

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE

N° :...../2025



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Abdelhak asma

Intitulé

***Propriétés antibactériennes des
nanoparticules d'oxyde métallique***

Soutenu le / 06 /2025 devant le jury composé de :

S. Hamrit	MCA Univ Mohamed Boudiaf de M'sila	Président
A. Mahroug	Pr Univ Mohamed Boudiaf de M'sila	Rapporteur
H. Azzeddine	Pr Univ Mohamed Boudiaf de M'sila	Examinatrice
O.Meglali	Pr Univ Mohamed Boudiaf de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

En premier lieu Je remercie le Dieu tout-puissant qui m'a donné le courage, la force et la volonté de faire ce travail.

Ce travail de mémoire a été dirigé par Monsieur Mahroug abdelhafid Professeur de l'université de Mohamed Boudiaf, M'sila. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements et ma gratitude pour la patience dont il a fait preuve dans la conduite de ce travail, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour son dévouement tout au long de la réalisation de ce travail.

Le fait que Messieurs, S.Hamrit, O.Meglali et H. Azzeddine Professeurs de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila, ont fait partie du jury de soutenance est un honneur pour moi dont je les remercie vivement.

Enfin, je voudrais remercier ma famille pour son soutien et sa motivation, en particulier ma sœur Maroua.

Sommaire

Introduction générale	1
References de l'introduction générale	4
Chapitre I : Etat de l'art	5
I.1. Introduction.....	6
I.2. Structure des bactéries.....	6
I.2.1. Généralités.....	6
I.2.2. Structure des détaillée bactéries.....	6
I.2.3. Classement des bactéries.....	7
I.2.4. Techniques d'observation de la cellule bactérienne	8
I.2.5. Les bactéries pathogènes pour l'homme.....	9
I.3. Nanoparticules	10
I.3.1. Définition des nanoparticules.....	10
I.3.2. Avantages des nanoparticules.....	10
I.3.3. Fabrication des nanoparticules.....	11
I.3.4. Méthodes de synthèse des nanoparticules.....	13
I.3.5. Domaines d'applications des nanoparticules	14
I.4. Généralités sur l'oxyde de Zinc (ZnO).....	15
I.4.1. Introduction.....	15
I.4.2. Propriétés structurales de l'oxyde de zinc (ZnO).....	16
I.4.3. Propriétés électroniques et optiques.....	18
I.4.4. Dopage de ZnO.....	20
I.4.5. Applications de ZnO.....	20
I.4.6. L'activité antibactérienne des nanoparticules de métal et d'oxyde métallique.....	22
I.5. Conclusion.....	25
Références du chapitre I	26
Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules d'oxyde de zinc(ZnO) & protocole de test antibactérien	27
II.1. Introduction.....	28
II.2. Produits chimiques	28
II.3. Synthèse de nanoparticules de ZnO pure et dopé avec différents concentrations d'argent (1, 3 mass%) par la méthode de Co-précipitation.....	28
II.4. Méthodes de caractérisation	29
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)	29
II.4.2. Spectrophotométrie UV-Visible	32
II.5. Analyse de l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO dopé Ag.....	32
II.5.1. Les souches bactériennes.....	32
II.5.2. La méthode de diffusion sur disque.....	33
Chapitre III : Résultats et discussions.....	35
III.1. Introduction.....	36
III.2. Caractérisation structural par DRX.....	36
III.3. Les propriétés optiques : Analyse par spectroscopie UV-visible.....	42
III.4. Activité antibactérienne des nanoparticules d'oxyde de zinc.....	43
III.5. Conclusion.....	47
Références du chapitre III.....	48
Conclusion Générale.....	49
Résumés en trois langues.....	50.51

Introduction générale

Les nanotechnologies constituent un pôle de recherche majeur en science des matériaux. Elles offrent de nombreuses applications innovantes. Dans cette technologie, les matériaux pertinents sont ceux dont les structures présentent des propriétés physico-chimiques et biologiques nouvelles et considérablement améliorées, ainsi que des phénomènes et fonctionnalités distincts grâce à leur taille nanométrique [1]. Cette taille nanométrique confère généralement aux nanoparticules (NPs) des surfaces plus importantes que celles des particules de taille macroscopique. Les NPs sont des particules contrôlées ou manipulées à l'échelle atomique (1 à 100 nm). Leurs propriétés dimensionnelles sont significativement différentes de celles des matériaux massifs [2].

Parmi les différents nanomatériaux, les oxydes métalliques inorganiques suscitent un grand intérêt scientifique, non seulement en tant que matériaux aux applications variées dans les hautes technologies, mais aussi en tant que matériaux susceptibles de répondre aux problèmes de santé liés à la résistance microbienne aux antibiotiques [3–6]. Les performances antimicrobiennes des oxydes de métaux, tels que ZnO [7], MgO [8], Fe₂O₃ [9], TiO₂ [10] et CuO [11], ont été largement étudiées ces dernières années.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type II.IV, qui présente des propriétés très intéressantes ; large gap (3,37 eV) et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante [12-13]. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants en font un candidat idéal pour des applications dans différents secteurs technologiques comme biomatériaux, les détecteurs d'ultraviolets (UV), diode électroluminescente, capteur chimique de gaz, les cellules solaires et la photocatalyse [14-20].

L'amélioration de propriétés de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage. Les études ont montré que l'incorporation de certains dopants comme les métaux de transition, terres rares et les métaux nobles dans la matrice des oxydes semiconducteurs, peut améliorer leurs propriétés.

Le ZnO dopé par quelques éléments comme l'aluminium [21] entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide) qui sont des oxydes qui en plus d'être transparents peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. ZnO dopés avec des métaux de transition, par exemple Co, Ni, Fe,

ont été largement étudiés en tant que semi-conducteurs magnétiques dilués [22-24]. Le ZnO dopé Ag est un bon choix pour les activités antibactériennes [25].

L'inhibition de la croissance bactérienne peut s'expliquer par une interaction spécifique avec les nanoparticules. En général, la taille des cellules bactériennes est de l'ordre du micromètre, tandis que leurs membranes externes présentent des pores de l'ordre du nanomètre. Étant donné que les nanoparticules peuvent être plus petites que les pores bactériens, elles ont une capacité unique à pénétrer la membrane cellulaire. Pour les nanoparticules de ZnO, les trois mécanismes les plus fréquemment évoqués sont : la génération d'espèces oxydantes réactives (ROS), notamment le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) et le superoxyde ($\bullet O_2^-$). Ces espèces sont internalisées dans la membrane cellulaire bactérienne et induisent la destruction de composants cellulaires tels que l'ADN et les protéines [26–28].

L'argent peut se lier à la membrane cellulaire bactérienne et l'endommager. De plus, les interactions argent-thiol dans les protéines bactériennes entraînent l'inactivation des enzymes respiratoires.

L'argent réduit la bande interdite du ZnO, diminue la recombinaison des porteurs de charge et améliore ainsi la sensibilité à la lumière visible. De plus, l'activité antibactérienne est renforcée par la capacité de l'argent Ag à détruire la paroi cellulaire bactérienne.

Parmi les nombreuses méthodes d'élaboration de NPs de ZnO, les méthodes chimiques douces en solution et notamment les méthodes sol-gel et co-précipitation [29-30] sont très intéressantes car elles permettent d'obtenir facilement des nanoparticules de ZnO de faibles tailles contrôlées et monodisperses à basse température.

Le présent travail s'inscrit dans cet objectif où l'étude a principalement porté sur l'élaboration, caractérisation et les tests antibactériens des nanoparticules d'oxyde de Zinc dopé par un élément noble (Ag).

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre présente quelques notions sur la structure des bactéries, ainsi que les nanoparticules d'oxydes de ZnO, leurs propriétés, leurs méthodes d'élaboration et les différents domaines d'applications.

Nous aborderons dans le second chapitre le protocole d'élaboration des nanoparticules de ZnO dopées Ag, les différentes techniques de caractérisation et le protocole de test antibactérien.

Dans le troisième chapitre, nous rassemblons et discutons les résultats expérimentaux concernant les propriétés et l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO. On termine notre manuscrit par une conclusion générale.

Références de l'introduction générale

- [1]. S. Pal, Y.K. Tak, J.M. Song. *Appl. Environ. Microbiol.* 73(6), 1712–1720 (2007).
- [2]. C. Buzea, I.I. Pacheco, K. Robbie, *Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity.* *Biointerphases* 2(4), MR17–MR71 (2007).
- [3] S. Parham, D.H.B. Wicaksono, S. Bagherbaigi, S.L. Lee, H. Nur, , *J. Chin. Chem. Soc.* 63 (2016) 385–393.
- [4] A. Raghunath, E. Perumal, , *Int. J. Antimicrob. Agents* 49 (2017) 137–152.
- [5] K. Gold, B. Slay, M. Knackstedt, A.K. Gaharwar, , *Adv. Ther.* 1 (2018) 1700033.
- [6] A. Azam, A.S. Ahmed, M. Oves, M.S. Khan, S.S. Habib, A. Memic, *Int. J. Nanomed.* 7 (2012) 6003–6009.
- [7] B. Lallo da Silva, M.P. Abuçafy, E. Berbel Manaia, J.A. Oshiro Junior, B.G. Chiari- Andr´eo, R.C.R. Pietro, L.A. Chiavacci, , *Int. J. Nanomed.* 14 (2019) 9395–9410.
- [8] A. Pugazhendhi, R. Prabhu, K. Muruganatham, R. Shanmuganathan, S. Natarajan, *Anticancer, J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 190 (2019) 86–97.
- [9] A. Bouafia, S.E. Laouini, . *Org. Chem.* 18 (2021) 725–734.
- [10] M. Aslam, A.Z. Abdullah, M. Rafatullah, , *J. Ind. Eng. Chem.* 98 (2021) 1–16,
- [11] F.A. Bezza, S.M. Tichapondwa, E.M.N. Chirwa, , *Sci. Rep.* 10 (2020) 16680
- [12] Ü. Özgür, Ya .I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [13] H. Morkoç, Ü. Özgür *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*, John Wiley & Sons(2008).
- [14] R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, R. Thangavel. *Mater Chem Phys* 145 (2014) 237
- [15] D. Yun, H. Ra , J. Kim , S. Jeon , S. Park c , M. Seol , S. Lee, *Applied Surface Science* 550 (2021) 149273
- [16] C. Abeda, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid. *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 855
- [17] W. Chebil, M.A. Boukadhaba, I. Madhi, , A. Fouzri, A. Lusson, C. Vilar, V. Sallet, *Physica B: Condensed Matter*, 505 (2017) 9-16
- [18] Trilok K. Pathak, Jeevitesh K. Rajput, Vinod Kumar, L.P. Purohit, H.C. Swart, R.E. Kroon, *Journal of Colloid and Interface Science* Volume 487 (2017) 378-387
- [19] Y. Jiang, W. Wang, C. Jing, C. Cao, J. Chu. *Sol–gel synthesis.* *Mater. Sci. Eng. B* 176 (2011) 1301
- [20] Lu-E Shi, Zhen-Hua Li, Wei Zheng, Yi-Fan Zhao, Yong-Fang Jin, Zhen-Xing Tang: a review, *Food Additives & Contaminants*, Vol. 31, No. 2(2014) 173–186.
- [21] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, *materials letters.* 134 (2014) 248–251.
- [22] H.J. Lee, S.Y. Jeong, C.R. Cho, C.H. Park, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4020–4022.
- [23] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, ch. Simon, B. Baveau, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3490–3492.
- [24] T. Wakano, N. Fujimura, Y. Morinaga, N. Abe, A. Ashida, T. Ito, *Physica E* 10 (2001) 260–264.
- [25] Sarah C. Motshekga, Suprakas S. Ray, *Journal of Hazardous Materials*, 262, (2013) 439-446
- [26] Z. Huang, X. Zheng, D. Yan, G. Yin, X. Liao, Y. Kang, Y. Yao, D. Huang, B. Hao, , *Langmuir* 24 (8) (2008) 4140–4144.
- [27] A. Lipovsky, Y. Nitzan, A. Gedanken, R. Lubart, *Nanotechnology* 22 (10) (2011) 105101.
- [28] T. Xia, M. Kovichich, M. Liong, L. Mädler, B. Gilbert, H. Shi, J.I. Yeh, J.I. Zink, A.E. Nel, *ACS Nano* 2 (10) (2008) 2121–2134.
- [29] R. Dadi, R. Azouani, M. Traore, C. Mielcarek, A. Kanaev, *Materials Science & Engineering C* 104 (2019) 109968
- [30] A. Singh, K. Yadav, R. Kumar, Y. Slimani, A.C. Sun, A. Thakur, P. Thakur, *Nano-Structures & Nano-Objects* 37 (2024) 101087

Chapitre I : Etat de l'art

I.1. Introduction

En raison de leurs propriétés uniques, les nanoparticules de métaux et d'oxydes métalliques en tant qu'antibactériens sont très prometteurs et suscitent un grand intérêt car ils pourraient combler les lacunes là où les désinfectants par exemple ont une activité limitée. Dans ce premier chapitre, nous aborderons une étude bibliographique générale sur les bactéries, ainsi que les propriétés, synthèse et applications des nanoparticules d'oxyde de zinc.

I.2. Structure des bactéries

I.2.1. Généralités

La cellule bactérienne est un microorganisme procaryote unicellulaire simple, de morphologie variable et de très petite taille, présentant des caractéristiques propres :

- L'absence de noyau : le matériel génétique (ADN) est libre dans le cytoplasme.
- Sa taille : varie entre 1 et 10 μm .
- Le poids d'une bactérie est d'environ 10^{-12} g
- La présence d'un seul chromosome circulaire.
- L'absence de mitochondries.

Son mode de reproduction : division simple par scissiparité. En moyenne une bactérie prend 20 minutes pour se diviser. Lorsque les conditions de vie deviennent défavorables la bactérie prend la forme de «spore» qui lui permet de résister à ces conditions de vie défavorables.

Leur structure est variable : la capsule (protection supplémentaire), la flagelle (facilite la mobilité) et les pilis (adhésion). Mais une bactérie est toujours constituée de : la paroi (structure), la membrane cytoplasmique (échange), le cytoplasme (favorise les réactions chimiques), le chromosome bactérien (matériel génétique).

I.2.2. Structure détaillée des bactéries :

a) Enveloppe cellulaire:

- ✓ **Capsule (facultatif)** : Couche externe gluante qui protège la bactérie et contribue à sa virulence.
- ✓ **Paroi cellulaire** : Constituée de peptidoglycane, elle assure la rigidité et la forme de la bactérie.
- ✓ **Membrane plasmique** : Séparant le cytoplasme de l'environnement externe, elle joue un rôle important dans le transport et le métabolisme.

b) **Constituants internes:**

- ✓ **Cytoplasme :** Matériau cellulaire contenant les ribosomes, le nucléoïde et d'autres composants.
- ✓ **Nucléoïde :** Région contenant l'ADN bactérien, qui n'est pas enfermé dans un noyau comme dans les cellules eucaryotes.
- ✓ **Ribosomes :** Structures impliquées dans la synthèse des protéines.

c) **Appendices (facultatifs):**

- ✓ **Flagelles :** Structures permettant la mobilité.
- ✓ **Pili :** Structures permettant l'adhésion à d'autres cellules ou surfaces.

La figure I.1. Représente la structure détaillée d'une cellule bactérienne.

