



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Techniques
Filière: Génie des Procédés
Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:
ABDULLAH Johar Amin Ahmed
SOLTANI Mebarka

Thème

**Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules
d'oxyde de fer (Fe_2O_3) par l'extrait des feuilles de
Phœnix Dactylifera.L et évaluation de leur activité
catalytique**

Soutenu le 29/05/2017

Devant le Jury:

Pr. BEN HAOUA Boubaker	Président	Université d'El Oued.
Mr. RAOUHNA Nouredine	Examineur	Université d'El Oued.
Dr. LAOUINI Salaheddine	Rapporteur	Université d'El Oued.

2016/2017

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Résumé

Le développement de la nanotechnologie verte génère l'intérêt des chercheurs pour la biosynthèse écologique des nanoparticules. Dans cette étude, la biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de fer stable a été réalisée en utilisant l'extrait de feuilles de phoenix dactylifera.L. Ces nanoparticules biosynthétisées ont été caractérisées à l'aide du spectrophotomètre UV-vis, de la diffraction des rayons X (XRD) et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La stabilité des nanoparticules d'oxyde de fer bioréduite a été analysée à l'aide de spectres d'absorption UV-vis, et leur activités antioxydantes et antiradicalaires ont été criblées contre PPM et DPPH respectivement. On a observé que l'extrait de feuille phoenix dactylifera.L peut réduire les ions de fer dans les nanoparticules d'oxyde de fer dans une heure du temps de réaction à température 70°C. Ainsi, cette méthode peut être utilisée pour la biosynthèse rapide et écologique de nanoparticules d'oxyde de fer stables de taille 4-30 nm possédant une activité antibiologique suggérant leur application possible dans l'industrie médicale.

Mots clés : nanoparticule, oxyde de fer, synthèse verte, Phoenix dactylifera.L, activités antioxydante

Abstract

The development of green nanotechnology is generating research interest in the ecological biosynthesis of nanoparticles. In this study, the biosynthesis of stable iron nanoparticles was carried out using phoenix dactylifera.L leaf extract. These biosynthesized nanoparticles were characterized by the use of the UV-vis spectrophotometer, X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The stability of the bio-reduced iron nanoparticles was analyzed using UV-V absorption spectra, and their antioxidant and anti-radical activities were screened against PPM and DPPH respectively. It has been observed that phoenix dactylifera.L sheet extract can reduce iron ions in iron nanoparticles within one hour of reaction time at 70 ° C. Thus, this method can be used for the rapid and ecological biosynthesis of stable iron nanoparticles of size 4-30 nm possessing antibiologic activity suggesting their possible application in the medical industry.

Key words: nanoparticles, iron oxide, Green synthesis, Phoenix dactylifera.L, antioxidant activity.

ملخص

إن تطور تكنولوجيا النانو الخضراء يسلط الضوء على التركيب الحيوي البيئي للجسيمات النانوية. في هذه الدراسة، تم إجراء التركيب الحيوي للجسيمات النانوية لأكسيد الحديد المستقرة باستخدام مستخلص أوراق النخيل Phoenix Dactylifera.L. وقد تم دراسة خصائص هذه الجسيمات باستخدام الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-vis) والأشعة السينية (XRD) و مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR). تم تحليل استقرار الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد بيولوجيا باستخدام مطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، وتم فحص أنشطتها المضادة للأكسدة وتفخيخ الجذور الحرة ضد PPM و DPPH على التوالي. وقد لوحظ أن مستخلص ورقة النخيل Phoenix Dactylifera.L يمكن أن تختزل أيونات الحديد إلى جسيمات نانوية من أكسيد الحديد خلال ساعة واحدة من زمن التفاعل عند 70 درجة مئوية. وبالتالي، يمكن استخدام هذه الطريقة للتجميع الحيوي السريع والبيئي للجسيمات النانوية لأكسيد الحديد المستقرة من حجم 4-30 نانومتر. تمتلك نشاط مضاد حيوي مما يشير إلى تطبيقها في الصناعة الطبية.

الكلمات المفتاحية: جسيمات النانو، أكسيد الحديد، التوليف الأخضر، ورق النخيل، النشاط المضاد للأكسدة.

Remerciements

Nous tenons à présenter nos remerciements au plan, à notre Dieu qui nous accompagner et nous a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.

*Nous souhaiterions tout d'abord remercier Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique ainsi que l'Université **Echahid Hamma Lakhadar El-oued** qui nous ont offert l'opportunité d'effectuer ce travail de thème dans les meilleures conditions.*

*Nous voudrions témoigner toute notre reconnaissance à Monsieur le Professeur **BEN HAOUA Boubaker** et à Monsieur le Docteur **ROUAHNA NourEddine** d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.*

*Nous aimerions exprimer notre admiration sans limite pour Monsieur le Docteur **LAOUINI Salaheddine**, directeur de ce thème. Grâce à sa bonté et sa gentillesse, il a rendu notre séjour à El-oued possible et inoubliable. Sans lui, ce thème n'aurait jamais été. Il nous a fait une grande confiance en nous proposant cette étude et en acceptant d'encadrer notre travail. Nous lui sommes extrêmement reconnaissants pour nous avoir consacré du temps en Raman, surtout dans la correction de ce manuscrit.*

*Nous souhaiterions exprimer notre gratitude à Monsieur **TELIBA Ali**, ingénieur du laboratoire de Chimie à l'Université **EHLE** pour avoir dirigé notre thème. L'existence et la reconnaissance nouvelle du laboratoire doivent beaucoup à son dynamisme et son engagement qui ont peu d'égal. Sa conception des relations humaines contribue à créer un climat de travail très agréable.*

*Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur **BEN HAOUA Boubaker** et Monsieur **RAHAL Achour**, chercheurs d'équipe de recherche du physique appliqué du laboratoire **VTRS** pour nous avoir accueillie au sein de leur laboratoire. Nous sommes heureux qu'ils aient accepté de faire partie de ce jury malgré leurs lourdes responsabilités.*

*Ce travail doit beaucoup à l'aide précieuse de notre amie **HARICHA Wafa** qui nous a suivies pendant ce travail de thème. Nous la remercions de nous avoir initiées à la recherche et de nous avoir encadrées en partageant joies et difficultés.*

*Nous avons eu la chance de travailler avec Mme **DIA Wahida** et Mlle **BERRA Djamila** qui nous ont beaucoup appris sur le plan expérimental. Leurs connaissances dans le domaine de la chimie laboratoire nous ont aidé tout au long de notre thème, sans oublier nos discussions scientifiques qui ont toujours été fructueuses.*

*Nous voudrais saluer et remercier tous les membres du laboratoire chimique. Nous tenons maintenant à exprimer notre remerciements les plus sincères à la Direction des Services Universitaires et en particulier à Monsieur le Chef des activités scientifique, culturelles et sportives **EL-MILOULDI Chouchani** qui grâce à lui Eloued est devenue de plus en plus belle. Nous lui souhaitons bon courage et Nous espérons quel gardera toujours son dynamisme et son sourire. Nous sommes vraiment reconnaissants pour ce thème qui nous a fait gagner un ami pour la vie.*

À nos professeurs de la faculté des sciences et technologies à l'Université EHLE, Nous adressons tous nos sincères remerciements.

Milles excuses à tous ceux que j'aurais oublié.

Enfin, Nous ne pourrions oublier de remercier du fond du cœur nos parents pour nous avoir toujours permis de suivre le chemin des études. Merci pour leurs soutiens, leurs encouragements et sur tout leur amour qui a toujours été une source motivante.

Après les nuages il y a de la pluie et qu'après la pluie il y a toujours un beau temps...

Dédicace

وَتُسْتَعَذَّبُ الْأَرْضُ الَّتِي لَا هَوَىَّ بِهَا
وَلَا مَأْوَاهَا عَذَابٌ وَكَانَهَا وَطَنٌ
إِلَيْنَا وَوَطَنِي ...

À qui m'adresse au ciel les vœux les plus ardents pour
la conservation de leur santé et de leur vie.

À mon très cher père !

À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre,,

À cet source de tendresse, de patience et de générosité,,

À ma mère !

À mes chers sœurs et frères !

À mes beaux parents et à toute ma famille !

À tous mes amis et collègues!

À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ...

Johar

Dédicace

*Je dédie ce travail à Ma famille **Soltani** Et aux personnes les plus chères au monde mes chers parents.*

*À ma très chère mère **Nouara** : Tu es l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Et Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

*À mon père **Taha** : Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

*Je dédie spécial Mon **Doaa Boslama** Et **Wafa Haricha** Eux deux qui n'a jamais cessé de croire source d'amour et de tendresse sans toi ce mémoire n'aurait jamais un le jour...*

*À mes sœurs: **Om Kalthum ; Khansa ; Asma ; Noha ; Meriem ; Djouyriya***

*Mes frères: **Nasr Adhin ; Ismail ; Zakhariya.***

*À ma grand-mère **Aichoche** À mes tantes, mes oncles.*

*À mes Dears : Une famille **Khalifa ; Korma et Djaklan***

*À ma 2^{ème} famille : Mes parents: **Hassani et Soltani** ; Messœurs et Mes frères.*

*À mon binôme mon frère **Ahmed Amin Abdullah Johar** qui a partagée avec toi les moments difficiles de ce travail et son famille.*

À La promotion de 2^{ème} Année Master Génie Chimique sans oublier mes amies et à Tous ceux qui ont connus...

Mebarka

Nomenclature

nm	Nanomètre
DPPH	2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl
DRX	Diffraction Des Rayons X
Eg	Energie Du Gap
EGA ou AGE	Equivalent d'Acide Gallique ou Acide gallique Equivalent
EGCG	Epigallocatechin Gallate
Fe ₂ O ₃	Maghémite
Fe ₃ C	Carbures De Fer
Fe ₃ O ₄	Magnétite
FeCl ₃	Chlorure De Fer
FT-IR	Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier
GCG	GallocatechinGallate
h	Constante De Planck
H	Largeur A Mi-Hauteur Du Pic
IC (%)	Le Pourcentage D'inhibition
k	Facteur De Correction (= 0,9)
M	Molarité (Mole/L)
MEB	Microscope Electronique A Balayage
NPs	Nanoparticules
PPM	Phosphomolybdate
R ²	Facteur De Corrélation
ROS	Espèces Réactives De L'oxygène
S	Largeur A Mi-Hauteur Du Pic
SOD	Superoxydedismutase
Sol-Gel	Solide Gélifié
UV	Ultraviolet
-Fe ₂ O ₃	Hématite
-FeOOH	Goethite
	Longueur D'onde

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I

Synthèse Bibliographiques

I.1. Généralité sur les nanomatériaux	4
I.1.1. Les nanomatériaux	4
I.1.2. Effet de la taille nanométrique sur les propriétés physiques des matériaux	4
I.1.3. Classification des nanomatériaux	7
I.1.4. Procédés de fabrication de nano-objets et de nanomatériaux	7
I.2. Oxyde de fer	8
I.2.1. Atome de fer	8
I.2.2. Les ions du fer dans le milieu aqueux	9
I.2.3. Oxy (hydroxy) des de fer	10
I.2.4. Structure de l'hématite – $\text{-Fe}_2\text{O}_3$	10
I.2.5. Structure de la goethite -FeOOH	11
I.2.6. Structure de La magnétite et la maghémite	11
I.2.7. Propriétés optiques de l'hématite dans l'UV et le visible	12
I.2.8. Propriétés magnétiques des nanoparticules de magnétite et de maghémite	13
I.3. Méthodes de synthèse des nanoparticules	14
I.3.1. Synthèse des NPs par Sol-Gel	14
I.3.2. Synthèse par processus hydrothermal	15
I.3.3. Synthèse par chimie verte	15
I.4. Présentation générale sur les polyphénols	16
I.4.1. Définition	16
I.4.2. Classification des polyphénols	16
I.4.3. Propriétés physico-chimiques des polyphénols	16
I.4.4. Activités biologiques des polyphénols	17
I.4.4.1. Activité antioxydante	17
I.4.4.1.1. Définition d'un radical libre	18
I.4.4.1.2. Les antioxydants	18
I.4.4.1.3. Mécanismes d'action des antioxydants	19

I.5. Les application des nanoparticules	20
I.5.1.Enregistrement magnétique	20
I.5.2.Applications optiques	20
I.5.3.Applications biomédicales	20
I.5.4.Applications catalytiques	21
I.5.5.Applications décoratives	21
I.5.6.Applications électromagnétiques	21
I.5.7.Technologie Spintronique	21
Références bibliographiques	23

Chapitre II

SYNTHESE ET CARACTERISATION

II.1. Introduction	27
II.2. Synthèse des nanoparticules par chimie verte	27
II.3. Phœnixdactylifera. L	27
II.3.1. Définition	27
II.3.2. Feuille de Phoenix ou de Palmier	27
II.3.3. Pourquoi les feuilles de Phoenix ?	28
II.4. Procédure de synthèse des NPs par chimie verte	29
II.5. Synthèse des NPs par extrait de Phœnix	29
II.6. Techniques de caractérisation	30
II.6.1. Diffraction des rayons X (DRX)	30
II.6.1.1. Principe	30
II.6.1.2. Extraction des informations	31
II.6.1.3. Appareillage	31
II.6.2. Microscope électronique à balayage (MEB)	31
II.6.2.1. Principe	31
II.6.2.2. Appareillage	32
II.6.3. Spectroscopie UV-visible	32
II.6.3.1. Principe	32
II.6.3.2. Appareillage	33
II.6.4. Spectroscopie vibrationnelle	33
II.6.4.1. Spectroscopie d'absorption IR	33

II.6.4.1.1. Principe	33
II.6.4.1.2. Conditions expérimentales	33
II.6.4.2. Spectroscopie de diffusion Raman	34
II.6.4.2.1. Conditions expérimentales	34
II.7. Détermination de l'activité antioxydant des Npsynthéséspar l'extrait de phoenix	34
II.7.1. Test d'évaluation de l'activité antioxydante totale (PPM)	35
II.7.2. Test d'évaluation d'activité antioxydant DPPH	35
Références bibliographiques	37

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction	38
III.2. Caractérisation des NPs synthésées par chimie verte	38
III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayonsX	38
III.2.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge	40
III.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible	43
III.3. Evaluation de l'activité biologique	48
III.3.1. Test d'évaluation d'activité antioxydant totale (PPM)	48
III.3.2. Test d'évaluation d'activité antioxydant DPPH	49
III.4. Mécanisme de Formation des NPs par PhoenixDactylifera. L	51
Références bibliographiques	53
Conclusion générale	55

Liste des tableaux

N°	Titre de tableaux	Page
Tableau III.1	Résultat d'évaluation d'activité antioxydant totale	48
Tableau III.2	Valeurs des IC ₅₀ du DPPH pour les NPs	50

Liste des figures

N°	Titre des figures	Page
Figure I.1	Schéma montrant le domaine nano-échelle (vert) par rapport à différents objets	04
Figure I.2	Schéma illustrant la relation entre la taille de la particule et le nombre d'atomes en surface	05
Figure I.3	Schéma montrant les différents paramètres influençant les propriétés des NPs	05
Figure I.4	Le mouvement d'oscillation des électrons de la bande de conduction	06
Figure I.5	Variation des couleurs en fonction de la taille (A), spectres d'absorption (B) des nanoparticules d'oxyde de fer	07
Figure I.6	Schéma illustrant les différentes catégories des nanomatériaux	07
Figure I.7	Schéma illustrant les différentes techniques de synthèse des NPs.	08
Figure I.8	structure cristalline de (a) l'hématite et de (b) la goethite. Les atomes de fer sont dans des sites octaédriques ou dans des sites tétraédriques d'oxygène.	10
Figure I.9	Structure de la surface de l'hématite	11
Figure I.10	Schéma illustrant la structure cristalline de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	12
Figure I.11	Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands en géométrie octaédrique (gauche) et structure de bande de l'hématite.	13
Figure I.12	Formes mésomères du phénol.	17
Figure I.13	image photographique de la feuille de thé vert, Schéma des deux polyphénols majoritaires dans la feuille du thé vert Epigallocatechin gallate (EGCG) et gallocatechin gallate (GCG).	17
Figure I.14	les systèmes de défense contre les radicaux libres (Kohen et Nyska, 2002).	19
Figure I.15	Représentation Schématique de (A) un semi-conducteur magnétique, (B) un semi- conducteur non magnétique et (C) un semi-conducteur à magnétisme dilué.	22
Figure II.1	image des feuilles de Phoenix.	28
Figure II.2	Structure chimique des molécules majoritairement présente dans	29

	les feuilles de Phoenix.	
Figure II.3	protocole de synthèse des nanoparticules métalliques.	29
Figure II.4	Schéma illustrant la loi de Bragg .	30
Figure II.5	Particules émises lors de l'interaction électron-matière	32
Figure II.6	principe de la réflectance diffuse.	33
Figure III.1	Spectre DRX des poudres synthétisées par l'extrait de Phoenix à 70 °C traitées thermiquement à 400 °C.	39
Figure III.2	Spectre FTIR des NPs synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 1h. $C(FeCl_3) = 0.01M$.	41
Figure III.3	Spectre FTIR des NPs synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 1h. $C(FeCl_3) = 0.02M$.	42
Figure III.4	Spectre FTIR des NPs synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 1h. $C(FeCl_3) = 0.03M$.	42
Figure III.5	Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs d' $-Fe_2O_3$ synthétisés par l'extrait de Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h. à $C(FeCl_3) = 0.01M$.	44
Figure III.6	Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs d' $-Fe_2O_3$ synthétisés par l'extrait de Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h. à $C(FeCl_3) = 0.02M$.	44
Figure III.7	Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs d' $-Fe_2O_3$ synthétisés par l'extrait de Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h. à $C(FeCl_3) = 0.03M$.	45
Figure III.8	Spectre UV-visible de la transmittance des NPs d' $-Fe_2O_3$ synthétisés par l'extrait de Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h. à $C(FeCl_3) = 0.01M$.	45
Figure III.9	Spectre UV-visible de la transmittance des NPs d' $-Fe_2O_3$ synthétisés par l'extrait de Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h. à $C(FeCl_3) = 0.02M$.	46
Figure III.10	Spectre UV-visible de la transmittance des NPs d' $-Fe_2O_3$ synthétisés par l'extrait de Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h. à $C(FeCl_3) = 0.03M$.	46
Figure III.11	Spectre UV-visible de l'absorbance dès l'extrait de Phoenix dactylifera. L.	47

Figure III.12	Spectre UV-visible de la transmittance de l'extrait de Phoenix dactylifera. L.	47
Figure III.13	Courbe d'étalonnage d'acide gallique pour pouvoir antioxydant total.	48
Figure III.14	Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de fer de concentration de FeCl ₃ 0.01 M.	49
Figure III.15	Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de fer de concentration de FeCl ₃ 0.02 M.	49
Figure III.16	Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de fer de concentration de FeCl ₃ 0.03 M.	50
Figure III.17	Mécanisme de formation des nanoparticules -Fe ₂ O ₃ par l'extrait des Feuilles de phoenix.	52



Introduction Générale



Introduction générale

Au cours des dernières années, la fabrication de nanomatériaux et leurs utilisations sont en train de devenir une technologie essentielle avec des applications dans de nombreux secteurs industriels. Les nanoparticules, en raison de leurs propriétés électriques, optiques, magnétiques, chimiques et mécaniques spécifiques, sont actuellement utilisées dans de nombreux domaines de haute technologie, tels que le secteur médical pour le diagnostic, l'antimicrobien, la délivrance de médicaments [1], ainsi que dans l'industrie électronique et optoélectronique [2] ou dans le secteur chimique pour la catalyse [3], pour la protection de l'environnement [4] et la conversion de l'énergie [5].

