236.
- [44] « oxyde de cuivre (I) », fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, (2009).
- [45]: T. A. Rickard, « The Nomenclature of Copper and its Alloys », *The Journal of the Royal Anthropological Institute of Great Britain and Ireland*, vol 62, (2007).
- [46] S.Sabbaghi et al, "Effect of temperature and time on morphology of CuO nanoparticle during synthesis". *In. J. Nano Dimens.* 3(1) :69-73 summer 2012 ISSN:2008-8868.
- [47] Ohya, Y., Ito, S., Ban, T. and Takahashi, Y. Preparation of CuO thin films and their electrical conductivity. *Eng. Mater*, 181, (2000) :113-116.
- [48] Synthesis and characterisation of CuO /Graphene oxide composite, National institute of technologies, page 3.
- [49] Gang Xiao et al, Ultra sonochemical –Assisted synthesis of CuO nanorods with light.
- [50] A. Ogwu, T. Darma, E. Bouquerel, *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng.* 24 (2007):172-179.
- [51] K. Borgohain, S. Mahamuni, *J. Mater. Res.* 17 (2002) : 1220–1223.
- [52] M. Yang, J. He, X. Hu, C. Yan, Z. Cheng, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 6088-6182. [53] Z. Yang, J. Xu, W. Zhang, A. Liu, S. Tang, *J. Solid. State. Chem.* 180 (2007):1390-1396.
- [54] A.H. Jayatissa, K. Guo, A.C. Jayasuriya, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9474–9483.
- [55] A. Ogwu, T. Darma, E. Bouquerel, *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng.* 24 (2007) 172–179.
- [56] M. Vaseem, A. Umar, S.H. Kim, Y.B Hahn, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 5729–5734.
- [57] D. Chauhan, V. Satsangi, S. Dass, R. Shrivastav, *Bull. Mater. Sci.* 29 (2006) 709–725.
- [58] K. Zhou, R. Wang, B. Xu, Y. Li, *Nanotech.* 17 (2006) 3939–3982. [74] K. Zhou, Y. Li, *Angew. Chem.* 51 (2012) 602–615.
- [59] Z. Zhou, N. Tian, J. Li, I. Broadwell, S. Sun, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 4167–4252.
- [60] Agarwal, H.; Venkat Kumar, S.; Rajeshkumar, S. A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles—An eco-friendly approach. *Resour. Effic. Technol.* (2017), (3) : 406–413.
- [61] Prasad, R.; Bhattacharyya, A.; Nguyen, Q.D. Nanotechnology in sustainable agriculture: Recent developments, challenges, and perspectives. *Front. Microbiol.* (2017), (8): 1014.
- [62] Dimkpa, C.O.; Bindraban, P.S. Nanofertilizers: New Products for the Industry? *J. Agric. Food Chem.* (2017).

- [63] Gregory Marslin, Karthik Siram, Qaisar Maqbool Secondary Metabolites in the Green Synthesis of Metallic Nanoparticles; *Materials* ;(2018), (11): 490, 1-25
- [64] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris (1992).
- [65] H. Dislich, P. Hinz, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) : 11-16.
- [66] S Abou Dargham, F Ponchel, N Abboud, M Soueidan, A Ferri, R Desfeux, Synthesis and electrical properties of lead-free piezoelectric Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ thin films prepared by Sol-Gel method.*Journal of the European Ceramic Society* 38 (4), 1450-1455.
- [67] Y Zaatari, J Assaad, D Remiens, D Zaouk , Synthesis and characterization of BNT thin films prepared by Sol-Gel méthode ; *Materials Today: Proceedings* 3 (3), 810-815.
- [68] Brinker C.J., Sherrer G. W., *Sol-Gel Science, the physic and Chemistry Sol-Gel. Proceccising*, Academic press, San Diego. (1989).
- [69] Y. Bouzmit, Mémoire de fin d'étude, Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane Université - Jijel (2007).
- [70] M. Nazari, N. Ghasemi, H. Maddah, M.M. Moltagh, *J. Nanostruct. Chem.* 4, 99, (2014)
- [71] L.E. Crepaldi, C.P. Pavan, B.J. Valim, J. Brraz. *Chem. Soc* 11(1), 64, (2000)
- [72] L.P. Rivas-Vázquez, J.C. Rendoñ-Angeles, J.L. Rodríguez-Galicia, K. Zhub, K. Yanagisawa, *J.Solid State Ionics* 172, 389, (2004).
- [73] Quoc Nghi PHAM, these de doctorat university du Maine (2006)
- [74] K.S. Kavitha, Syed Baker, D. Rakshith, H.U. Kavitha, H.C. Yashwantha Rao, B.P.Harini And S. Satish, *Int. Res. J. Biological Sci.* 2(6) (2013): 66-76.
- [75] ohn N. Lalena, David A. Cleary, Everett E. Carpenter, Nancy F. Dean, "Inorganic Materials synthesis and fabrication", 2008, John Wiley & Sons, Inc.
- [76] R.E. Riman, W.L. Suchanek and M.M. Lencka, "Hydrothermal crystallization of Ceramics", *Ann. Chim-Sci. Mat.*, 27[6](2002) : 15-36 .
- [77] M. Zawadzki and J. Wrzyszc, "Hydrothermal synthesis of nanoporous zinc Aluminate with high surface area", *Mater. Res. Bull.*, 35(2000): 109-14.
- [78] Parashar, U.K.S., S.P. & Srivastava, A, *Dig.J.Nanomater.Biostruct.* 4(1) (2009) :159-166.
- [79] Kumar V, Yadav SK, Plant-mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications, *Chem Technol Biotechnol.* 84 (2009): 151-157.
- [80] Mukunthan K, Balaji S, Cashew Apple Juice (*Anacardium occidentale* L.) Speeds Up the Synthesis of Silver Nanoparticles, *International Journal of Green Nanotechnology*, 4 (2012): 71–80.
- [81] Dwivedi AD, Gopal K. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract,*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* . 369 (2010) :27-33.
- [82] K.Brajesh et al, Green Approach for Fabrication and Applications of Zinc Oxide Nanoparticles, *Bioinorganic Chemistry and Applications.* (2014): 1-7.