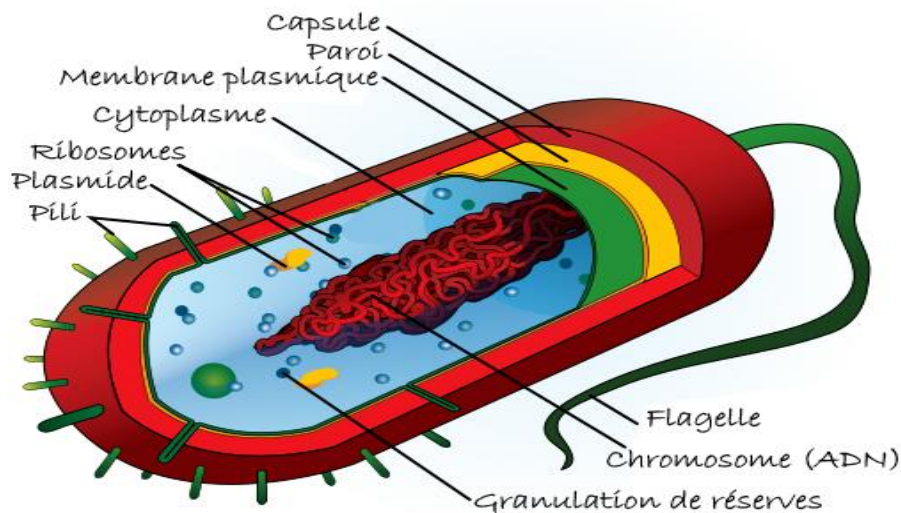


Figure I.1. Cellule bactérienne

I.2.3. Classement des bactéries :

Elles peuvent être classées en trois formes de base

a) **Formes:**

- ✓ **Coques:** Forme sphérique. (vois figure I.1)
- ✓ **Bacilles:** Forme de bâtonnet.
- ✓ **Spirochètes:** Forme de spirale ou d'hélice.

b) **Besoin en oxygène:**

- ✓ **Aérobies:** Nécessitent de l'oxygène pour vivre et se développer.
- ✓ **Anaérobies:** Ne peuvent pas survivre en présence d'oxygène.

c) Coloration de Gram:

- ✓ **Gram positives:** Les bactéries qui se colorent en bleu après la coloration de Gram. Elles ont une paroi cellulaire plus épaisse, contenant beaucoup de peptidoglycane.
- ✓ **Gram négatives:** Les bactéries qui se colorent en rouge après la coloration de Gram. Elles ont une paroi cellulaire plus fine, contenant moins de peptidoglycane.

La figure I.2. Représente les différentes morphologies microscopiques des bactéries

Points importants:

- Les bactéries sont des procaryotes, ce qui signifie qu'elles n'ont pas de noyau et d'organites membranaires comme les eucaryotes.
- La diversité des formes bactériennes (cocci, bacilles, spirilles) est influencée par la paroi cellulaire et le cytosquelette.
- La composition de la paroi cellulaire (peptidoglycane) est un facteur clé dans la classification des bactéries (Gram positif ou Gram négatif).

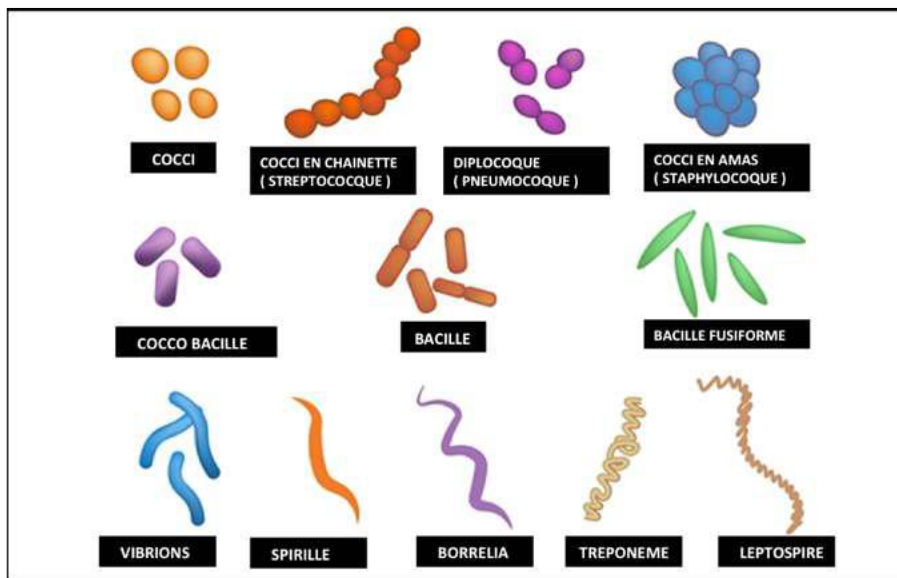


Figure I.2. Morphologie microscopique des bactéries.

I.2.4. Techniques d'observation de la cellule bactérienne :

L'étude des bactéries exige des techniques et un processus à suivre :

a) **Culture bactérienne** : la croissance bactérienne peut être obtenue au laboratoire dans des milieux de culture, composés d'une solution aqueuse de nutriments, réunissant toutes les substances requises pour la croissance (carbone, énergie, azote, oligoéléments et autres).

b) **Observation** : on distingue 2 types :

- Observation macroscopique s'effectue à l'oeil nu et consiste à la description des colonies (forme, pourtour, couleur, surface ...), ainsi que le dénombrement.

- Observation microscopique permet la caractérisation de la morphologie et de certaines structures cellulaires.

✓ Observation directe : à l'état frais entre lame et lamelle, sans aucune préparation de l'échantillon, permet d'observer la forme, la mobilité et le type de regroupement cellulaire

✓ Observation par coloration : l'échantillon subit avant son observation un traitement de préparation, comprend une fixation et une coloration qui mette en évidence une structure cellulaire donnée.

I.2.5. Les bactéries pathogènes pour l'homme

Sont les principales responsables des infections nosocomiales : des entérobactéries à coloration Gram négative (*E. coli* et *Klebsiella pneumoniae*), un coque à coloration Gram positive (*S.aureus*), un bacille à coloration gram négative (*P.aeruginosa*), une levure (*C.albicans*) et [1].

a) **Escherichia coli**

Escherichia coli (colibacille) est une entérobactérie mobile capable de fermenter la lactose et de produire de l'indole. *E. coli* est un commensal du tube digestif de l'homme et de nombreux animaux.

E. coli est un bacille à Gram négative, disposée séparément ou par paires. Il est mobile par les flagelles péritriches, bien que certaines souches ne soient pas mobiles.

b) **Staphylococcus aureus**

S. aureus est un commensal de la peau et des muqueuses de l'homme et des animaux (rhino-pharynx, intestin). On le retrouve sur la muqueuse nasale d'un tiers environ des sujets normaux. Éliminé dans le milieu extérieur, cette bactérie peut survivre longtemps dans l'environnement. Les staphylocoques sont des bactéries sphériques à Gram positif qui apparaissent dans des grappes microscopiques ressemblant à une structure semblable à celle du raisin. *S. aureus* est considérée comme la troisième cause de désordres d'origine alimentaire dans le monde.

c) Pseudomonas aeruginosa

Pseudomonas aeruginosa appartient à la classe des γ protéobactéries. C'est un bâtonnet aérobic à Gram négatif appartenant à la famille Pseudomonadaceae dont le biotope est l'environnement (sol, eau). Cependant, il est aussi isolé à la surface des plantes et parfois à la surface des animaux. *P. aeruginosa* est principalement un agent pathogène nosocomial.

d) Candida albicans

Candida albicans appartient à l'ordre Saccharomycetales du phylum Ascomycota. Habitant normal des membranes muqueuses chez l'homme, il est également un agent pathogène courant qui cause des infections de la peau et des muqueuses. Bien que ces infections soient généralement locales et faciles à traiter chez les personnes immunocompétentes, elles peuvent être systémiques et mettre la vie en danger chez les personnes immunodéprimées. *C. albicans* est diploïde et présente une hétérozygotie naturelle considérable. Il est également dimorphique avec une forme unicellulaire (levure) et une forme multicellulaire (hyphal) associée à une pathogénicité.

e) Klebsiella pneumoniae

La *Klebsiella pneumoniae* est une bactérie de la famille Enterobacteriaceae, des bacilles gram négatif. Leur habitat, si l'on peut dire, se situe à la fois dans le tube digestif et dans l'appareil respiratoire. On la trouve également dans la nature.

La figure I.3. Représente les différentes bactéries pathogènes pour l'homme.

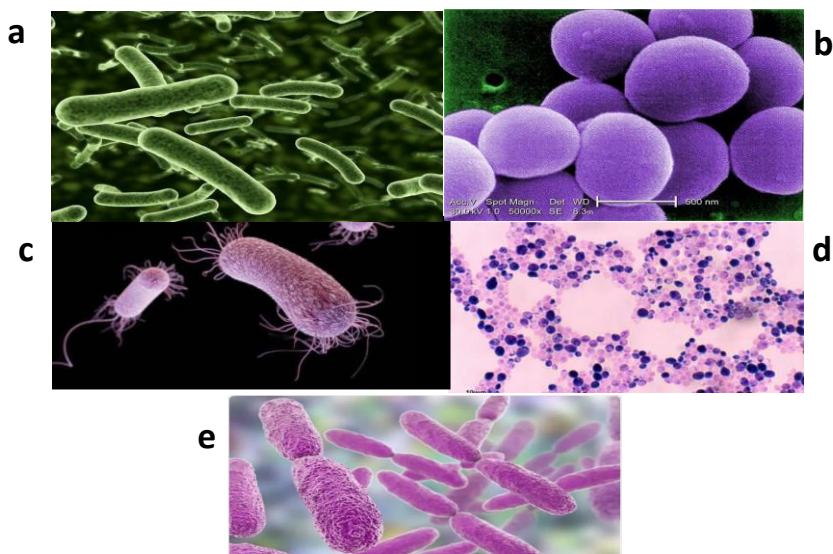


Figure I.3. Les bactéries pathogènes : *Escherichia coli* (a), *Staphylococcus aureus* (b), *Pseudomonas aeruginosa* (c), *Candida albicans* (d), *Klebsiella pneumoniae* (e).

I.3.Nanoparticules

I.3.1. Définition des nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Figure I.4).

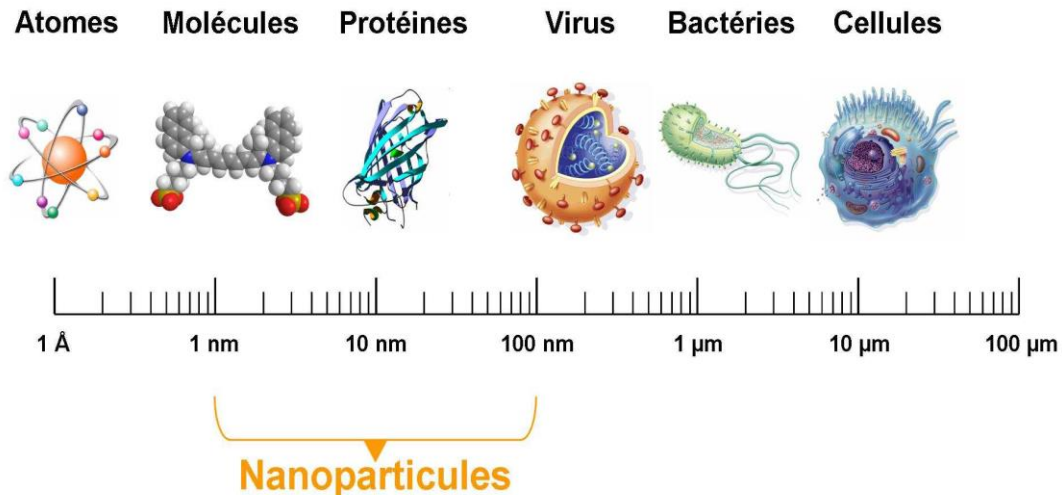


Figure I.3. Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques.

I.3.2. Avantages des nanoparticules

La faible taille des nanoparticules leur confère des propriétés intéressantes:

✓ **Le confinement quantique**

Dans un solide, l'absorption des photons du proche infrarouge à l'ultraviolet est conditionnée par les niveaux d'énergie des électrons dans le matériau. Un photon d'énergie E ne sera absorbé par le matériau que s'il existe un niveau d'énergie vide d'électrons situé à une énergie E d'un niveau d'énergie plein d'électrons. Après absorption, la paire de porteurs créés « électron-trou » peut être assimilée à une particule unique appelée un exciton. Cette particule est caractérisée par son rayon de Bohr qui est la moitié de la distance moyenne entre l'électron et le trou. Lorsque la taille du matériau atteint des tailles de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton, celui-ci doit fatalement diminuer. Or les niveaux d'énergie de l'exciton sont inversement proportionnels au rayon de Bohr. Ceci se traduit en pratique par un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergies et donc les petites longueurs d'ondes lorsque la taille des particules diminue. C'est ce que l'on appelle le décalage vers le bleu ou « blue shift » en anglais.

✓ Le confinement spatial

Le confinement spatial est un simple effet statistique. Il traduit le fait que la probabilité d'avoir un défaut à l'intérieur d'une particule diminue fortement lorsque la taille devient inférieure à la distance moyenne entre deux défauts dans le matériau massif. De ce fait lorsque dans un matériau il y a une compétition entre un processus faisant intervenir les défauts en volume et un processus intrinsèque au matériau, c'est ce deuxième qui devient prépondérant aux très petites tailles. Un très bon exemple de cet effet est certainement la très forte luminescence du silicium nanocristallin. Dans le silicium une paire « électron-trou » peut se désexciter de deux façons, soit radiativement en émettant un photon d'énergie correspondant au gap du matériau, soit non radiativement sur un défaut du cristal. Même pour du silicium extrêmement pur c'est ce deuxième processus qui domine très largement car le rayon de capture des défauts est énorme ($\sim \mu\text{m}$). Dans des nanostructures dont la taille devient inférieure à la distance moyenne entre deux défauts, la probabilité d'avoir une particule sans défaut augmente et ce d'autant plus que la taille est petite. Le processus radiatif n'a alors plus de concurrence et devient prépondérant.

✓ Des effets de surface

Là aussi c'est un effet purement statistique. Lorsque la taille des particules diminue fortement le rapport surface sur volume augmente. Ce qui implique, pour une taille très petite, que tous les porteurs « voient » la surface. Un exemple des matériaux de choix pour des applications en catalyse et détection du fait de la très grande surface spécifique qui leur est associée. Dans le cas des matériaux dopés, l'augmentation du rapport surface sur volume entraîne une forte élévation de la probabilité de trouver le dopant en surface. Ce qui augmente de façon notable l'efficacité du dopage (vois figure I.5).

I.3.3. Fabrication des nanoparticules

Les nanoparticules peuvent être synthétisés selon deux approches différentes (Figure I.5):

L'approche « ascendante », Bottom-Up vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.

L'approche « descendante » Top-Down est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement

sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. Le broyage à haute énergie est l'une des principales techniques utilisées dans cette approche actuellement.

