



Faculté des Sciences
Département de Chimie
Laboratoire de Recherche
Spectrochimie et Pharmacologie Structurale

MEMOIRE DU MASTER EN CHIMIE

Option : Chimie Physique et Analytique

Académique

Sujet : *Utilisation des extraits du café, du thé et la farine du caroubier pour l'obtention des nanoparticules de divers métaux*

Candidat : **DAHMANI Sabiha épouse SAOULI**

Date : **11septembre2013**

Membres de Jury :

Noms et Prénoms Grade Université ABB Tlemcen

Président : **Mr. MEKALLECHE Sidi Mohamed** *Professeur à L'Université de Tlemcen*

Examineur: **Mr. DAHMANI Benamar** *Professeur à L'Université de Tlemcen*

Examineur: **Mr. BENSAOULA A. Hakim** *MCA à L'Université de Tlemcen*

Encadreur : **Mr. ZIANI CHERIF Chewki** *Professeur à L'Université de Tlemcen*

Année Universitaire 2012/2013

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Recherche Spectrochimie et Pharmacologie Structurale de l'Université de Tlemcen. J'exprime mes profonds remerciements à **Mr DAHMANI.B** Professeur à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde et très sincère reconnaissance **ZIANI CHERIF.C** pour m'avoir proposé cette thèse et en avoir dirigé les travaux.

J'adresse tous mes remerciements avec tous mes respects à l'ensemble des membres du jury. C'est ainsi que je remercie Président du jury **Mr. MEKALLECHE .S.M** Professeur à l'Université de Tlemcen et **Mr BENSAOULA.A.H** pour avoir pris de leur temps et avoir participé au jury en tant que examinateur.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail avec toute mon affection:

À mes chers parents

À mon frère Sidi Mohamed et mes sœurs Samia et Saida

À mon cher mari ILIAS qui m'a tant soutenu

À mes chers beaux- parents

À mes belles-sœurs Sanae et kaoutar

À mes anges Nour El Islam et Soulaf

À mes amies dont particulièrement Karima, Yassamina et Badra

À toute la promotion 2013 de master chimie physique et analytique.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	01
---------------------------	-----------

CHAPITRE I: PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur la chimie verte	03
I.1. Définition de la Chimie verte	03
I.2. Intérêt de la Chimie Verte	03
II. Généralités sur les nanoparticules	04
2.1. Définition des nanoparticules	04
2.2. Classification des nanoparticules en fonction de leurs dimensions	04
2.3. Réactivité des nanoparticules	08
2.4. Procédés de fabrication des nanoparticules	08
2.5. Spectroscopie utilisé pour détecter les nanoparticules	09
2.6. Applications des nanotechnologies	13
III. Généralités sur les polyphénols	16
2.1. Classification des polyphénols	16
2.2. Propriétés chimiques des polyphénols	16
IV. Matériels biologiques.....	19
IV.1. Le Café	19
IV.2. Le Thé	21
IV.3. La farine du Caroubier	21

Chapitre II : Résultats et discussion

I. Résultats et discussion

Chapitre III : Matériels et méthodes

II. Préparation des extraits végétaux	26
2.1. Préparation des extraits végétaux	26
2.2. Préparation des solutions chimiques.....	26
2.3. Fabrication des nanoparticules	27

CONCLUSION GENERALE	29
----------------------------------	-----------

Référence bibliographique.....	30
---------------------------------------	-----------

Liste des figures et des tableaux

Fig.01 : Représentation schématique du fullerène C ₆₀	4
Fig.02 : Représentation schématique et visuelle d'un point quantique	5
Fig.03 : schéma représentant le principe de MEB	11
Fig.04 : Poire de diffusion	11
Fig.05 : schéma résume les composants essentiels d'un microscope électronique à balayage	13
Fig.06 : Formes mésomères du phénol	18
Fig.07 : (a) Un exemple de caféier (<i>Coffea arabica</i>), (b) les fruits de caféier	20
Fig.08 : Plante de thé	21
Fig.09 : feuillage, inflorescences et fructification du caroubier (The nature conservancy, 2001)	22
Fig.10 : image représente deux photos de MEB pour les échantillons (a) et (b).....	24
Tableau 1 : Composition des grains de café verts et torréfiés selon la variété (en pourcentage de matière sèche)	20

Liste des abréviations

(- M) : substituants à effet mésomère attracteur d'électrons

(+M) : effet mésomère donneur

ADN : Acide désoxyribonucléique

AFM: Atomic Force Microscopy

HREM :microscopie électronique à haute résolution

MEB : microscopie électronique à balayage

NTC : Nanotube de carbone

PI : potentiel d'ionisation

RMN: Résonance magnétique nucléaire

SEM: scanning electron microscopic

STM: scanning tunneling microscopic

TEM : microscopie électronique à transmission

VIH :Virus de l'immunodéficience humaine

INTRODUCTION

Introduction

Les nanoparticules actuellement font l'objet de nombreuses études en raison de leur énorme potentiel d'application dans différents domaines tel que le transfert et le stockage d'information magnétique, la catalyse, la biotechnologie et le diagnostic médical. De plus, la complexité croissante de ces applications entraîne la conception de nouveaux nanomatériaux et ainsi l'invention de nouvelles générations de nanoparticules (Stern, 2008).

La production de nanoparticules nécessite souvent des réducteurs chimiques toxiques et agressifs comme le borohydrure de sodium et l'hydrazine et des solvants organiques volatils tels que le toluène ou le chloroforme (Ostiguy *et al*, 2006). Bien que ces méthodes puissent produire avec succès des nanoparticules métalliques pures bien définies, le coût matériel, environnemental et sanitaire de production est élevé (Ostiguy *et al*, 2006). Nous devons développer d'urgence des solutions de rechange plus douces.

La chimie verte concerne le développement et la mise en œuvre de produits chimiques et des processus pour réduire ou éliminer l'utilisation et la génération de substances dangereuses pour la santé humaine et l'environnement. Ces Stratégies s'adressent aux préoccupations des entreprises environnementales montantes avec des approches actuelles incluent l'utilisation de solvants écologiquement bénins, des polymères biodégradables et non des produits chimiques toxiques.

Il y a trois zones d'occasion de s'engager dans la chimie verte : (i) choix de solvant, (ii) l'agent de réduction employé et (iii) l'agent de plafonnement (Nadagouda *et al*, 2007). Dans le but d'identifier des matériaux respectueux à l'environnement, nous avons utilisé des extraits de certains produits végétaux : le café, le thé et la farine de caroubier. Ces produits contiennent des polyphénols qui jouent le rôle d'agent réducteur des ions métalliques.

Ainsi notre travail s'articule autour de trois chapitres

- Premier chapitre : Généralités sur la chimie verte, les nanoparticules, les polyphénols et les matériels biologiques (thé, café et la farine du caroubier) ;
- Deuxième chapitre : Résultats et discussion ;
- Troisième chapitre : Matériels et méthodes.

CHAPITRE I :SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Généralités sur la chimie verte

L'application des principes de la chimie verte au développement des nanotechnologies pourrait conduire à des nouvelles règles mondiales qui sont respectueuses de l'environnement et bénéfiques pour la santé humaine (Ostiguy *et al*, 2006).

I.1. Définition de la chimie verte

C'est un ensemble des principes et des techniques visant à réduire ou éliminer l'usage ou la formation de substances dangereuses et/ou toxiques dans la production et l'utilisation des produits chimiques. Ce concept a été développé aux Etats-Unis au début des années 1990 (Anastas, 1998).

I.2. Intérêt de la Chimie Verte

Parmi les avantages et les intérêts de la chimie verte on peut citer les suivants (Tanaka, 2000) :

- Eviter les déchets,
- Maximiser l'économie d'atomes,
- Concevoir des synthèses chimiques moins dangereuses,
- Concevoir des produits chimiques plus sûrs,
- Utiliser des solvants et des conditions de réaction plus sûrs,
- Augmenter l'efficacité énergétique,
- Utiliser des matières premières renouvelables,
- Eviter d'utiliser des dérivés chimiques,
- Utiliser des catalyseurs, pas des réactifs stœchiométriques,
- Concevoir des produits chimiques qui se dégradent après utilisation,
- Analyser en continu pour éviter la pollution inutile,
- Limiter les risques d'accidents.