- [83] Amit Kumar Mittal, Yusuf Chisti, Uttam Chand Banerjee, *Biotechnol. Advan.*31 (2013):346–356
- [84] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley and Sons, New York, 1996
- [85] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu et T. Z. Fahidy –Novel in dependent and synergistic regulation of gonadotropin- α subunit gene by luteinizing hormone/human chorio gonadotropin and gonadotropin releasing hormone in the α T3-1 gonadotrope Cells, *Journal of Physics*, (1998) :31.
- [86] L. A. Goodman -Disruption to the development of maternal responsiveness, The impact of prenatal de pression on mother–infant interactions, *RCA Review*, volume (35), (1974) :613
- [87] Manuel de l'appareil microscopie à force atomique. Nanoscope III Veeco Instruments.
- [88] P. W. Alkins, *Physical Chemistry*, Freeman 5th edition, 1996, chapitre 22.
- [89] D.E.Nembury et al, (1990). *Anal Chem.*, 62, 1159A, 1245 A.
- [90] Goldstein et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York : Plenum Press, 1981
- [91] Galez P., Tamet F., Poulet G., Brondex A., *Techniques Spectroscopiques d'analyse*.
- [92] A.X Wang, D.Q. Chu, L.M. Wang, B.G. Mao, H.M. Suna, Z.C.Mab “hydrothermal Synthesis of copper hollow microspheres: microstructure” *RSC Adv.* (2014). (4): 7545.
- [93] G. Song, S. Ma, G. Tang, X. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 364 (2010): 99-104.
- [94] N.C.S. Selvam, R.T. Kumar, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011):9809-9815.
- [95] Mathias. Borella. Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique, Thèse de Doctorat. Institut national polytechnique de Lorraine. Spécialité science et ingénierie des matériaux Nancy (2006) : 39
- [96] Kircher, T., Britton, J. *Guide des plantes médicinales*. Québec. Modus Vivendi, (2002) ;132.
- [97] P. Iserin, M. Masson et J.P. Restellini. *Larousse des plantes médicinales*. Identification, préparation, Soins .Ed Larousse, (2007) pp14.
- [98] Mailhebiau. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils from four *Ruta* species growing in Algeria, (1994).
- [99] Gianmario Altinier Silvio Sosa Rita P. Aquino Teresa Mencherini Roberto Della Loggia Aurelia Tubaro Characterization of Topical Antiinflammatory Compounds in *Rosmarinus officinalis* L.,(2007).
- [100] Rahayour K .Etude du mécanisme de l'action bactéricide des huiles essentielles sur *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* et sur *mycobacterium*, thèse de doctorat national, université : sidi Mohammed ben Abdellah. Faculté des sciences, dar mehraz. Fès. 2002,212P
- [101] Paul iserin , *L'arouse encyclopédie des plantes médicinales* ,Paris.335p,2001.

- [102] Jones, 1998 ; Thoresen et Hildebrand(2003),Evaluation de l'activité antibacterienne de l'huile essentielle et de l'extrait méthanolique du romarin *rosmarinus officinalis* L.
- [103] Bown et Hawthorne, 1997 ; Roccabruna, (2003)*Rosmarinus officinalis* L.comparaison de clones tennesseinois.
- [104]Gonzalez-Trujano, M.E.Pena, E.I.Martinez, A.L.Moreno, J., Guevara-Fefer, P.Deciga Campos.M.Lopez-Munoz,F.J.Evaluation of the antinociceptive effect of *Rosmarinus officinalis* L. using three different experimental models in rodents. *J Ethnopharmacol.* 111: 476-482. (2007)
- [105] Madadori M.K. Les plantes médicinales .Guides vert .Salar : 624, (1982).
- [106] Sanon E., Arbre et arbrisseaux en Algérie O.P.U. Ben Aknoun.Algerie N°686 Alger.121p, (1992).
- [107] Heinrich ;Ethnobotany and Flavonoids-potent and versatile,(2006).
- [108] Quezel P., Santa S., (1963): Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. Tome II, CNRS, Paris, (1963) : pp 600.
- [109] Albert.Y. Leung, Steven Foster, *Encyclopedia of Common Naturel Ingredients Used In Foods, Drugs, And Cosmetics*, 2ème édition, 1996, Awrley- interscience publication, P 445.2ème édition, (1996).
- [110] Martini M C, (2011).Introduction à la dermopharmacie et a la cosmétologie ; Edition Lavoisier. p 358.
- [111] Teuscher, E., Anton,R. , et lobstein, A .*Plantes aromatique*.les éditions Tec & Doc-Lavoisier, paris :560 (2005).
- [112] Al-Sereiti, M., Abu-Amer, K., & Sena, P. (1999). Pharmacology of rosemary (*Rosmarinus officinalis* Linn.) and its therapeutic potentials.
- [113] Frouhat Zoulikha et Lahcini Basma, Lutte biologique par l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis*, mémoire pour l'obtention du diplôme de master académique en biochimie appliquée, universite kasdi merbah –ouargla, p4, 5,6. (2003).
- [114] González-Trujano, M., Peña, E., Martínez, A., Moreno, J., Guevara-Fefer, P., Déciga-Campos, M., & López-Muñoz, F. Evaluation of the antinociceptive effect of *Rosmarinus officinalis* L. using three different experimental models in rodents. *Journal of ethnopharmacology*, 111(3), 476-482, (2007).
- [115] Foley, D. J. (1974). *Herbs for Use and for Delight: An Anthology from the Herbarist*, a Publication of the Herb Society of America: Courier Corporation.
- [116] Handa S.S. An Overview of Extraction Techniques for Medicinal and Aromatic Plants. In: Handa S.S., Khanuja S.P.S., Longo G., Rakesh D.D. (Eds) *Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants*. International Centre For Science and High Technology, Trieste, Italy. p 21-54.(2008).
- [117] Baba-Aïssa F. *Encyclopédie des Plantes Utiles, Flore d'Algérie et du Maghreb, Substances Végétales d'Afrique, d'Orient et d'Occident*. EDAS Algérie. (2002).