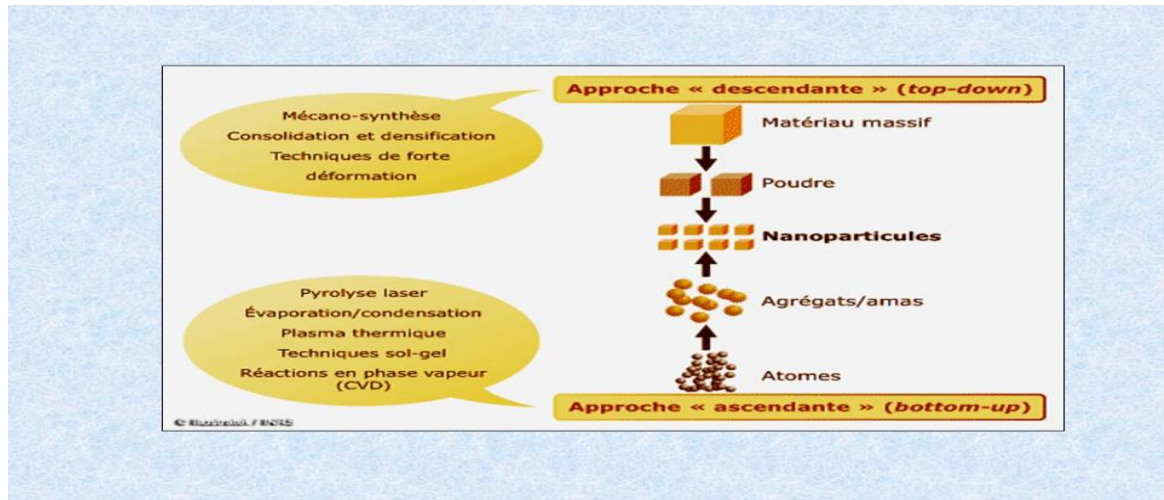


Figure I.4. Procédés de fabrication de nanoparticules

La figure I.6. représente les différentes nanostructures de l'oxyde de Zinc.

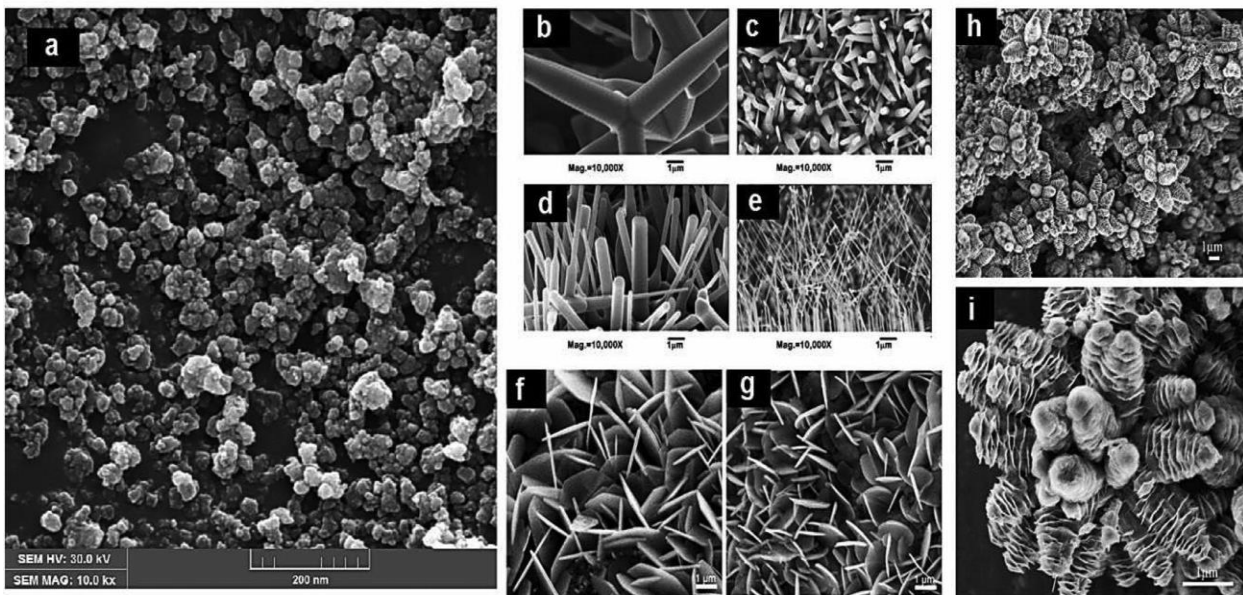


Figure I.5. Différentes nanostructures de ZnO: (a) 0D, (b–e) 1D, (f–g) 2D, (h–i) 3D [2-4]

I.3.4. Méthodes de synthèse des nanoparticules

La synthèse de nanoparticules est une technique essentielle dans l'ingénierie moderne, permettant la création de particules qui trouvent des applications dans des domaines variés tels que l'électronique, la médecine et l'environnement. Les méthodes de synthèse varient grandement en fonction des matériaux et des propriétés requises des nanoparticules.

a) Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques sont parmi les plus couramment utilisées pour la production de nanoparticules. Elles incluent des techniques variées telles que :

- ✓ Réaction de précipitation : Formation de nanoparticules via une réaction chimique en solution, souvent utilisée pour créer des nanoparticules métalliques.
- ✓ Réaction de réduction : Les ions métalliques sont réduits pour former des particules nanométriques. Par exemple, dans la création de nanoparticules d'argent, le nitrate d'argent est réduit par un agent comme l'acide ascorbique.
- ✓ Méthode sol-gel : Un sol est formé et ensuite transformé en gel, où les nanoparticules se forment par le biais de l'évaporation du solvant.

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode de précipitation chimique.

b) Les méthodes physiques

Les méthodes physiques sont souvent utilisées pour contrôler précisément la taille et la forme des nanoparticules. Les méthodes incluent :

- ✓ Evaporation-condensation : Un matériau est vaporisé dans une chambre, et la vapeur se condense ensuite sous forme de nanoparticules.
- ✓ Pyrolyse laser : c'est une méthode souple et efficace de synthèse de poudres nanométriques. Elle repose sur l'interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO₂ et un flux de réactifs.

c) Méthodes biologiques

La synthèse biologique, ou biosynthèse, est une approche alternative qui utilise des organismes vivants ou des extraits biologiques pour produire des nanoparticules. Avantages:

- ✓ Faible consommation d'énergie, car les réactions se déroulent souvent à température ambiante.
- ✓ Minimise l'utilisation de réactifs toxiques, réduisant ainsi l'impact environnemental.

I.3.5. Domaines d'application des nanoparticules :

Les nanoparticules, avec leur taille nanométrique et leurs propriétés uniques, ouvrent des perspectives d'application variées dans de nombreux domaines, allant de la santé à l'environnement en passant par l'industrie et l'énergie.

✓ **Santé et biomédecine :**

Diagnostic : Nanoparticules utilisées pour l'imagerie médicale, le marquage cellulaire, le suivi de biomolécules, les tests de grossesse (détection de l'hormone hCG) et la détection d'autres biomarqueurs.

Thérapie : Les nanoparticules peuvent servir de vecteurs pour l'administration de médicaments (nanomédicaments), notamment dans les traitements anticancéreux, les vaccins (comme celui contre la toxoplasmose), et les immunothérapies.

Développement de biomatériaux : Les nanoparticules sont utilisées pour améliorer les performances de biomatériaux (par exemple, pour des implants médicaux).

✓ **Industrie et environnement :**

Électronique et optique : Les nanoparticules sont utilisées dans la fabrication d'écrans, de dispositifs optiques et de capteurs.

Revêtements et textiles : Pour améliorer la résistance, la durabilité et les propriétés fonctionnelles (anti-UV, antibactériennes, etc.).

Catalyse : Les nanoparticules sont utilisées comme catalyseurs pour diverses réactions chimiques, notamment dans l'industrie pétrochimique.

✓ **Energies renouvelables :**

Dans la production d'hydrogène, les panneaux solaires et les batteries.

✓ **Purification de l'eau :**

Les nanoparticules sont utilisées dans les systèmes de filtration pour éliminer les contaminants (métaux lourds, polluants).

✓ **Agriculture :**

Pour le développement de nouveaux engrais et pesticides plus efficaces et plus respectueux de l'environnement.

✓ **Cosmétiques :**

Les nanoparticules sont utilisées pour améliorer la performance des produits cosmétiques (crèmes solaires, produits de soins, etc.).

✓ **Domaine alimentaire :**

Pour améliorer les propriétés des aliments, leur conservation et leur sécurité.

✓ **Aéronautique et automobile :**

Pour la fabrication de matériaux légers et résistants.

Parmi les oxydes métalliques les plus importants, on trouve l'oxyde de zinc, que nous utiliserons dans notre étude.

I.4. Généralités sur l'oxyde de Zinc (ZnO)

I.4.1. Introduction

Les semi-conducteurs à base d'oxyde suscitent de plus en plus d'intérêt en tant que nouveaux matériaux susceptibles de remettre en cause la suprématie du silicium. Les oxydes métalliques sont connus depuis de nombreuses années en raison de l'intérêt industriel de leurs propriétés uniques

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène. Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : CuO, ZnO, ... et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO₃. Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques. La première concerne les types P (conduction par trous) comme l'oxyde de cuivre CuO. La seconde famille regroupe les types N (conduction par électrons) comme l'oxyde de zinc ZnO.

Le ZnO est l'un des oxydes métalliques les plus importants qui ont été largement étudiés. Ce semi-conducteur possède plusieurs propriétés intéressantes : une bonne transparence, une mobilité des électrons importante, une large bande interdite et une forte luminescence à température ambiante. L'oxyde de Zinc est un composé inorganique de formule ZnO, constitué d'atome de zinc et d'atome d'oxygène. Il existe sous forme naturelle, dans la couche terrestre sous la forme de Zincite minérale, contenant, en général, une certaine quantité de manganèse et d'autres éléments dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie [5] (couleur rouge ou orange à cause des impuretés de manganèse Mn), mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive de couleur blanche (Figure I.6). Le tableau I.1. Représente quelques propriétés générales de ZnO

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur la terre. C'est un

atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. Haute transparence dans le visible et proche de l'infra-rouge. Possibilité de préparer des films minces avec hautes concentrations des dopants : densité des électrons $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et basse résistivité $< 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Possibilité de préparer des films minces de TCO sur une large surface $> 1 \text{ m}^2$ par différentes méthodes d'élaboration [6]. Le tableau I.1 illustre quelques propriétés générales de ZnO.

Suivant ses propriétés électriques, optiques et magnétiques, l'oxyde de zinc est un bon semiconducteur ce qui lui vaut un intérêt pour des applications potentielles dans les domaines du photovoltaïque, des diodes électroluminescentes, des oxydes transparents conducteurs, des capteurs et dans la spintronique.

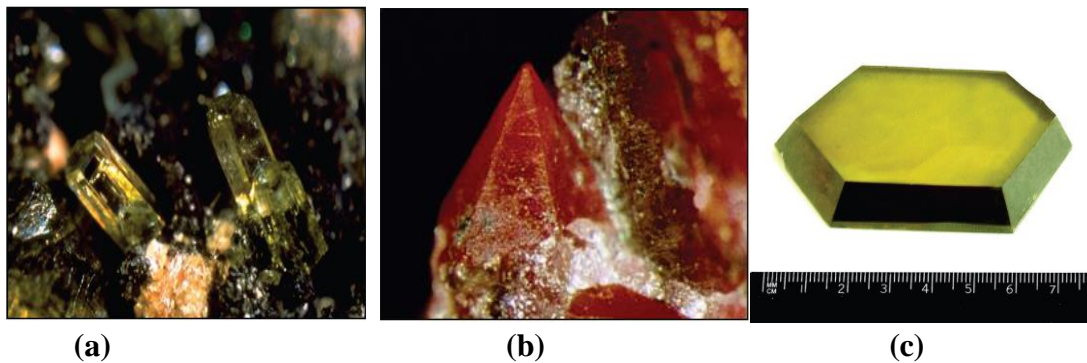


Figure I.6. Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).

Masse volumique	5.67 g / cm³
Masse molaire	81.37g/mol
Point de fusion	1975 °C
Température d'ébullition	2360°C
Enthalpie de formation	83.17 Kcal / mol
Solubilité dans H₂O à 29 °C	0.00016 g / 100 ml

Tableau I.1. Quelques propriétés générales de ZnO

I.4.2. Propriétés structurales de l'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) peut se présenter sous trois différentes formes cristallines (FigI.7) [7] :

- Structure Wurtzite hexagonale B4.
- Structure cubique de Zinc blende B3.
- Structure cubique de sel gemme métastable B1 (Rocksalt, même structure que le chlorure de sodium) qui se forme à haute pression (10-15 GPa).

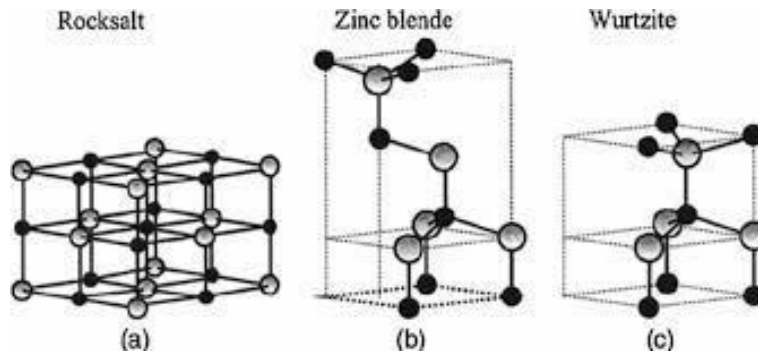


Figure I.8. Structures cristallines de ZnO.

La structure la plus stable et commune sous les conditions atmosphériques normales (température et pression ambiante) est wurtzite du ZnO et sous forme d'un réseau hexagonale, appartenant au groupe d'espace $P6_3mc$. La maille hexagonale de la structure wurtzite est constituée d'une interpénétration de sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{+2} , séparées le long de l'axe (c) par la coordonnée μ définie par [8]:

$$\mu = 1/4 + c^2/3a^2$$

Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 3.2496 \text{ \AA}$, $c = 5.2042 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$ [7,9-10], avec un rapport de $c/a=1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a=1.633$). Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. Cette maille compte donc 12 atomes: 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les basses et 2 sur les arêtes.

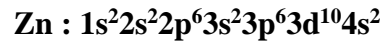
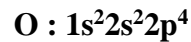
La maille prismatique est constituée de 4 atomes, dont les coordonnées sont: $O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2)$ et $Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8)$.

Suivant les rayons ioniques de Zn^{+2} (0.06nm) et de O^{2-} (0.138nm), on peut dire que la structure de ZnO est relativement ouverte, dont les atomes de Zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [11-12], laissant des espaces vides de rayon 0.95 \AA . Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes d'origine en excès puissent se loger en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde comme la luminescence, photoconductivité, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du matériau.

I.4.3. Propriétés électroniques et optiques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-IV à large bande interdite directe de 3.37 eV à température ambiante [13]. Cette énergie appelée également gap correspond à celle

qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Les configurations électroniques de l'oxygène et du zinc sont :



La structure de bande de ZnO est liée d'une part à sa structure cristallographique et d'autre part aux configurations électroniques de l'oxygène et du zinc, où les états 2p de l'oxygène forment la BV et les états 4s du zinc constituent la BC du semi-conducteur de ZnO. La séparation de ces deux bandes est illustrée sur la Figure I.9 (Le ZnO non dopé est un semi-conducteur à large bande interdite directe ($\sim 3,3$ eV) avec une structure cristalline hexagonale wurtzite stable. Sa bande de valence est dominée par les orbitales 2p de l'oxygène, tandis que la bande de conduction est principalement constituée des orbitales 4s du zinc. Ces propriétés en font un matériau transparent dans le visible, avec des applications en optoélectronique). Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct (caractéristique de l'existence d'une énergie minimale dans la BC et une énergie maximale dans la BV). La valeur de cette bande interdite est d'environ 3.37 eV, correspondant à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet d'environ 369 nm. Ce matériau est susceptible de laisser passer la lumière visible supérieure à 90 % du fait de son grand gap.