II. Généralités sur les nanoparticules

II.1. Définition des nanoparticules

Le mot « nanoparticule » est composé du préfixe « nano » qui signifie un milliardième (10^{-9}). Donc, un nanomètre (nm) équivaut à un milliardième de mètres macroscopiques (Aitken *et al*, 2004).

La nanotechnologie s'intéresse à la création ou la manipulation de particules et de matériaux ayant au moins une dimension nanométrique qui varie de 1 à 100 nm. Ces matériaux sont produits à partir de l'organisation structurée de groupes d'atomes et de molécules ou par la réduction à l'échelle nanométrique de matériaux.

II.2. Classification des nanoparticules en fonction de leur composition chimique

❖ Les principales nanoparticules à base de carbone

• **Les fullerènes** : Les fullerènes sont des cages constituées d'atomes de carbone qui sont liés à trois autres atomes en hybridation sp^2 (Fig.01). La forme la plus étudiée est sphérique et contient 60 atomes de carbone (Sano *et al*, 2002). Compte tenu de leurs propriétés intéressantes, il a été suggéré de les utiliser dans le domaine électronique, des piles, des cellules solaires, des cellules à combustion, ou encore comme additifs dans les plastiques (IRSST, 2010). Incorporés à des nanotubes de carbone, les fullerènes voient leur comportement

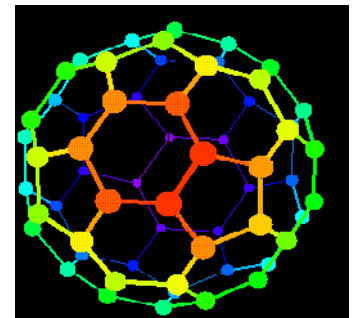


Fig. 01 : Représentation schématique du fullerène C_{60}

électrique modifié, créant des régions dont les propriétés semi-conductrices varient et offrent des applications potentielles en nanoélectronique. Leurs propriétés optiques changent aussi avec les longueurs d'onde permettant de ce fait des applications en télécommunications. Enfin, étant des structures vides aux dimensions comparables à celles de plusieurs molécules biologiquement actives, les fullerènes pourraient être remplis de différentes substances et trouver des applications médicales notamment dans le domaine thérapeutique contre le cancer ou le virus du VIH (IRSST, 2010).

• **Les nano-feuillets de graphène :** Le graphite est composé d'une série de couches superposées d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone dont chaque atome est lié à trois carbones voisins dans un réseau planaire. Séparer ces couches en une monocouche, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, permet d'obtenir des feuillets de graphène. Ce dernier laisse apparaître des propriétés électroniques, magnétiques, optiques et mécaniques uniques et des applications sont actuellement envisagées en recouvrement comme dans le domaine des composants électroniques flexibles (IRSST, 2010).

• **Les nanotubes de carbone :** Les nanotubes de carbone (NTC) constituent une nouvelle forme cristalline du carbone. Enroulés dans un réseau hexagonal d'atomes de carbone, ces cylindres creux peuvent avoir des diamètres inférieurs à 0,7 nm et atteindre plusieurs millimètres de longueur (Hett, 2004). Ces nanotubes peuvent avoir une seule couche ou plusieurs couches de cylindres coaxiaux de diamètres croissants dans un axe commun. Les NTC multicouches peuvent atteindre des diamètres de 100 nm (Aitken *et coll.*, 2004). Les NTC démontrent des propriétés métalliques ou semi-conductrices selon la façon dont le feuillet de carbone est enroulé sur lui-même alors que la substitution d'atomes de carbone permet de modifier et d'ajuster les propriétés électroniques. Ils démontrent une très grande surface spécifique et révèlent une grande capacité d'absorption moléculaire (Maynard, 2004).

• **Les nano-fibres de carbone :** Tout comme les NTC, les nano-fibres de carbone sont constituées de feuillets de graphène. Mais, contrairement aux nanotubes, ils ne s'enroulent pas en cylindre régulier. Ils forment plutôt une structure en forme de cône ou de tasse. Compte tenu de ces particularités, les propriétés mécaniques et électriques des nano-fibres seront différentes de celles des NTC. On envisage leur utilisation comme additifs dans les polymères, comme supports catalytiques et pour l'entreposage des gaz (IRSST, 2010).

• **Le noir de carbone :** Le noir de carbone est constitué de matériel graphitique partiellement amorphe dont une fraction substantielle des particules élémentaires est de dimension nanométrique, généralement de 20 à 70 nm. Ces particules, majoritairement sphériques, sont liées en agrégats qui interagissent fortement entre eux pour former des agglomérats pouvant atteindre 500 nm. Ces derniers sont souvent commercialisés sous forme de pastilles ou de blocs et sont utilisés en très grands volumes depuis plusieurs décennies, principalement comme pigments et agents de renforcement dans le caoutchouc, notamment pour les pneus (IRSST, 2010).

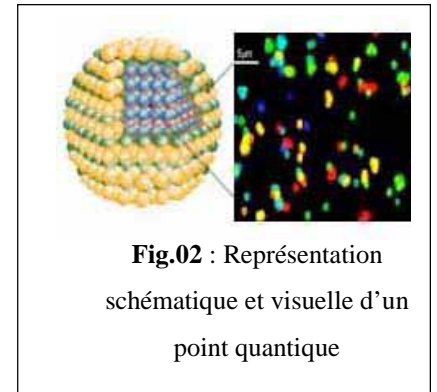
• **Les nano-mousses de carbone :** Les nano-mousses de carbone constituent un cinquième allotrope connu du carbone, après le graphite, le diamant, les NTC et les fullerènes. Dans la nano-mousse de carbone, des îlots d'atomes de carbone, typiquement de 6 à 9 nm, sont inter-reliés au hasard pour former une structure solide tridimensionnelle légère et spongieuse pouvant agir comme semi-conducteur. Les nano-mousses de carbone démontrent des propriétés magnétiques temporaires (Health, 2004).

❖ **Autres nanoparticules inorganiques**

• **Les métaux :** La majorité des métaux ont été ou peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Parmi ceux-ci, les NP d'Or sont particulièrement étudiées et démontrent un spectre de résonance optique dans le visible qui est sensible aux conditions environnementales, à la taille et à la forme des NP. Leurs propriétés uniques permettent d'envisager une série d'applications, notamment comme marqueur optique pour le diagnostic médical ou comme agent de traitement contre le cancer. L'Argent nanométrique est aussi produit en bonne quantité et est utilisé surtout pour ses propriétés antimicrobiennes (Hansen, 2009). Le platine, le palladium et le rhodium nanométriques sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques, le fer, le nickel et le cobalt comme catalyseurs notamment pour la synthèse de nanomatériaux carbonés, l'aluminium comme combustible, le fer comme métal dopant et le cuivre en électronique. Des nano-fils métalliques d'or, de cuivre, de silicium, de cobalt, capables d'être conducteurs ou semi-conducteurs électriques, ont également été mis au point et pourraient être utilisés pour le transport des électrons en nanoélectronique. Enfin, d'autres nano-fils ont été élaborés à base de différents métaux, oxydes, sulfures.

• **Les oxydes métalliques :** Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été créés mais les plus courants, car produits à grande échelle, sont probablement la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc. Ils sont utilisés tels quels ou enrobés, principalement dans le domaine de la rhéologie, des plastiques et du caoutchouc en tant qu'agents actifs et d'additifs (SiO_2), des crèmes solaires et de pigments pour la peinture (TiO_2) (ICON, 2008).

• **Les points quantiques :** Les points quantiques sont typiquement composés de combinaisons d'éléments des groupes II et IV ou des groupes III et V du tableau périodique. Ils ont été élaborés sous forme de semi-conducteurs, d'isolants, de métaux, de matériaux magnétiques ou d'oxydes métalliques. Le nombre d'atomes des points quantiques, qui peuvent varier de 1 000 à 100 000, n'en font ni une structure solide étendue ni une entité moléculaire (Aitken., 2004).