La synthèse des nanoparticules s'effectue habituellement par divers procédés physiques et chimiques tels que l'ablation par laser, la pyrolyse, le dépôt chimique ou physique de vapeur, le sol gel, l'électrodéposition par lithographie, la plupart étant coûteux et / ou nécessitant l'utilisation de solvants toxiques [6]. Récemment, de grands efforts sont faits pour utiliser des méthodes respectueuses de l'environnement pour la synthèse des nanoparticules de métaux nobles [7].

Ceci est principalement obtenu par l'utilisation d'extraits de plantes ou de fruits [8] et de bio-organismes [9]. Ces méthodes vertes sont peu coûteuses, rapides, efficaces et conduisent généralement à la formation de nanoparticules cristallines avec une variété de formes (sphères, tiges, prismes, plaques, aiguilles, feuilles ou dendrites), avec des tailles comprises entre 1 et 100 nm. Ces caractéristiques dépendent principalement des paramètres du processus, tels que la nature de l'extrait végétal et les concentrations relatives de l'extrait et du (s) sel (s) métallique (s), le pH, la température et le temps de réaction, ainsi que le taux de mélange de l'extrait végétal Et sel (s) métallique (s) [10].

Les nanoparticules d'oxyde de fer s'intéressent particulièrement à la recherche moderne de nanotechnologie en raison de ses propriétés uniques, qui peuvent être intégrées à une large gamme d'applications étendues telles que les agents antiseptiques dans l'industrie médicale, les cosmétiques, les emballages alimentaires, la bioingénierie, l'électrochimie, la catalyse et l'environnement.

Dans ce contexte, l'objectif global de ce travail est d'étudier la possibilité de synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer à l'aide d'extrait des feuilles de *Phoenixdactylifera.L*, et caractérisation de ces nanoparticules par XRD, UV visible, FTIR , ainsi démontrer que les nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés par l'extrait de *PhoenixDactylifera. L* contiennent certains composés avec des activités antioxydantes et, par conséquent, leurs extraits

pourraient être utilisés comme additifs antioxydants naturels dans les produits pharmaceutiques et alimentaires.

Le mémoire décrivant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Dans le chapitre I, a été consacrée à une étude bibliographique sur les polyphénols, les nanoparticules métalliques, leur biosynthèse, leur classification, leurs propriétés chimiques, ainsi qu'une mise au point sur le stress oxydatif, les radicaux libres, les antioxydants dans la nature et leur mécanisme d'actions.

Le chapitre II, traite la synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de fer à partir de l'extrait des feuilles de *Phœnixdactylifera*. L.

Le chapitre III, présente les résultats obtenus au cours de ce travail.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultatsobtenus aucours de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] Parveen S, Misra R, Sahoo SK. Nanoparticles: a boom to drug delivery, therapeutics, diagnostics and imaging. *Nanomed-Nanotechnol* 2012;8(2):147–66.
- [2] Phillips J, Bowen W, Cagin E, Wang W. Electronic and optoelectronic devices based on semiconducting zinc oxide. In: Pallab B, Roberto F, Hiroshi K, editors. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*. Elsevier Science; 2011. p. 101–27.
- [3] Guliants VV, Shiju NR. Recent developments in catalysis using nanostructured materials. *Appl Catal A Gen* 2009;356:1–17.
- [4] Lead JR, Ju-Nam Y. Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Sci Total Environ* 2008;400:396–414.
- [5] Kim W, Kim K, Jung B, Kim J. Effects of embedding non-absorbing nanoparticles in organic photovoltaics on power conversion efficiency. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2010;94:1835–9.
- [6] Park HH, Choi YJ. Direct patterning of SnO(2) composite films prepared with various contents of Pt nanoparticles by photochemical metal-organic deposition. *Thin Solid Films* 2011;519:6214–8.
- [7] Hubenthal F. Noble metal nanoparticles: synthesis and optical properties. In: Andrews DL, Scholes GD, Wiederrecht GP, editors. *Comprehensive Nanoscience and Technology*. Nanomaterials Elsevier Science; 2011. p. 375–435.
- [8] Jin ES, Ghodake GS, Deshpande NG, Lee YP. Pear fruit extract-assisted roomtemperature biosynthesis of gold nanoplates. *Colloids Surf B* 2010;75:584–9.
- [9] Sanghi R, Verma P. Biomimetic synthesis and characterisation of protein capped silver nanoparticles. *Bioresour Technol* 2009;100:501–4.
- [10] Noruzi M, Zare D, Khoshnevisan K, Davoodi D. Rapid green synthesis of gold nanoparticles using *Rosa hybrida* petal extract at room temperature. *Spectrochim Acta A* 2011;79:1461–5.



Chapitre I : Synthèse Bibliographiques

Sommaire

1. Généralité sur les nanomatériaux.....
2. Oxyde de fer.....
3. Méthodes de synthèse des nanoparticules.....
4. Présentation générale sur les polyphénols.....
5. Les applications des nanoparticules.....

Cette première partie bibliographique contient des définitions et des notions des nanomatériaux et ces différents classifications. En se basant beaucoup plus sur les nanoparticules, méthodes de synthèse de ces dernières, leur applications. Ainsi que les polyphénols, leur classifications.



Chapitre I

Synthèse bibliographiques

I.1. Généralité sur les nanomatériaux

I.1.1. Les nanomatériaux

Un nanomètre est un milliardième de mètre (10^{-9} m). La nanoscience étudie les objets et les particules de matériaux ayant une ou plusieurs dimensions externes dans l'intervalle [1-100 nm]. Ces matériaux sont produits à partir de l'organisation d'un groupes d'atomes ou de molécules ou par la destruction d'un matériau macroscopique, ils peuvent être sous différentes formes (sphériques, plaques, tubes, polyhédres...etc) de manière mono dispersées ou agglomérées [1].

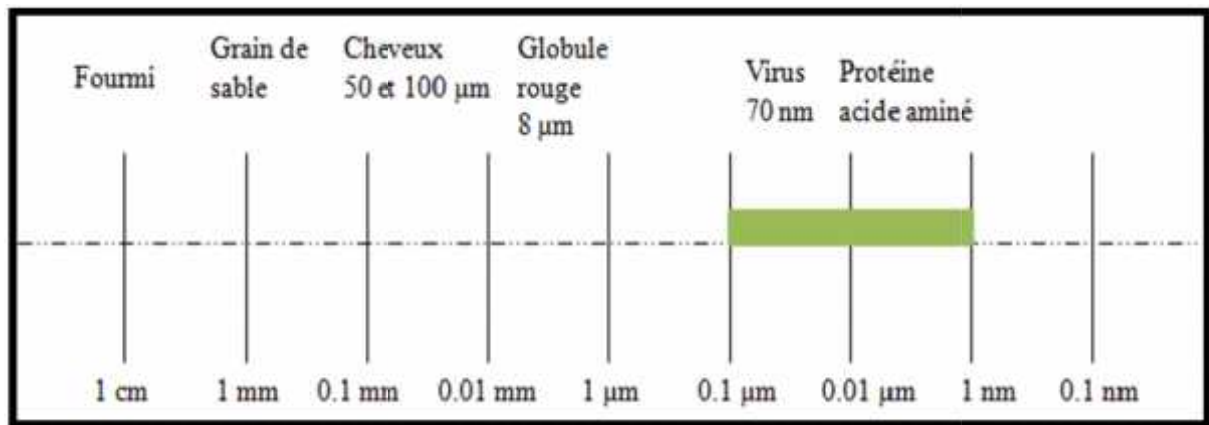


Figure I.1. Schéma montrant le domaine nano-échelle (vert) par rapport à différents objets.

I.1.2. Effet de la taille nanométrique sur les propriétés physiques des matériaux

L'intérêt porté aux nanoparticules (NPs) est dû à leur capacité à agir comme un pont efficace entre les matériaux massifs et les structures atomiques. Les matériaux massifs présentent des propriétés physiques constantes, indépendamment de leurs tailles et masses. Cependant, les NPs possèdent des propriétés qui dépendent de leurs tailles en raison de la proportion importante des atomes existants sur leurs surfaces par rapport à leurs volumes, ce qui entraîne une importante surface spécifique, comme le montre la figure I.2. Compte tenu de cela, les propriétés électroniques, optiques et magnétiques des matériaux changent visiblement dès que leurs tailles diminuent vers la nano-échelle. Par conséquent, le contrôle de la taille des NPs est d'un intérêt particulier en raison de la possibilité d'influencer leurs

propriétés. Les propriétés physico- chimiques supplémentaires des NPs qui dictent leurs comportements microscopiques et macroscopiques sont résumés dans la figure I.3.

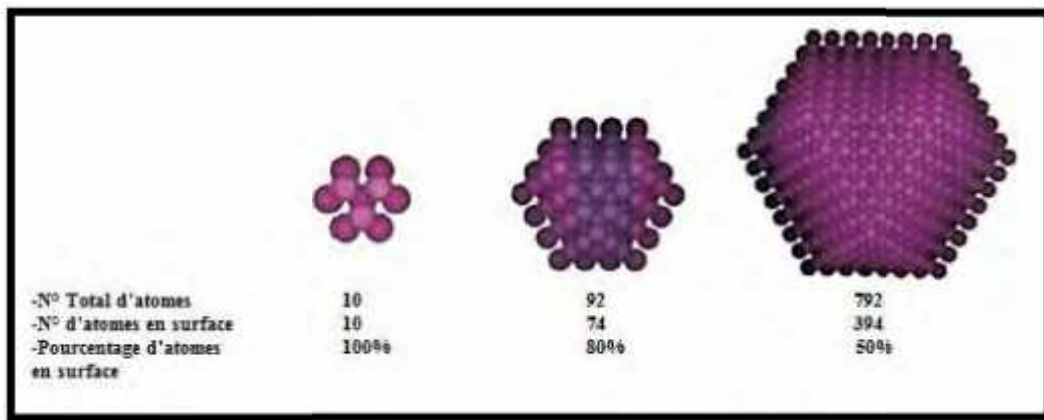


Figure I.2 : Schéma illustrant la relation entre la taille de la particule et le nombre d'atomes en surface [2].

Les propriétés optiques des NPs sont liées fortement à leurs tailles. Par exemple, les nanoparticules d'or soumises à un champ électromagnétique, leur comportement dépend du rapport entre la longueur d'onde du champ électromagnétique et la taille des particules. En effet, lorsque la longueur d'onde émise est très grande par rapport à leurs tailles, les électrons excités oscillent de manière collective (Figure I.4) [3]. Tandis que lorsqu'elles sont équivalentes on observe un phénomène appelé « Résonance plasmonique de surface ».

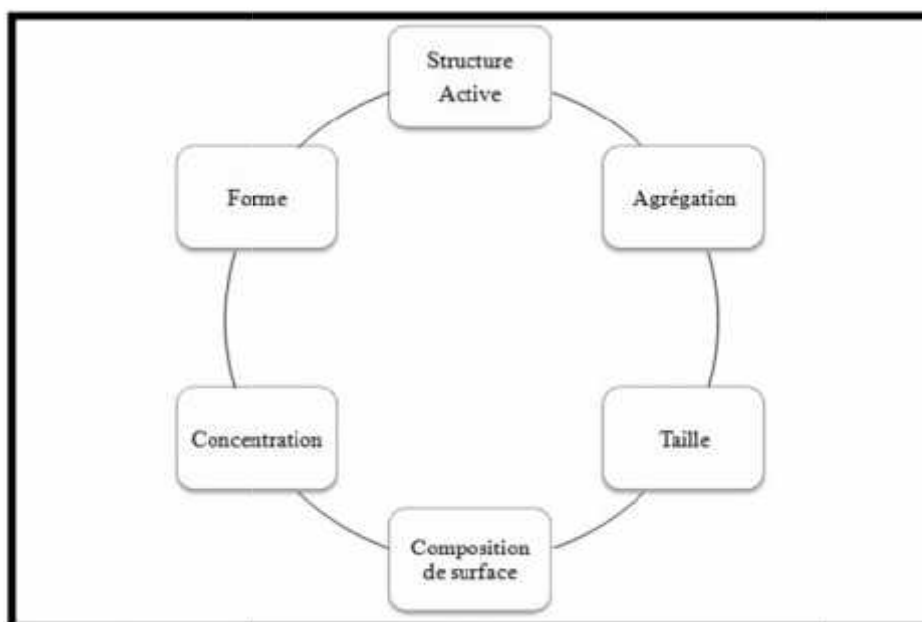


Figure I.3 : Schéma montrant les différents paramètres influençant les propriétés des NPs[4].

La résonance plasmonique de surface est un phénomène physique qui apparaît sur les surfaces des nanoparticules de métaux nobles comme dans le cas des nanoparticules d'or. Ce phénomène est fortement utilisé pour la détection biologique immunitaire [5]. Au moment où le gaz d'électrons oscille à la même fréquence de l'onde incidente, un champ électrique est créé par la présence d'excès de charge positives et négatives dans les deux coté du système ce qui permet de garder toujours le gaz d'électron à sa position d'équilibre. Ce dernier a beaucoup attiré l'attention des chercheurs surtout dans le guidage optique [6].

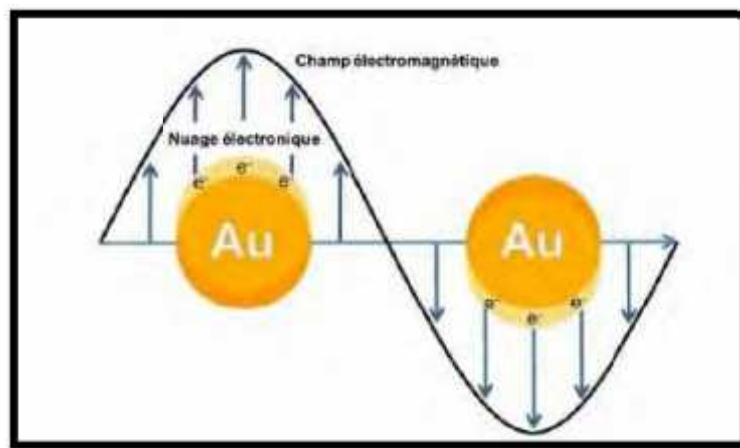


Figure I.4 : Le mouvement d'oscillation des électrons de la bande de conduction [3].

De plus, la résonance de plasmon a tendance à se décaler ce qui entraîne une variation de couleur dans tout l'intervalle du visible, cette variation dépend de la nature du métal et de la taille des NPs. Par exemple, si on prend toujours les nanoparticules d'or, elles ont une couleur rouge à de très petites tailles, leur résonance se décale vers le 480 nm. Tandis que lorsque leurs tailles dépassent les 80 nm leurs couleur devient bleu [7] (Figure I.5), ainsi l'or n'a plus son reflet métallique connu dans le massif.

En plus de la variation des propriétés optiques, les propriétés mécaniques varient aussi à l'échelle nanométrique comme par exemple la dureté des métaux qui sont préalablement mous et ductibles, la déformation plastique des céramiques fragiles à basse température et la hausse de la résistance des matériaux grâce au raffinement de leurs structures et l'augmentation de leurs limites d'élasticité lorsque leur taille de grains diminue [8].