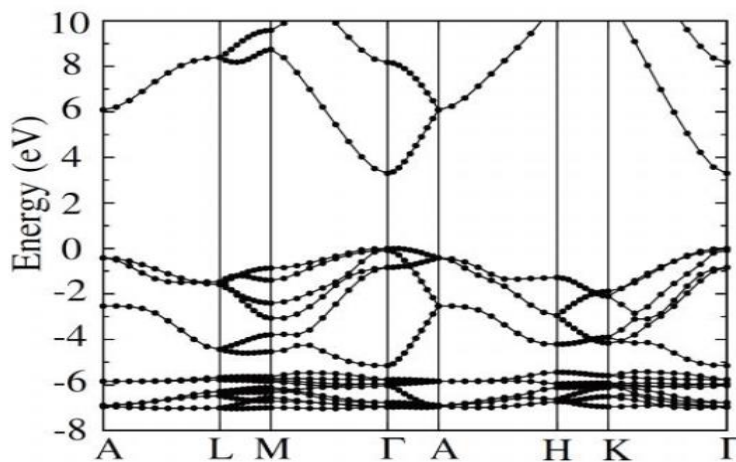


Figure I.9. Structure de bande de ZnO [14]

Une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ces deux particules sont liées par l'interaction de coulomb en formant une seule quasi-particule appelée l'exciton, d'une énergie estimée à 60 meV [13], cette énergie de liaison est supérieure à l'énergie

thermique à 300 K qui est d'environ 25 meV, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement. Cette caractéristique de ZnO est très importante en optique puisqu'un électron dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter en émettant un photon UV, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. Toutes ces propriétés lui permettent d'être un concurrent direct de quelques semiconducteurs comme le nitrure de gallium (GaN), connu comme un matériau très utilisé dans de nombreuses applications de micro et optoélectronique, et qui possède de nombreuses propriétés structurales et optoélectroniques similaires à celles du ZnO [15].

Suivant la technique et les paramètres de synthèse, certains défauts et impuretés seront existés dans le matériau. Ces défauts ont un effet très important sur les propriétés des matériaux. Ils peuvent introduire des niveaux d'énergies supplémentaires dans la bande interdites (donneurs où accepteurs). Pour le ZnO, on distingue deux types de défauts (figures I.9). Les défauts dits "profonds", dont les niveaux énergétiques sont implantés à quelques centaines de meV ou quelques eV des bandes de valence et de conduction, ces défauts sont défauts intrinsèques dans le film de ZnO, tels que les lacunes d'oxygène et de zinc, oxygène et zinc interstitiels et les antisites (Zn_O , O_{Zn}), donneront une luminescence dans le visible, et des défauts dit "peu profonds" situés eux à quelques dizaines de meV de ces mêmes bandes. Ces derniers défauts sont des défauts "dopants" [8, 16].

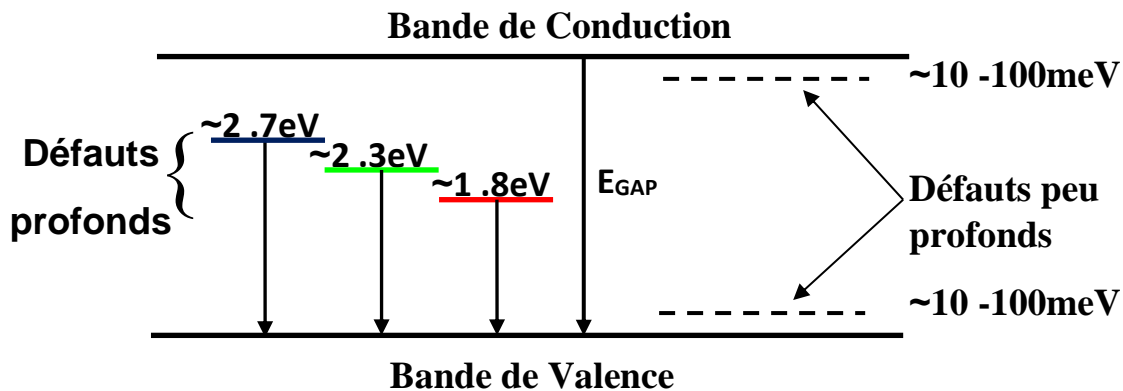


Figure.I.10. Implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds [8].

I.4.4. Dopage de ZnO

L'amélioration des propriétés du ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage (sites substitutionnels ou interstitiels au sein de la matrice de ZnO). Cette opération, selon le type de dopant, par exemple permet d'augmenter le nombre de porteurs de charges libres ou l'obtention des oxydes magnétiques dilués ("Diluted Magnetic Semi-conductor" DMS). A cet effet, ils

existent plusieurs études et résultats dans la littérature montrant qu'il est possible de doper la matrice de ZnO avec les éléments généralement métalliques selon les propriétés physiques souhaitées.

Nous pouvons citer par exemples : Le ZnO dopé par quelques éléments comme l'aluminium [17] entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide) qui sont des oxydes qui en plus d'être transparents peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage par un métal. Pour les propriétés magnétiques on peut citer le ZnO dopé Co [18]. Le ZnO dopé Ag est un bon choix pour les activités antibactériennes [19].

I.4.5. Applications de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) possède de nombreuses applications en raison de ses propriétés uniques. Voici une liste plus détaillée des applications de l'ZnO [20-26] :

✓ **Crèmes solaires :**

Le ZnO est un ingrédient courant dans les crèmes solaires pour sa capacité à bloquer les rayons UV.

✓ **Pommades et produits apaisants :**

Il aide à calmer les irritations cutanées et à favoriser la cicatrisation.

✓ **Peints et revêtements :**

Il peut être utilisé comme pigment et pour ses propriétés anticorrosion.

✓ **Céramique et verre :**

Il est utilisé pour produire des céramiques blanches et des verres opaques.

✓ **Lubrifiants :**

Le ZnO peut améliorer les propriétés lubrifiantes de certains matériaux.

✓ **Semi-conducteurs :**

Le ZnO est un matériau semi-conducteur utilisé dans de nombreux dispositifs électroniques, comme les cellules solaires et les diodes.

✓ **Photodétecteurs :**

Des diodes basées sur des nanofils de ZnO peuvent être utilisées pour détecter la lumière dans le visible et le proche infrarouge.

✓ **Cellules solaires :**

Le ZnO est utilisé comme couche conductrice transparente dans les cellules solaires à colorant.

✓ **Batteries :**

Le ZnO peut être utilisé comme matériau d'électrode dans les batteries lithium-ion.

✓ **Applications photocatalytiques :**

Le ZnO peut être utilisé comme photocatalyseur pour dégrader les polluants organiques.

✓ **Détection de gaz :**

Le ZnO peut être utilisé pour détecter des gaz tels que le CO₂.

✓ **Purification de l'eau :**

Les nanofils de ZnO peuvent être utilisés pour purifier l'eau.

✓ **Agriculture :**

Les nanoparticules le ZnO peuvent être utilisées comme biopesticide ou pour améliorer la croissance des plantes.

✓ **Textile :**

Le ZnO peut être utilisé pour imprégner les tissus avec des propriétés antibactériennes.

✓ **Industrie pharmaceutique :**

Le ZnO peut être utilisé dans divers produits pharmaceutiques, notamment des produits de soins de la peau.

✓ **Rubans adhésifs de premiers secours :**

Le ZnO est présent dans les rubans adhésifs pour ses propriétés cicatrisantes et protectrices.

✓ **Matériaux piézoélectriques :**

Le ZnO est un matériau piézoélectrique qui peut être utilisé pour convertir l'énergie mécanique en énergie électrique.

✓ Antibactérien :

Le ZnO peut être utilisé comme agent antibactérien dans différents domaines, notamment l'industrie alimentaire et les cosmétiques.

Les activités antibactériennes des nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques (NPs) sont discutées en détail dans la section suivante, car c'est l'objectif de ce travail.

I.4.6. L'activité antibactérienne des nanoparticules de métal et d'oxyde métallique

Les métaux, les oxydes métalliques et les nanoparticules organiques en tant qu'antibactériens sont très prometteurs et suscitent un grand intérêt car ils présentent une diversité de propriétés de composition chimique intrinsèques et modifiées. Ainsi, il n'est pas surprenant qu'ils aient de nombreux modes d'action [27-28]. Le mécanisme létal des nanoparticules métalliques est toujours en discussion, mais trois mécanismes principaux sont supposés [1] (figure I.11.a). La formation d'espèces oxydantes réactives (ROS), deuxièmement, le processus de libération des ions, et, enfin, l'interaction des NP avec la membrane cellulaire. Les NPs métalliques comparés à leurs sels ont un potentiel accru de lutte contre les infections bactériennes. La taille des NPs influence principalement le mécanisme antibactérien.

✓ Contact avec la paroi

La première étape du mécanisme antibactérien est constituée par les ions métalliques de la gamme nanométrique qui parviennent à la cellule via une protéine transmembranaire. Après fixation aux cellules bactériennes, on constate la production de changements structurels dans la membrane cellulaire et un blocage des canaux de transport, le processus entier dépend de la taille. Les petites NPs sont plus efficaces, tandis que les NPs plus grandes ont une surface absolue supérieure permettant une meilleure propriété d'adhérence des forces de Van der Waals. Ensuite, les NPs peuvent être internalisées, produire une ionisation à l'intérieur de la cellule et endommager les structures intracellulaires, entraînant la mort cellulaire.

✓ Génération des espèces oxydantes réactives (ROS)

La production d'espèces oxydantes réactives (ROS) par les NPs métalliques joue un rôle important dans leur efficacité antibactérienne. Les ROS sont constitués d'oxydants à vie courte, tels que les radicaux superoxydes ($\bullet O_2^-$), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) et l'oxygène singulet (1O_2). En raison de la haute réactivité de ces espèces, les ROS peuvent endommager le peptidoglycane et les membranes cellulaires, l'ADN,

l'ARNm, les ribosomes et les protéines. Les ROS peuvent également inhiber la transcription, la traduction, l'activité enzymatique et la chaîne de transport d'électrons. Certains NPs d'oxydes métalliques reposent sur la génération de ROS en tant que mécanisme principal de toxicité.

✓ L'inactivation des protéines et destruction de l'ADN

Les atomes de métaux ont tendance à se lier au groupe thiol des enzymes et à désactiver ensuite la fonction des enzymes. Il est également suggéré que des ions métalliques se fixent entre les paires de bases pyrimidine et purine, perturbant ainsi la liaison de l'hydrogène entre deux brins antiparallèles et détruisant la molécule d'ADN. Bien que cela doive être approfondi, il est constaté que les ions métalliques ont tendance à se fixer à l'ADN, une fois qu'ils pénètrent dans la cellule.

Figure I.11 représente les mécanismes d'action suggérés des nanoparticules de ZnO contre les bactéries. (1) Les nanoparticules de ZnO libèrent des ions Zn^{2+} , qui peuvent être internalisés dans la cellule bactérienne et perturber le système enzymatique. (2) Production de ROS (provoquant la destruction de membrane et de composants cellulaires tels que l'ADN, les protéines et les lipides). (3) L'internalisation dans la cellule bactérienne et le contact direct provoquent des dommages tels que la perte d'intégrité cellulaire.

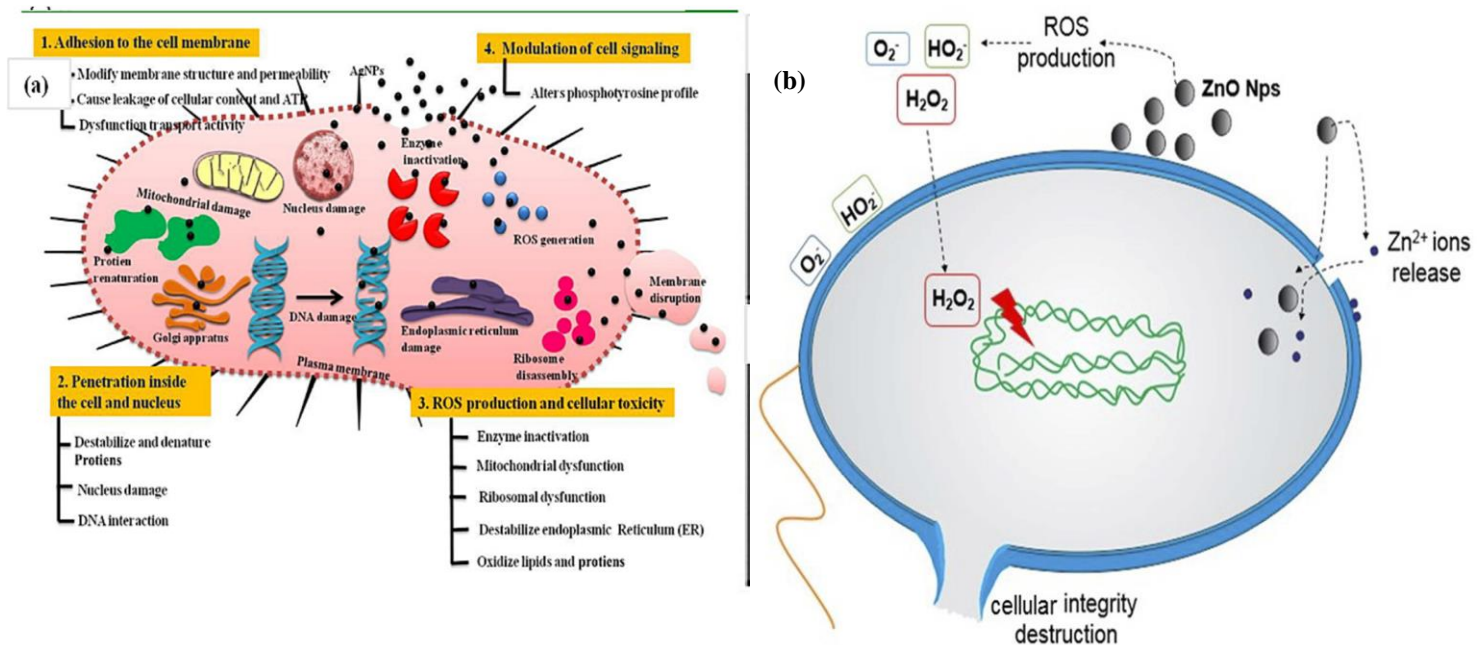


Figure I.11. Les quatre modes les plus notables de l'effet antibactérien des métaux NPs (a) [27], Mécanismes d'action des nanoparticules de ZnO contre les bactéries (b) [28]

De nombreuses recherches ont montré que la taille et la forme des nanoparticules métalliques et le dopage peut grandement affecter son leur activité antibactérienne.

Stanković et al. [29] ont étudié l'influence de la forme des nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode hydrothermale, en utilisant différents types d'agents stabilisants, sur leur activité antibactérienne contre *E. coli* et *S. aureus*. La forme des particules a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) qui a révélé des prismes hexagonaux de 1 nm de longueur et 100 nm de diamètre, des ellipses de 500 à 600 nm de longueur et 100 nm de diamètre, ainsi que des particules sphériques d'environ 30 nm de diamètre. La croissance des cristaux de ZnO dépend du type d'agent stabilisant utilisé lors de la synthèse. Une meilleure activité antibactérienne a été observée avec les particules sphériques synthétisées avec de l'alcool polyvinylique (PVA), qui présentaient une surface plus grande et une taille plus petite de $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et 25,70 nm.