❖ Nanoparticules organiques

• **Les polymères organiques :** Ils sont considérés comme des éléments de base pour la synthèse à grande échelle de nanostructures organiques et inorganiques de dimensions de moins de 100 nm et laissent entrevoir des propriétés uniques. Les dendrimères permettent un contrôle précis, atome par atome, de la synthèse de nanostructures en fonction des dimensions, de la forme et de la chimie de surface désirée. Compatibles avec les structures organiques telles l'ADN, ils peuvent de plus être fabriqués de façon à pouvoir interagir avec les nano-cristaux métalliques et les nanotubes ou encore posséder une capacité d'encapsulation ou démontrer une fonctionnalité unimoléculaire (Tomalia, 2004). On anticipe par ailleurs leur utilisation comme encre, comme agent de chélation métallique dans les résines échangeuses d'ions, dans les recouvrements, les cosmétiques ou encore comme modificateur de viscosité ou comme agent de réhabilitation environnementale (ICON, 2008).

• **Les nanoparticules d'inspiration biologique :** Les NP d'inspiration biologique sont très diversifiées mais regroupent normalement des structures dans lesquelles une substance biologique est encapsulée, emprisonnée ou absorbée à la surface. Y sont notamment observés les lipides, les peptides et les polysaccharides utilisés comme vecteurs pour le transport ciblé de médicaments, récepteurs, agents chimiques en imagerie médicale ou encore acides nucléiques. S'y retrouvent par exemple des liposomes ou des micelles dont certains peuvent provenir de matériaux naturels alors que d'autres sont synthétisés. Ces structures, largement étudiées dans le domaine médical et pharmacologique (IRSST, 2010).

II.3. Réactivité des nanoparticules

La réactivité, en particulier chimique, d'une particule dépend de sa surface. Le rapport surface/volume augmente d'un facteur 10 lorsque la dimension est divisée par 10. La proportion d'atomes ou molécules en surface par rapport au nombre total d'atomes ou de molécules augmente dans le même rapport. Pour une même concentration massique la surface des particules augmente d'un facteur 10 lorsque la dimension diminue de ce même facteur (MED, 2006).

II.4. Procédés de fabrication des nanoparticules

Il existe un grand nombre de procédés de fabrication des nanoparticules à savoir chimique, physique et mécanique (ICON, 2008).

❖ Procédés chimiques

- Les réactions en phase vapeur (carbures, oxydes, alliages métalliques, etc.);
- Les réactions et les précipitations en milieu liquide (la plupart des métaux et oxydes);
- les réactions en milieu solide (la plupart des métaux et oxydes);
- Les techniques sol-gel (la plupart des oxydes);
- Les fluides super-critiques avec réaction chimique (la plupart des métaux, oxydes et quelques nitrures);
- Les réactions par coprécipitation chimique ou hydrolyse (métaux et oxydes métalliques);
- La polymérisation en chaîne par étape en phase liquide (polymères organiques tels les dendrimères et les dendrons);
- La polymérisation en phase gazeuse, greffage, électrofilage (polymères organiques tels les dendrimères et les dendrons)(ICON, 2008).

❖ Procédés physiques

- L'évaporation, condensation sous pression partielle inerte ou réactive (Fe, Ni, Co, Cu, Al, Pd, Pt, oxydes);
- La pyrolyse au laser (Si, SiC, SiCN, SiCO, Si₃N₄, TiC, TiO₂, fullerènes, suies carbonées, oxydes métalliques, etc.);
- La synthèse au plasma ou des méthodes à arc électrique (oxydes métalliques);
- La combustion à la flamme (oxydes métalliques);

- Le fluide supercritique sans réaction chimique (matériaux pour la vectorisation de principes actifs);
- Les micro-ondes (Ni, Ag);
- L'irradiation ionique ou électronique (production de nanopores dans un matériau de dimensions macroscopiques ou de nanostructures immobilisées dans une matrice);
- Le recuit à basse température (alliages métalliques et intermétalliques complexes avec trois à cinq éléments à base d'Al, de Zr et de Fe.);
- Le plasma thermique (des nanopoudres céramiques comme des carbures (TiC, TaC, SiC), des siliciures (MoSi₂), des oxydes dopés (TiO₂) ou complexes (HA, YIG, pérovskites);
- Le dépôt physique en phase vapeur (des dépôts de TiN, CrN, (Ti, Al)N)(*ICON*, 2008).

❖ Procédés mécaniques

- Les procédés de mécanosynthèse et d'activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres (tous les types de matériaux (céramiques, métaux, oxydes métalliques, polymères, semiconducteurs)) ;
- La consolidation et la densification; - La forte déformation par torsion, laminage ou friction (oxydes métalliques)(*ICON*, 2008)..

II.5. Spectroscopies utilisées pour détecter les nanoparticules(Ostiguy *et coll.*, 2006)

- Diffraction des rayons X aux grands angles pour l'étude des arrangements atomiques dans les cristaux.
- Spectroscopies Infra Rouge, RMN : étude des fonctions chimiques et des squelettes moléculaires.
- Microscopes à champ de force (AFM, Atomic Force Microscopy) and STM (scanning tunneling microscopic, microscope à effet tunnel), donne des informations structurales et électroniques avec une résolution atomique).
- Microscopie électronique à transmission (TEM), pour déterminer la structure interne d'un nano-objet.
- Microscopie électronique à balayage (SEM), permet de révéler la topologie d'une surface (Ostiguy *et coll.*, 2006)

Dans notre étude nous devons utiliser la microscopie électronique à transmission pour la détection des nanoparticules. L'absence de microscope électronique à transmission dans notre laboratoire, nous a obligé à utiliser un autre appareil ; microscope électronique à balayage.

Le terme général de "microscopie électronique" peut prêter à confusion, pouvant être appliqué au microscope électronique en transmission (MET) et au microscope électronique à balayage (MEB). Dans la pratique, l'expression "microscope électronique" (en anglais EM) concerne presque toujours le MET. Et bien qu'il y ait de l'optique électronique sur un MEB, le principe de formation de l'image est radicalement différent sur ces deux appareils (Faerber, 2004).

❖ **Aperçu générale sur la microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon (Maurice *et al*, 1978).

➤ **Principe de microscope électronique à balayage**

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface (Maurice *et al*, 1978).

- **Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon :** Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Fig.03) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. La figure 03 représente le principe de microscope électronique à balayage (Maurice *et al*, 1978).

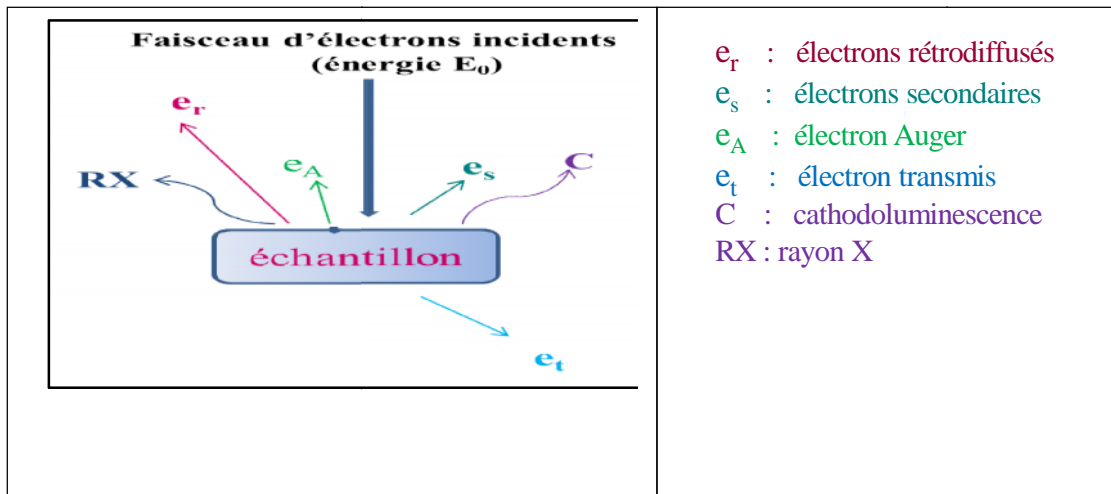
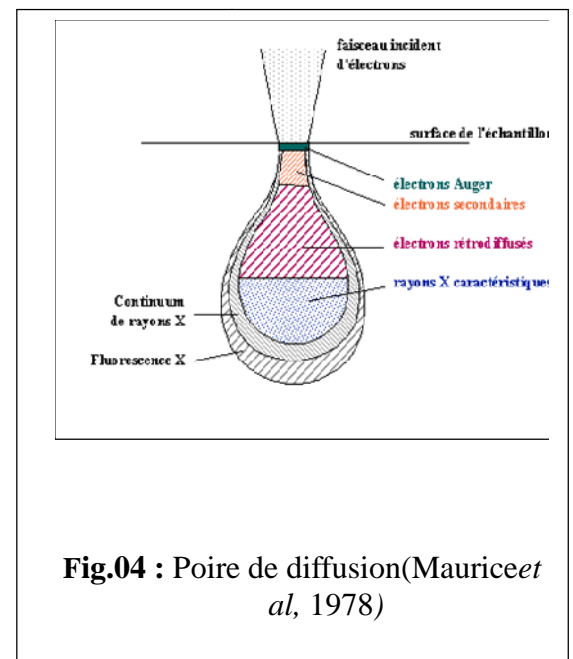


Fig.03 : schéma représentant le principe de MEB

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon (fig.04). Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements (Maurice *et al*, 1978).