- [118] Kraft K., Hobbs C. Pocket Guide to Herbal Medicine. Thieme, Stuttgart, New York. p16.(2004).
- [119] Beloued, Plantes médicinales d'Algérie : Office des publications universitaire(1998).
- [120] Koşar, M., Dorman, H., & Hiltunen, R. Effect of an acid treatment on the phytochemical and antioxidant characteristics of extracts from selected Lamiaceae species. Food chemistry, 91(3), 525-533. (2005).
- [121] Rasooli et al. Antimycotoxigenic characteristics of Rosmarinus officinalis and Trachyspermum copticum L. essential oils I. J.of Food Microbiology (2008)
- [122] Sacchetti, et ses Collaborateurs (2005) : Growing in Argentina.Bioresource Technology. (In press).
- [123] O.I. Aruoma, B. Halliwell, N. Mahmood, A. Burke, H.C. Greenspan Evaluation of the antioxidant and antiviral actions of herbal preparat (1996)
- [124] H.Bennar, L.Delbasse, C.Lesseq ,J.Bensaid, M.Fournier, P.Vadooren, C.Caenoy, L.Guyer et W.Werquin , projet DESS Qualimapa (USTL-LILLE) (2002).
- [125] C. J. Guy, J. F. Ida, D. Lord « Essential oils and microwave, extracts of cultivated plants» Perfumer and Flavorist17 (1992) 34.
- [126] E. Jardé (2002) ; Composition organique de boues résiduaire de stations d'épuration lorraines:caractérisation moléculaires et effets de la biodégradation » Thèse de Doctorat, Université de Lyon, France .
- [127] Xiao, C., Dai, H., Liu, H., Wang, Y., Tang, H. (2008). Revealing the Metabonomic Variation of Rosemary Extracts Using NMR Spectroscopy and Multivariate Data Analysis. J Agric Food Chem, 9.
- [128] Horvath, G., Wessjohann, L., Bigirimana, J., Jansen, M., Guisez, Y., Caubergs, R.,Horemans, N. (2006). Differential distribution of tocopherols and tocotrienols in photosynthetic and non-photosynthetic tissues. Phytochemistry,67, 1185–1195.
- [129] Beloued,A. (2001) ; plantes médicinales d'Algérie .office des publication universitaires 5ed.alger . 284 p :184.
- [130] Lo, A.H., Liang, Y.C., LinShian, C.Y. (2002). Carnosol, an antioxydant in rosemary, suppresses inducible nitric oxide synthase through down-regulating nuclear factor KB in mouse macrophage. Carcinogenesis, 23,983-991.
- [131] Frutos, M.S., Hernandez –Herrero, J.A. (2005). Effect of rosemary extract (Rosmarinus officinalis) on the stability of bread with an oil, garlic and parsley dressing.LWT, 38, 651-655.
- [132] Almela, L., S´anchez-Munoz, B., Fern´andez-L´opez, J.A., Rocaa, M.J., Rabea, V. (2006).Liquid chromatographic–mass spectrometric analysis of phenolics and free radical scavenging activity of rosemary extract from different raw material. Journal of Chromatography A, 1120, 221-229.

- [133] Choi, B.H., Choi, J.S., Min, D.S., Yoon, S.H., Rhie, D.J., Jo, Y.H., Kim, M.S., Hahn, S.J. (2001) . Effects of (–)-epigallocatechin-3-gallate, the main component of green tea, on the cloned rat brain Kv1.5 potassium channels. *Biochem. Pharmacol.*, 62,527–535.
- [134] Ozcan, M. (2004) .Mineral contents of some plants used as condiments in Turkey. *Food Chem*,84,437–440.
- [135] Arslan, D., Musa Ozcan, M. (2008). Evaluation of drying methods with respect to drying kinetics, mineral content and colour characteristics of rosemary leaves. *Energy Conversion and Management*, 49, 1258-1264.
- [136] Parnham, M.J., Kesselring, K., (1985). Rosmarinic acid. *Drugs of the Future*, 10, 756–757
- [137] Prajapati V, Tripathi AK, Aggarwal KK, Khanuja SP(2005). Insecticidal, repellent and oviposition-deterrent activity of selected essential oils against *Anopheles stephensi*, *Aedes aegypti* and *Culex quinquefasciatus*, . *Bioresour Technol*, 96(16):1749-1757.
- [138] D'Evoli, L., Huikko, L., Lampi, A.M., Lucarini, M., Lombardi-Boccia, G., Nicoli, S., Piironen, V. (2006). Influence of rosemary (*Rosmarinus officinalis*, L.) on plant sterol oxidation in extra virgin olive oil. *Mol. Nutr. Food Res.*, 50,818-823.
- [139] Bakirel, T., Bakirel, U., Keles, O.U., Ulgen, S.G., Yardibi, H. (2008). In vivo assessment of antidiabetic and antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) in alloxan-diabetic rabbits. *Journal Ethnopharmacol*, 116, 64-73.
- [140] Daferera, D. J., Ziogas, B. N., Polissiou, M. G. (2003). GC-MS analysis of essential oils from some Greek aromatic plants and their fungitoxicity on *Penicillium digitatum*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 2576-2581.
- [141] Raccach, M. (1984). The antimicrobial activity of phenolic antioxidants in foods. *Journal of Food Safety*, 6, 141–170.
- [142] S. Perruci et al. The Activity of Compounds From *Lavandula angustifolia* ... H. Gobel, Effect of Peppermint on Headache, *Cephalagia* 14,228
- [143] Saja Mohsen Jabbar. Synthesis of CuO Nano structure via Sol-Gel and Precipitation Chemical Methods. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 2016 ; Vol. 12, N°. 4 :126-131
- [144] Kankanit Phiwdanga, Sineenart Suphankij, Wanichaya Mekprasarta, and Wisanu Pecharapa.Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors étudié. *Energy Procedia* 2013 ; 34 :740 – 745.
- [145] M. K. Rai, Geoffrey A. Cordell, Jose L. Martinez, Mariela Marinoff, Luca Rastrelli *Medicinal Plants: Biodiversity and Drugs*, 2012 CRC Press
- [146] Belkacem N, Djaziri R, Lahfa F, El-Haci I A, Boucherit Z, Phytochemical Screening and In Vitro Antioxidant Activity of Various *Punica granatum* l. Peel Extracts from Algeria: A Comparative Study, *Pharmacognosie*, 2014, Vol. 1: 372-379.