Padmavathy et Vijayaraghavan [30] ont étudié l'activité antibactérienne de nanoparticules de ZnO synthétisées par deux voies produisant des particules de tailles différentes. Ces chercheurs ont ainsi corrélé l'influence de la taille des nanoparticules avec l'activité antibactérienne. Des essais de diffusion sur disque ont montré que la zone d'inhibition était augmentée avec des nanoparticules de plus petite taille, ce qui pourrait être lié à la capacité de ces particules à rompre la membrane bactérienne.

Une étude menée par Dutta et al. [31] visait à évaluer les variations des lacunes d'oxygène et l'effet de la taille des nanoparticules de ZnO sur l'activité antibactérienne. Les résultats montrent que l'un des principaux facteurs responsables de la régulation du mécanisme de toxicité est les lacunes d'oxygène, avec modification des propriétés du ZnO et de la taille des particules. En effet, les particules plus petites présentent une surface plus grande par rapport à leur volume et peuvent pénétrer dans la cellule bactérienne.

La présence d'ions dopants dans les nanoparticules de ZnO a été utilisée dans certaines études pour évaluer leur lien avec leur activité antimicrobienne. La présence de ces ions dopants peut modifier la taille des nanoparticules de ZnO. Cette caractéristique est importante pour l'effet antimicrobien des nanoparticules. De plus, des concentrations plus élevées de ROS entraînent une activité antimicrobienne accrue des nanoparticules de ZnO ; la génération de ROS est un mécanisme majeur responsable de leur activité antimicrobienne [32-34].

Certaines études ont évalué l'effet des nanoparticules de ZnO dopées par l'argent (Ag)[35-36]. Les auteurs ont montré que l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO dopées par l'argent était supérieure à celle des nanoparticules non dopées. Les auteurs ont

attribué cette augmentation de l'activité antibactérienne à la présence d'argent, capable d'interagir avec les cellules bactériennes et d'adhérer à leurs parois. Ainsi, le dopage par l'argent affecte les propriétés d'adhésion du ZnO et influence son comportement d'inactivation.

I.5.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des concepts sur les nanoparticules, leurs propriétés et leurs techniques d'élaborations. Ensuite nous avons montré que les nanoparticules de l'oxyde de zinc ont des propriétés très intéressantes. Cette synthèse bibliographique a également permis de mettre l'accent sur l'activité antibactérienne des NPs.

Références du chapitre I

- [1] Rania Dadi, *these de doctorat, l'universite paris*, 2019.
- [2] Hassan, N.; Hashim, M.; Bououdina, M. *Ceram. Int.* (2013) 7439–7444.
- [3]. Ju, D.; Xu, H.; Zhang, J.; Guo, J.; Cao, B. *Sens. Actuat. B: Chem.* 201(2014) 444–451.
- [4] Yue, S.; Lu, J.; Zhang, J. *Mater. Chem. Phys.* 117(2009) 4–8.
- [5] S. Brochen, , *Thèse Dr.*, vol. 265, p. 22, 2012.
- [6]Klaus Ellmer, Andreas Klein, Bernd Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide, Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, Springer Series in materials science* (2007)
- [7] Ü. Özgür, Ya .I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç, J. *Appl.Phys.*98(2005)041301.
- [8]A.Mahhroug, *these de doctorat université de constantine*(2015).
- [9]B. Asma, *thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaid– Tlemcen, Algérie*,(2015).
- [10]A.Moustaghfir, *thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, France*,(2004)
- [11] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32 (1974) 75.
- [12] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [13] H. Morkoç et Ü. Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley-VCH,(2009).
- [14] A. Janotti; C. G. V. Walle, *fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501
- [15] Y.G. Habba, *thèse de doctorat, Université Paris-Est, France*, (2017).
- [16] Amari Rabie, *thèse de doctorat, Université de M'sila, Algérie* (2017).
- [17] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, *materials letters.* 134 (2014) 248–251.
- [18] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous. *J Mater Sci Mater Electron.*25 (2014) 4967–4974.
- [19] Sarah C. Motshekga, Suprakas S. Ray, *Journal of Hazardous Materials*, 262, (2013) 439-446
- [20] Y.J. Li, K.M. Li, C.Y. Wang, C.I. Kuo, L.J. Chen, *Sens. Actuators. B* 161 (2012) 734.
- [21] A. J. Kulandaisamy, J. R. Reddy, P. Srinivasan, K. J. Babu, G. K. Mani, P. Shankar, J. B. B.Rayappan, J. *Alloys Compd.* 688 (2016) 422-429.
- [22] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.H Lee, H.S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H. S. Lee, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5157–5160.
- [23] S Ilican, K Gorgun, S Aksoy, Y Caglar, M Caglar, *Journal of Molecular Structure.* 1156 (2018) 675-683.
- [24] M. Wraback, H. Shen, S. Liang, C.-R. Gorla, Y. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 507–509.
- [25] D. M. Schaadt, O. Brandt, S. Ghosh, T. Flissikowski, U. Jahn, H.-T. Grahn, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 231117–231119.
- [26] Manel Sellam, Soulef Azizi, *Optical Materials* 151 (2024) 115316
- [27] N. Tripathi, M.K. Goshisht, *ACS Appl. Bio Mater.* 5 (4) (2022) 1391–1463
- [28] Bruna Lallo da Silva, Marina Paiva Abuçafy, *International Journal of Nanomedicine* 14 (2019) 9395–9410
- [29] Stanković A, Dimitrijević S, Uskoković D. *Colloids Surf B.*2013;102:21–28.
- [30] Padmavathy N, Vijayaraghavan R. *Sci Technol Adv Mater.*2016;9:035004.
- [31] Dutta RK, Sharma PK, Bhargava R, Kumar N, Pandey AC. *J Phys Chem B.* 2010;114(16):5594–5599.
- [32] Sharma N, Jandaik S, Kumar S. *Anais Da Academia Brasileira De Ciências.* 2016;88:1689–1698.
- [33] Rekha K, Nirmala M, Nair MG, Anukaliani A. *Physica B.* 2010;405 (15):3180–3185.
- [34] Liu Y, Ai K, Yuan Q, Lu L. *Biomaterials.* 2011;32(4):1185–1192.
- [35] Kumar V, Prakash J, Singh JP, *Colloids Surf B.* 2017;159:191–199.
- [36]. Bechambi O, Chalbi M, Najjar W, Sayadi S. *Appl Surf Sci.* 2015;347:414–420.

*Chapitre II: Elaboration et Caractérisation
des nanoparticules d'oxyde de Zinc (ZnO) &
Protocole de test antibactérien*

II.1. Introduction

L'élaboration d'un matériau de bonne qualité et la maîtrise de ses propriétés physiques est un défi de grande envergure. Une bonne maîtrise des procédés expérimentaux permet de modifier les propriétés physiques du matériau en fonction du besoin imposé par le type d'application.

Ce chapitre est consacré à l'élaboration des nanoparticules de ZnO pure et dopé par Ag la technique Co-précipitation ainsi que les techniques de caractérisation telles que la diffraction de rayons X (DRX), spectrométries UV-Visible. Il comporte également leur test antibactérien.

II.2. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés pour synthétiser les nanoparticules de ZnO pures et dopes sont :

- Acétate de zinc dihydraté comme précurseur : $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Nitrate d'argent comme source de dopant Ag : AgNO_3
- Hydroxyde de sodium : NaOH
- Eau distillée comme solvant: H_2O

II.3. Synthèse de nanoparticules de ZnO pure et dopé avec différents concentrations d'argent (1, 3 mass%) par la méthode de co-précipitation

Les différentes solutions ont été préparées par la dissolution d'une masse totale 10g d'acétate de zinc dihydraté et nitrate d'argent dans 100ml d'eau distillée sous l'agitation magnétique à 50°C pendant 1 heure. Les solutions obtenues sont transparentes, claires et homogènes. Après 1h, environ 25 ml de solution de NaOH (2M) ont été ajoutés goutte à goutte pendant environ 10 minutes dont le PH a été maintenu à 11. Les solutions sont ensuite portées sous agitation magnétique à 60°C pendant 1h. Des suspensions blanches et laiteuses sont obtenues à l'issue des différentes synthèses. Les solutions sont ensuite centrifugées à 5000 rpm pendant 10 min pour séparer le précipité du solvant de synthèse. Les précipités ainsi récupérés est ensuite lavés puis centrifugés quatre fois avec l'eau distillée (5000 rpm pendant 10 min) pour éliminer les résidus organiques de synthèse. Les poudres obtenues ont séchées à 80 °C pendant une nuit, puis broyées dans un mortier en agate avec un pilon, puis soumises à une calcination à l'air pendant 2 h à 450 °C afin d'obtenir une poudre nanocristalline de ZnO et d'éliminer les groupes

organiques résiduels ou les substances volatiles. La figure II.1. présente le schéma de synthèse des nanoparticules de ZnO dopé Ag.

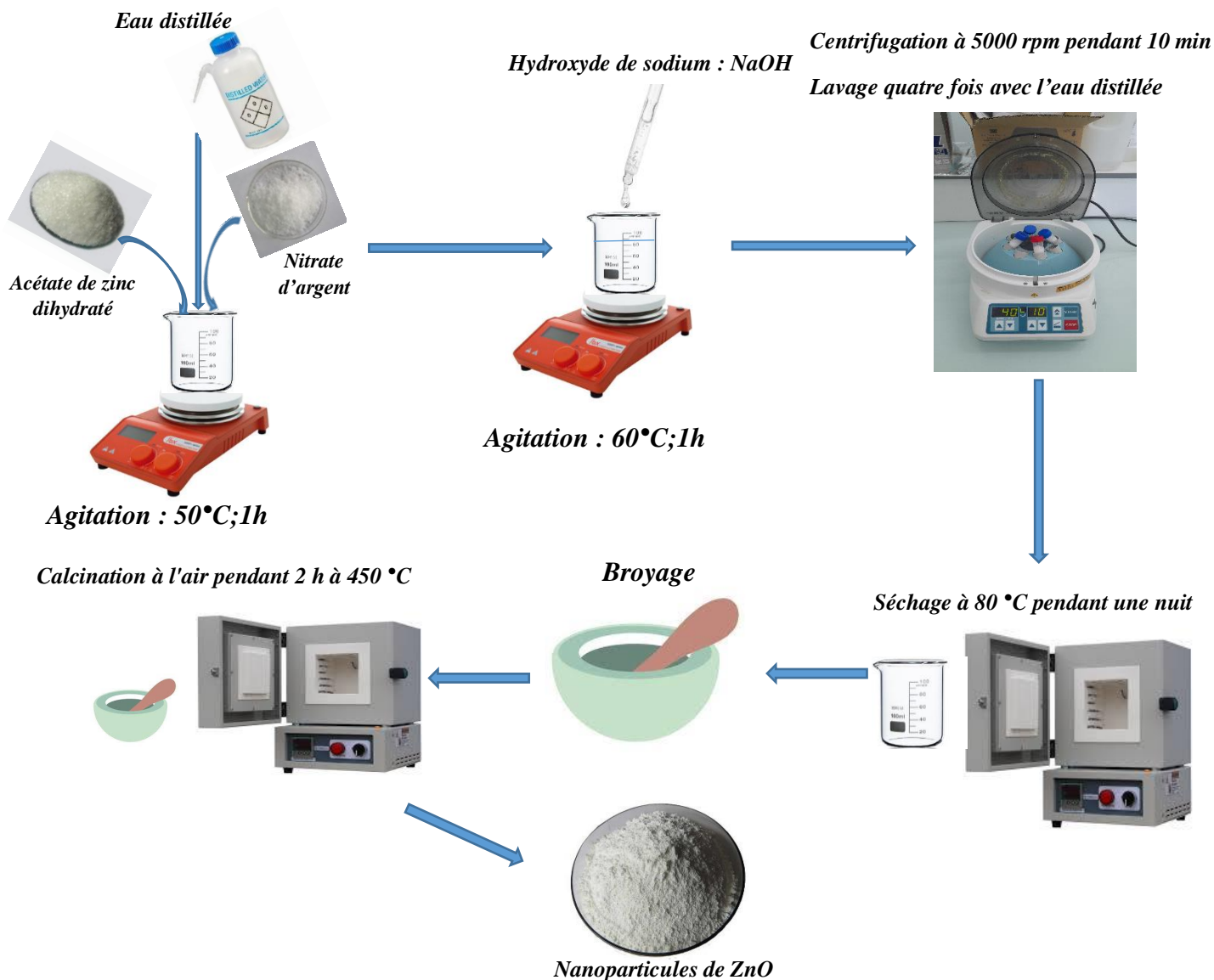


Figure II.1. Schéma détaillant le montage utilisé pour la préparation des nanoparticules de ZnO dopé Ag.

II.4. Méthodes de caractérisation :

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) : La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés répertoriés (JCPDS). Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que

les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau.

Principe de la diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir lorsqu'un phénomène de diffraction, lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive la condition de Bragg est satisfaite (figure II.2) :

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

$d_{(hkl)}$ représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).. λ est la longueur d'onde du faisceau incident, n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion (généralement $n = 1$), θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon (vois la figure II.2).

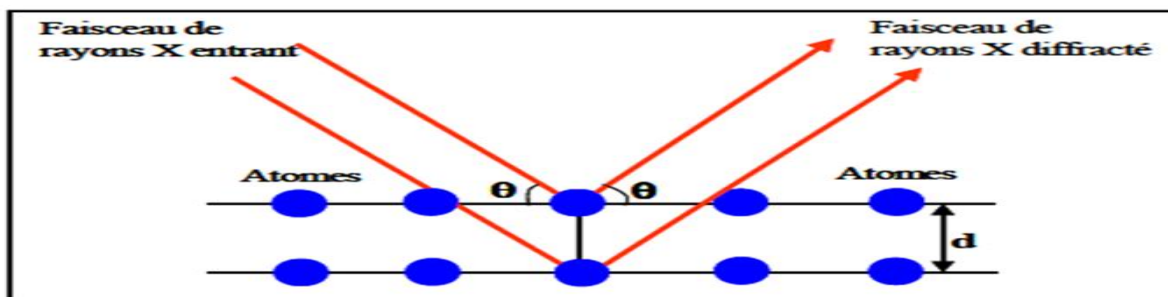


Figure II. 2. Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un réseau.

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser (l'échantillon est en autour de l'axe du diffractomètre permet de faire varier l'angle d'incidence θ entre la surface et la source fixe), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme (Figure II.3). Ce type d'appareillage permet, de par son principe de fonctionnement, de ne sonder que les grains dont les plans sont parallèles à la surface de l'échantillon.