- **Emission d'électrons secondaires** : Arrachement d'électrons par ionisation. Certains électrons incidents de faible énergie sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de

l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques(Maurice *et al*, 1978).

- **Emission d'électrons rétrodiffusés** :Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique)(Maurice *et al*, 1978).
- **Emission de rayons X** :Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X. La résolution spatiale d'analyse dépend de l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau, de la fluorescence secondaire. Elle est en général supérieure au micromètre(Maurice *et al*, 1978).
- **Emission d'électrons Auger** : Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisés pour l'analyse élémentaire) et du type de liaison chimique(Maurice *et al*, 1978).
- **Cathodoluminescence** :Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté(Maurice *et al*, 1978).
- **Canalisation d'électrons** :La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal est fonction de son incidence par rapport à une famille de plans inter réticulaires. Le contraste des images en électrons rétrodiffusés donnera des renseignements sur la structure cristalline du produit(Maurice *et al*, 1978).

- **Equipement de microscope électronique à balayage**(Joy, 1992)

Le microscope électronique à balayage comporte. La figure 06 représente un résumé des composants essentiels d'un microscope électronique à balayage.

✚ **Le système des condenseurs (3) :** Permet de former une image réduite du cross-over qui est ensuite projeté par une lentille-objectif sur l'objet. Ces condenseurs permettent d'agir sur l'ouverture du faisceau et donc la taille de la sonde d'analyse (jusqu'à 0.5 nm).

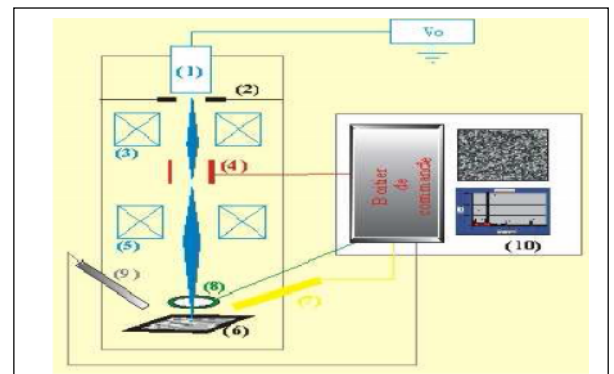


Fig.06 : schéma résume les composants essentiels d'un microscope électronique à balayage (Joy, 1992)

✚ **Le système de balayage (4) :** Formé par les bobines de déflexion permet de déplacer la sonde sur l'objet. Le grandissement est déterminé entre l'amplitude du balayage image et celui de l'objet. Ce spot est ensuite projeté sur l'échantillon par une lentille-objectif (5).

✚ **Echantillon - Détecteur :** L'échantillon qui peut être massif (6) est porté par une platine eucentrique permettant des mouvements en x, y, z, f et φ . Différents types de détecteurs servent à compter les particules émises : détecteurs d'électrons secondaires (7), d'électrons rétrodiffusés (9) ou de rayons X (8) (Joy, 1992).

II.6. Applications des nanotechnologies

Le potentiel économique anticipé des nanotechnologies est phénoménal et il est prévu que les nanoparticules se retrouveront dans une multitude d'applications touchant plusieurs secteurs d'activités. Parmi les champs d'application où les nanoparticules permettront d'accroître les performances des matériaux existants, il convient de retenir plusieurs applications actuelles ou envisagées (Maurice F, 1978) :

➤ **Industries automobile et aéronautique :** matériaux renforcés et plus légers; liquides rhéologiques électriques et magnétiques plus performants; peintures extérieures avec effets de couleurs, résistant aux égratignures, élastiques et sur lesquelles la saleté n'a pas prise; véhicules

plus légers, plus rapides, plus sécuritaires; systèmes ferroviaires plus durables, plus fiables; recouvrements anticorrosion; senseurs optimisant les performances des moteurs; détecteurs de glace sur les ailes d'avion, pneus qui durent plus longtemps et recyclables; plastiques incombustibles ;

➤ **Industrie de l'électronique et des communications** : mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés; nouvelles cellules solaires, batteries et cellules à combustion; composantes optoélectroniques incluant le laser; vitesses de traitement plus rapides; plus grande capacité d'enregistrement; bibliothèques électroniques de poche; couplage silice/substances organiques; composantes digitales logiques; ordinateurs et jeux électroniques compacts ultrarapides avec électronique, fils et ordinateurs quantiques; écran plat à éclairage brillant;

➤ **Industrie chimique et des matériaux** : céramiques, pigments, poudres, catalyseurs multifonctionnels et plus efficaces; fils plus légers et plus résistants; inhibiteurs de corrosion et alliages résistant à la corrosion; technologies de collage sans colle; nouvelles technologies de soudage; couches fonctionnelles (isolation thermique, anti-adhésif, antistatique); peintures, vitres et vêtements photo-actifs et autonettoyants; membranes pour la séparation des matériaux (traitement d'eau, dialyse); catalyseurs structurés; recouvrements ultra résistants; outils de coupe extrêmement durs et résistants;

➤ **Industrie pharmaceutique, biomédicale et biotechnologique**: nouveaux médicaments et agents actifs incluant les cosmétiques, crèmes solaires et crèmes protectrices; nouvelles surfaces adhésives médicales anti-allergènes; amélioration des médicaments actuels, médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis de l'organisme; surfaces bio-compatibles pour implants; vaccins oraux à base de nanoparticules; production de nanoparticules magnétiques à partir de support biologique et production de matériaux biocompatibles; ingénierie et régénération tissulaires; interface neurones-transistors;

➤ **Soins de santé** : Les nanomatériaux permettront de mieux voir à l'intérieur du corps, de mieux soigner et de mieux réparer : moyens diagnostics miniaturisés implantés en vue de l'obtention de diagnostics précoces; en chirurgie, ingénierie tissulaire et implants avec des revêtements

nanotechnologiques pouvant améliorer la biocompatibilité et la bioactivité; senseurs multifonctionnels; analyse d'ADN (acide désoxyribonucléique); construction d'appareils d'ultraprécision, systèmes d'analyse et de positionnement, meilleurs systèmes optiques; moyens inédits pour remédier à des handicaps sévères tels la surdité, la cécité ou certaines paralysies; membranes pour dialyse; médecine préventive avec mini-senseurs hautement sensibles, microlaboratoires, biopuces à haute densité; diagnostic précoce, prévention et traitement du cancer; biodétection de pathogènes; détection de protéines, ingénierie tissulaire; destruction de tumeurs par chauffage;

➤ **Énergie** : Nouvelle génération de cellules photo-voltaïques; éclairage plus économique; batteries et cellules de combustion compactes avec larges surfaces internes; emmagasinage de l'hydrogène sur nanotubes; lasers à puits quantiques; meilleure efficacité de conversion de l'énergie solaire et éolienne; fenêtres intelligentes; matériaux isolants plus efficaces ;

➤ **Secteur manufacturier** : ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations de microscopes et d'instruments de mesure; de nouveaux processus et de nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique; nanopoudres incorporées dans des matériaux en vrac avec des propriétés spéciales telles que des senseurs qui détectent des bris imminents et des contrôles en mesure; fabrication de matériaux inspirés de la biologie;

➤ **Environnement et écologie** : chimie sélective; membranes colloïdales; catalyseurs sélectifs; protection des organismes sensibles et diminution des émissions de CO₂; couches non toxiques fonctionnelles des senseurs multifonctionnels pour dépollution environnementale; production d'eau ultrapure à partir de l'eau de mer; meilleure utilisation, récupération et recyclage des ressources existantes; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ;

➤ **Sécurité des procédés** : réacteurs zéolites compacts; nouvelles technologies de collage; protection des copies (cartes de crédit et de débit, billets de banque); ajustement de standards à l'échelle atomique, les procédés auto-organisés; contrôle de la qualité à l'échelle atomique; procédés de fabrication avec senseurs conduisant à une production avec moins de défauts;

➤ **Défense** : détecteurs d'agents chimiques et biologiques; circuits électroniques beaucoup plus efficaces; matériaux et recouvrements beaucoup plus résistants; textiles légers et performants qui se réparent eux-mêmes; systèmes de surveillance miniaturisés; systèmes de guidage plus précis(Maurice F, 1978).