- [147] Fadili K., Amalich S., Soro KN., Bouachrine M., Mahjoubi M., El hilali F., Zair T. (2015). Polyphenols content and antioxidant of two species from Moroccan high Atlas : *Rosmarinus Officinalis* et *Thymus Satureioides*. *Journal of innovation and scientificresearch*, Vol.17, pp.24-33.
- [148] Hajoori M., Naik M., Naik K., Desai Bhagwan S., 2014. Evaluation of antimicrobial activity of *Punica granatum* peel extracts using different solvent system, *International journal of Pharmacological Screening Methods*, vol 4, no 1, p. 26-31.
- [149] Agarwal A., Singhvi I.J., Bele D., Sharma K, Gupta SK., 2011. Evaluation of steroids in face creams of different marketed brands. *International Journal Pharmacy & Technology*, vol 3, no 2, p. 2480-2486
- [150] Bhandary S.K., Kumari S.N., Bhat V.S., Sharmila K.P., Bekal, M.P. 2012. Preliminary Phytochemical Screening of various extracts of *Punica granatum* peel, whole fruit and seeds. *Nitte University Journal of Health Science NUJHS*, vol 2, no 4, p. 34-38.
- [151] Qnais E.Y., Elokda A.S., Abu Ghalyun Y.Y., Abdulla F.A., 2007. Antidiarrheal Activity of the Aqueous Extract of *Punica granatum* (Pomegranate) Peels. *Pharmaceutical Biology*, vol 45, no 9, p. 715–720.
- [152] Chonoko UG, Rufai AB: Phytochemical screening and antibacterial activity of *Cucurbitapepo* against *Staphylococcus aureus* and *Salmonella typhi*. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 2011; 4: 145-147.
- [153] Ashok Kumar, K. and Vijayalakshmi, K. 2013. In vitro anti-microbial activity and phytochemical analysis of selected fruit wastes. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 2(5): 196-204.
- [154] Ribéreau-Gayon, P., 1968. *Les tannins, les composés phénoliques des végétaux*. Paris. Ed Dunod.173-201.
- [155] T. Giordanengo, J.P. Charpentier, N. Boizot, S. Roussel, J.M. Roger, et al..Oakscan: procédé de mesure rapide et non destructif des polyphénols du bois de chêne de tonnellerie. *Revue française d'Oenologie*, 2009, p. 10 - p. 15. fahal-00654222f
- [156] Boumerfeg. S., Baghiani. A., Messaoudi. D., Khennouf. S., Arrar. L. (2009). Antioxidant properties and xanthine oxidase inhibitory effects of *Tamus communis* L. root extracts. *Phytother Res*;23:283-88.
- [157] Reguieg Yssaad A and Hammadi K, Enhancement of the Bark of *Punica granatum* Fruit through the Phytochemical and Antimicrobial Activity Studies, *Medicinal & Aromatic Plants*,V(6)N°1 (2017):1-8
- [158] Singleton, V.L., Joseph, A., Rossi, J.R., 1965. Colorometry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* 16, 144-153.
- [159] Bendimerad, N., et Bougandoura, N., 2012. Evaluation de l'activité antioxydante des extraits aqueux et méthanolique de *Saturejacalaminthasp.Nepeta* (L.) Briq. *Revue « Nature & Technologie »*. B- Sciences Agronomiques et Biologiques, n° 09/Juin 2013. Pages 14-19

- [160] Zhishen J., Mengcheng T. et Jianming W. (1999). The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*, 64 : 555– 559.
- [161] Ardestani A. et Yazdanparast R. (2007). Antioxidant and free radical scavenging potential of Achilleasantolina extracts. *Food Chemistry*, 104 : 21–29
- [162] Socha R., Juszczak L., Pietrzyk S. et Fortuna T., (2009). Antioxidant activity and phenolic composition of herbhoneys. *Food Chemistry*, 113 : 568–574.
- [163] Ali Ehsani, Reyhaneh Asgari, Akbar Rostami-Vartooni, Hamid Mohammad Shiri, Ali Yeganeh-Faal; Facile and green synthesis of CuO nanoparticles and electrocatalytic activity of CuO nanoparticles/conductive polymer composite film, *Iranian Journal of Catalysis* 2016 V 6(3) p : 269-274
- [164] Srivastava R, Prathap M.U.A, Kore R, “Morphologically controlled synthesis of copper oxides and their catalytic applications in the synthesis of propargylamine and oxidative degradation of methylene blue”, *Colloids Surf. A.*, Vol. 392, pp. 271–282, 2011.].
- [165] Majid Ghashang, Mahboubeh Kargar, Mohammad R.M. Shafiee, Syed S. Mansoor Abbas Fazlinia and Hadi Esfandiari., CuO Nano-structures Prepared in Rosmarinus Officinalis Leaves Extract Medium: Efficient Catalysts for the Aqueous Media Preparation of Dihydropyrano[3,2-c]chromene Derivatives, *Recent Patents on Nanotechnology*, 2015, 9, 000-000.
- [166] Jagminas A, Kuzmarskyt J, Niaura G. Electrochemical formation and characterization of copper oxygenous compounds in alumina template from ethanolamine solutions. *Appl Surf Sci.* 2002;201(1–4): 129–137.
- [167] Jagminas A, Niaura G, Kuzmarskyt J, Butkiene R. Surface-enhanced Raman scattering effect for copper oxygenous compounds array within the alumina template pores synthesized by ac deposi-tion from Cu(II) acetate solution. *Appl Surf Sci.* 2004;225(1–4): 302–308.
- [168] Zhang YC, Tang JY, Wang GL, Zhang M, Hu XY. Facile synthesis of submicron Cu₂O and CuO crystallites from a solid metallorganic molecular precursor. *J Crys Growth.* 2006; 294 (2):278–282.
- [169] Sadia Saif , Arifa Tahir, Tayyaba Asim and Yongsheng Chen., Plant Mediated Green Synthesis of CuO Nanoparticles: Comparison of Toxicity of Engineered and Plant Mediated CuO Nanoparticles towards Daphnia magna, *Nanomaterials* 2016, 6, 205.
- [170] Moroh J, Bahi C,Dje K, Loukou Y, Gued-Guina F, 2008. Etude de l’activité antibactérienne de l’extrait acétique de morinda morindoides sur la croissance in vitro des souches d’Escherichia coli. *Bulletin de la société royale des sciences de liège* : pp44-66
- [171] Hellah Z, "Contribution à l’étude des propriétés antibactérienne et antioxydantes de certaines huiles essentielles extraites des Citrus. Application sur sardine (Sardina pilchardus)", Thèse de magister, Faculté des sciences biologiques et des sciences agronomiques, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ourou, 2011.