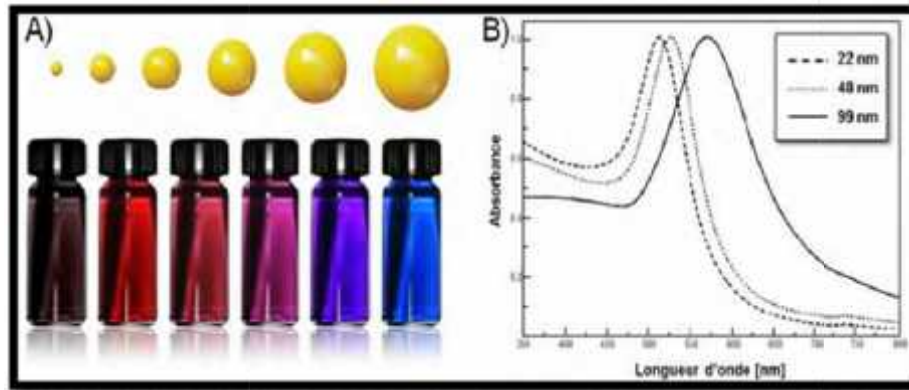


Figure I.5 : Variation des couleurs en fonction de la taille (A), spectres d'absorption (B) des nanoparticules d'or [8].

I.1.3. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes :

- ❖ **Matériaux de dimension 0 :** matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.
- ❖ **Matériaux de dimension 1 :** matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.
- ❖ **Matériaux de dimension 2 :** matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
- ❖ **Matériaux de dimension 3 :** matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures [9].

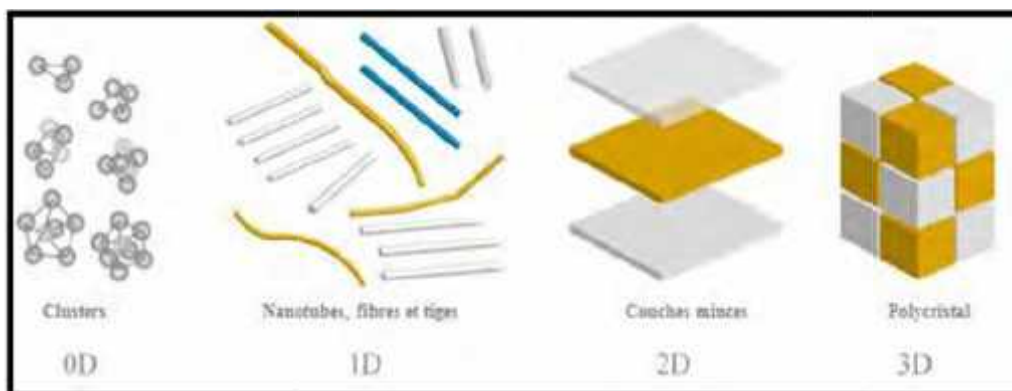


Figure I.6 : Schéma illustrant les différentes catégories des nanomatériaux [9].

I.1.4. Procédés de fabrication de nano-objets et de nanomatériaux

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon deux approches différentes. La première méthode dite « ascendante » (en anglais *bottom-up*) et la deuxième dite « descendante » (*top-down*). L'approche ascendante issue de l'ingénierie chimique se résume à Ordonner la matière atome par atome, ou molécule par molécule pour construire des nano-

objets avec des propriétés contrôlées, ce processus est similaire à celui observé dans la nature, le monde du vivant c'est formé par l'auto-assemblage de composés élémentaires [10].

Tout à fait complémentaire, l'approche descendante (top-down) issue de l'industrie de la microélectronique, est utilisée dans la fabrication des objets de petite taille pour intégrer un maximum de composants dans une surface donnée. Parmi les méthodes couramment utilisées, citons les micro-nano-lithographies (optiques, RX, électroniques), ou les micro-nano-gravures par faisceaux d'ions [11].

La différence entre les deux processus repose sur les caractéristiques suivantes : l'approche « bottom up » permet de synthétiser une large gamme de matériaux avec une taille et une morphologie bien contrôlée, mais en parallèle nécessite l'utilisation de procédés physiques et chimiques. L'approche « top-down », quant à elle, se limite à des procédés mécaniques, elle permet d'obtenir une quantité importante de matière avec un contrôle amoindri [12].

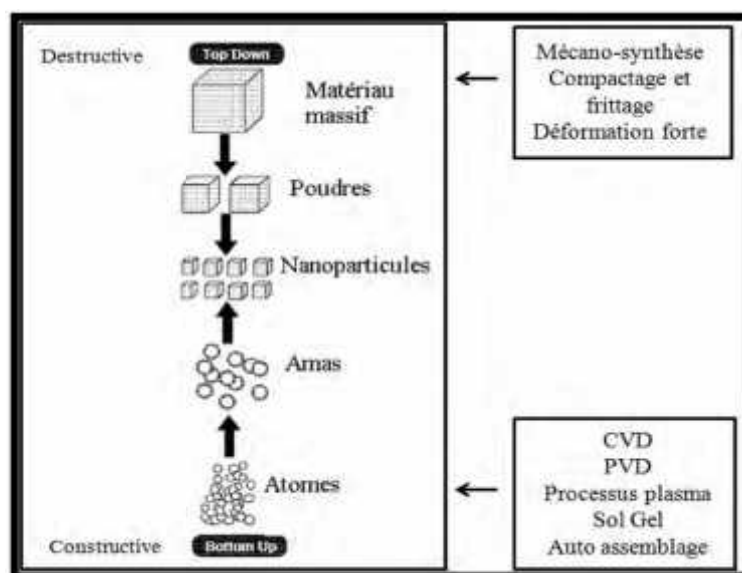


Figure I.7 : Schéma illustrant les différentes techniques de synthèse des NPs.

I.2. Oxyde de fer

I.2.1. Atome de fer

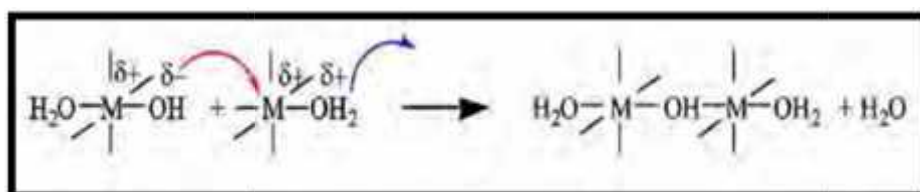
Cité dans le saint coran « Et Nous avons fait aussi descendre le fer, dans lequel se trouvent une force redoutable et des avantages pour les hommes » (Coran, 57 : 25). D'après cette sourah, on peut avoir une idée sur l'importance du fer dans la vie des hommes et dans tout l'univers. Le fer est un élément de transition de numéro atomique $Z = 26$. Sa structure électronique est $[Ar]3d^6 4s^2$ caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +II et +III. On peut facilement le trouver dans la nature sous forme de complexes moléculaires, de colloïdes,

d'oxydes et d'hydroxydes. Par ailleurs, l'atome de fer est également présent dans les composants biologiques comme par exemple l'hémoglobine. Ils largement utilisé dans divers domaines tel que : la métallurgie, les pigments colorés, les matériaux magnétiques, catalyseurs...etc[13].

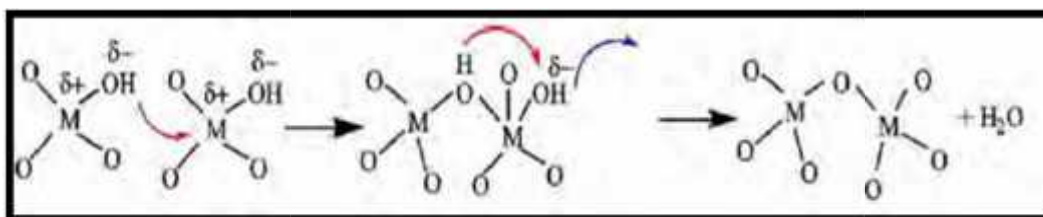
I.2.2. Les ions du fer dans le milieu aqueux

Comme de nombreux éléments de transition dans l'eau, les cations de fer forment des complexes aqueux hexacoordinés $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{z+}$ ou $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{z+}$ dans lesquels la polarisation des molécules d'eau (OH_2) est fortement dépendante de la charge (l'état d'oxydation) et la taille du cation. Cela rend les complexes ferriques aqueux fortement plus acides que les complexes ferreux, donc l'hydroxylation des cations se produit sur les plages de pH très distincts : celle du cation Fe (II) se produit à la température ambiante a un pH d'environ 7-9, tandis qu'elle est comprise entre pH 1 à pH 4-5 pour Fe(III) [14].

Les complexes hydroxylés ne sont pas stables comme les monomères en solution, ils se condensent via deux mécanismes de base, en fonction de la nature des sphères de coordination des cations. Dans tous les cas, la condensation comprend un processus de substitution induite par le caractère nucléophile du ligand hydroxo. pour les complexes aqua-hydroxo, $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(z-h)+}$, la condensation est produite par élimination des molécules d'eau et la formation des ponts hydroxo (mécanisme d'olation).



En raison de la forte instabilité des molécules d'eau coordonnées, l'olation est plus souvent une réaction très rapide. Pour les complexes oxohydroxo $[\text{MO}_a(\text{OH})_b]^{(z-2a-b)+}$, il n'y a pas de molécules d'eau en tant que ligands dans les sphères de coordination des complexes, et donc il n'y a pas de groupe partant. La condensation ne peut procéder dans ce cas que par l'intermédiaire d'un mécanisme associatif en deux étapes permettant la formation d'une molécule d'eau en tant que groupe partant et aboutissant à la formation de ponts oxo (mécanisme d'oxolation) [15]:



I.2.3. Oxy (hydroxy) des de fer

Un grand nombre de polymorph d'oxy-hydroxydes de fer existent dans la nature, presque toutes les phases composés d'ions ferriques, ferreux et même les composés mixtes ont été trouvés. Deux facteurs ont permis la richesse et l'abondance des oxy-hydroxyde de fer qui sont : les deux degrés d'oxydations de fer (+II et +III) et la réactivité de ses complexes [16].

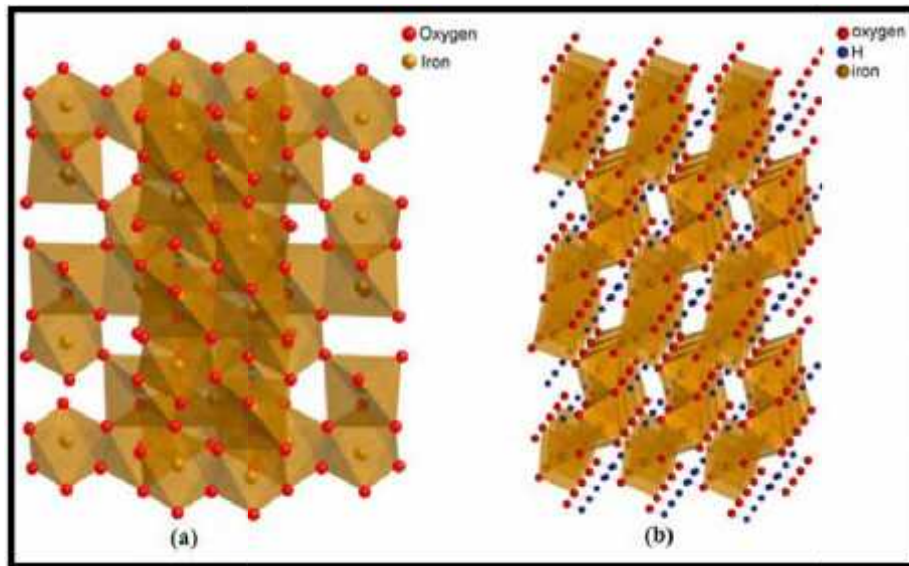


Figure I.8 : structure cristalline de (a) l'hématite et de (b) la goéthite. Les atomes de fer sont dans des sites octaédriques ou dans des sites tétraédriques d'oxygène [17].

I.2.4. Structure de l'hématite – $-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Appelé auparavant l'hématite, est dérivée du mot grec signifiant 'sang', se référant à l'ombre de poudre rouge. En forme compacte en vrac, il est de couleur noire ou gris argenté. L'Hématite est le principal minerai pour produire du fer. La structure de $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (figure I.8a), déterminée par Pauling et Hendricks en 1925, est la même structure que le corindon, $-\text{Al}_2\text{O}_3$. Le groupe spatial est $R3c$ (en symétrie rhomboédrique) et les paramètres de réseau indiqués dans la cellule hexagonale sont les suivants: $a = b = 5,0346 \text{ \AA}$ et $c = 13,752 \text{ \AA}$.

En dépit de la structure cristalline équivalente au $-\text{Al}_2\text{O}_3$ et d'autres minerais naturels, l'hématite est beaucoup plus réactive et efficace pour la sorption de polluants que le $-\text{Al}_2\text{O}_3$. La recherche a montré que la différence provient de la structure spécifique de la surface de l'hématite. L'analyse par diffraction du rayonnement synchrotron intense sur une surface hydratée de l'hématite par rapport à une surface hydratée corindon révèle que la surface de l'hématite contient deux domaines, l'un est dominé par des oxygènes mono-coordonnés par les atomes Fe^{3+} très réactif, tandis que l'autre est dominé par des oxygènes doublement coordonnés par Fe^{3+} qui est relativement non réactif[17].

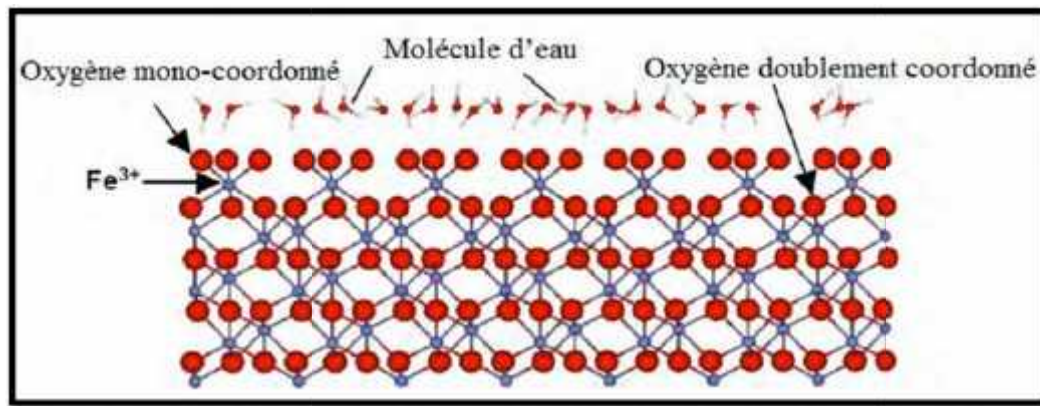


Figure I.9 : Structure de la surface de l'hématite [18].

I.2.5. Structure de la goëthite -FeOOH

La goëthite a une symétrie orthorhombique de groupe spatial Pnma. Ses paramètres de maille sont: $a = 9,95 \text{ \AA}$; $b = 3,01 \text{ \AA}$; $c = 4,62 \text{ \AA}$. Elle est construite avec des entités comprenant deux octaèdres $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, reliés entre eux par une arête OH-OH . Chaque entité ainsi définie est reliée à quatre autres par quatre atomes d'oxygène. De cette manière, on obtient, par projection selon l'axe b , un arrangement de ces doubles octaèdres, en quinconce dans le plan (a,c) , définissant ainsi des lacunes où sont placés les atomes d'hydrogène (Figure I.10). En outre, suivant la direction b , chaque octaèdre est connecté, de part et d'autre, à deux autres octaèdres par une arête O-OH . Cela donne naissance à des tunnels suivant cette direction et à une structure tridimensionnelle [19].

I.2.6. Structure de La magnétite et la maghémite

La maghémite et la magnétite présentent une structure spinelle. La magnétite contient le Fe^{2+} et le Fe^{3+} , tandis que la maghémite contient uniquement le Fe^{3+} , la neutralité de sa cellule est garantie par la présence de lacunes cationiques. La cellule unitaire de la magnétite peut être représenté par $(\text{Fe}^{3+})_8 [\text{Fe}^{2.5+}]_{16} \text{O}_{32}$, où les parenthèses $()$ et $[\]$ désignent des sites tétraédriques et octaédriques. Tandis que la structure de la maghémite peut être approchée comme une cellule cubique de composition $(\text{Fe}^{3+})_8 [\text{Fe}^{3+}_{5/6 1/6}]_{16} \text{O}_{32}$ [20].

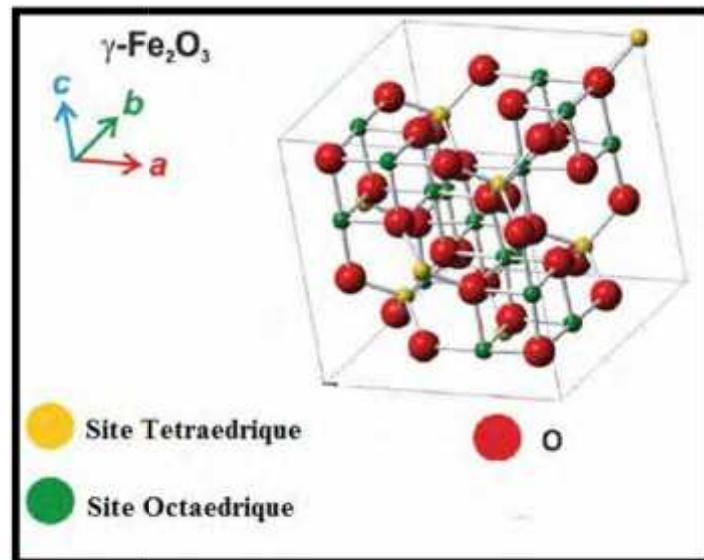


Figure I.10: Schéma illustrant la structure cristalline de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [21].