III. Généralités sur les polyphénols

Les polyphénols constituent une famille de molécules très largement répandues dans le règne végétal. On les trouve dans les plantes, depuis les racines jusqu'aux fruits (Fleuriet, 1982 ; Yusuf, 2006).

L'expression de « composés phénoliques » est utilisée pour toutes substances chimiques possédant dans sa structure un noyau aromatique, portant un ou plusieurs groupements hydroxyles (Bloor, 2001). Un nombre considérable de ces composés sont formés de deux noyaux benzéniques A et B reliés par un hétérocycle de type pyrane. Ces composés diffèrent les uns des autres par la position des substitutions sur les noyaux A et B, par la nature de l'élément central et par la position, la nature et le nombre de molécules de sucre fixées ainsi que par la nature de la liaison hétérosidique.

Les polyphénols sont des produits de la condensation de molécules d'acétyl-coenzyme A et de phénylalanine. Cette biosynthèse a permis la formation d'une grande diversité de molécules qui sont spécifiques d'une espèce de plante, d'un organe ou d'un tissu particulier.

III.1. Classification des polyphénols

Une classification de ces substances a été proposée par Harborne en 1980 (Harborne, 1980). On peut distinguer les différentes classes des polyphénols en se basant d'une part, sur le nombre d'atomes constitutifs et d'autre part, sur la structure de squelette de base.

Deux principales classes sont largement répandues (Harborne, 1980) :

a. Polyphénols monomériques

✚ **Acides phénoliques** : Ces composés sont universellement rencontrés chez les plantes. Deux sous-groupes peuvent être distingués :

- **Les acides hydroxybenzoïques**, dont les plus répandus sont l'acide salicylique et l'acide gallique.
- **Les acides hydroxycinnamiques**, dont les plus abondants sont l'acide caféique et l'acide férulique.

✚ **Les flavonoïdes** : Le terme flavonoïdes désigne une très large gamme de composés naturels appartenant à la famille des polyphénols. Certains sont des pigments quasi-universels des végétaux. On les trouve d'une manière très générale dans toutes les plantes vasculaires, où ils peuvent être localisés dans divers organes : racine, tiges, bois, feuilles, fleurs et fruits.

b. Polyphénols sous forme de polymères(Edwin.H, 1996)

✚ **Tanins** : Ils représentent un groupe hétérogène assez difficile à définir de façon rigoureuse et concise car il n'y a pas de structure chimique de base. Leurs structures chimiques sont en effet variées et rassemblées en famille en fonction d'activités communes. De ce fait, toute classification chimique des tanins est forcément arbitraire. Cependant, on se réfère souvent à une distinction entre tanins hydrolysables et tanins condensés.

- **Tanins hydrolysables** : Ils sont constitués par une molécule de sucre (le glucose le plus souvent) estérifiée par l'acide gallique ou un de ses dérivés (acide ellagique, chébulique ou valonique). Ils sont facilement hydrolysables par voie chimique ou enzymatique.
- **Tanins condensés** : Ce sont des produits de la polymérisation de flavan-3-ols (catéchines) et flavan-3,4-diols (leucoanthocyanidines). Ils sont hydrolysables que dans des conditions fortement acides.

✚ **Lignines** : Ces composés de haut poids moléculaires contribuent à former, avec la cellulose et les dérivés hémicellulosiques, la paroi des cellules végétales. Ce sont des polymères tridimensionnels résultant de la condensation de trois alcools phénolpropéniques(Edwin.H, 1996).

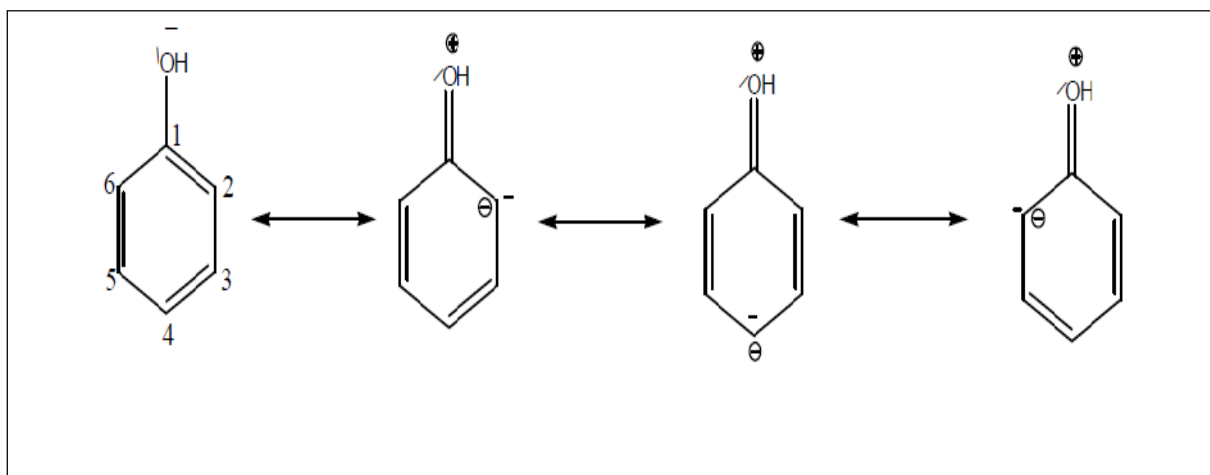
III.2. Propriétés chimiques des polyphénols

Les propriétés chimiques des polyphénols sont essentiellement liées à celles des noyaux phénoliques(Dangles, 2006), particulièrement des substituants à effet mésomère attracteur d'électrons (- M) et substituants à effet mésomère donneur (+M). La conjugaison d'une des deux paires libres de l'atome d'oxygène avec le cycle traduit l'effet (+M) du groupe OH. Ce phénomène augmente la délocalisation électronique et produit une charge négative partielle sur les atomes C2, C4, C6. L'effet (+M) peut être représenté par quatre formes mésomères (Fig.07).

De ces caractères de base découlent les différentes propriétés physico-chimiques suivantes :

- **Nucléophilie** : La nucléophilie des composés phénoliques est portée par l'atome d'oxygène et les atomes de carbone en ortho et para du groupement OH (suite à l'effet (+M)).
- **Propriétés réductrices** : Le potentiel d'ionisation (PI) d'une molécule est l'énergie minimale qu'il faut lui fournir pour lui arracher un électron. Plus un composé aromatique est substitué par des groupements donneurs d'électrons, plus son PI est faible et plus son caractère réducteur est grand. Il peut alors subir une oxydation mono-électronique qui conduit au radical correspondant.

- **Liaison hydrogène :** Les phénols sont des donneurs de liaison hydrogène (liaison H) en raison du caractère acide du proton du groupe OH. Ce sont aussi des accepteurs de liaison hydrogène. En fait, seule la paire libre de l'atome d'oxygène qui n'est pas conjuguée avec le cycle est capable d'accepter une liaison d'hydrogène en provenance d'un donneur.
- **Acidité :** La coupure hétérolytique de la liaison OH (déprotonation) entraîne la formation d'un ion phénate dans lequel la délocalisation électronique de l'atome d'oxygène vers le cycle (effet +M) est fortement augmentée (Fig.07). Ce phénomène et la forte solvatation de l'anion phénate par formation de liaison d'hydrogène avec l'eau permettent d'expliquer les propriétés acides faibles des phénols dans l'eau (Dangles, 2006).