- [172] R.B. Asamoah , A. Yaya , B. Mensah , P. Nbalayim , V. Apalangya , Y.D. Bensah , L.N.W. Damoah , B. Agyei-Tuffour , D. Dodoo-Arhin , E. Annan ; Synthesis and characterization of zinc and copper oxide nanoparticles and their antibacteria activity, *Results in Materials* 7 (2020) 100099
- [173] Ponce A. G., Fritz R., Del Valle C. et Roura S.I., (2003).Antimicrobial activity of oils on the native microflora of organic Swiss chard. *Society of Food Science and Technology (Elsevier)*.36: 679-684.
- [174] Udayabhanu, H. Rajanaika, P.C. Nethravathi, H. Nagabhushana, M.A. Pavan Kumar, S.C. Sharma, D. Suresh, K. Lingaraju, *Tinospora cordifolia* mediated facile green synthesis of cupric oxide nanoparticles and their photocatalytic, antioxidant and antibacterial properties. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 33 (2015) 81-88.
- [175] K.S. Khashan, G.M. Sulaiman, F.A. Abdulameer, Synthesis and antibacterial activity of CuO nanoparticles suspension induced by laser ablation in liquid, *Arab. J. Sci. Eng* 41 (2016) 301-310.
- [176] G. Sharmila, M. Thirumarimurugan, V.M. Sivakumar, Optical, catalytic and antibacterial properties of phytofabricated CuO nanoparticles using *Tecoma castanifolia* leaf extract, *Optik* 127 (2016) 7822-7828.
- [177] R. Katwal, H. Kaur, G. Sharma, M. Naushad, D. Pathania, Electrochemical synthesized copper oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic and antimicrobial activity, *J. Ind. Eng. Chem.* 31 (2015) 173-184.