I.2.7. Propriétés optiques de l'hématite dans l'UV et le visible

Généralement dans les semi-conducteurs de type oxyde, leurs bandes de valences sont constituées des orbitales p de l'oxygène et leurs bandes de conduction qui sont constituées des orbitales s, p ou d des cations. Cependant l'hématite a une structure de bande modifiée comme suit : l'hématite formée de deux éléments qui sont le fer (III) et l'oxygène. Lorsque l'ion Fe^{3+} de structure électronique $[\text{Ar}] 3d^5$ est isolé, les niveaux d'énergie de ses cinq orbitales 3d ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$) sont tous dans le même niveau d'énergie (dégénérescences). Dans la structure de l'hématite, les atomes de fer sont placés dans des sites octaédriques de l'oxygène ce qui entraîne une levée de la dégénérescence de ses cinq orbitales 3d, ainsi les orbitales $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ ont une basse énergie du type t_{2g} et les orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$ ont de haute énergie du type e_g . Ces derniers sont séparés en sous-niveaux t_{2g} et e_g . Par conséquent, la bande de conduction de l'hématite est composée des orbitales 3d vides (t_{2g} et e_g) de fer et la bande de valence est composée des orbitales 3d remplies de fer ($(t_{2g})^3$ et $(e_g)^2$) et des orbitales 2p non liantes de l'oxygène [22]. De ce fait, deux transitions caractérisent l'hématite qui sont : les transitions directes intenses entre les orbitales p de l'oxygène et les orbitales vides du fer, et des transitions interdites indirectes du type d-d du fer (figure I.11).

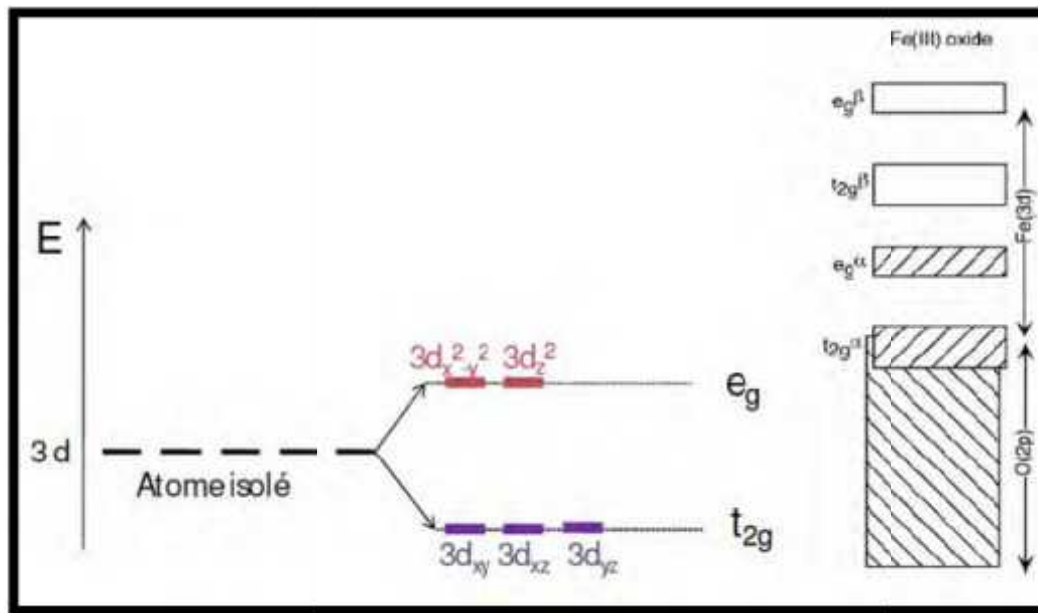


Figure I.11: Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands en géométrie octaédrique (gauche) et structure de bande de l'hématite [22].

I.2.8. Propriétés magnétiques des nanoparticules de magnétite et de maghémite

Les valeurs d'aimantation à saturation des nanoparticules de magnétite ou de maghémite synthétique, données dans la littérature sont inférieures aux valeurs des matériaux massifs. Elles sont dans la gamme $30-68 \text{ uem.g}^{-1}$ pour la magnétite (92 uem.g^{-1} pour le matériau massif) [23]. Les valeurs trouvées pour la maghémite nanométrique sont de 20 % inférieures aux valeurs du matériau massif (74 uem.g^{-1} pour la maghémite massive).

Dans le cas de la magnétite, sa sensibilité à l'oxydation explique en partie la faiblesse de ces valeurs et la difficulté de contrôler sa stoechiométrie fait que la plupart des études sur ce problème ont été conduites sur la maghémite. Bien que de nombreux chercheurs se soient intéressés à cette question, les interprétations des résultats expérimentaux sont encore très discutées. [24, 25]. L'aimantation à saturation de nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ diminue avec la diminution de la taille des particules.

Cependant bien que les propriétés magnétiques des nanoparticules soient fortement influencées par des effets de taille et de surface, des propriétés magnétiques très différentes ont été observées dans des matériaux avec des tailles de grain similaires mais obtenus par des méthodes différentes. La réduction de l'aimantation à saturation est donc difficile à interpréter en considérant seulement des effets de taille et de surface. Pour expliquer ce phénomène, plusieurs hypothèses concernant un désordre structural dans l'ensemble du volume de la structure cristalline, ou dans une couche de surface, ont été proposées. Cependant il n'y a pas de moyens sans équivoque qui permettent de clairement différencier les contributions

individuelles de l'effet de taille, des effets de surface et du désordre structural des nanoparticules et d'identifier leur effet sur des propriétés magnétiques spécifiques. [26]

La transition de Verwey est elle aussi, très sensible à la taille et à la déviation en stoechiométrie (x) de la magnétite. Guigue-Millot et al. [27] observent que, jusqu'à présent, la transition de Verwey a été étudiée principalement sur des monocristaux ou des échantillons polycristallins de gros grains avec une composition très proche de celle de la magnétite. Aragon et al. [28] ont étudié l'influence de x sur la transition de Verwey sur des cristaux de magnétite avec $x = 0,06$. La variation de T_V avec x est sensiblement linéaire, et pour $x = 0,045$, $T_V \sim 80$ K. Coey et al. [29] ont montré qu'en augmentant x , le paramètre de maille diminue et T_V chute au-dessous de 4.2 K pour $x = 0,09$. Dans le cas de nanoparticules de magnétite sous stoechiométriques, Guigue-Millot et al. mettent en évidence une transition de Verwey à 94K, alors que d'après le modèle de Honig établi pour des monocristaux, elle devrait être à 16 K.5.

Ils en concluent que celui-ci ne s'applique pas à des poudres nanométriques. Une étude menée sur des ferrites de titane leur permet de conclure que la taille nanométrique décale la transition de Verwey vers les hautes températures et que l'amplitude, la température et l'ordre de la transition dépendent seulement du nombre de paires Fe^{2+}/Fe^{3+} en sites octaédriques.

I.3. Méthodes de synthèse des nanoparticules

Les nanoparticules ont été synthétisés avec un certain nombre de compositions et de structures différentes, y compris TiO_2 , ZnO , WO_3 , $\gamma-Fe_2O_3$, ainsi que leur forme dopée. Leur processus de fabrication s'est basé sur des méthodes chimiques, physiques et mécaniques. L'intérêt technologique repose sur le contrôle de la taille des particules et la morphologie qui est assez difficile. Les méthodes chimiques humides, y compris sol-gel, hydro/solvothermal et le polyol, peuvent offrir un potentiel pour l'obtention des nanoparticules en termes d'homogénéité chimique et diversités morphologiques par rapport aux méthodes physiques et mécaniques.

I.3.1. Synthèse des NPs par Sol-Gel

Le sol-gel est une combinaison d'une suspension retenue dans un solide gélifié qui peut être soit un colloïde ou un polymère. La méthode de synthèse des nanoparticules d'oxyde par Sol Gel consiste à préparer une solution homogène de précurseurs métalliques puis un traitement thermique de ce dernier pour obtenir l'oxyde et la formation du cristal. Le choix du traitement thermique nous permet d'obtenir soit des poudres ou des xérogels. Les conditions

et la nature de substances utilisées conditionnent les résultats voulus.

En plus de la pureté chimique des matériaux obtenus par Sol Gel qui est la propriété principale de son utilisation, cette voie se caractérise par sa simplicité, sa rapidité et sa facilité dans tous les types de revêtements, en dépit du coût très élevé des précurseurs alcoxydes et la manipulation d'une quantité importante de solvants [30].

La synthèse par voie sol gel se fait par deux méthodes principales :

-) Voie métallo-organique
-) Voie de Pécini.

I.3.2. Synthèse par processus hydrothermal

La méthode hydrothermale créée par Roderick Murchison (1792-1871), elle est définie comme une réaction hétérogène sous condition de pression et de température élevées. Son mécanisme de base est la dissolution et la précipitation des précurseurs qui sont insolubles dans les conditions ordinaires et favorise la cristallinité de particules solides formées par nucléation et croissance [31].

Dans le processus de formation des phases stables seul les liaisons iono-covalentes fortes sont impliquées, par ailleurs, les interactions faibles quant à elles favorisent l'auto-assemblage des précurseurs moléculaires. Donc on peut dire que toutes les interactions interviennent dans la formation des cristaux.

I.3.3. Synthèse par chimie verte

La synthèse de nanoparticules par les méthodes chimiques nécessite souvent l'utilisation de produits chimiques toxiques, tel que l'hydrazine et le borohydrure de sodium comme agent réducteur ou bien le toluène, le méthanol et le chloroforme comme solvant volatils. L'utilisation de ces substances toxiques nous permet de produire de nanoparticules de grande pureté. Par conséquent, le développement et la recherche de nouvelles alternatives pour limiter l'utilisation de ces produits est devenue d'une importance primordiale.

La synthèse verte des nanoparticules devance les autres méthodes car elle est simple, rentable, et relativement reproductible et se traduit souvent par des matériaux plus stables, les techniques d'obtention de nanoparticules d'origine naturelle en utilisant des réactifs tels que les micro-organismes et les plantes (les feuilles, les racines, le latex, les semences, et les tiges) pourraient être envisagées pour la synthèse des nanoparticules de métal. Les matériaux à base de plantes semblent être les meilleurs candidats, ils sont adaptés à grande échelle [32]. L'agent actif clé dans certaines de ces synthèses est les polyphénols, par exemple, dans le thé, le vin et les déchets de cave, rouge marc de raisin [33].

I.4. Présentation générale sur les polyphénols

I.4.1. Définition

Les métabolites secondaires comme les polyphénols présentent une large famille de molécules répandues dans le monde végétal, ils sont localisés dans divers organes : des racines jusqu'aux fruits [34]. Les composés phénoliques représentent toutes substances caractérisées par un noyau aromatique ayant au moins un groupement hydroxyle. L'expression de « composés phénoliques » est utilisée pour toutes substances chimiques possédant dans sa structure un noyau aromatique, portant un ou plusieurs groupements hydroxyles. Ils peuvent être formés d'un seul phénol ou de deux noyaux benzéniques reliés par un hétérocycle. Ces derniers se différencient les uns des autres par la position des deux noyaux, la nature et le nombre de molécules de sucre fixées et par la nature de la liaison hétérosidique.

I.4.2. Classification des polyphénols

Proposé par HARBONE en 1980, les polyphénols sont classifiés par leurs nombre total d'atomes et leurs structures de squelettes, on distingue les catégories suivantes :

-) Les acides phénoliques (acides hydroxybenzoïques, acides hydroxycinnamiques).
-) Les flavonoïdes.
-) Les tanins et lignines [28].

I.4.3. Propriétés physico-chimiques des polyphénols

Les propriétés physico-chimiques des polyphénols sont essentiellement liées à l'effet mésomère des noyaux phénoliques (figure I.12) [29]. La présence des substituants à effet mésomère attracteur (- M) et donneur (+M) d'électrons provoque une délocalisation électronique et produit une charge négative partielle sur les atomes C₂, C₄, C₆. A cet effet, les polyphénols possèdent les propriétés suivantes :

- ✓ Nucléophilie
- ✓ Propriétés réductrices
- ✓ Polarisabilité
- ✓ Liaison hydrogène
- ✓ Acidité
- ✓ Chélation des ions métalliques [35].

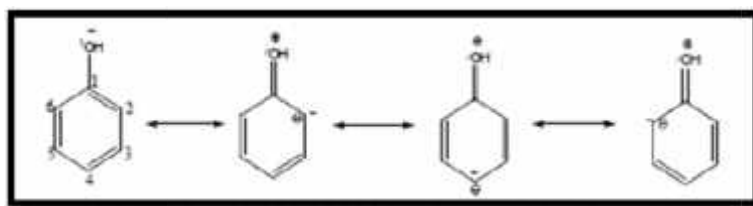


Figure I.12: Formes mésomères du phénol [35].

Grace aux propriétés intéressantes des poly-phénols des expériences ont été réalisées pour la synthèse de nanostructure par exemple : Récemment, Vilchis-Nesto et al. [36] ont rapporté la synthèse de nanoparticules de Au et Ag en utilisant l'extrait de thé vert à une température ambiante. Un extrait aqueux de thé vert contient gallocatéchine gallate (GCG, > 45%), Épigallocatéchine gallate (EGCG, 36- 40%), Épigallocatéchine (EGC de 0,7 à 2,3%), et Épicatéchine (EC 0,5 à 2,2%) [56], qui ont une activité bactéricide et anti-oxydante (figure 26). Il a été rapporté que ces composés phénoliques ont contribué aux procédés de réduction d'ions métalliques de Au et Ag et que leur cadre chimique était aussi efficace pour s'enrouler autour des nanoparticules pour fournir une excellente robustesse contre agglomération [37] (figure I.13).

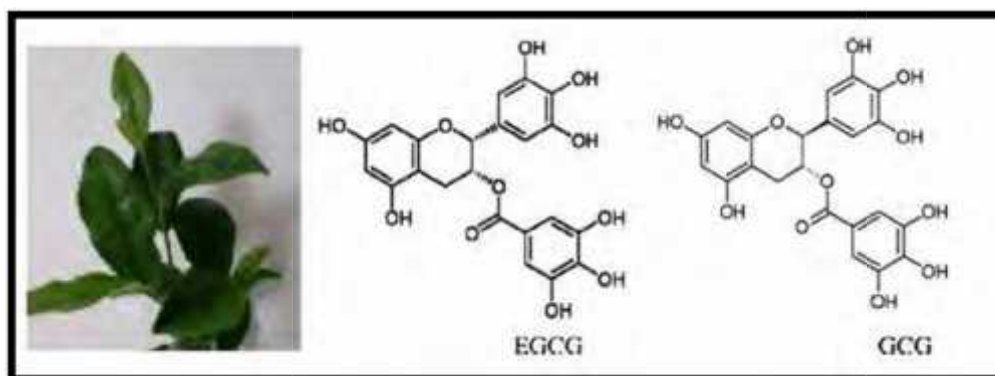


Figure I.13: Image photographique de la feuille de thé vert, Schéma des deux polyphénols majoritaires dans la feuille du thé vert Epigallocatechin gallate (EGCG) et galocatechin gallate (GCG) [38].

I.4.4. Activités biologiques des polyphénols

I.4.4.1. Activité antioxydante

De nos jours, Il existe un intérêt croissant vis-à-vis de la biologie des radicaux libres. Ce n'est pas seulement dû à leur rôle dans des phénomènes aigus tels que le traumatisme ou l'ischémie, mais aussi à leur implication dans de nombreuses pathologies chroniques associées au vieillissement tels que le cancer, les maladies cardiovasculaires et inflammatoires et la dégénérescence du système immunitaire (Guinebert et al., 2005).

I.4.4.1.1. Définition d'un radical libre

Les radicaux libres sont des atomes ou des molécules portant un électron non apparié. Cette propriété rend ces éléments très réactifs du fait de la tendance de cet électron à se réappairier, déstabilisant ainsi d'autres molécules. Les molécules ainsi transformées deviennent à leur tour d'autres radicaux libres et initient ainsi une réaction en chaîne. C'est typiquement ce qui se passe lors de la peroxydation lipidique (Dacosta, 2003).

Parmi toutes les espèces radicalaires susceptibles de se former dans les cellules, il convient de distinguer un ensemble restreint de composés radicalaires qui jouent un rôle particulier en physiologie et que nous appellerons radicaux libres primaires, qui dérivent directement de l'oxygène. Les autres radicaux libres, dits radicaux secondaires (radical peroxyde ROO^\bullet , radical alkoxyde RO^\bullet), se forment par réaction de ces radicaux primaires sur les composés biochimiques de la cellule (Novelli, 1997).

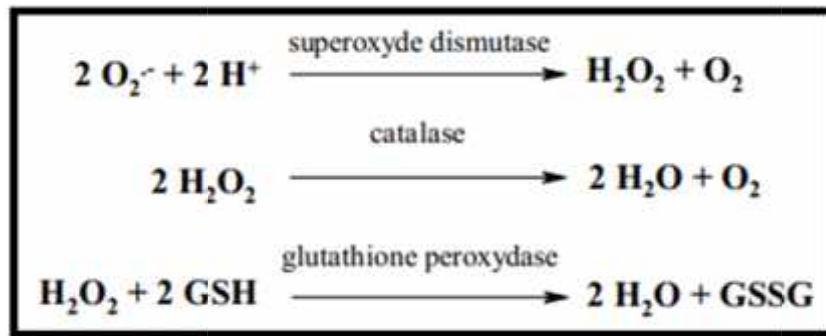
L'ensemble des radicaux libres primaires est souvent appelé "espèces réactives de l'oxygène" (ROS). Cette appellation n'est pas restrictive. Elle inclut les radicaux libres de l'oxygène proprement dit : radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$, radical hydroxyl OH^\bullet , monoxyde d'azote NO^\bullet , mais aussi certains dérivés oxygénés réactifs non radicalaires dont la toxicité est importante : l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$, peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , peroxydinitrite ONOO^- (Favier, 2003).