IV. Matériels biologiques

Les polyphénols constituent un groupe important de substances naturelles présentes dans les plantes et se caractérisent par la présence de plus d'une unité de phénol par molécule. Les principales sources de polyphénols dans notre régime alimentaire sont les fruits, les légumes, les céréales, les olives, les légumineuses, le chocolat et les boissons comme le thé, le café et le vin.

Nous avons utilisé comme matériels végétales le café, le thé et la farine du caroubier.

IV.1. Le Café

Le caféier est un arbuste appartenant au genre *Coffea*, de la famille des Rubiacées, pouvant atteindre 12 mètres de hauteur et poussant dans la zone intertropicale (Fig.08). Un caféier n'est rentable qu'au bout de 5 ans et sa durée de vie est de 25 à 50 ans.

Il existe un grand nombre d'espèces de caféiers (plus de 80) mais seules deux d'entre elles sont réellement exploitées dans le monde : *Coffea arabica* L. et *Coffea canephora* (Campa *et al*, 2005). Le café robusta constitue la variété la plus répandue de *Coffea canephora*. Ses grains sont généralement ronds, irréguliers et assez petits, avec un goût corsé, alors que les grains de l'arabica sont plutôt ovales et longs. Ces derniers présentent un goût plus fin et un arôme plus fruité que les grains de robusta, ce qui explique la plus forte consommation d'arabica de par le monde.

La composition du café est très complexe, avec plus d'une centaine de substances chimiques identifiées. Elle est également variable car les espèces, les variétés végétales et les procédés technologiques contribuent à la diversité des caractéristiques organoleptiques des cafés. Le facteur influençant le plus fortement la composition du café est avant tout l'espèce et la variété de café vert. Pour une même variété, la composition du café est également en fonction, dans une moindre mesure, de la méthode de culture, du degré de maturation des cerises et des conditions de stockage des grains verts. En outre, les procédés technologiques de préparation (depuis la récolte jusqu'à l'utilisation) et de traitement industriel (torréfaction) des grains verts, modifient les teneurs des constituants des grains de café. Enfin, le mode de préparation du café-boisson par le consommateur influence directement la composition de la boisson obtenue. La figure suivante représente un exemple de caféier et les fruits de caféier.

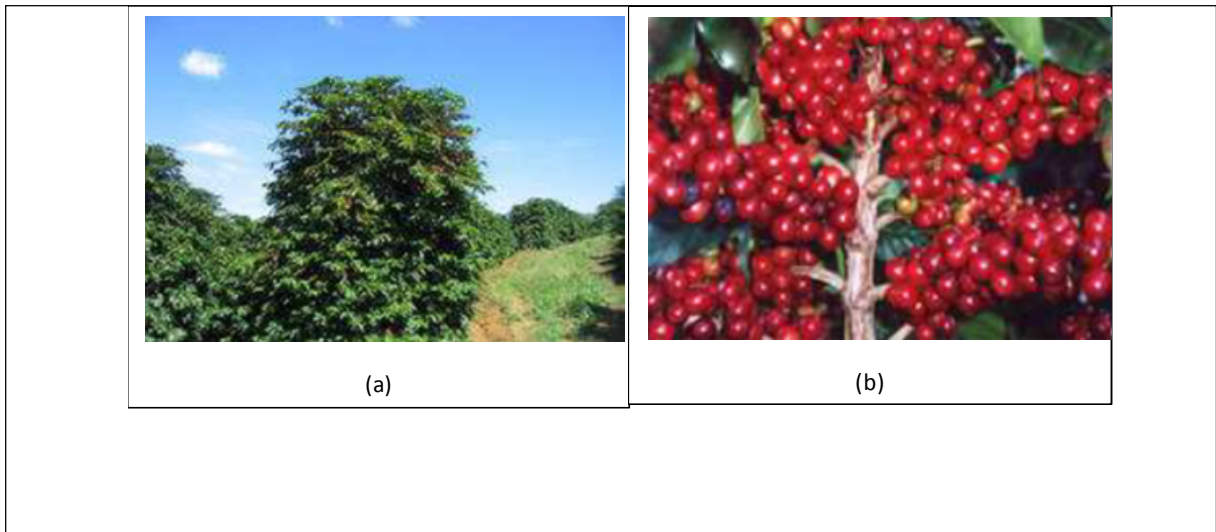


Fig.07: (a) Un exemple de caféier (*Coffea arabica*), (b) les fruits de caféier

Tableau 1 : Composition des grains de café verts et torréfiés selon la variété (en pourcentage de matière sèche) [Clarke (1987) ; Viani (1993) ; Debry (1987) ; Ky *et al.* (2001) ; Vasconcelos *et al.* (2007)].

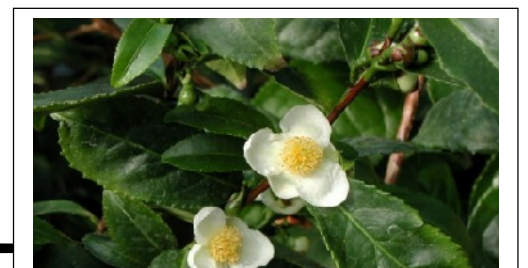
Composant	<i>Coffea arabica</i>		<i>Coffea canephora</i>	
	Vert	Torréfié	Vert	Torréfié
Caféine	0.8-1.4	0.9-1.6	1.7-4.0	1.2-2.6
Trigonelline	0.6-1.2	0.1-1.2	0.3-1.0	0.1-1.2

Acides aliphatiques	1.0-3.0	1.0-4.6	1.0-2.0	1.0-4.6
dont acide quinique	0.4	0.8	0.4	1.0
Acide chlorogéniques totaux	5.5-9.0	0.2-3.5	7.0-12.0	0.2-4.6
Oligosaccharides	6.0-8.0	0.0-3.5	5.0-7.0	0.0-3.5
dont saccharose (sucrose)	8.0	0.0	4.0	0.0
Polysaccharides totaux	50.0-55.0	24.0-39.0	37.0-47.0	-
Protéines	11.0-14.0	13.0-15.0	11.0-14.0	13.0-15.0
Acide aminés libres	2.0	0.0	2.0	0.0
Lipides totaux	10.0-18.0	14.5-20.0	8.0-13.0	8.3-16.0
Minéraux dont potassium	3.0-4.2	3.5-4.5	3.5-4.5	4.6-5.0
Eau	5-12	0-5	5-12	5-5

IV.2. Le Thé (*Camellia sinensis*)

Le théier est réparti principalement entre la Chine et l'Inde. Le théier appartient au genre *Camellia L.* de la famille des *theaceae* ; de l'ordre des *Theales* (United States Department of Agriculture, 2007).

Il existe deux variétés principales, la variété *sinensis* (de Chine) utilisée plus particulièrement pour la production de thés verts avec des feuilles petites et vert olive et la



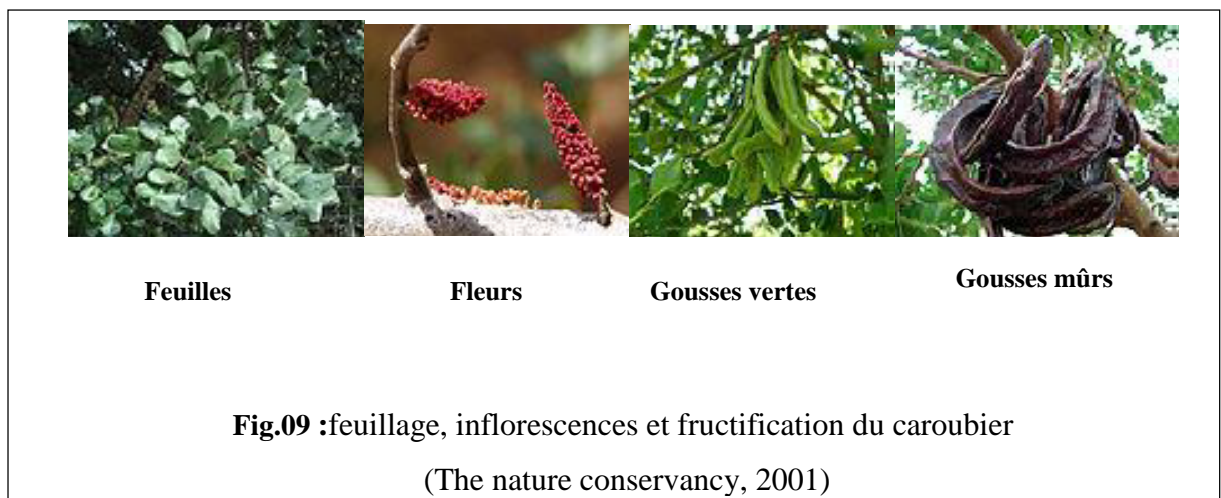
variété *assamica* (d'Assam) utilisée pour les thés noirs à la pousse large, claire et charnue. Le théier est un arbre à feuilles persistantes pouvant atteindre 10 à 15 m voire 30 m pour des arbres plusieurs fois centenaires (Delmas & Minet, 2007).