Annexe

Les courbes d'étalonnages

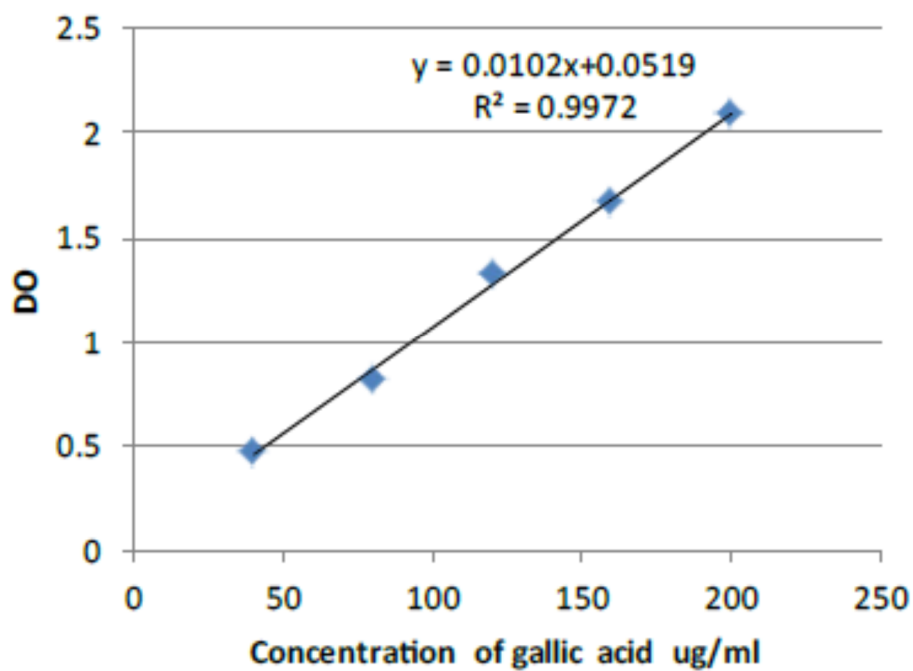


Figure 1 : Courbe d'étalonnage des polyphénols Totaux

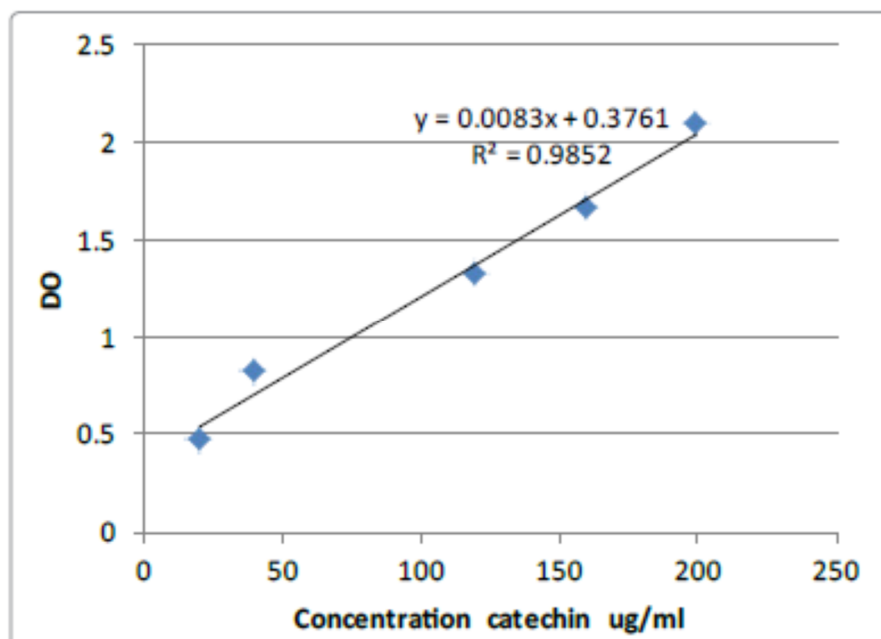


Figure 2 : Courbe d'étalonnage des Flavonoïdes

Les images de l'activité antibactérienne d'oxyde de cuivre par la méthode de disque

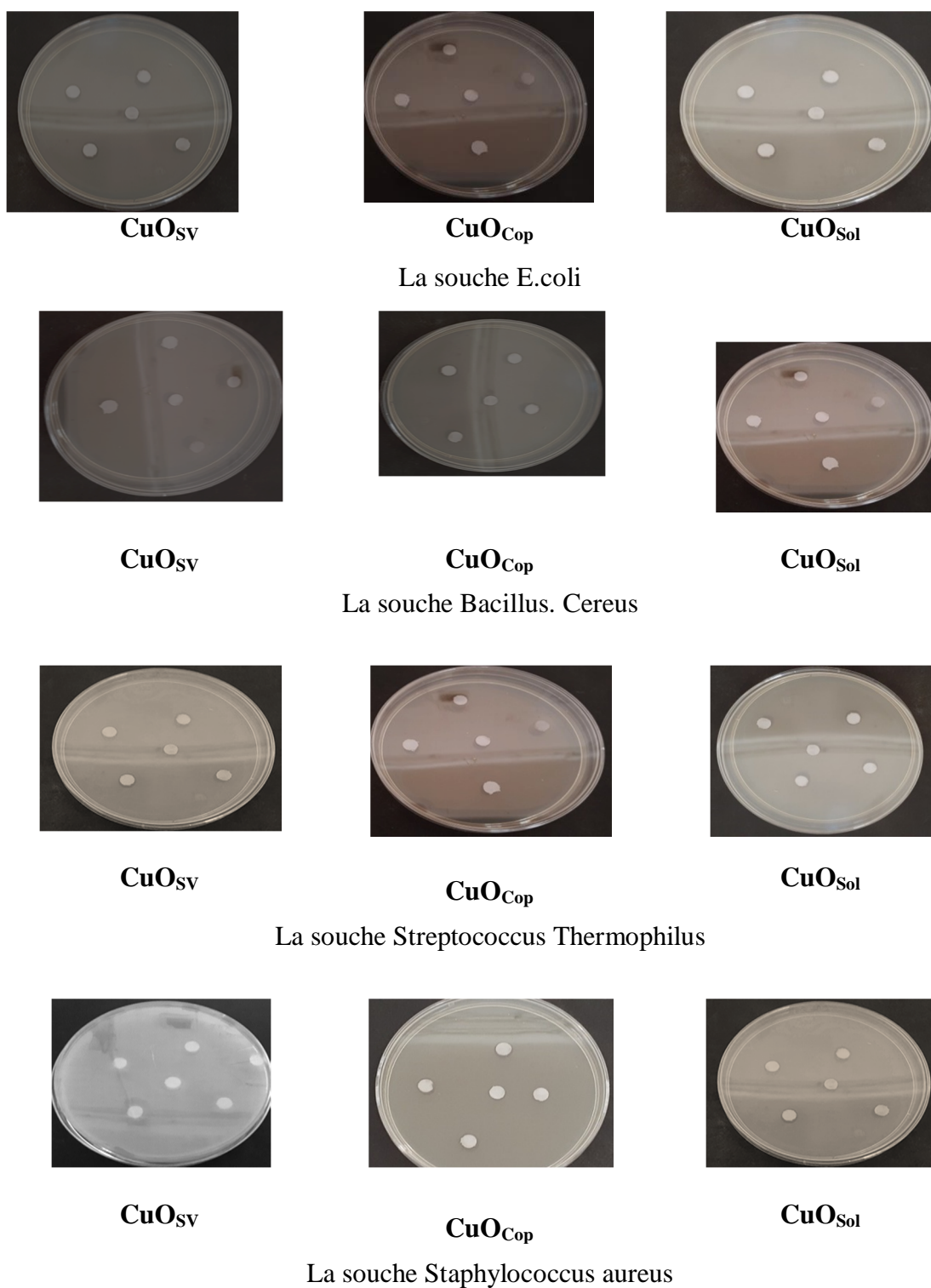
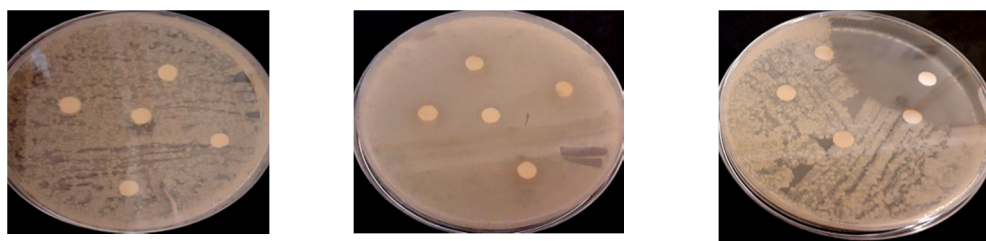