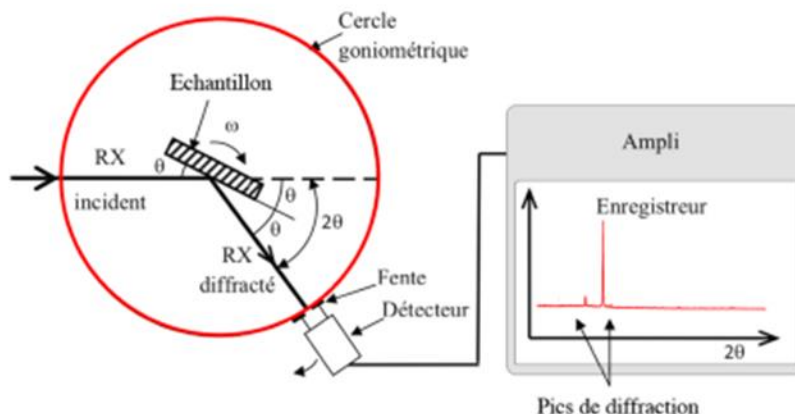


Figure II.3. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

Diffractomètre utilisé

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est de type Philips X-ray diffractometer (X'pert PRO, MPDPANalytical) (Figure II.4), utilise le montage de BRAGG-BRENTANO avec une configuration θ - 2θ (thêta deux thêta), et la source utilisée est une source (anticathode) de cuivre, utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre de longueur d'onde 0,15406 nm, un détecteur ponctuel à scintillation avec une plage d'acquisition entre 0° et 90° , avec une précision de pas allant jusqu'à 0.01° .

Ce diffractomètre permet également d'effectuer des analyses en incidence faible c.-à-d. configuration en incidence rasante (grazing incidence X-ray diffraction GIXDR), avec un angle d'incidence minimale $\Omega = 1.75^\circ$. Dans ce cas, la position de l'échantillon et de la source sont fixes, et forment un angle très faible. Le détecteur, mobile, reçoit alors le faisceau diffracté par des plans non-parallèles à la surface. Dans le cas des couches minces, ce montage présente l'avantage d'analyser un plus grand volume diffractant, par rapport au montage θ - 2θ , car la profondeur sondée par les rayons X est plus importante.



Figure II.4. Diffractomètre X'Pert PRO MPD

II.4.2. Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est employée pour mesurer le spectre d'absorption et la transmittance de la lumière par l'échantillon dans le domaine de l'ultraviolet et du visible (UV/Vis), où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optiques du matériau tel que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. Les spectres d'absorption optique des échantillons investis dans le cadre de notre travail ont été réalisés à température ambiante par un spectrophotomètre UV-Visible UV 3101 PC type Shimadzu, dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 nm à 800 nm. Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et la référence, et le système de mesure (figure II.5).

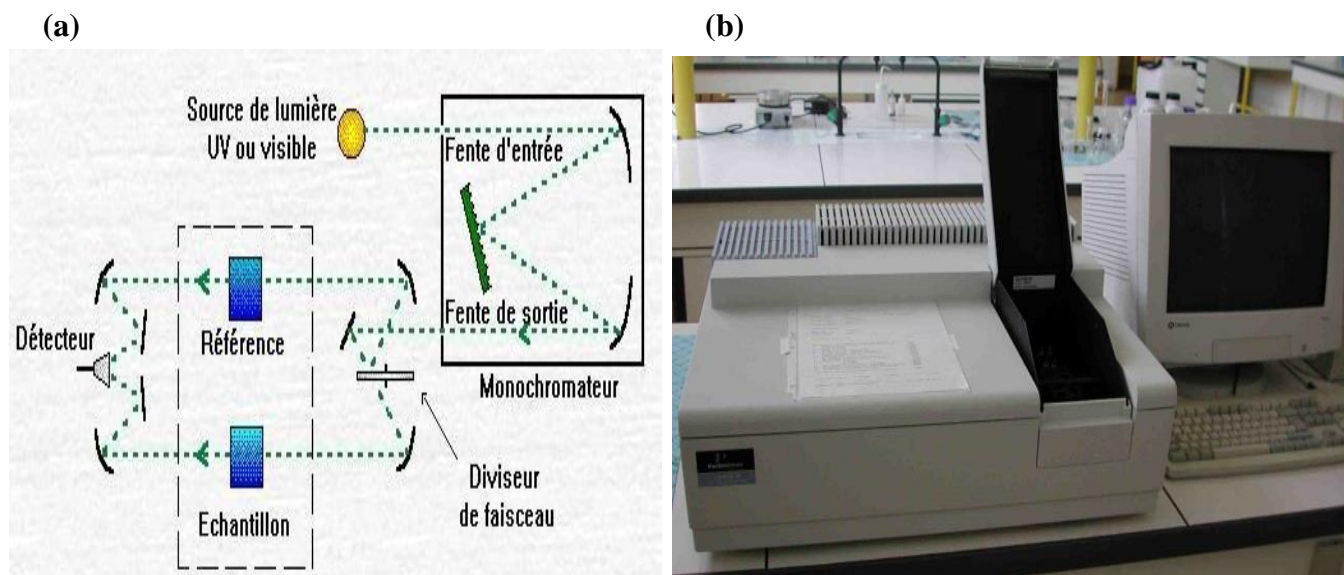


Figure II.5. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-Visible UV (a), spectrophotomètre UV-Visible (b).

II.5. Analyse de l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO dopé Ag

II.5.1. Les souches bactériennes

Notre travail a été réalisé avec 3 espèces pathogènes pour l'homme :

- ✓ Staphylococcus aureus (ST. a).
- ✓ Klebsiella pneumoniae (KP).
- ✓ Pseudomonas aeruginosa (Pseud. a).

II.5.2. La méthode de diffusion sur disque

Nous avons utilisé cette méthode pour réaliser nos tests antibactériens.

Dans cette méthode, le milieu gélosé Mueller-Hinton est coulé dans une boîte de Pétri. Une suspension bactérienne contenant une concentration connue est appliquée sur les milieux gélosés Mueller-Hinton. Un volume donné de sols de nanoparticules est imprégné sur des disques de papier filtre en utilisant un solvant particulier dans des conditions aseptiques. Après séchage, les disques sont déposés sur les milieux dans les boîtes de Pétri. Ces boîtes sont incubées pendant 24 h à 37°C dans des conditions optimales de croissance des bactéries. La zone autour du disque où aucune croissance bactérienne n'est observée et appelée la zone d'inhibition (figure II.6).

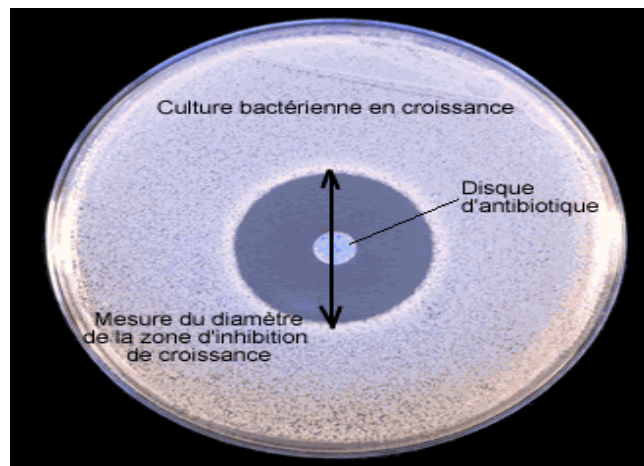


Figure II.6. Méthode de diffusion sur disques.

La figure II.7. montre les différentes étapes suivies pour les tests antibactériens. Les différentes solutions de nanoparticules de ZnO et le ZnO dopé Ag ont été préparées par la dispersions de masse $m = 10\text{mg}$ de poudre de ZnO dans 1ml d'eau distillée et stérile dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes. Les solutions de ZnO ensuite versées dans des petits puits préparés préalablement sur la boîte de Pétri de chaque souche bactérienne. L'eau distillée et stérile versé dans un puit au centre de boîte de Pétri est utilisé comme référence. Après l'incubation pendant 24 h à 37°C dans des conditions optimales de croissance des bactéries, Le diamètre de zone autour du puit a été mesuré par une règle de précision.

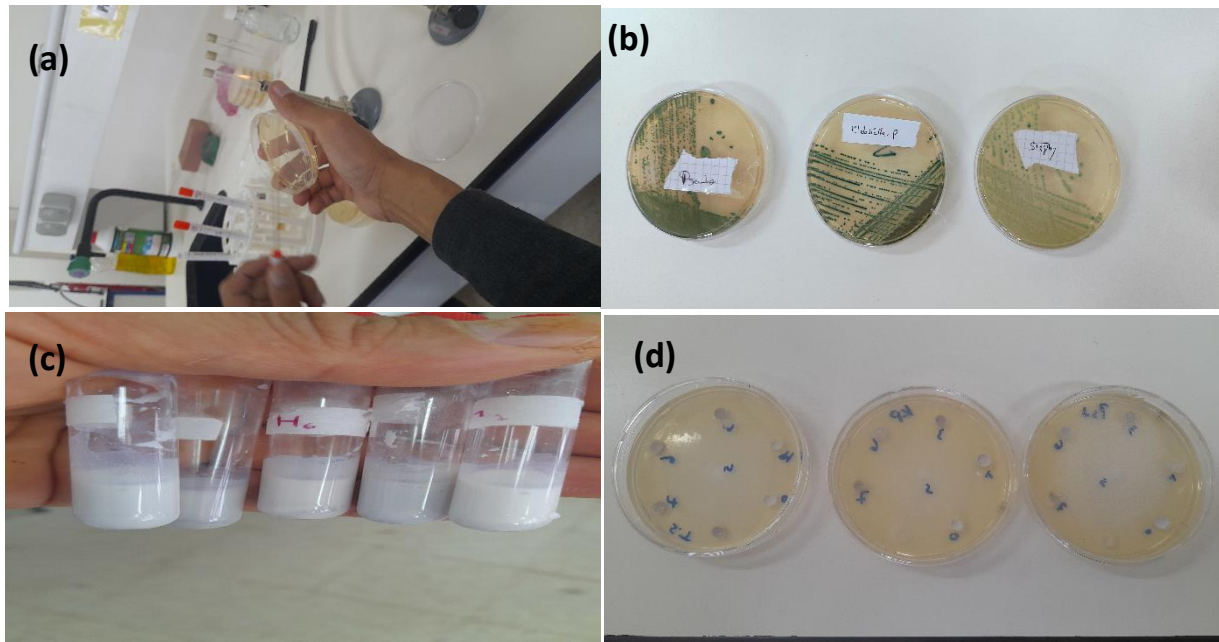


Figure II.7. Etapes de tests antibactériens : suspension bactérienne appliquée sur les milieux gélosés (a), différentes souches bactériennes (b), différentes solutions de nanoparticules de ZnO (c), petits puits préparés sur les boîtes de Pétri (d)

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons élaboré avec succès des nanoparticules de ZnO non dopé et dopé argent. L'ensemble des nanoparticules a été caractérisé. L'efficacité des nanoparticules contre les bactéries a été testé sur 3 espèces pathogènes pour l'homme.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Nous avons synthétisé avec succès des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) pure et dopé argent (Ag) par la technique co-précipitation. Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus dans notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO). L'influence du dopage sur les différentes propriétés structurales, optique et antibactériennes a été étudiée.

III.2. Caractérisation structural par DRX

La technique de diffraction des rayons X (DRX) nous fournit des informations sur la cristallisation de nos échantillons, l'orientation préférentielle, les paramètres du réseau cristallin, la taille moyenne des cristallites, et la déformation. Les figures III.1 (a, b et c) représentent les diffractogrammes de DRX des nanoparticules de ZnO pure et dopé argent (Ag). Les tableaux III.1 (a, b, et c) représentent les différents résultats obtenus à partir de diffractogrammes de DRX à différentes concentrations de Ag (0%, 1%, 3% mass).

On observe que le ZnO est bien cristallisé ainsi que les différents pics de diffraction correspondent aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (004) de structure hexagonale wurtzite de ZnO polycristalline (Card. JCPDS N0 36-1451, figure III.1d). Aucune autre phase cristalline telle que AgO n'a été détectée, ceci indique la haute pureté des nanoparticules et que l'Ag est en fait dopé dans la structure du ZnO [1].

D'autre part, l'intensité des pics décroît légèrement avec le dopage en poids Ag. Ce qui est dû à la dégradation de la qualité cristalline par la substitution des ions de Zn^{+2} par les ions de Ag^{+} [2].

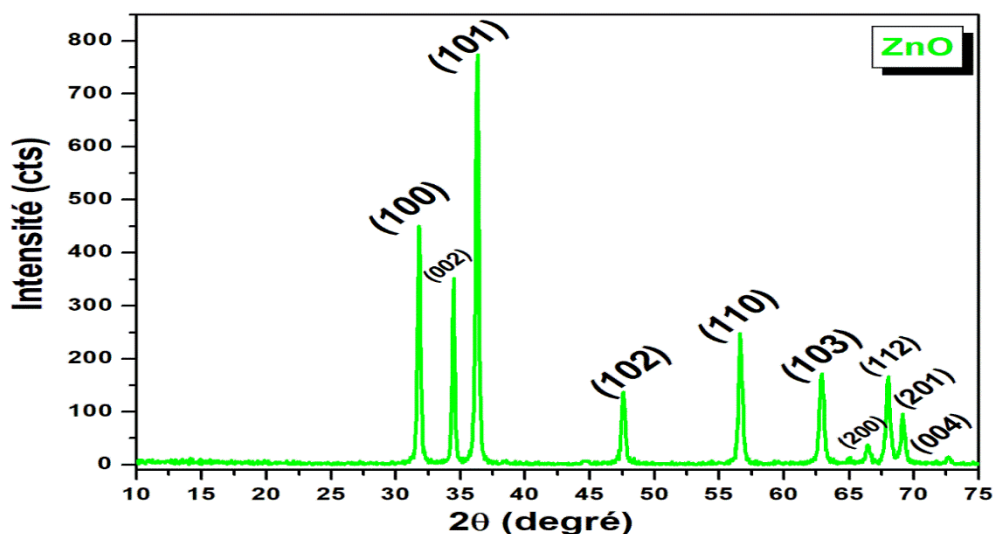


Figure III.1a. Diffractogramme des rayons X de nanoparticules de

No.	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	Espacemet- d [\AA]	FWHM Gauche [rad]	hkl	Taille des cristallites [nm]	Micro souche [%]
1	31.9322	2.779	-	(100)	-	-
2	34.4847	2.597	-	(002)	-	-
3	36.4155	2.464	0.004587	(101)	31.8	0.34
4	47.6472	-	-	(102)	-	-
5	56.6137	-	-	(110)	-	-
6	62.9403	-	-	(103)	-	-
7	66.3483	-	-	(200)	-	-
8	68.0485	-	-	(112)	-	-
9	69.2670	-	-	(201)	-	-
10	72.5318	-	-	(004)	-	-

Tableau III.1a. Différents résultats obtenus à partir de spectre de DRX de nanoparticules de ZnO pure.