Les feuilles de thé sont commercialisées sous trois formes principales : les thés verts (25 % de la production mondiale en 2005), noirs (70 % de la production mondiale en 2005) et semi-fermentés (5 %). La différence est due aux traitements subis par les feuilles fraîchement cueillies. Les feuilles de thé fraîches contiennent en règle générale 36 % de composés polyphénoliques, 25 % de glucides, 15 % de protéines, 6,5 % de lignines, 4 % d'acides aminés, 2 % de lipides, 1,5 % d'acides organiques, 0,5 % de chlorophylles et de caroténoïdes et enfin moins de 0,1 % de substances volatiles (Luczaj, 2005) ainsi que des éléments minéraux environ 3 %. Les éléments constitutifs de la paroi cellulaire représentent environ 45 % de la matière sèche des feuilles de thé (Selvendran et Perera, 1971).

IV.3. La Farine de caroubier

Originaire du Moyen-Orient, le caroubier est un arbre essentiellement méditerranéen, dont l'Algérie ; d'importance écologique, industrielle et ornementale indiscutable (Hariri *et al.*, 2009). La pulpe et les graines sont les deux principaux constituants de la gousse du caroubier et représentent respectivement 90% et 10% de son poids total. Selon plusieurs auteurs. Le caroubier est un arbre ou arbuste qui peut atteindre 7 à 20 m de hauteur et une circonférence à la base du tronc de 2 à 3m. Le caroubier peut vivre jusqu'à 200 ans (Ait Chitt *et al.* 2007). la composition chimique de la pulpe

dépend en générale du cultivar, de l'origine et parfois de la période de récolte (Vardar *et al.*, 1972; Calixto et Cañellas, 1982; Albanell *et al.*, 1991). La pulpe est très utilisée soit comme aliment diététique, soit comme remplaçant du chocolat, ou encore en alimentation animal. Elle est très riche en sucre (48-56%) , en particulier, saccharose, glucose, fructose et maltose, mais pauvre en protéines (2- 6%) et en lipides (0.4- 0.6%) dont les acides saturés et insaturés sont en proportions égales (Leroy,1929; Puhan et Wieling, 1996). A partir d'extrait de gousses, cinq acides aminés, en occurrence, alanine, glycine, leucine, proline et valine, ont été isolés par Vardar *et al.* En plus la pulpe présente également une teneur très élevé en fibres (27- 50%) et une quantité non négligeable en tanins (18- 20%) (Saura- Calixto, 1987).



CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE II : Résultats et Discussion

Chapitre II : Résultats et discussion

Dans le but de fabrication des nanoparticules par utilisation des extraits de café, de thé et de caroubier, nous avons suivi un protocole de travail qui nous a permis d'obtenir un mélange (le produit) à partir duquel on confirme la présence ou l'absence des nanoparticules.

A cause de l'absence du microscope électronique à transmission on n'a pas pu confirmer la présence ou l'absence des nanoparticules. On a recouru à l'observation directe à l'œil nu.

Comme premier résultat, on remarque la formation d'un miroir ce qui prouve la présence de l'argent Ag^0 pour le café et le thé. Ce même résultat a été obtenu par Varma et al en 2007 qui ont confirmé la formation des nanoparticules d'argent par microscope électronique à transmission (MET). Mais pour le caroubier on n'a pas observé la formation du miroir. Ce qui montre la non-activité de caroubier vis-à-vis de la formation des nanoparticules.

A cause de l'indisponibilité de MET on a recouru au MEB. Les photos suivantes représentent des images de MEB pour l'échantillon (a) (extrait de café et AgNO_3) et l'échantillon (b) (extraits de thé et AgNO_3)

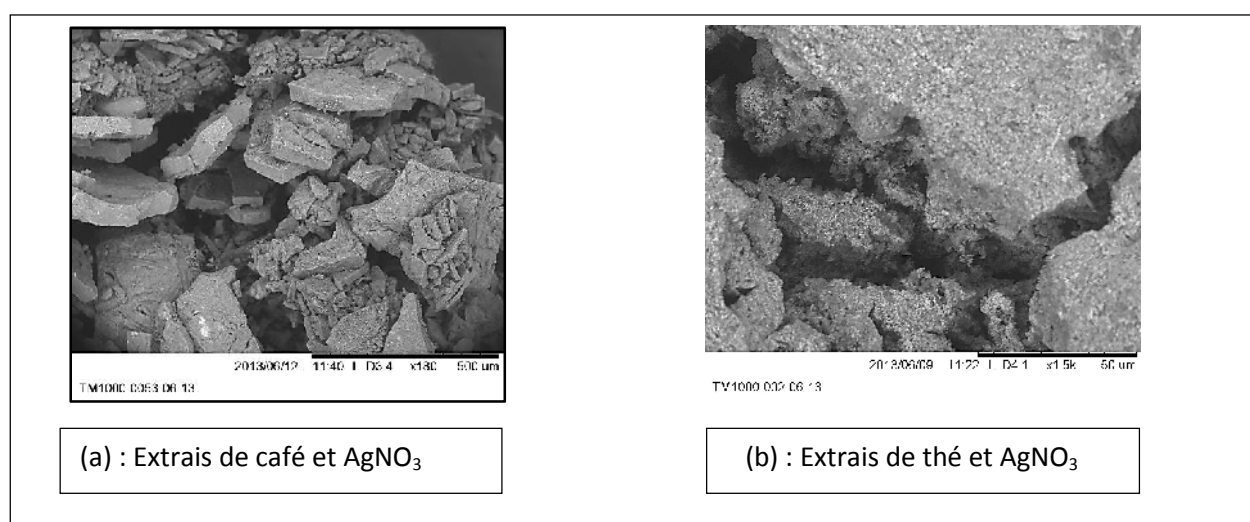


Fig.10 : Image représente deux photos de MEB pour les échantillons (a) et (b)

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

Chapitre II : Matériels et méthodes

Différentes méthodes de fabrication des nanoparticules ont été développées afin de synthétiser ces derniers à savoir le procédé chimique, physique et mécanique. Dans notre étude nous avons utilisé le procédé chimique que nous allons détailler dans ce chapitre. Nous avons utilisé pour la fabrication de ces nanoparticules deux produits chimiques qui sont : le chlorure de Zinc et les Nitrates d'Argent et trois produits végétaux (Thé, Café, farine du caroubier). Le mode opératoire repose sur trois étapes principales qui sont :

- Préparation des extraits végétaux à base de Thé, de Café et de farine du caroubier.
- Préparation des solutions chimiques à base de Zinc, puis d'Argent.
- Détection des nanoparticules sous microscope électronique à balayage

I. Préparation des extraits végétaux

- **l'extrait du Thé** : Dans un bécher de 250ml, on met 2g du Thé (Thé vert de CHINE «KHAIMA») et 100ml d'eau distillée. Mettre le mélange sur une plaque chauffante, laisser bouillir le mélange pendant 10mn. Une fois refroidi on filtre le mélange à l'aide du papier filtre à fin de séparer entre la phase liquide (extrait du Thé) et solide (reste du Thé).
- **l'extrait du café** : Dans un bécher de 250ml, on met 2g du café (Café Boulila El Assila) et 100ml d'eau distillée. Mettre le mélange sur une plaque chauffante, laisser bouillir le mélange pendant 10mn. Une fois refroidi on filtre le mélange à l'aide du papier filtre.
- **l'extrait du caroubier** : Dans un bécher de 250ml, on met 2g du caroubier (caroubier acheter du marché local) et 100ml d'eau distillée. Mettre le mélange sur une plaque chauffante, laisser bouillir le mélange pendant 10mn. Une fois refroidi on filtre le mélange à l'aide du papier filtre.