Figure 1 : L'activité antibactérienne de CuO par la méthode de disque

Résultats de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion de disque

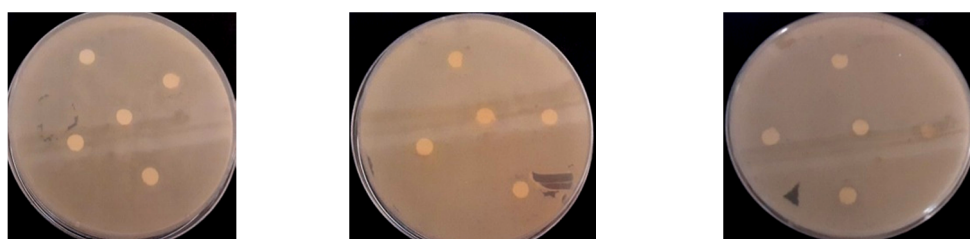


CuO_{sv}

CuO_{Cop}

CuO_{Sol}

Figure 1: Antibiogramme de *E.coli* avec CuO (2mg/ml)

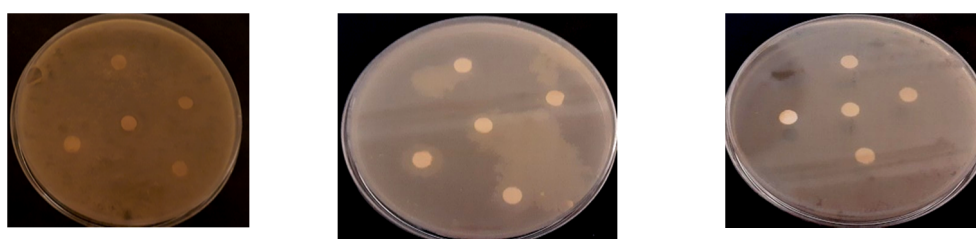


CuO_{sv}

CuO_{Cop}

CuO_{Sol}

Figure 2: Antibiogramme de *Bacillus. Cereus* avec CuO (2mg/ml)

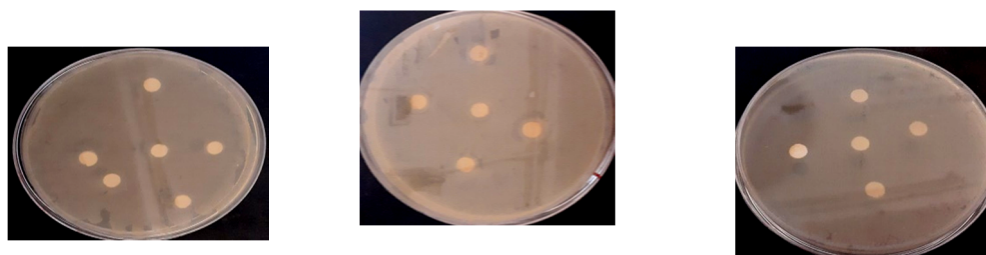


CuO_{sv}

CuO_{Cop}

CuO_{Sol}

Figure 3 : Antibiogramme de *S. Thermophilus* avec de CuO (2mg/ml)



CuO_{sv}

CuO_{Cop}

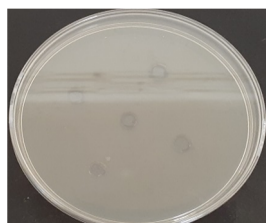
CuO_{Sol}

Figure 4 : Antibiogramme de *Staphylococcus aureus* avec CuO (2mg/ml)

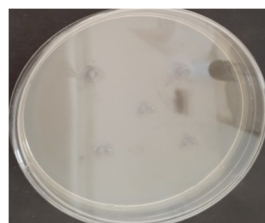
Les images de l'activité antibactérienne d'oxyde de cuivre par la méthode des puits