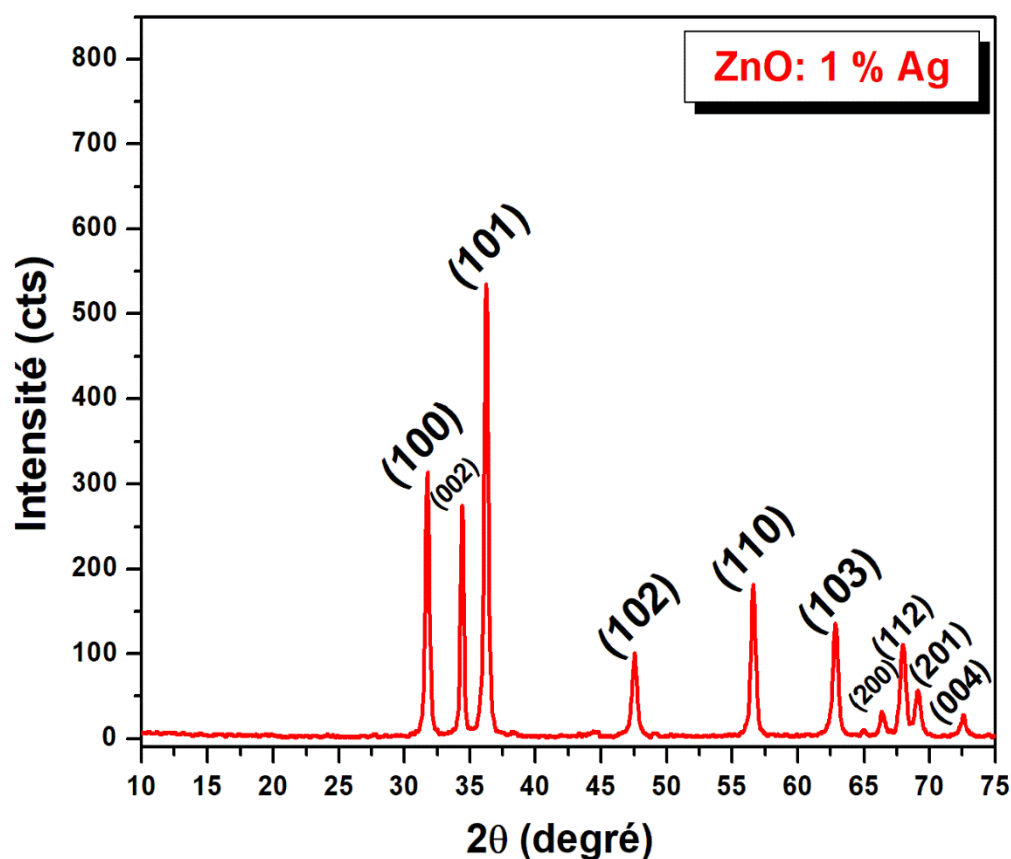
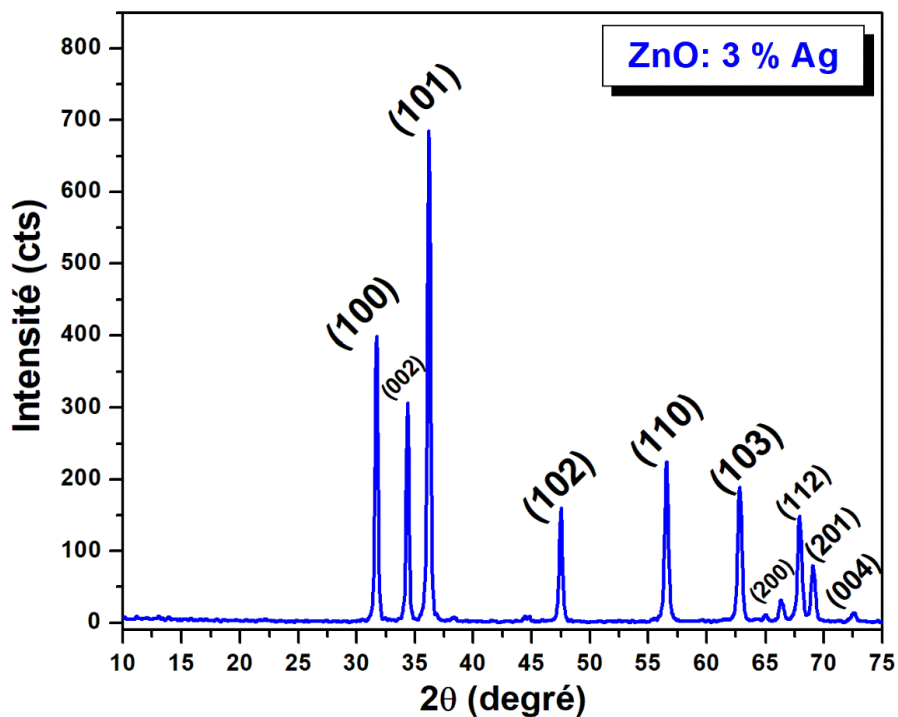


Figure III.1b. Diffractogramme des rayons X de nanoparticules de ZnO : 1% Ag.

No.	Pos. [°2θ]	Espacemet- d [Å]	FWHM Gauche [rad]	hkl	Taille des cristallites [nm]	Micro souche [%]
1	31.7291	2.816	-	(100)	-	-
2	34.3742	2.605	-	(002)	-	-
3	36.3549	2.468	0.00711	(101)	20.5	0.54
4	47.6471	-	-	(102)	-	-
5	56.6168	-	-	(110)	-	-
6	62.9403	-	-	(103)	-	-
7	66.6130	-	-	(200)	-	-
8	68.0485	-	-	(112)	-	-
9	69.3670	-	-	(201)	-	-
10	72.7318	-	-	(004)	-	-

Tableau



O : 1% Ag.

Figure III.1c. Diffractogramme des rayons X de nanoparticules de ZnO : 3% Ag.

No.	Pos. [°2θ]	Espacemet- d [Å]	FWHM Gauche [rad]	hkl	Taille des cristallites [nm]	Micro souche [%]
1	31.7189	2.817	-	(100)	-	-
2	34.2842	2.612	-	(002)	-	-
3	36.2149	2.477	0.00620	(101)	23.5	0.47
4	47.4471	-	-	(102)	-	-
5	56.8168	-	-	(110)	-	-
6	62.9403	-	-	(103)	-	-
7	66.6113	-	-	(200)	-	-
8	68.0482	-	-	(112)	-	-
9	69.4700	-	-	(201)	-	-
10	72.7349	-	-	(004)	-	-

Tableau III.1c. Différents résultats obtenus à partir de spectre de DRX de nanoparticules de ZnO : 3% Ag.

36-1451		Wavelength= 1.5418				
ZnO		2θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide		31.796	57	1	0	0
		34.451	44	0	0	2
		36.283	100	1	0	1
		47.580	23	1	0	2
		56.653	32	1	1	0
		62.923	29	1	0	3
		66.441	4	2	0	0
		68.025	25	1	1	2
		69.164	11	2	0	1
		72.630	2	0	0	4
		77.028	4	2	0	2
		81.450	1	1	0	4
		89.699	7	2	0	3
		92.681	3	2	1	0
		95.405	6	2	1	1
		98.720	4	1	1	4
		103.062	2	2	1	2
		104.253	5	1	0	5
		107.556	1	2	0	4
		110.535	3	3	0	0
		116.428	8	2	1	3
		121.737	4	3	0	2
		125.367	1	0	0	6
		134.150	3	2	0	5
		136.752	1	1	0	6
		138.758	2	2	1	4
		143.195	3	2	2	0
<p>Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff. Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/Cor.: Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1985)</p> <hr/> <p>Sys.: Hexagonal S.G.: P6₃mc (186) a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021 α: β: γ: Z: 2 mp: Ref: Ibid.</p> <hr/> <p>Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F₂₇ = 131(.0071 - 39) ω: μ_{sp}: 2.013 μ_r: 2.029 Sign: + 2V: Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504</p> <hr/> <p>Color: Colorless Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). a(l_{obs})= ±0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.FSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.</p>						

Figure III.1d. Fiche JCPDS de ZnO N° 36-1451

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} \dots \dots \dots \text{III.5}$$

Les valeurs des paramètres de maille sont représentées dans le tableau III.3.

paramètres	ZnO pure	ZnO : 1%Ag	ZnO : 3%Ag
<i>a</i> (Å)	3.232	3.251	3.253
<i>c</i> (Å)	5.195	5.211	5.224

Tableau III.3. Paramètres de maille des nanoparticules de ZnO.

Les paramètres de réseau se décalent vers des valeurs plus élevées avec le dopage à l'argent. Cette augmentation résulte du fait que la taille de l'Ag⁺ (0,122 nm) est plus grande que celle du Zn²⁺ (0,074 nm) [4]. L'expansion des constantes de réseau du ZnO indique que l'Ag est effectivement dopée dans la structure du ZnO.

Détermination de la taille des cristallites et microdéformation:

La taille de cristallite *D* des films et la microdéformation ϵ due à l'imperfection et la distorsion cristalline des nanoparticules ont été calculée en utilisant les relations suivantes [5-7] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta} \dots \dots \dots \text{III. 6}$$

$$\epsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta_{hkl}} \times 100 \dots \dots \dots \text{III. 7}$$

Où *D* est la taille de cristallite, ϵ est la microdéformation, *K* est une constante de valeur **0.9**, θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde du rayonnement incidente Cu-K α ($\lambda = 1,5406$ Å), et β est largeur à mi-hauteur (en anglais full width at half maximum FWHM) du pic le plus intense de position θ (Figure III.2).

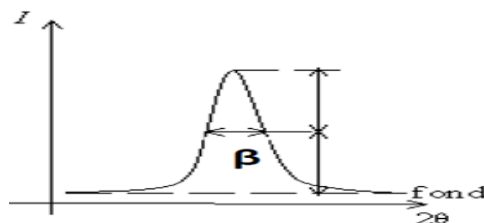


Figure III.2. Largeur à mi-hauteur β d'un pic de diffraction des rayons X

Les tableaux. III.1 (a, b, c) résumant les valeurs de la taille des cristallites et la déformation obtenues en utilisant la largeur à mi-hauteur du pic (101).

On a observé que la taille des cristallites diminue avec le dopage (Ag). La diminution de la taille des cristallites implique que l'ajout d'argent peut inhiber efficacement la croissance des grains.

Nous remarquons que les valeurs de microdéformation des nanoparticules de ZnO dopé sont plus grandes que le ZnO pure. Cette augmentation s'explique par l'introduction des ions Ag^+ dans la matrice ZnO [4].

III.3. Les propriétés optiques : Analyse par spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible est utilisée pour comprendre la composition électronique et les caractéristiques optiques des semi-conducteurs.

Les spectres d'absorption UV-Vis des échantillons de nanoparticules de ZnO pures et dopées au argent (Ag) ont été réalisés en dispersant 1 mg d'échantillons préparés dans 1 ml d'eau distillée. Les spectres obtenus sont présentés dans la figure III.3.

Une bande d'absorption a été observé pour toutes les nanoparticules dans la région entre 350nm - 400nm. C'est le seuil d'absorption qui correspond aux transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction (band gap de l'oxyde de zinc).

Les pics d'absorption excitonique situés à 378, 390 et 394nm correspondent respectivement à 0 %, 1 % et 3 % de ZnO dopé Ag.

L'ajout de l'argent (Ag) au ZnO provoque un déplacement du pic d'absorption vers une longueur d'onde plus élevée et une augmentation de son intensité. Cela est dû à l'interaction entre l'argent et le ZnO, qui crée des états électroniques modifiés et une meilleure absorption de la lumière. Avec ces résultats, le ZnO dopé Ag est un semi-conducteur prometteur pour une utilisation comme antibactérien efficace.

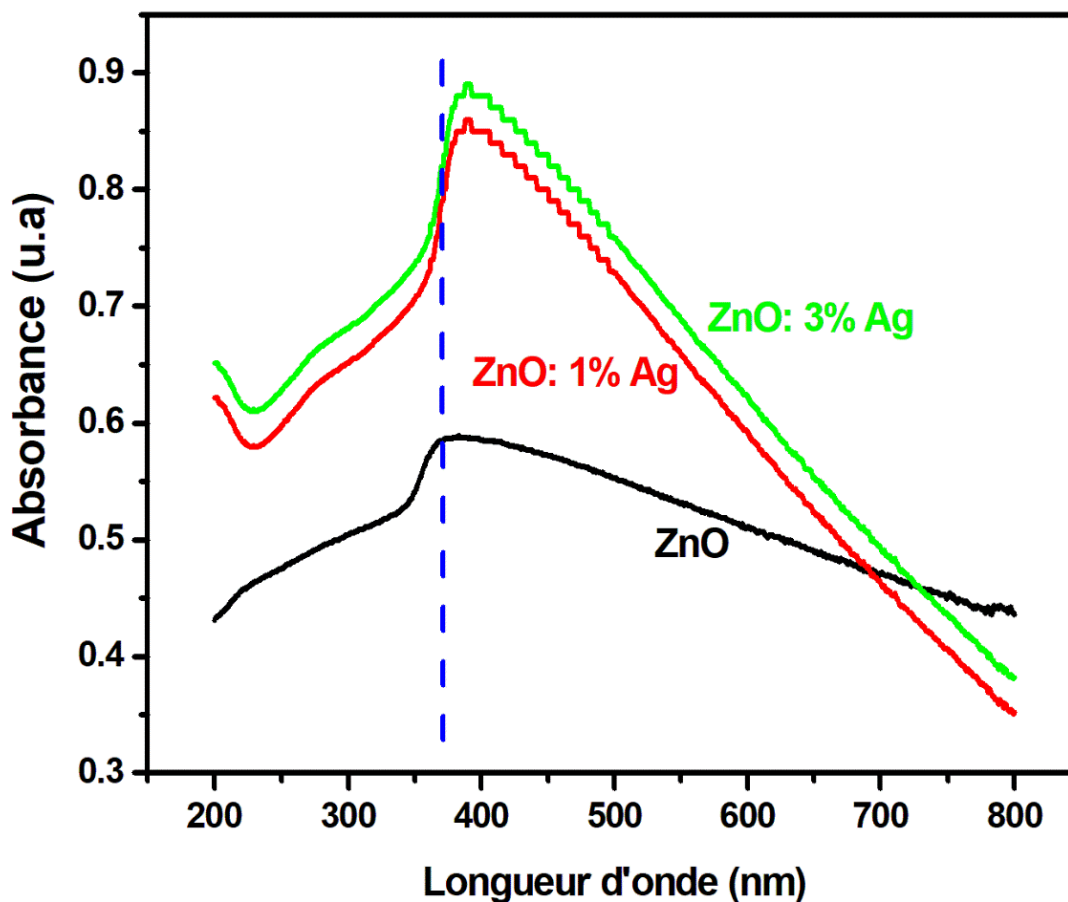


Figure III.3. Spectres d'absorption des nanoparticules de ZnO pure et dopé Ag

III.4. Activité antibactérienne des nanoparticules d'oxyde de zinc

Les résultats d'évaluation de l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO dopé Ag sont représentés sur la figure III.4.

L'effet antibactérien des nanoparticules d'oxydes de zinc varie selon les espèces bactériennes et la concentration de dopage Ag. La zone d'inhibition reflète la sensibilité de l'espèce bactérienne aux agents inhibiteurs, en effet les souches sensibles aux agents antibactériens présentent un rayon d'inhibition plus important que les souches qui sont plus résistantes.

Le tableau III.4. représente les diamètres des zones d'inhibition de différentes souches bactériennes.

On observe que l'eau distillée et stérile (au centre boîte de Pétri) n'a aucun effet d'inhibition sur la croissance de différentes souches. Ainsi que les nanoparticules de ZnO pures, n'ont aucun effet d'inhibition sur la croissance de *Pseudomonas aeruginosa*.