II. Préparation des solutions chimiques

- **Solution de chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) de concentration 1mol/L** : Dans une fiole jaugée de 50ml on met 6,35g Chlorure Zinc pure puis on ajoute l'eau distillé jusqu'à le traie de jaugée.
- **Solution des nitrates d'Argent ($AgNO_3$) de concentration 1mol/L** : Dans une fiole jaugée de 50ml on met 8,45g des nitrates d'Argent pure puis on ajoute l'eau distillé jusqu'à le traie de jaugée.

❖ Fabrication des nanoparticules

- **Nanoparticules du Zinc** : on prend 50ml de chaque extrait déjà préparé (Thé, Café, poudre du caroubier), on met chacun d'eux dans un bécher de 250ml qui contient 5ml de la solution du $ZnCl_2$ (1mol/L) pour chacun. on met le mélange sous agitation magnétique pendant 10mn. Une fois l'agitation magnétique est terminée, on filtre le mélange avec un papier filtre pour séparer entre la phase liquide qu'on en a pas besoin, et la phase solide qui sert pour la suite de la manipulation (détection des nanoparticules sous microscope).
- **Nanoparticules d'Argent** : la même manipulation de fabrication des nanoparticules du Zinc est utilisée pour la fabrication des nanoparticules de l'Argent, en remplaçant la solution du $ZnCl_2$ par la solution d' $AgNO_3$.
- **Observations au microscope électronique à balayage**

Pour confirmer la présence des nanoparticules dans nos produits, on utilise le microscope électronique à balayage (MEB).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les domaines d'usage potentiels des nanotechnologies sont très nombreux :

Les économies d'énergie des véhicules de transport, le développement des énergies renouvelables, la réduction des pollutions, la filtration de l'eau potable, les matériaux de construction, les applications médicales, la cosmétique, la pharmacie, les technologies de traitement de l'information, le renforcement des pneumatiques, l'optique, les textiles, le marquage, les peintures, les encres, etc.

On a utilisé les produits suivants pour obtenir des nano-métaux avec une procédure douce et verte : Le café, le thé et la farine du caroubier.

On a obtenu comme première résultat avec les extraits du café et du thé avec le nitrate d'argent (AgNO_3) la formation d'un miroir ce qui prouve la présence de l'argent Ag^0 . Mais pour l'extrait de la farine du caroubier on n'a pas remarqué la formation d'un miroir.

L'utilisation de microscope électronique à balayage (MEB) n'a pas confirmé la fabrication des nanoparticules. Néanmoins, et en se basant sur des travaux antérieurs de Nadagouda *et al* (Nadagouda *et al*, 2007), qui a démontré la formation de nanoparticules d'argent par MET, on peut aussi prétendre au même résultat quand on utilise le thé ou le café.

Cela reste à confirmer par utilisation du microscope électronique à transmission (MET), ce qui représente l'une des perspectives.

Référence bibliographique

- Ait Chitt M., Belmir M. et Lazrak A., 2007, Production des plantes sélectionnées
 - Aitken RJ, Creely KS, Tran CL, 2004. *Nanoparticles: an occupational hygiene review*. Sudbury, Suffolk, Grande-Bretagne. HSE, 100p.
 - Akerman ME, Chan WCW, Laakkonen P, Bhatia SN, Ruoslasti K, 2002. Nanocrystal targeting in vivo. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99 (20): 12617-21.
 - Anonyme, 2010, Les nanoparticules de synthèse Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), 149p
 - Bloor S. J., 2001. *Method. Enzymol*, 335, 3-14.
 - Campa C., Doulbeau S., et al, 2005. Diversity in bean caffeine content among wild *Coffea* species: Evidence of a discontinuous distribution. *Food Chemistry* (2005) **91**: 633-637.
 - Clarke RJ, 1987. "Quality Control in the Food Industry" (Coffee Technology), vol.4. 2è ed. Academic Press, London.
 - Dangles O, 2006. Les polyphénols en agroalimentaire, Lavoisier, 29-50
 - Debry G.,1995 « Le café. Sa composition, sa consommation, ses incidences sur la santé » Centre de Nutrition Humaine.
 - Delmas, F.-X. & Minet, M. (2007). Le guide de dégustation de l'amateur de thé. Les éditions du Chêne, Paris, 239 p.
 - Edwin Haslam, 1996. *J. Nat. Prod* ,59, 205-215
- et greffées du caroubier. Transfert de technologie en Agriculture, N°153, IAV Rabat,
- Faerber, 2004, Microscopie électronique à balayage - Microanalyse X par sonde électronique, Institut de physique et de chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS), p9 (53).
 - Fleuriet A, 1982. *Thèse Doc. Etat*, Montpellier.
- Gambhir SS, Weiss S, 2005. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, andDiagnostics. *Science*, 307 (5709) : 538 – 544.
- Hansen SF, 2009. Regulation and Risk Assessment of Nanomaterials,Thèse de doctorat, Université technique du Danemark, 130 p.
 - Health and Safety Executive (HSE), 2004. A review of the toxicity of particles that are intentionally produced for use in nanotechnology applications, seen from an occupational health perspective. HSE, p40.

- Health, 2006. Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules. Série Études et Recherches, Rapport), Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail (IRSST (R-451)), Montréal, 55 p.
- ICON, 2008. Towards Predicting Nano-Bio-interactions: An International Assessment of Nanotechnology Environment, Health and Safety Research Needs. *International Council on Nanotechnology (ICON), Number 4, May 1, 2008, 80 p.*
- Joy, D.C., 1992. Scanning Electron Microscopy in Materials Science and Technology - A Comprehensive Treatment, Ed. by Cahn, R.W.,
- Ky C. L., Louarn J., et al, 2001. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild *Coffea arabica*L. *Food Chemistry* **75**: 223-230.
- Luczaj, 2005. Anti-oxidative properties of black tea. *Prev. Med.*, 40 (6): 910-918.
- Maurice F., 1978. Microanalyse et microscopie à balayage. Les Editions de Physique.
- Michalet X, Pinaud FF, Bentolila LA, Tsay JM, Doose S, Li JJ, Sundaresan G, Wu AM,
- Ministère de l'écologie et du développement(MED) ,2006. Nanotechnologies et Nanoparticules quels dangers quels risques. p53.
- Nadagouda M. N. and Varma R. S., 2007. *Green Chem.*, **9**, 632.
- Orphanos P. I, and Papaconstantinou J,1969. The carob varieties of Cyprus. Tech. Bull. 5. Cyprus Agricultural Research Institute. Ministry of Agriculture and Natural Resource, Nicosia.
- Sano N, *et al*, 2002. Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water. *Journal of AppliedPhysics*, 92 (5) : 2783-2788.
- Saura-Calixto F. J., 1987. Dterminación de la composiciónquímica de algarroba (*Ceratonia siliqua*), Azúcares, taninos, pectinas y aminoácidos. *Anales de Bromatologia.*, XXXIX: 81-93.
- Selvendran, R. R. & Perera, B. P. M. (1971). Chemical composition of tea leaf cell-wall. *Chem. Ind.* (21): 577-578. Tanaka, K. ; Toda, H. *Chem. Rev.*2000, 100,1025-1075
- Stern ST and McNeil SE, 2008. Nanotechnology safety concerns revisited. *Toxicol Sci*;101:4-21.
- Thomas V., Metha A.R., 1983, Effect of phloroglucinol on shoot growth and initiation of roots in carob tree cultures grown in vitro, In Sen S.K., Giles K.L., (Eds.), *Proc. Int. Plant Cell Cult. Crop Improvement*, Calcutta India. New York and London: Plenum Press, pp. 451-457.

- Tomalia DA, 2004. Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic organic chemistry, *Aldrichimica Acta*, 37 (2) : 39-
- United States Department of Agriculture, 2007. "National Plant Data Center." Retrieved 28/08/2007, from <http://plants.usda.gov/>.
- Vasconcelos A. L. S., et al., 2007. A comparative study of chemical attributes and levels of amines in defective green and roasted coffee beans. *Food Chemistry* 101: 26-32.
- Viani R., 1993. The composition of coffee. In: S. Garattini Ed. *Caffeine, Coffee and Health*. Raven Press: 17-41 New York.
- Yusuf Y, 2006. *Trends Food Sci. Tech*, 17, 64-71.