I.4.4.1.2. Les antioxydants

Les antioxydants sont des substances capables de neutraliser ou de réduire les dommages causés par les radicaux libres dans l'organisme et permettent de maintenir au niveau de la cellule des concentrations non cytotoxiques de ROS. Notre organisme réagit donc de façon constante à cette production permanente de radicaux libres et on distingue au niveau des cellules deux lignes de défense inégalement puissantes pour détoxifier la cellule (Favier, 2003).

a. Les antioxydants primaires

La cellule est pourvue d'enzymes antioxydantes qui sont des systèmes de défense très efficaces. Cette ligne de défense est constituée de superoxydedismutase (SOD), de catalase et de peroxydase (glutathion et ascorbate) (Favier, 2006). Ces enzymes antioxydantes permettent l'élimination des radicaux libres primaires, selon les réactions suivantes :



De ce fait elles préviennent la formation de radicaux libres organiques à partir des lipides membranaires notamment et contribuent donc à la protection des membranes de la peroxydation lipidique (Dacosta, 2003).

b. Les antioxydants secondaires

Ce sont des molécules exogènes. Contrairement aux enzymes antioxydantes, une molécule d'antioxydant piège un seul radical libre. Pour pouvoir fonctionner à nouveau, cette molécule d'antioxydant doit donc être régénérée par d'autres systèmes (Fig I.14) (Dacosta, 2003).

Plusieurs substances pouvant agir en tant qu'antioxydants *in vivo* ont été proposés. Elles incluent : la vitamine E, l'acide ascorbique, le β -carotène, les flavonoïdes, les composés phénoliques ... etc. (Kohen et Nyska, 2002).

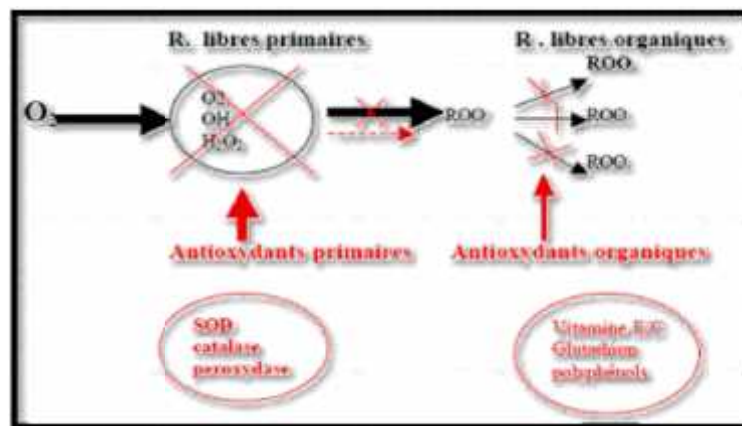


Figure I.14 : les systèmes de défense contre les radicaux libres (Kohen et Nyska, 2002).

I.4.4.1.3. Mécanismes d'action des antioxydants

Les mécanismes d'action des antioxydants sont divers, incluant le captage de l'oxygène singulier, la désactivation des radicaux par réaction d'addition covalente, la réduction de radicaux ou de peroxydes, la chélation des métaux de transition (Favier, 2006).

I.5. Les application des nanoparticules

Les propriétés magnétiques des matériaux à base de fer ont été utilisées dans de nombreuses applications : enregistrement magnétique, catalyse, ferrofluide... Ils sont souvent utilisés aussi dans le domaine de l'imagerie par résonance magnétique et des agents thérapeutiques pour le traitement de cancer [39].

Ces applications nécessitent l'élaboration des nanomatériaux spécifiques au niveau de la taille, de la forme, des caractéristiques de la surface et des propriétés magnétiques. Nous présenterons par la suite les applications actuelles les plus intéressantes des nanostructures d'oxyde de fer et de carbure de fer, qui constituent l'essentiel des matériaux préparés pendant ce travail de thèse.

I.5.1.Enregistrement magnétique

Dans de telles applications, les particules doivent être stables et résistantes pendant d'importantes fluctuations de température [40]. Pour une performance optimale, les particules doivent exhiber une force coercitive et une rémanence élevées [41]. La maghémite est souvent utilisée dans les applications d'enregistrement de données à cause de sa stabilité chimique et physique [42]. Egalement, les carbures de fer (Fe_3C , Fe_5C_2 , Fe_7C_3) possèdent une aimantation de saturation supérieure à celle de l'hématite et une résistance importante à l'oxydation. Ces caractéristiques leurs permettent d'être de bons candidats pour des applications dans le domaine de l'enregistrement magnétique [43].

I.5.2.Applications optiques

L'usage de la magnétite dans les ferrofluides a été proposé pour la fabrication des dispositifs à haute performance dans le domaine spatial. Les ferrofluides sont constitués par des particules superparamagnétiques de taille nanométrique dispersées dans une phase aqueuse ou organique [44]. Le ferrofluide ne possède aucun moment magnétique net en l'absence d'un champ magnétique appliqué.

I.5.3.Applications biomédicales

Récemment, la magnétite et la maghémite ont été utilisées pour des applications biomédicales en raison d'une part de leur biocompatibilité et d'autre part de leur faible toxicité dans le corps humain [40, 45, 46,47]. De telles applications nécessitent la synthèse de particules possédant un comportement superparamagnétique à la température ambiante. En fait, l'aimantation rémanente est responsable de l'agglomération des particules qui peut entraîner le blocage de la circulation dans les vaisseaux sanguins. Ces applications nécessitent une stabilité des particules dans l'eau à un pH neutre proche des conditions physiologiques

[40, 45,48]. Le fonctionnement de ces nanovecteurs biomédicaux à base de nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétiques consiste à délivrer, sous l'effet d'un champ magnétique, le médicament externe vers la cible désirée où il sera libéré localement [49,50]. Ceci permet de réduire la dose du médicament et donc de se prémunir d'éventuels effets nocifs secondaires [50]. A part les nanoparticules d'oxyde de fer, les carbures de fer encapsulés dans le graphite présentent des propriétés intéressantes. En fait, la couche de carbone permet l'isolation magnétique et physique des particules et par la suite empêche leurs interactions et donc leurs agrégations. Cette caractéristique associée à une fonctionnalisation plus facile de la surface carbonée des nanoparticules peut permettre de rendre ces carbures encore plus efficaces pour des applications biomédicales. En plus, ce type de nanoparticules présente une excellente biocompatibilité et une stabilité dans des environnements organiques et inorganiques [51].

I.5.4.Applications catalytiques

La magnétite et l'hématite sont utilisées comme catalyseur pour un nombre important de réactions industrielles [44, 52,53], comme la synthèse de l'ammoniac, la désulfurisation du gaz naturel et l'oxydation des alcools.

I.5.5.Applications décoratives

Les 3 formes d'oxydes de fer magnétiques sont souvent utilisées dans la synthèse de pigments pour la peinture de céramique et de porcelaine [44]. Elles présentent selon leur phase cristalline une variété de couleur allant du rouge pour l'hématite, au marron pour la maghémite et au noir pour la magnétite [54]. Comme nous le verrons par la suite, des sous structures cristallines telles que la goethite FeOOH , très proche de celle de l'hématite peuvent apporter tout un panel de couleur de type ocre très apprécié dans l'industrie du cosmétique.

I.5.6.Applications électromagnétiques

Les carbures de fer possèdent en plus de leurs propriétés magnétiques, des propriétés électriques intéressantes. En fait, ils sont classés parmi les matériaux électriquement conducteurs, et ayant à la fois des propriétés mécaniques attractives [55]. Ils constituent de bons candidats pour les revêtements de protection électromagnétiques [56-57].

I.5.7.Technologie Spintronique

Les dispositifs spintroniques utilisent le spin de l'électron ainsi que sa charge pour transmettre de l'information tandis que les dispositifs électroniques fonctionnent en se basant uniquement sur la charge de l'électron. En particulier, le mouvement du spin comme le mouvement de la charge peut être utilisé dans le transfert d'information. De tels dispositifs présentent plusieurs avantages: taille relativement petite, faible consommation d'électricité... Le développement de ce nouveau type de matériaux ouvre une nouvelle voie dans le domaine

de la technologie de l'enregistrement magnétique [58]. Ces matériaux doivent avoir une température de Curie supérieure à la température ambiante (Figure I.15).

Les premiers matériaux élaborés dans cette classe ont présenté une température de Curie inférieure à la température ambiante qui rendait difficile leur application industrielle [59]. Il s'agit de matériaux semi-conducteurs dopés en faible pourcentage atomique par des cations magnétiques comme le ZnSe[60], GaAs[61] et l'InAs[62] qui ont été tous dopés Mn.

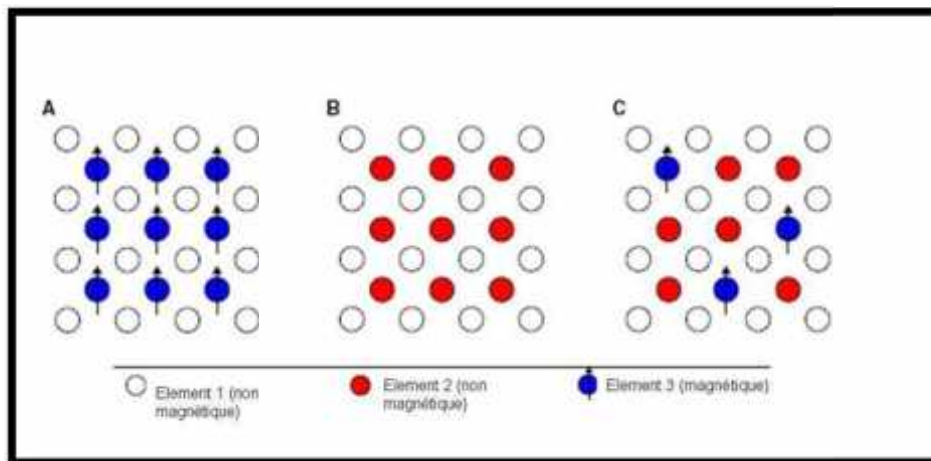


Figure I.15 : Représentation Schématique de (A) un semi-conducteur magnétique, (B) un semi-conducteur non magnétique et (C) un semi-conducteur à magnétisme dilué.

Pour répondre aux besoins industriels, des recherches sur des matériaux magnéto-optiques ayant une température de Curie élevée ont donc été intensément effectuées. Les premières études sur le système TiO_2 dopé Co ont été réalisées par Matsumoto et al [63] et ont reçu une grande attention: des couches de TiO_2 dopé Co ont été déposées par la technique d'Epitaxie à faisceau laser moléculaire et ont présenté un comportement ferromagnétique à la température ambiante.

Depuis cette découverte, le TiO_2 ainsi que d'autres semi-conducteurs à large bande interdite comme le ZnO dilués par des dopants ferromagnétiques ont attiré une grande attention due aux différentes applications possibles à la température ambiante [58,64]. On imagine sans peine ici l'importance de l'apport de nanomatériaux magnétiques à base de fer utilisés comme dopants dans de telles structures.

Références bibliographiques

- [1] R. P. Feynman, *J. Microelectromechanical Syst.* 1, 60 (1992).
- [2] A. I. Frenkel, C. W. Hills, and R. G. Nuzzo, *J. Phys. Chem. B* 105, 12689 (2001).
- [3] P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, *Nano Today* 2, 18 (2007).
- [4] S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 103, 4212 (1999).
- [5] E. Cottancin, G. Celep, J. Lermé, M. Pellarin, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, and M. Broyer, *Theor. Chem. Acc.* 116, 514 (2006).
- [6] V. Vijayaraghavan, A. Garg, C. H. Wong, and K. Tai, *Appl. Phys. A* 116, 1099 (2013).
- [7] B. S. Murty, P. Shankar, B. Raj, B. B. Rath, and J. Murday, *Nanosci. Nanotechnol.* Springer Berlin Heidelberg (2013).
- [8] W. K. Choi, T. H. Liew, H. G. Chew, F. Zheng, C. V. Thompson, Y. Wang, M. H. Hong, X. D. Wang, L. Li, and J. Yun, *Small* 4, 330 (2008).
- [9] C. Delerue and M. Lanno. *Nanostructures - Theory and Modeling.* Nanosci. Technol. Springer Berlin Heidelberg (2004).
- [10] S. Lacombe and N. Keller, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 3651 (2012).
- [11] A. Mills, S. Lee, A. Lepre, I. P. Parkin, and S. A. O'Neill, *Photochem. Photobiol. Sci.* 1, 865 (2002).
- [12] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95, 69 (1995).
- [13] J.-P. Jolivet, E. Tronc, and C. Chanéac, *Comptes Rendus Geosci.* 338, 488 (2006).
- [14] S. Li, *Structural Design, Characterization, and Property Investigation of Iron Oxide : Nanoparticles with Visible Light Photoactivity*, Electronic Thesis or Dissertation (2009).
- [15] T. P. Trainor, A. M. Chaka, P. J. Eng, M. Newville, G. A. Waychunas, J. G. Catalano, and G. E. Brown Jr., *Surf. Sci.* 573, 204 (2004).
- [16] L. L. Hench and J. K. West, *Chem. Rev.* 90, 33 (1990).
- [17] A. Szytuła, A. Burewicz, Ž. Dimitrijevi, S. Kra nicki, H. R any, J. Todorovi, A. Wanic, and W. Wolski, *Phys. Status Solidi B* 26, 429 (1968).
- [18] E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanéac, M. Noguès, H. Kachkachi, D. Fiorani, A. M. Testa, J. M. Grenèche, and J. P. Jolivet, *J. Magn. Mater.* 221, 63 (2000).
- [19] J. T. Libor Machala, *Chem. Mater.* 23, (2011).

- [20] J. F. de Lima, R. F. Martins, C. R. Neri, and O. A. Serra, *Appl. Surf. Sci.* 255, 9006 (2009).
- [21] J. Wang, W. B. White, and J. H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 3449 (2005).
- [22] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, and W. Zheng, *ACS Nano* 3, 3749 (2009).
- [23] Mornet, S.; Vasseur, S.; Grasset, F.; Veverka, P.; Goglio, G.; Demourgues, A.; Portier, J.; Pollert, E.; Duguet, E. *Progress in Solid State Chemistry*. 2006, 34, 237.
- [24] Shen, L.; Stachowiak, A.; Hatton, T.A.; Laibinis, P.E.. *Langmuir*. 2000, 16, 9907.
- [25] Grüttner, C.; Teller, J. J. *Magn. Magn. Mater.* 1999, 194, 8.
- [26] Zeng, L.; Li, X.; Liu, J. *Water Research*. 2004, 38, 1318.
- [27] Tronc, E.; Prené, P.; Jolivet, J.P.; Dormann, J.L.; Grenèche, J.M. *Hyperfine Interactions*.
- [28] Brice-Profeta, S.; Arrio, M.-A.; Tronc, E.; Menguy, N.; Letard, I.; Cartier dit Moulin, C.; Noguès, M.; Chanéac, C.; Jolivet, J.-P. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005, 228, 354.
- [29] Tronc, E.; Ezzir, A.; Cherkaoui, R.; Chanéac, C.; Noguès, M.; Kachkachi, H.; Fiorani, D.; Testa, A.M.; Grenèche, J.M.; Jolivet, J.P. *J. Magn. Magn. Mater.* 2000, 221, 63.
- [30] L. Marusak, *J. Phys. Chem. Solids* 41, 981 (1980).
- [31] K. Byrappa, N. Keerthiraj, and S. M. Byrappa, in *Handb. Cryst. Growth Second* (2015).
- [32] S. Li, T., Gaowu W. Qin, W. Pei, Y. Ren, Y. Zhang, C. Esling, and L. Zuo, *J. Am. Ceram. Soc.* 92, 631 (2009).
- [33] S. Kratochvil, E. Matijevi , and D. M. Ozaki, *ColloidPolym. Sci.* 262, 804 (1984).
- [34] M. Ozaki, S. Kratochvil, and E. Matijevi , *J. Colloid Interface Sci.* 102, 146 (1984).
- [35] X. Hu and J. C. Yu, *Adv. Funct. Mater.* 18, 880 (2008).
- [36] S. Iravani, *Green Chem.* 13, 2638 (2011).
- [37] P. P. Gan and S. F. Y. Li, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 11, 169 (2012).
- [38] P. S. Manchado, V. Cheynier, *Les polyphénols en agroalimentaire. Sienc. Tech. agro* (2015).
- [39] M. Azhar Uddin, H. Tsuda, S. Wu, E. Sasaoka, *Fuel*, 87 (4-5), (2008), p. 451..
- [40] P. Tartaj, M.D. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno, C.J. Serna, *Journal of Physics D: AppliedPhysics*, 36 (13), (2003), p.R182.
- [41] H.Hibst,E.Schwab,in:R.W.Cahn(Ed.),*ElectronicandMagneticPropertiesofMetals andCeramics*,VCH,Weinheim,1994.