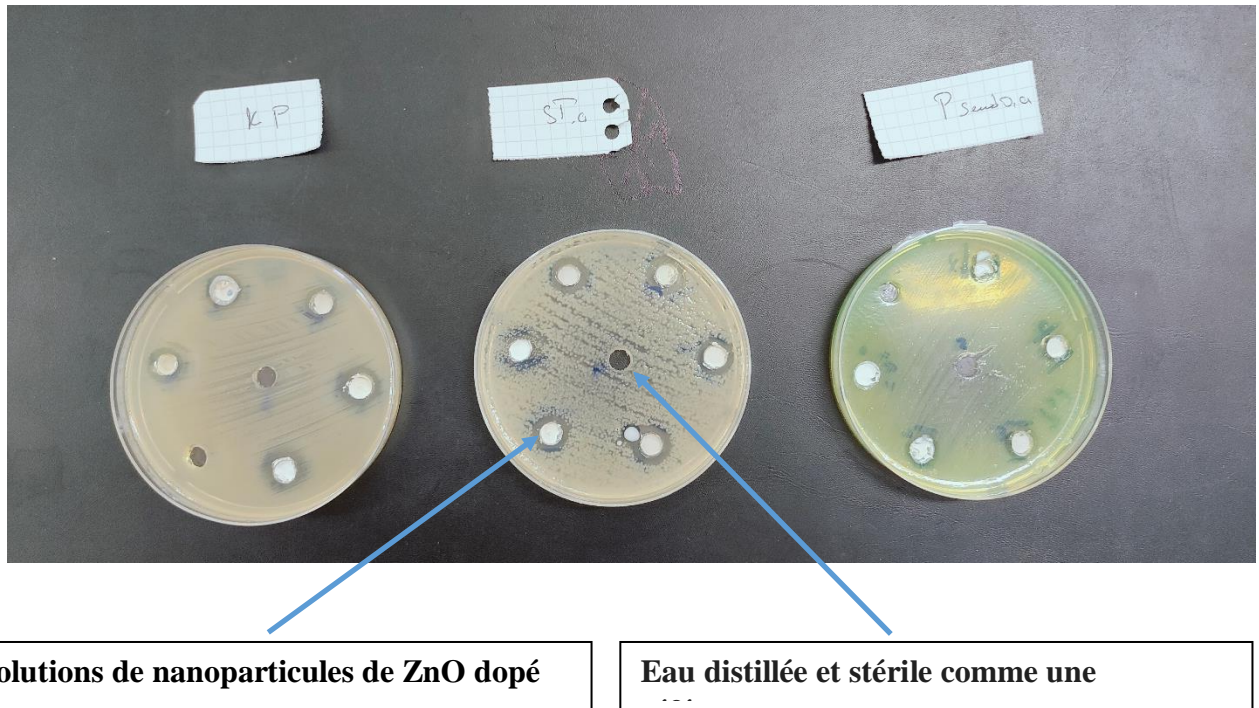


Figure III.4. L'effet antibactérien des nanoparticules de ZnO dopé Ag : Zones d'inhibition

Nanoparticules de ZnO : Ag%	<i>Staphylococcus aureus</i> (ST.a)	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (KP)	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (Pseud.a)
0	0.8mm	0.8mm	0
1	1.2mm	1.3mm	1mm
3	1.3mm	1.3mm	1.2mm

Tableau III.4. Diamètres des zones d'inhibition de différentes souches bactériennes

Par contre, nanoparticules de ZnO pure inhibent les bactéries staphylococcus aureus et Klebsiella pneumoniae (0.8mm).

Nos résultats montrent également que tous les souches bactériennes testés présentent une sensibilité plus élevée aux nanoparticules ZnO dopes Ag.

L'effet antibactérien des nanoparticules de ZnO dopé Ag peut être expliquer par leur taille nanométrique et leurs propriétés exceptionnelles. A l'échelle nanométrique, les NPs de ZnO dopées Ag des activités antibactérien plus prononcés sur un large éventail de micro-organismes. Leur petite taille permet une meilleure pénétration et interaction avec les bactéries, perturbant ainsi la membrane cellulaire, et donc une efficacité antibactérienne accrue par rapport à leur matériau massif [8].

Dans certains travaux [9-10], les auteurs ont montré que l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO dopées par l'argent était supérieure à celle des nanoparticules non dopées. Les auteurs ont attribué cette augmentation de l'activité antibactérienne à la présence d'argent, capable d'interagir avec les cellules bactériennes et d'adhérer à leurs parois. Ainsi, le dopage par l'argent affecte les propriétés d'adhésion du ZnO et influence son comportement d'inactivation.

L'argent (Ag) peut effectivement créer des niveaux d'énergie dans l'oxyde de zinc en modifiant sa structure électronique. Ces niveaux d'énergie sont localisés dans la bande interdite du ZnO, influençant ses propriétés optiques et électriques [11-12]. Le dopage par Ag inhibe la recombinaison des porteurs de charge en créant des pièges entre la bande de conduction et la bande de valence, et donc facilite la réaction redox de surface (figure III.5).

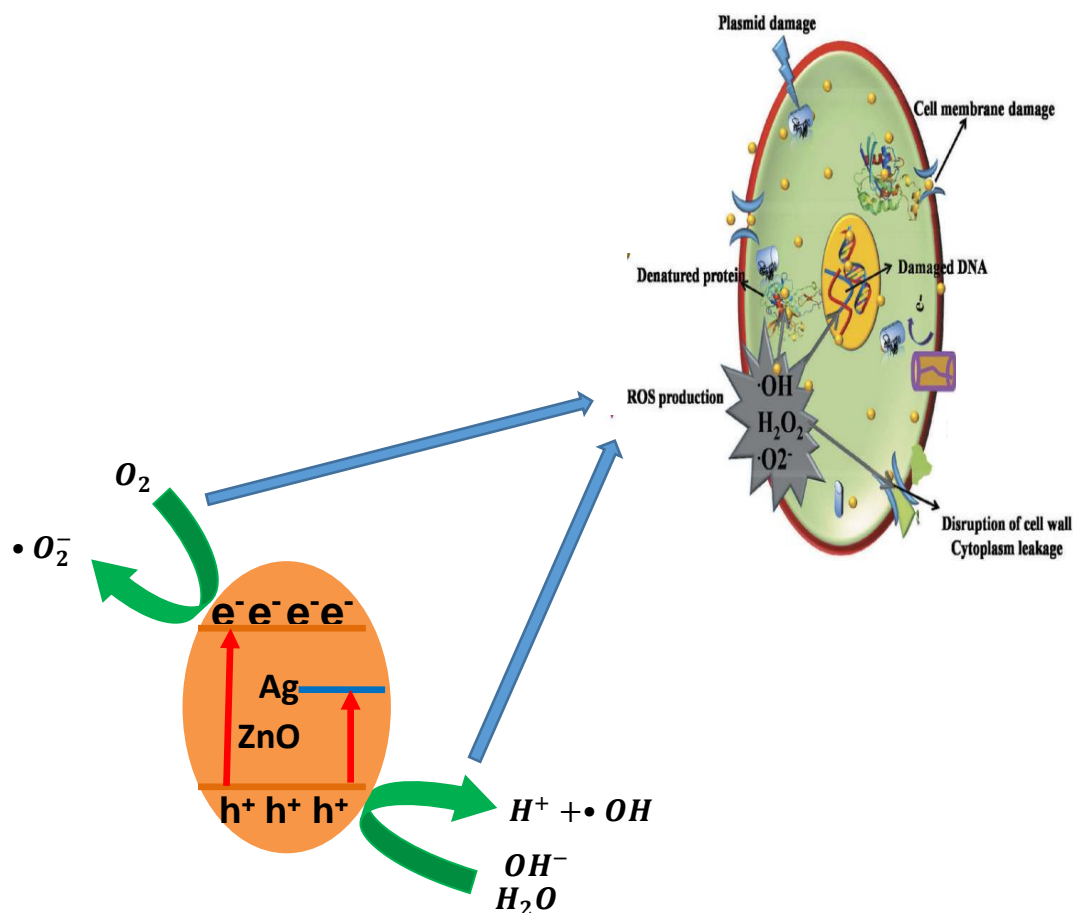


Figure III.5. Principal mécanisme proposé d'antibactérien de nanoparticules de ZnO dopé Ag.

III.5. Conclusion

Des nanoparticules de ZnO pure et dopes par é argent, ont été fabriquées par la méthode chimique Co-précipitation. La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-visible (UV-Vis) et le test antibactérien ont été réalisées pour caractériser la structure cristalline, les propriétés optiques et l'activité antibactérienne des nanoparticules. Les analyses de DRX ont confirmé la présence de la phase cristalline wurtzite hexagonale pour toutes les nanoparticules obtenues. Les données de DRX ont révélé une taille moyenne des cristallites comprise entre 31 nm (ZnO pur) et 20 nm (ZnO dopé à l'argent). De plus, ces études ont démontré l'incorporation réussie d'ions dopants argent (Ag) dans la matrice de ZnO. Les analyses optiques révèlent que le dopage par l'argent amélioré l'absorption de la lumière. L'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO a été significativement améliorée par le dopage à l'argent.

References du chapitre III

- [1] L-B Zhu, D. Chen, X. Wu, Q. Zhong, Y. Qi, and L. Shi, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 18, (2011) 600.
- [2] HERZI Abdelkarim, *these de doctorat, Constantine* 2020.
- [3] B.D, Cullity, S.R Stock: *Elements of X-ray diffraction*, 3rd edn. Prentice Hall, New Jersey (2001).
- [4] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 1989, p.B-68.
- [5] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, Ramin Yousefi, *Solid State Sciences* 13 (2011) 251-256
- [6] P. Bindu • Sabu Thomas, *J Theor Appl Phys* 8 (2014) 123–134
- [7] V.D Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, *Journal of Theoretical and Applied Physics* 6 (2012) 2-8
- [8] Sarah C. Motshekga, Suprakas S. Ray, *Journal of Hazardous Materials*, 262, (2013) 439-446.
- [9] Kumar V, Prakash J, Singh JP, *Colloids Surf B.* 2017;159:191–199.
- [10] Bechambi O, Chalbi M, Najjar W, Sayadi S. *Appl Surf Sci.* 2015;347:414–420.
- [11] A. Hussain, S. Fiaz, A. Almohammed, A. Waqar. *Heliyon* 10 (2024) e35725.
- [12] Y. Kanai, *Jpn. J. Appl. Phys*, 30 (1991) 2021

Conclusion Générale

Ce travail de mémoire est basé sur l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules de ZnO pures et dopées argent (Ag) par la technique Co-précipitation. Cette technique très intéressante, présente l'avantage d'utiliser une chimie douce et de conduire à des produits de haute pureté. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage, faible coût et ne nécessite pas d'équipement important.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées:

Caractérisation structurale : Diffraction des rayons X (DRX) : Identification des phases, et détermination la taille de cristallites, paramètres de maille, coefficient de texture, déformation....

Caractérisation optiques: Mesure de l'absorption optique: Structure électronique.

Un protocole a été mis en place pour évaluer l'efficacité antibactérienne des nanoparticules de ZnO en se basant sur la technique de diffusion sur disque.

Notre but de ce travail était d'étudier l'influence de dopage par l'argent sur les différentes propriétés structurales, optiques et l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO.

Les analyses de DRX ont confirmé la présence de la phase cristalline wurtzite hexagonale pour toutes les nanoparticules obtenues. Les données de DRX ont révélé une taille moyenne des cristallites comprise entre 31 nm (ZnO pur) et 20 nm (ZnO dopé à l'argent). De plus, cette études a démontré l'incorporation réussie d'ions dopants argent (Ag) dans la matrice de ZnO. Les analyses optiques par l'absorption révèlent une bande d'absorption pour toutes les nanoparticules dans la région entre 350nm - 400nm et que le dopage par l'argent améliore l'absorption de la lumière. L'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO a été significativement améliorée par le dopage à l'argent.

Antibacterial properties of metal oxide nanoparticles

Abstract

In this study, pure ZnO and Ag-doped ZnO nanoparticles have been synthesized via a co-precipitation method at varying Ag concentrations (0 %, 1 %, 3 %). The influence of doping on the different structural, optical properties and antibacterial activity of ZnO nanoparticles was examined. XRD analyses confirmed the presence of hexagonal wurtzite crystalline phase for all the obtained nanoparticles. XRD data revealed an average crystallite size ranging from 31 nm (pure ZnO) to 20 nm (silver-doped ZnO). In addition, these studies demonstrated the successful incorporation of silver (Ag) doping ions into the ZnO matrix. Optical absorption analyses revealed an absorption band for all nanoparticles in the region between 350 nm - 400 nm and that silver doping decreases the optical band gap of ZnO and enhances the light absorption. Silver doping significantly enhanced the antibacterial activity of ZnO nanoparticles. With these results, Ag-doped ZnO is a promising semiconductor for use as an effective antibacterial.

Keywords: ZnO; Ag-doped; Co-precipitation; Optical properties; Antibacterial activity.

Propriétés antibactériennes des nanoparticules d'oxyde métallique

Résumé

Dans cette étude, des nanoparticules de ZnO pur et dopé argent (Ag) ont été synthétisées par la méthode de co-précipitation à différentes concentrations d'Ag (0 %, 1 %, 3 %). L'influence du dopage sur les différentes propriétés structurales, optiques et l'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO a été examinée. Les analyses DRX ont confirmé la présence d'une phase cristalline de wurtzite hexagonale pour toutes les nanoparticules obtenues. Les données de DRX ont révélé une taille moyenne des cristallites comprise entre 31 nm (ZnO pur) et 20 nm (ZnO dopé à l'argent). De plus, la DRX a démontré l'incorporation réussie d'ions dopants argent (Ag) dans la matrice de ZnO. Les analyses optiques par l'absorption révèlent une bande d'absorption pour toutes les nanoparticules dans la région entre 350nm - 400nm et que le dopage par l'argent amélioré l'absorption de la lumière. L'activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO a été significativement améliorée par le dopage à l'argent. Avec ces résultats, le ZnO dopé à l'Ag est un semi-conducteur prometteur pour une utilisation comme antibactérien efficace.

Mots-clés : ZnO ; dopage par l'argent ; Co-précipitation ; propriétés optiques ; activité antibactérienne.

الخصائص المضادة للبكتيريا لجسيمات أكسيد المعدن النانوية

ملخص

في هذه الدراسة، تم تحضير جسيمات أكسيد الزنك النانوية النقية والمُطعمة بالفضة (Ag) باستخدام طريقة الترسيب المشترك بتركيزات مختلفة من الفضة (0 %، 1 %، 3 %) ودرُس تأثير التطعيم على مختلف الخصائص البنيوية والضوئية والنشاط المضاد للبكتيريا لجسيمات أكسيد الزنك النانوية. أكدت تحاليل حيود الأشعة السينية (DRX) وجود طور بلوري سداسي الـهورتزيت في جميع الجسيمات النانوية المُستحصلة. وكشفت بيانات حيود الأشعة السينية عن متوسط حجم الحبيبات يتراوح بين 31 نانومتر (أكسيد الزنك النقي) و20 نانومتر (أكسيد الزنك المطعم بالفضة). علاوة على ذلك، أثبتت هذه الدراسة نجاح دمج أيونات الفضة (Ag) في مصفوفة أكسيد الزنك. كشفت تحليلات الامتصاص الضوئي عن وجود نطاق امتصاص لجميع الجسيمات النانوية في المنطقة بين 350 و400 نانومتر، وأن التطعيم بالفضة قد خفض من قيمة طاقة فجوة النطاق لأكسيد الزنك وعزز امتصاص الضوء. وقد تعزز النشاط المضاد للبكتيريا لجسيمات أكسيد الزنك النانوية بشكل ملحوظ عن طريق التطعيم بالفضة. تشير هذه النتائج إلى أن أكسيد الزنك المضاف إليه الفضة يُعدّ شبه موصل واعدًا للاستخدام كمضاد للبكتيريا.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك؛ التطعيم بالفضة؛ الترسيب المشترك؛ الخصائص الضوئية؛ النشاط المضاد للبكتيريا