CuO_{SV}

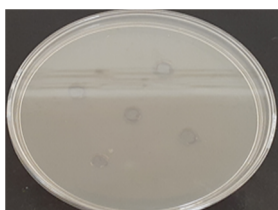


CuO_{Cop}

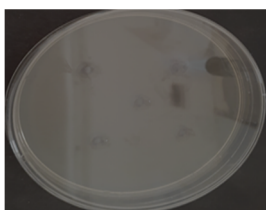


CuO_{Sol}

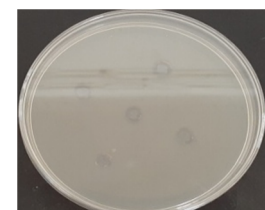
La souche E.coli



CuO_{SV}

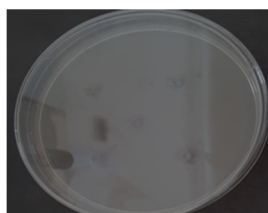


CuO_{Cop}

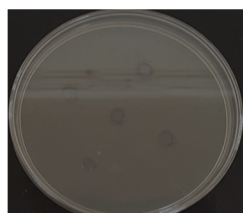


CuO_{Sol}

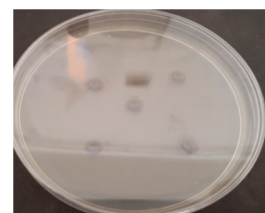
La souche Bacillus. Cereus



CuO_{SV}

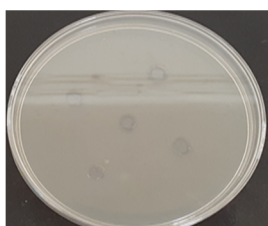


CuO_{Cop}

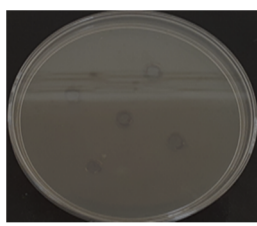


CuO_{Sol}

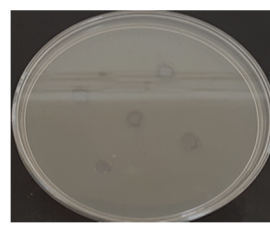
La souche Streptococcus Thermophilus



CuO_{SV}



CuO_{Cop}

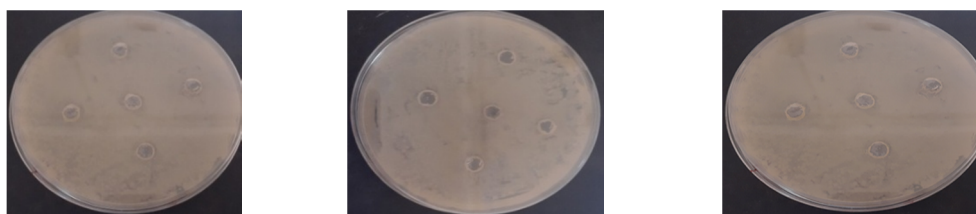


CuO_{Sol}

La souche Staphylococcus aureus

Figure 1 : L'activité antibactérienne de CuO par la méthode de puits

Résultats de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion en puits

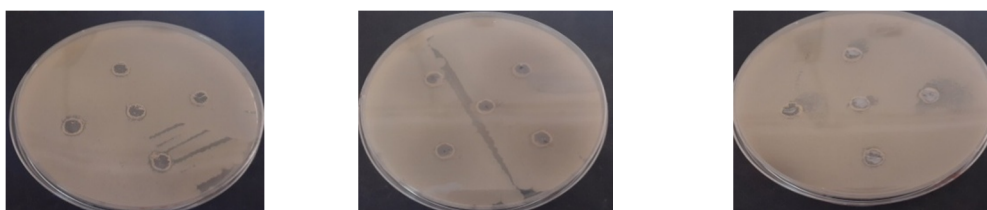


CuO_{sv}

CuO_{Cop}

CuO_{sol}

Figure 1: Résultats de diffusion en puits d' E.coli avec CuO (2mg/ml)

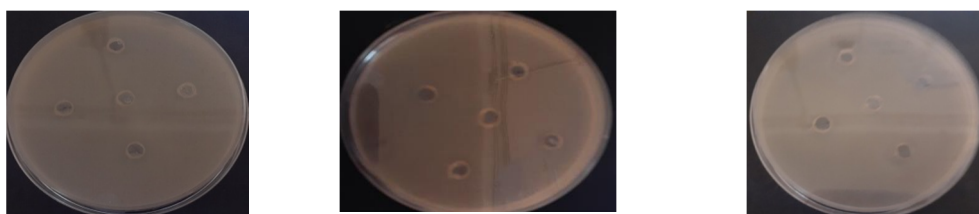


CuO_{sv}

CuO_{Cop}

CuO_{sol}

Figure 2 : Résultats de diffusion en puits de B.Cereus avec CuO (2mg/ml)

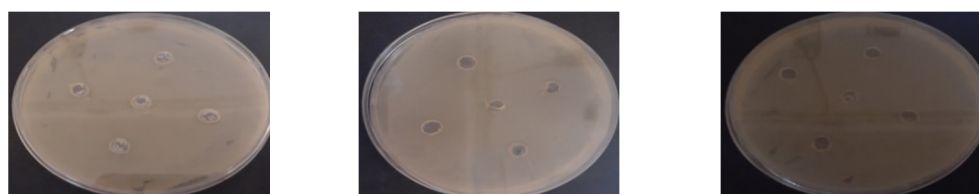


CuO_{sv}

CuO_{Cop}

CuO_{sol}

Figure 3:Résultats de diffusion en puits de S.Thermophilus avec CuO (2mg/ml)



CuO_{sv}

CuO_{Cop}

CuO_{sol}

Figure 4: Résultats de diffusion en puits de S.aureus avec CuO (2mg/ml)

Résumé : L'objectif principal de ce travail consiste à synthétiser l'oxyde de cuivre par trois méthodes différentes, à savoir ; le procédé sol-gel, précipitation et biosynthèse. Le travail a été réalisé en deux parties, la première partie est consacrée à la synthèse de poudres d'oxyde de cuivre et leur caractérisation par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge. La deuxième partie présente des tests d'activité antibactérienne des poudres synthétisées. Les résultats des deux techniques de caractérisations utilisées confirment la formation effective de la phase d'oxyde de cuivre avec une bonne cristallinité. Les résultats visuels indiquent que l'oxyde a un effet inhibiteur vis-à-vis des bactéries sélectionnées.

Mots-clés : activité antibactériens, romarin, CuO, sol-gel , co-précipitation ,biosynthèse.

Abstract: The main objective of this work is to synthesize copper oxide by three different methods, namely; the sol-gel process, precipitation and biosynthesis. The work was carried out in two parts, the first part is devoted to the synthesis of copper oxide powders and their characterization by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The second part presents tests for the antibacterial activity of the powders synthesized. The results of the two characterization techniques used confirm the effective formation of the copper oxide phase with good crystallinity. The visual results indicate that the oxide has an inhibitory effect against selected bacteria.

Keywords: antibacterial activity, rosemary, CuO, sol-gel, co-precipitation, biosynthesis.

المخلص: الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تصنيع أكسيد النحاس بثلاث طرق مختلفة وهي: عملية sol-gel والترسيب والتركيب الحيوي. تم تنفيذ العمل على جزئين ، الجزء الأول مخصص لتخليق مساحيق أكسيد النحاس وتوصيفها عن طريق حيود الأشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. يقدم الجزء الثاني اختبارات النشاط المضاد للبكتيريا في المساحيق المصنعة. تؤكد نتائج تقنيتي التوصيف المستخدمتين التكوين الفعال لمرحلة أكسيد النحاس مع تبلور جيد. كما تشير النتائج المرئية إلى أن للأكسيد تأثير مثبط ضد البكتيريا المختارة.

الكلمات المفتاحية: النشاط المضاد للبكتيريا ، إكليل الجبل ، CuO ، sol-gel ، الترسيب المشترك ، التركيب الحيوي