- [42] M.P. Sharrock, R.E. Bodnar, *Journal of Applied Physics*, 57 (8), (1985), p.3919.
- [43] X.L. Dong, Z.D. Zhang, Q.F. Xiao, X.G. Zhao, Y.C. Chuang, S.R. Jin, W.M. Sun, Z.J. Li, Z.X. Zheng, H. Yang, *Journal Of Materials Science*, 33, (1998), p.1915.
- [44] R.M. Cornell, U. Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [45] P. Majewski, B. Thierry, *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 32 (3-4), (2007), p.203.
- [46] J.S. Kim, T.J. Yoon, B.G. Kim, S.J. Park, H.W. Kim, K.H. Lee, S.B. Park, J.K. Lee, M.H. Cho, *Toxicological Sciences*, 89 (1), (2006), p.338.
- [47] P. Tartaj, M.P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, S. Veintemillas-Verdaguer, C.J. Serna, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290, (2005), p.28.
- [48] A.S. Teja, L.J. Holm, in: Y.-P. Sun, *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Synthesis, Properties, and Applications*, USA, 2002, p.327.
- [49] T. Neuberger, B. Schopf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293 (1), (2005), p.483.
- [50] A.S. Lubbe, C. Bergemann, H. Riess, F. Schriever, P. Reichardt, K. Possinger, M. Matthias, B. Dorken, F. Herrmann, R. Gurtler, P. Hohenberger, N. Haas, R. Sohr, B. Sander, A.-J. Lemke, D. Ohlendorf, W. Huhnt, D. Huhn, *Cancer Research*, 56 (20), (1996), p.4686.
- [51] H. Song, X. Chen, *Chemical Physics Letters*, 374, (2003), p.400.
- [52] J.E. Hofer, E.M. Cohen, 81, (1959), *J. Am. Chem. Soc.*, p.1576.
- [53] C. Li, Y. Shen, M. Jia, S. Sheng, M.O. Adebajo, H. Zhu, *Catalysis Communications*, 9 (3), (2008), p.355.
- [54] U.T. Lam, R. Mammucari, K. Suzuki, N.R. Foster, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (3), (2008), p.599.
- [55] T.J. Goodwin, S.H. Yoo, P. Matteazzi, J.R. Groza, *Nanostruct. Mater.*, 8, (1997), p.559.
- [56] J.L. Wilson, P. Poddar, A.N. Frey, H. Srihanth, K. Mohamed, J.P. Harmon, S. Kotha, J. Wachsmuth, 95, (2004), *J. Appl. Phys.*, p.1439.
- [57] M.H. Kim, K. Kim, C.Y. Lee, J. Joo, S.J. Cho, H.S. Yoon, D.A. Pejakovic, J.W. Yoo, A.J. Epstein, 84, (2004), *Appl. Phys. Lett.*, p.589.
- [58] R. Janisch, P. Gopal, N. Spaldin, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, (2005), p.657.
- [59] C.W. Jia, E.Q. Xie, J.G. Zhao, H.G. Duan, Y.Z. Zhang, *Materials Science and Engineering B*, 140, (2007), p.10.

- [60] B.T. Jonker, Y.D. Park, B. R. Bennett, H. D. Cheong, G. Kioseoglou, A. Petrou, Phys. Rev. B,62, (2000), p.8180.
- [61] C. Ruster, T. Borzenko, C. Gould, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, X. Liu, T.J. Wojtowicz, J.K. Furdyna, Z.G. Yu, M.E. Flatte, Phys. Rev. Lett, 91, (2003), p.216602.
- [62] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omly, E. Abe, T. Dieti, Y. Ohno, K. Ohtani, Nature, 408, (2000), p.944.
- [63] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. fukumura, M. Kawasaki, P.Ahmet, T. Chikyow, S.Y. Koshihara, H. koinuma, Science, 291, (2001), p.854.
- [64] C.W. Jia, E.Q. Xie, J.G. Zhao, H.G. Duan, Y.Z. Zhang, Materials Science and Engineering B, 140, (2007), p.10.



Chapitre II : Synthèse et Caractérisation

Sommaire

1. Synthèse des nanoparticules par chimie verte.....	
2. Phœnix dactylifera. L.....	
3. Procédure de synthèse des NPs par chimie verte.....	
4. Synthèse des NPs par extrait de Phœnix.....	
5. Caractérisation des nanoparticules.....	
) Diffraction des rayons X (DRX).....	
) Microscope électronique à balayage (MEB).....	
) Spectroscopie UV-visible.....	
) Spectroscopie vibrationnelle.....	
) Spectroscopie d'absorption IR.....	
) Spectroscopie de diffusion Raman.....	
6. Evaluation de l'activité antioxydant des Npsynthésés.....	
) Test d'évaluation de l'activité antioxydante totale (PPM).....	
) Test d'évaluation d'activité antioxydant DPPH.....	

Le Chapitre II de la thèse comprend la méthode de synthèse des NPs d'oxyde de fer par chimie verte à partir de l'extrait des feuilles de Phœnix dactylifera L. En présentant d'une part, la caractérisation des ces nanoparticules et d'autre part, leurs activités antioxydantes contre PPM et DPPH.



Chapitre II

Synthèse et caractérisation

II.1. Introduction

Le but de cette partie est de présenter la méthode de synthèse des NPs d'oxyde de fer par chimie verte utilisées dans notre travail avec des tailles et des formes bien contrôlées qui restent toujours un défi majeur. Dans ce contexte, nous cherchons à développer de nouvelles stratégies de synthèse simples, reproductibles en utilisant le minimum possible de réactifs chimiques non toxiques, afin de limiter les sous-produits de réactions et/ou ions résiduels qui risqueraient d'inhiber les propriétés intrinsèques du matériau final.

II.2. Synthèse des nanoparticules par chimie verte

Pour un meilleur développement de l'environnement, il est primordial d'exploiter les ressources naturelles pour la production de nanoparticules afin de minimiser l'utilisation des réactifs toxiques. Nous présentons dans ce travail une méthode de synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer en utilisant l'extraits des feuilles des Phoenix dactylifera.L .

II.3. Phoenix dactylifera.L

II.3.1. Définition

Le Palmier dattier ou Dattier (Phoenix dactylifera L.) est une plante monocotylédone de la famille des Arécacées (Palmiers) et de la sous-famille des Coryphoideae, largement cultivé d'abord pour ses fruits : les dattes. Dans l'agriculture d'oasis saharienne, c'est la plante (qui n'est pas un arbre à proprement parler) qui domine la strate arborée des arbres fruitiers qui poussent à son ombre et qui, eux-mêmes, couvrent cultures maraîchères, fourragères, voire céréalières. A priori, on ne connaît pas cette espèce à l'état spontané (sauvage), mais sub-spontané (échappée de culture).

Cette plante monocotylédone n'est pas un arbre, au sens botanique, car elle ne produit pas de vrai bois. C'est donc abusivement que le terme d'arbre est utilisé pour parler d'un dattier. Toutefois ce palmier constitue souvent une des strates arborées dans son milieu.

II.3.2. Feuille de Phoenix ou de Palmier

Les feuilles de palmier se présentent sous différentes formes. Elles sont de couleur verte. Certaines d'entre elles toutefois, recouvertes d'une couche cireuse, arborent une teinte gris-bleu. Au niveau de ses structures, une feuille de palmier possède un limbe soit découpé, soit non-découpé. Une feuille de palmier peut être :

-) Costapalmée, ce qui signifie mi-pennée et mi-palmée comme la feuille de certains palmiers qui appartiennent au genre *Sabal* ;
-) Pennée, c'est-à-dire en forme de plume. C'est le cas de la feuille de cocotier, de la feuille de Phoenix ;
-) Bipennée, de forme triangulaire elle a l'aspect d'une queue de poisson. Cette particularité ne se retrouve que dans la feuille des palmiers Céleris c'est-à-dire qui appartiennent au genre *Caryota* ;
-) Palmée, autrement dit ressemblant à un éventail. À titre d'exemple, la feuille du palmier de Chine est palmée.

La feuille de palmier présente des propriétés spécifiques, à différents niveaux selon le palmier auquel elle appartient. En voici quelques exemples :

- ✓ Feuille de palmier pour la construction d'un toit écologique. Sachez qu'une toiture en chaume de palmier offre une longévité intéressante, d'une dizaine d'années. Il est toutefois indispensable de l'entretenir régulièrement.
- ✓ Feuille de palmier tressée pour la création d'objets décoratifs et utiles comme des chapeaux, des paniers, des plateaux, des hamacs, des cordes, des éventails, des balais.



Figure II.1: image des feuilles de Phoenix.

II.3.3. Pourquoi les feuilles de Phoenix ?

Parallèlement à l'huile, les feuilles de Phoenix contiennent les mêmes antioxydants qui appartiennent à différentes familles chimiques :

-) Les polyphénols, avec l'hydroxytyrosol, le tyrosol et l'oleuropéine.
-) Les stérols, avec en particulier le bêta-sitostérol.
-) Les tocophérols, avec une place de choix pour l'alphatocophérol, plus connu sous le nom de vitamine E.

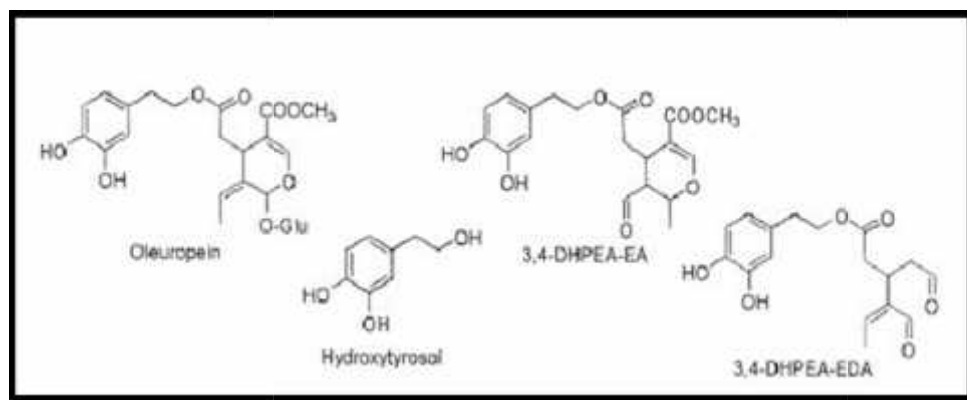


Figure II.2 : Structure chimique des molécules majoritairement présente dans les feuilles de Phoenix [1].

II.4. Procédure de synthèse des NPs par chimie verte

Dans ce travail, nous avons synthétisé les NPs d'oxyde de fer à l'aide de l'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera.L. Il est un extrait par solvant organique. Nous présenterons par la suite les protocoles d'extraction et les protocoles de synthèse des NPs (figure II.3).

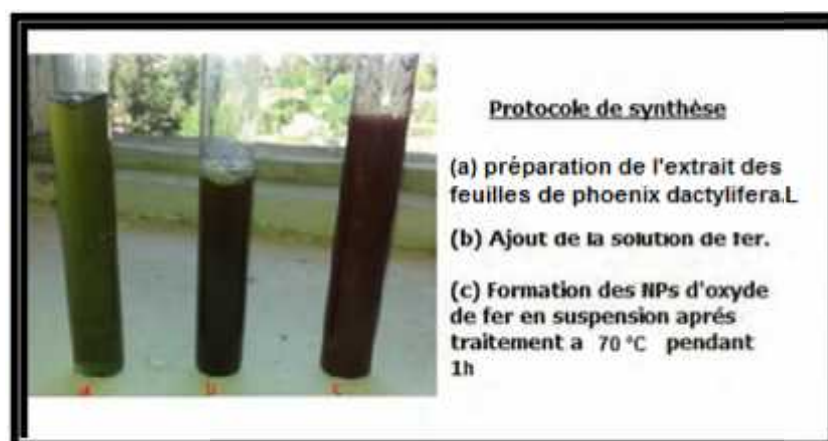


Figure II.3 : protocole de synthèse des nanoparticules métalliques.

II.5. Synthèse des NPs par extrait de Phoenix

L'extrait des feuilles de Phoenix a été préparé par la méthode suivante : une poignée de feuilles de Phoenix bien séchée sous rayonnement solaire a été broyée à l'aide du mixer jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. 100g de cette poudre a été ajouté à 800ml de solution eau/méthanol (1/8, v/v), le tout a été mélangé sous agitation magnétique pendant une nuit, le résultat d'extraction a été centrifugé puis 0.04 M de solution de chlorure de fer FeCl₃ a été préparé dans un volume de 250ml (0.43ml de HCl 0.01M) et d'eau distillée et après on a pris trois concentrations différentes diluées de cette solution mélangée (0.03M, 0.02M et 0.01M) et de chaque échantillon on mélange 50ml avec 50 ml de solution de l'extraction, 100ml des

solutions résultantes ont été transférées dans des béchers puis chauffé dans un plaque chauffante à 70°C pendant 1h puis un traitement thermique a été effectué à 400°C pendant 1h.

II.6. Techniques de caractérisation

Compte tenu du caractère nanométrique et cristallin des matériaux synthétisés dans cette étude, l'utilisation de nombreuses méthodes expérimentales a été nécessaire. Cette partie a pour but de décrire les conditions sous lesquelles les caractérisations ont été réalisées.

II.6.1. Diffraction des rayons X (DRX)

II.6.1.1. Principe

Cette technique consiste à la diffraction des rayons x émis sur la surface d'un échantillon et la collecte d'un signal à partir des interférences des ondes diffusées par les plans atomiques pour nous informer sur la qualité et structure cristalline du matériau, L'orientation du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg [2].

Les diffractogrammes enregistrés pour les échantillons sont comparés à ceux des data de référence des fiches ASTM.

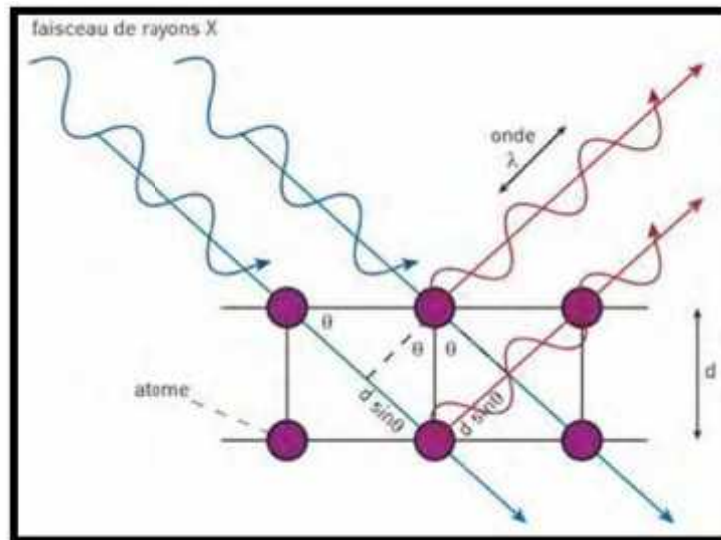


Figure II.4 : Schéma illustrant la loi de Bragg [3].

II.6.1.2. Extraction des informations

Pour une structure hexagonale $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 120^\circ \neq \gamma = 90^\circ$ et d_{hkl} la distance interplanaire est reliée aux paramètres de maille par l'équation.

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

De plus il est possible d'estimer la taille de cristallite (L) à partir de la largeur à mi-hauteur des pics diffraction (FWHM) en utilisant l'équation de Scherrer [4].

$$L = \frac{0.89 * \lambda}{F * \cos \theta}$$

II.6.1.3. Appareillage

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre PANalytical. L'échantillon plan est immobilisé en position horizontale sur un porte échantillon. Les bras de la source et du détecteur se déplacent l'un vers l'autre, en tournant du même angle par rapport à la surface de l'échantillon. Cette configuration permet l'immobilité de la poudre et de repérer l'éventuelle orientation préférentielle d'une famille de plans réticulaires ainsi qu'à l'analyse quantitative d'un mélange de phases. La source de rayons X est une anticathode de cuivre ($\text{CuK} = 1,5418 \text{ \AA}$), les diffractogrammes ont été enregistrés entre 10° et 90° en 2θ .

Pour comparer les résultats obtenus d'un échantillon à l'autre et d'optimiser la précision des résultats, la formule de Scherrer a toujours été appliquée aux pics les plus intenses des phases considérées (pic (104) pour la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

II.6.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

II.6.2.1. Principe

Cette technique consiste en la détection des signaux provenant de l'interaction d'un faisceau d'électrons d'énergie E_0 sur la surface d'un échantillon, ce phénomène produit plusieurs particules (figure II.5) [5]. Les plus utilisées en microscopie électronique à balayage sont : les électrons secondaires (topographie de l'échantillon), les électrons rétrodiffusés (image de l'échantillon) et les rayons X (analyse élémentaire de l'échantillon EDS).

Dans le cadre de notre étude, le MEB a principalement été utilisé afin d'obtenir deux types d'informations : la taille et la morphologie des particules synthétisées (via le signal des électrons secondaires) ainsi que les éléments (nature et concentration relative) présents au sein de l'échantillon (via le signal des rayons X).

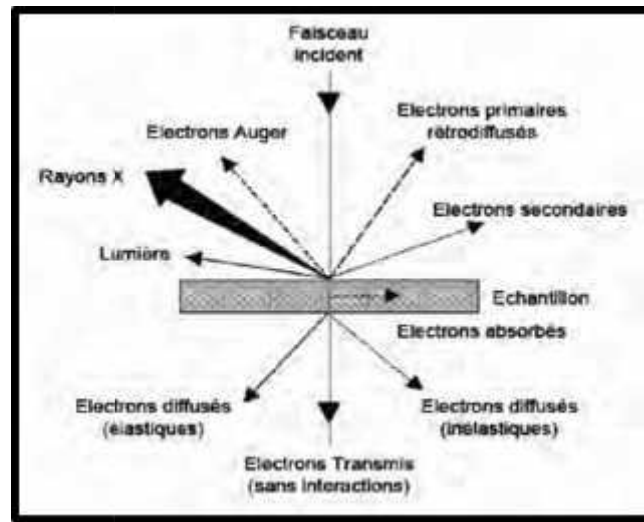


Figure II.5 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière [5].

II.6.2.2. Appareillage

Deux MEB à canon à émission de champ ont été utilisés de marque JEOL (modèle JSM-7800F) et FEI (VERSA 3D). La préparation des échantillons a consisté à suspendre une faible quantité de poudre dans de l'éthanol. Une goutte de la suspension a été prélevée et déposée sur de l'adhésif en cuivre double face.

II.6.3. Spectroscopie UV-visible

II.6.3.1. Principe

La technique consiste à détecter et quantifier l'intensité du rayonnement dont la longueur d'onde varie entre 200 et 1400 nm, l'échantillon peut absorber, réfléchir ou transmettre les photons émis. Dans le cas des solutions, le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Dans le cas des échantillons solides (poudre) on doit faire appel à la mesure de la réflectance diffuse (figure II.6). Celle-ci mesure la lumière réfléchie sur la surface de l'échantillon dans toutes les directions [6]. Les valeurs de la réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk [7] avec l'expression :

$$\alpha = \frac{1 - R}{2R}$$

où α est le coefficient d'absorption. Pour un semiconducteur à gap indirect tel que le TiO_2 la valeur du gap (E_g) peut être obtenu à partir de α par la relation de Tauc[8].

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2$$

Où h est la constante de Planck, la fréquence de photon et B est une constante. L'analyse DRS permet de mesurer de façon indirecte l'absorption des photons de nos échantillons et de calculer leur gap optique.

II.6.3.2. Appareillage

Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est du type Jasco V-670 en mode transmission et absorption équipé d'une sphère d'intégration type ILN-725 pour les mesures de la réflectance en utilisant BaSO₄ comme référence.

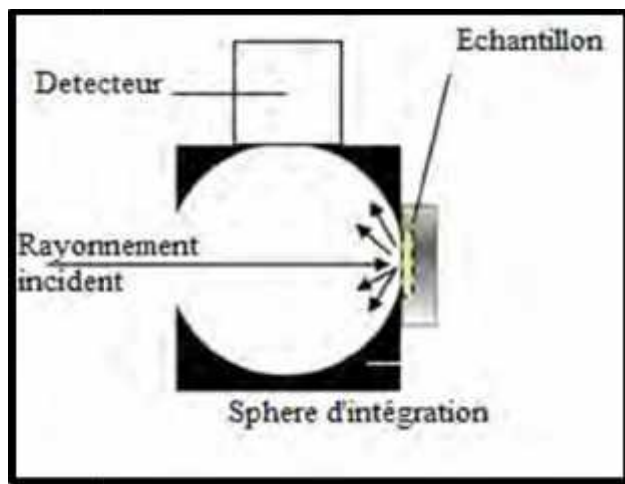


Figure II.6: principe de la réflectance diffuse [6].

II.6.4. Spectroscopie vibrationnelle

Les spectroscopies vibrationnelles d'absorption infrarouge (IR) et de diffusion Raman ont été utilisées dans le cadre de notre étude. Ces spectroscopies caractérisent les transitions vibrationnelles au sein des molécules ou cristaux.

II.6.4.1. Spectroscopie d'absorption IR

II.6.4.1.1. Principe

Cette technique consiste à irradier un échantillon par une énergie proche de celle de la vibration entraînant une transition directe entre deux niveaux de vibration par absorption de l'énergie du rayonnement incident [9].

Dans le cadre de notre étude, cette technique a été utilisée afin d'identifier les fonctions de molécules présentes dans un échantillon ainsi que les molécules éliminées par le processus de calcination.

II.6.4.1.2. Conditions expérimentales

Les mesures de spectroscopie d'absorption IR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier en mode de réflexion totale atténuée (ATR en anglais). Les échantillons ont été analysés dans la gamme de fréquence 400 - 4000 cm⁻¹ avec une source irradiant dans le moyen IR.

II.6.4.2. Spectroscopie de diffusion Raman

Cette technique consiste à focaliser un laser sur un échantillon puis à analyser la lumière diffusée en retour. Le but de l'utilisation de la spectroscopie Raman est d'identifier la structure cristalline du matériau

II.6.4.2.1. Conditions expérimentales

Les spectres Raman ont été obtenus avec un dispositif micro-Raman en configuration de rétrodiffusion. L'appareil utilisé est un Senterra R200L équipé avec un détecteur CCD refroidi à -60 °C. L'excitation a été réalisée avec la raie à 532 ou 785nm d'un laser argon. Les échantillons ont été directement déposés sur une lame de microscope en verre.

II.7. Détermination de l'activité antioxydant des NPs synthésés par l'extrait de feuilles de phoenix dactylifera.L

La mesure du potentiel antioxydant est réalisée en déterminant les produits résultant de l'oxydation ou en évaluant l'aptitude à piéger des radicaux de modèles réactionnels.

Le premier mode, plus ancien, nécessite une connaissance préalable des composés issus de l'oxydation. En effet ces méthodes recherchent certains groupements fonctionnels (aldéhydes, cétones, dicarbonylés...etc) dans les dérivés des constituants d'origine. Le second relie la quantité de radicaux piégés à celle d'antioxydant utilisé.

Nous avons choisi parmi de nombreux modes d'expression de cette mesure d'utiliser le pourcentage d'inhibition (IP) et/ou l'équivalence en polyphénols standards obtenu par spectroscopie UV-Visible.

Le pourcentage d'inhibition qui permet d'évaluer l'activité antioxydant d'un échantillon de calcul selon la formule suivante :

$$IC (\%) = [(A-B) / (A)] \times 100$$

Avec :

A = absorbance de la solution oxydée en absence d'agents antioxydant,

B = absorbance de la solution oxydée en présence d'agents antioxydant.

L'évaluation de l'aptitude du composé (extrait) à piéger des radicaux libres consiste donc à mesurer sa capacité à piéger les radicaux libres et donc à ralentir ou inhiber la création de radicaux libres.

Dans le cas de l'évaluation de l'activité antioxydant en fonction de l'équivalence en polyphénols standards, la méthode consiste à comparer l'absorbance de nos échantillons à celle d'une droite d'étalonnage qui relie l'absorbance à la concentration en des standards.

Les types de radicaux que nous avons utilisés pour évaluer l'activité antioxydant de nos NPs synthésées par l'extrait des feuilles de phoenix dactylifera.L sont : le radical DPPH et le radical PPM.

II.7.1. Test d'évaluation de l'activité antioxydante totale (PPM)

Le test du PPM (PhosPhoMolybdate) est une variante du test DPPH. Au cours de ce test, l'hydrogène et l'électron sont transférés du composé réducteur (extrait antioxydant) vers le complexe oxydant (PPM). Ce transfert dépend du potentiel redox, du pH du milieu et de la structure du composé antioxydant.

Courbe standard de l'acide gallique

L'analyse de molybdate phosphate est réalisée en utiliser le protocole décrit comme suit nous préparons 100 ml d'un mélange des trois solutions suivantes :

(0,6 M d'acide sulfurique, 28 mM phosphate de sodium (Na_2HPO_4), 4 mM molybdate d'ammonium). A partir de $c_m = 0.1\text{mg/ml}$ d'acide gallique on prépare six concentrations diluées (0.005,0.01 ,0.02,0.03 0.04, 0.05 mg/ml) des volumes (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1) respectivement dans des tubes de 1ml puis ajoute de HCl de 0.5M jusqu'à l'obtenir d'une solution de 1ml pour chaque concentration.

0.3 ml de l'acide gallique dilué (obtenu) est ajouté à 3ml de la solution précédente (mélange réactif). Aussi 0.3ml de chaque NPs (dissout dans HCl) ont été ajouté à 3ml de la solution (mélange réactif). Le mélange est placé dans un bain marie à une température de 95°C Pendant 60 min, après refroidissement l'absorbance a été mesurée à 695 nm.

L'évaluation de l'activité antioxydant de nos NPs est comparée par rapport à L'acide gallique qui utilisé comme antioxydant dans l'industrie agroalimentaire.

La norme courbe a été préparée en utilisant les concentrations Connues de (0.005,0.01, 0.02, 0.03 0.04, 0.05 mg/ml) [10].

II.7.2. Test d'évaluation d'activité antioxydant DPPH

Le test DPPH (2,2-diphényl-1-picryl-hydrazyl) est une méthode largement utilisée dans l'analyse de l'activité antioxydant. En effet, le DPPH se caractérise par sa capacité à produire des radicaux libres stables. Cette stabilité est due à la délocalisation des électrons libres au sein de la molécule. La présence de ces radicaux DPPH^\bullet donne lieu à une coloration violette foncée de la solution, qui absorbe aux environs de 517 nm. La réduction des radicaux DPPH^\bullet par un agent antioxydant entraîne une décoloration de la solution à examiner.

L'évaluation de la capacité antioxydant est réalisée comme suit : à 0.5 ml d'une solution méthanoïque de DPPH (7.8 mg DPPH dans 100 ml méthanol) a été mélangé 0.3 ml des nanoparticules. Le mélange obtenu est ensuite gardé à l'abri de la lumière à la température

ambiante pendant 30 minutes. Puis l'absorbance est mesurée à 517 nm contre un témoin composé de 0.5 ml de la solution de DPPH et de 0.3 ml de méthanol [11].

L'activité anti radicalaire exprimée en IC_{50} ($\mu\text{g} / \text{ml}$), la dose anti radicalaire nécessaire pour provoquer 50% d'inhibition. Toutes les résultats présentés sont des moyennes ($\pm\text{SEM}$) et analysées avec trois répétitions.

En faisant varier la concentration des extraits et en calculant pour chaque concentration le %IC correspondant, nous avons établi une régression linéaire entre les différentes concentrations et les % IC. A partir de cette régression, nous avons déduit la valeur correspondante d' IC_{50} .

Références bibliographiques

- [1] B. Ahmmad, K. Leonard, M. Shariful Islam, J. Kurawaki, M. Muruganandham, T. Ohkubo, and Y. Kuroda, *Adv. Powder Technol.* 24, 160 (2013).
- [2] S. K. Nune, N. Chanda, R. Shukla, K. Katti, R. R. Kulkarni, S. Thilakavathy, S. Mekapothula, R. Kannan, and K. V. Katti, *J. Mater. Chem.* 19, 2912 (2009).
- [3] A. K. Jha and K. Prasad, *Biotechnol. J.* 5, 285 (2010).
- [4] W. Zhou, W. He, J. Ma, M. Wang, X. Zhang, S. Yan, X. Tian, X. Sun, and X. Han, *Mater. Sci. Eng. C* 29, 1893 (2009).
- [5] C. Fong, D. Wells, I. Krodkiewska, P. G. Hartley, and C. J. Drummond, *Chem. Mater.* 18, 594 (2006).
- [6] O. Benavente-Garcia, J. Castillo, J. Lorente, A. Ortuño, and J. A. Del Rio, *Food Chem.* 68, 457 (2000).
- [7] W. H. Bragg and W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* 88, 428 (1913).
- [8] N. Broll, *Tech. Ing. Études Struct. Caractér* (1996).
- [9] A. L. Patterson, *PhysRev* 56, 978 (1939).
- [10] P. Prieto, M. Pineda, and M. Aguilar, "Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphor molybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E," *Analytical Biochemistry*, vol. 269, no. 2, pp. 337–341, 1999.
- [11] Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C: Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technol.* 1995, 28: 25-30.



Chapitre III : Résultats et discussions

Sommaire

1. **Caractérisation des NPs synthésées par chimie verte**.....
 -) Caractérisation par diffraction des rayonsX.....
 -) Caractérisation par spectroscopie infra rouge.....
 -) Caractérisation par spectroscopie UV-visible
2. **Evaluation de l'activité biologique**
3. **Mécanisme de Formation des NPs par PhoenixDactylifera L**.....

Le Chapitre III, contient un bref aperçu sur la formation des nanoparticules synthésisé a partir les résultats obtenus au cour de caractirisation des nanoparticules. Nous étudions aussi leur activité biologiques qui suggérant leur application possible dans l'industrie médicale.



Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

La synthèse verte des nanoparticules métalliques (NPs) a attiré une attention considérable ces dernières années car ces protocoles sont peu coûteux et plus respectueux de l'environnement que les méthodes de synthèse standard. Dans ce chapitre, nous rapportons une méthode simple et respectueuse de l'environnement pour la synthèse des NPs d'oxyde de fer en utilisant une solution aqueuse d'extrait de plante Phoenix dactylifera.L en tant que bioréducteur.

Les NPs en Oxyde de Fer préparés ont été caractérisés en utilisant une spectroscopie ultraviolette visible, une diffraction des rayons X sur poudre et une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. De plus, la mise en évidence du pouvoir antioxydant des NPs d'oxyde de fer a été réalisée par deux techniques chimiques (la capacité antioxydante totale PPM et le piégeage du radical libre DPPH).

III.2. Caractérisation des NPs synthésées par chimie verte

III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayonsX

Les nanoparticules de différentes tailles ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer plus précisément de quelle phase cristalline les nanoparticules sont constituées. La DRX permet également de déterminer le paramètre de maille de l'oxyde de fer formé, ainsi que la taille moyenne des domaines diffractant. Le paramètre de maille de la maghémite stœchiométrique est de 8,338 Å (fiche JPCDS 00-013-0458), alors que celui de la magnétite stœchiométrique est de 8,396 Å (fiche JCPDS 00-019-0629). Yang et al. ont montré que le paramètre de maille varie linéairement en fonction de la déviation de stœchiométrie de la magnétite Fe_3O_4 [1]. Le paramètre de maille pourra donc être qualitativement utilisé pour savoir si les nanoparticules sont plutôt constituées de magnétite ou de maghémite.

L'objectif ici est de vérifier que plus la taille des nanoparticules augmente, plus la composition de la phase spinelle est proche de celle de la magnétite comme l'expérience du laboratoire dans ce domaine le suggère, [2] [3] ainsi que la littérature. [4] Afin d'élargir cette étude, Trois nouveaux échantillons ont été synthétisés. L'échantillon à concentration 0,01M pour le maghémite présentant une taille moyenne de $22,16 \pm 0,7$ nm a été obtenu dans des conditions similaires à celles utilisées pour magnétite. L'échantillon à concentration 0,02M

pour le maghémite présente de taille moyenne de $6,71 \pm 0,6$ nm a été obtenu dans les mêmes conditions de synthèse que magnétite, par conséquent, L'échantillon à concentration 0,03M pour le maghémite présente une taille moyenne de $2,03 \pm 0,1$ nm a été obtenu dans des conditions similaires à celles utilisées pour magnétite. La figure III.1 présente les diffractogrammes RX des nanoparticules.

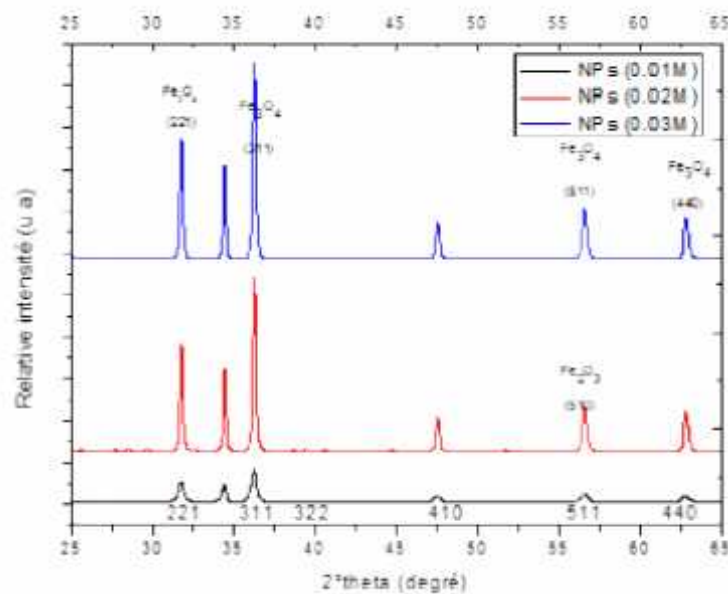


Figure III.1 : Spectre DRX des poudres synthétisées par l'extrait de Phoenix à 70 °C traitées thermiquement à 400 °C.

Les nanoparticules ont été mélangées à de la poudre de silicium pour effectuer la DRX. Les pics de diffraction du silicium servent d'étalon interne afin de déterminer le décalage du zéro du diffractogramme (zero shift). Les données ont été affinées avec le logiciel Fullprof, [5] qui utilise la méthode de Le Bail [6].

Tous les pics de diffraction observés dans le diffractogramme peuvent être attribués à la structure spinelle.

Les diffractogrammes des rayons x des poudres synthétisées par Phoenix à 70 °C traitées thermiquement à 400 °C sont présentées dans la figure III.6. Tous les pics observés sur les angles suivants : 32, 56,16° sont attribués aux plans Cristallographiques(221), (510) de la structure corindon de la phase cristalline α - Fe_2O_3 par contre les pics observés sur les angles suivants : 35, 57, 62° sont attribués aux plans Cristallographiques (311), (511),et (440) de la structure corindon de la phase cristalline Fe_3O_4 . L'intensité des pics de diffraction indiquent une bonne cristallinité des nanoparticules.

La taille des domaines diffractant a également été mesurée en utilisant la formule de Debye-Scherrer sur le pic (311) le plus intense, cette méthode étant souvent utilisée dans la littérature.

$$t = \frac{k}{\sqrt{H^2 - S^2} * c}$$

Avec t la taille du domaine diffractant, k un facteur de correction (= 0,9), λ la longueur d'onde utilisée, H la largeur à mi-hauteur du pic principal de l'échantillon, S la largeur à mi-hauteur du pic principal de la référence (pour du Si monocristallin, $s = 0,289$) et θ : position du pic principal.

La taille des domaines diffractant mesurée par diffraction des rayons X (que ce soit par la méthode de Debye-Scherrer) est globalement en bon accord avec les tailles des nanoparticules mesurées d'après les clichés MET aux incertitudes de mesure près. Une erreur relative est déduite qui peut être due à plusieurs paramètres :

-) Le signal DRX obtenu pour les faibles tailles de nanoparticules présente un bruit relativement intense qui peut influencer la récupération de la ligne de base et donc affecter la précision des mesures.
-) Le nombre de particules utilisé pour effectuer la distribution de taille sur les zones observées en microscopie peut être limité. Plus ce nombre augmente, plus l'erreur sur la mesure diminue et par suite l'écart relatif.

Les résultats obtenus par diffraction des RDX sur la composition des poudres sont maintenant comparés à ceux obtenus avec d'autres techniques de caractérisation comme la spectroscopie infrarouge.

III.2.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) permet d'obtenir des informations sur la structure des nanoparticules à partir des modes de vibration des liaisons en présence dans l'oxyde de fer et dans la couche d'organique de surface.

Les nanoparticules NPs(0.03M), NPs(0.02M) et NPs(0.01M) ont été caractérisées par FT-IR, et comparées avec l'extrait de *Phoenixdactylifera*. L. On peut distinguer globalement trois zones distinctes dont les bandes d'absorbance peuvent être attribuées aux chaînes alkyles de surface (3000-2800 cm^{-1}), au groupement COO^- des oléates (1800-900 cm^{-1}) et aux liaisons Fe-O (800-400 cm^{-1}) dans l'oxyde de fer.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser à la zone $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des liaisons Fe-O, la description des autres bandes sera donnée dans la partie dédiée à la caractérisation de la couche organique d'oléate. Les phases maghémite et magnétite présentent chacune des bandes Fe-O caractéristiques qui peuvent être identifiées. Une poudre constituée uniquement de magnétite présente un spectre avec une seule bande localisée à $580\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ contrairement à la maghémite qui présente plusieurs bandes très proches dans la zone $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ dont la résolution va dépendre de l'ordre structural. [8] [9]. Les figures III.2, III.3, III.4 représentent le spectre infrarouge des nanoparticules NPs(0.01M), NPs(0.02M) et NPs(0.03M), dans la gamme $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

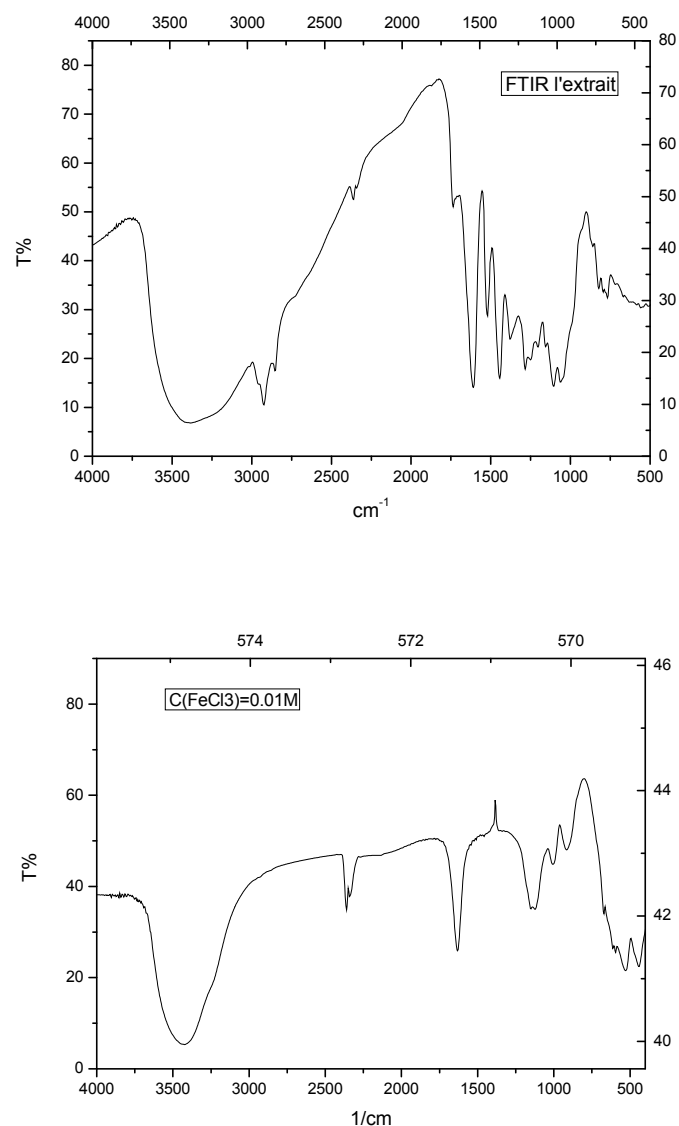


Figure III.2 : Spectre FTIR des NPs synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 1h.

$C(\text{FeCl}_3) = 0.01\text{M}$

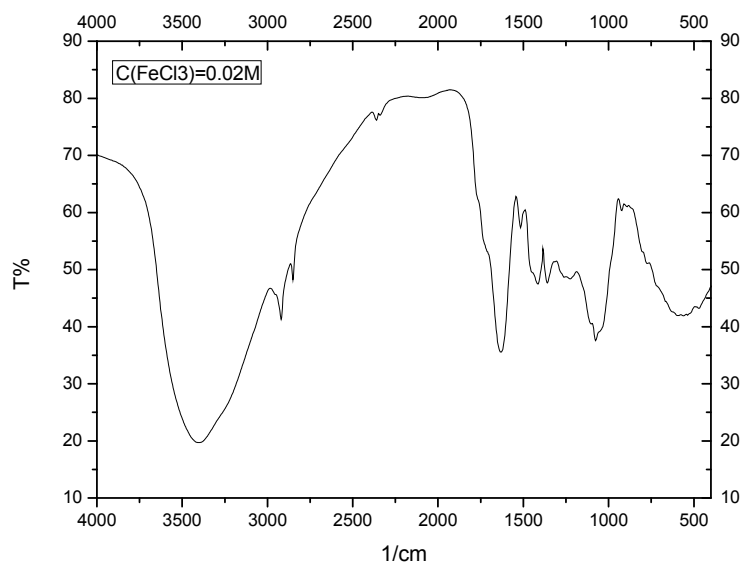


Figure III.3 : Spectre FTIR des NPs synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 1h.

$C(\text{FeCl}_3) = 0.02\text{M}$.

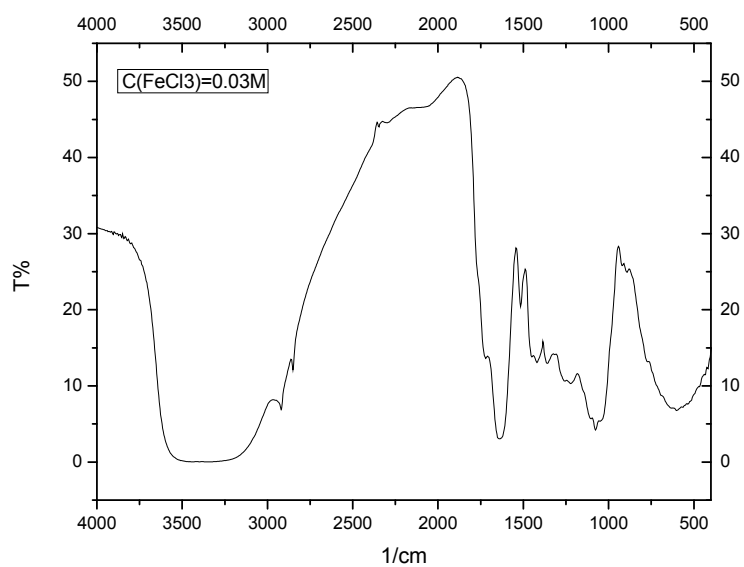


Figure III.4: Spectre FTIR des NPs synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 1h.

$C(\text{FeCl}_3) = 0.03\text{M}$

La magnétite(Fe_3O_4) présente une large bande avec un maximum à 573 cm^{-1} et un épaulement vers 700 cm^{-1} attribué à l'oxydation superficielle. Le spectre de la maghémite est plus complexe, avec six bandes dans la gamme $800\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$, dont la bande la plus intense à 638 cm^{-1} .

Les spectres des nanoparticules NPs(0,01M), NPs(0.02M) et NPs(0.03M) présentent tous une large bande dont le minimum est centré à une longueur d'onde intermédiaire à celles de la magnétite et de la maghémite. De plus, les nanoparticules présentent deux pics assez intenses à 719 et 729 cm^{-1} qui ne sont pas présents dans les spectres de la magnétite, de la maghémite. Ces pics sont attribués aux liaisons Fe-O dans le stéarate de fer ce qui montre la difficulté et l'importance des lavages. Il peut rester une fraction du précurseur de la synthèse dans les suspensions de nanoparticules.

La spectroscopie infrarouge ne permet pas de quantifier précisément la proportion de chaque phase, mais ces comparaisons permettent une appréciation qualitative de la proportion de magnétite et de maghémite dans les nanoparticules formées. Il en résulte que les nanoparticules ont une composition intermédiaire entre celle de la magnétite et celle de la maghémite, et que plus la taille des nanoparticules augmente, plus la proportion de magnétite augmente.

III.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques des nanoparticules synthétisées par l'extrait de phoenix traitées à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ sont représentées dans les figures (III.5,III.6 ,III.7). Les figures représentent la réflectance diffuse des nanoparticules dans l'UV-Visible, on remarque une large bande d'absorption dans toute la gamme spectrale spécialement entre 350 et 500 nm . Cependant, les Fe_3O_4 -NP synthétisées révèlent une absorption continue dans la gamme visible de 300 à 800 nm sans aucun pic d'absorption fort [10 ,11].

Les énergies de gaps calculés par la loi de Kabulka-Munk sont de l'ordre de 2.36 , 2.27 et 2.52 eV pour Fe_2O_3 . en particulier les NPs obtenues à différente concentration qui est sûrement dû à l'effet du confinement quantique lié à sa taille nanométrique.

La position des bandes de résonance varie significativement avec cette taille. Les figures (III.5,III.6,III.7) montrent le spectre d'absorption des trois types de particules préparés NPs (0.01M) ,NPs (0.02M) et NPs (0.03M). Les trois spectres présentent une bande d'absorption au tour de 350 nm qui correspond au gap de la magnétite($\sim 3,25 \text{ eV}$)[12 ,13].

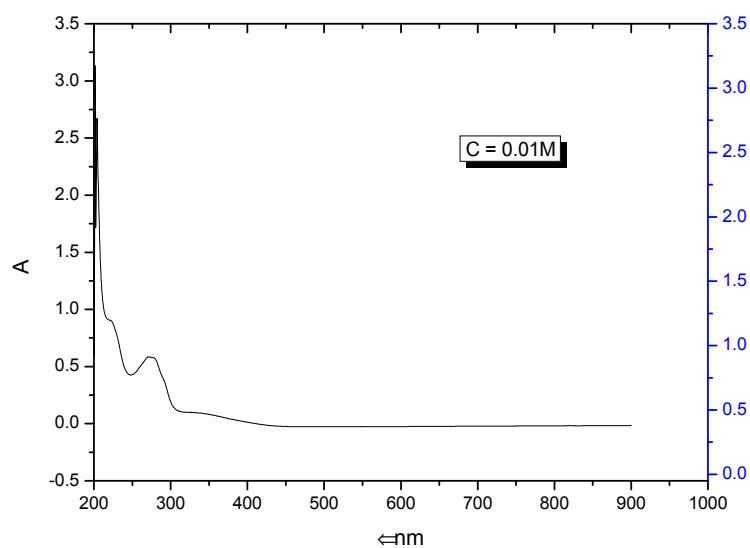


Figure III.5 : Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs d' γ -Fe₂O₃ synthétisés par l'extrait de *Phoenixdactylifera. L.* traitées à 400 °C pendant 1h. à C(FeCl₃) =0.01M.

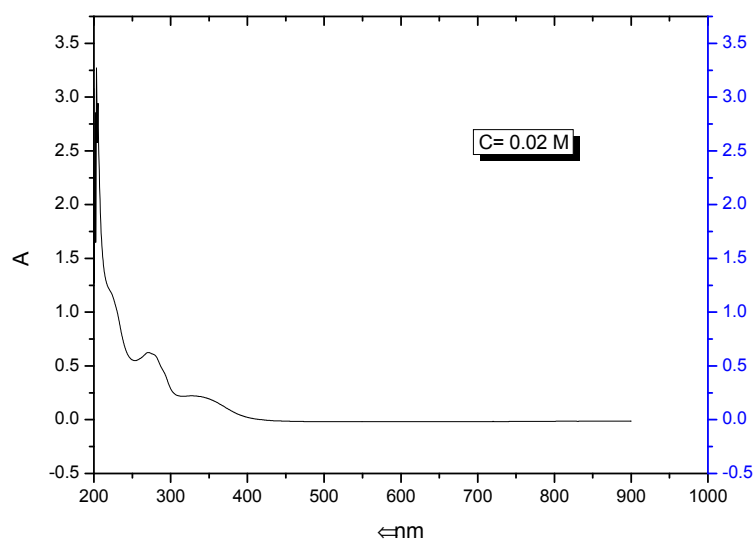


Figure III.6 : Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs d' γ -Fe₂O₃ synthétisés par l'extrait de *Phoenixdactylifera. L.* traitées à 400 °C pendant 1h. à C(FeCl₃) =0.02M.

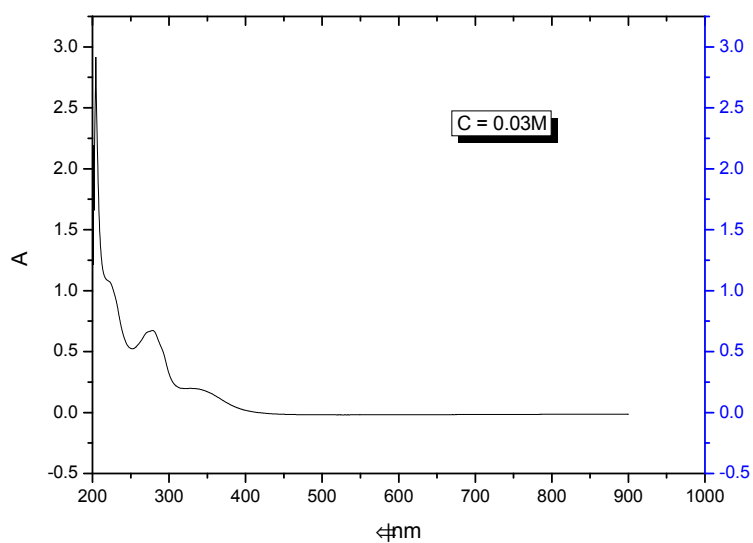


Figure III.7 : Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs d' $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisés par l'extrait de Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h. à $C(\text{FeCl}_3) = 0.03\text{M}$.

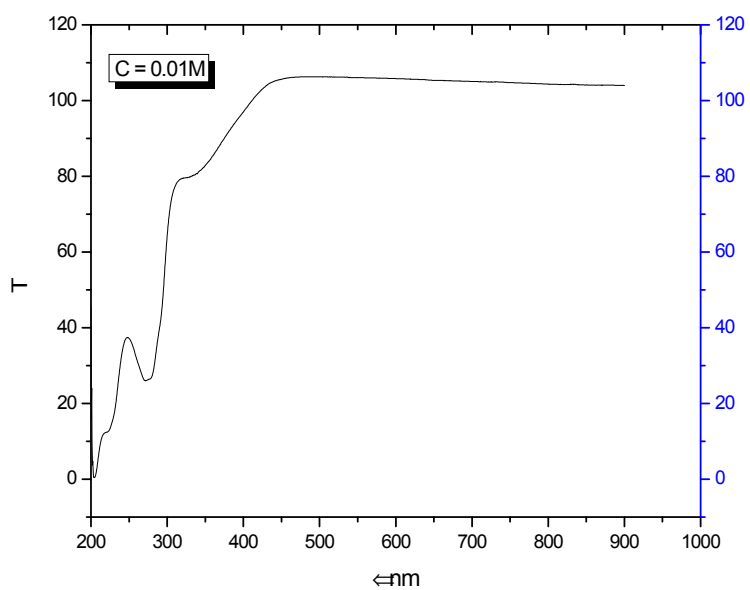


Figure III.8 : Spectre UV-visible de la transmittance des NPs d' $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisés par l'extrait de Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h.à $C(\text{FeCl}_3) = 0.01\text{M}$.

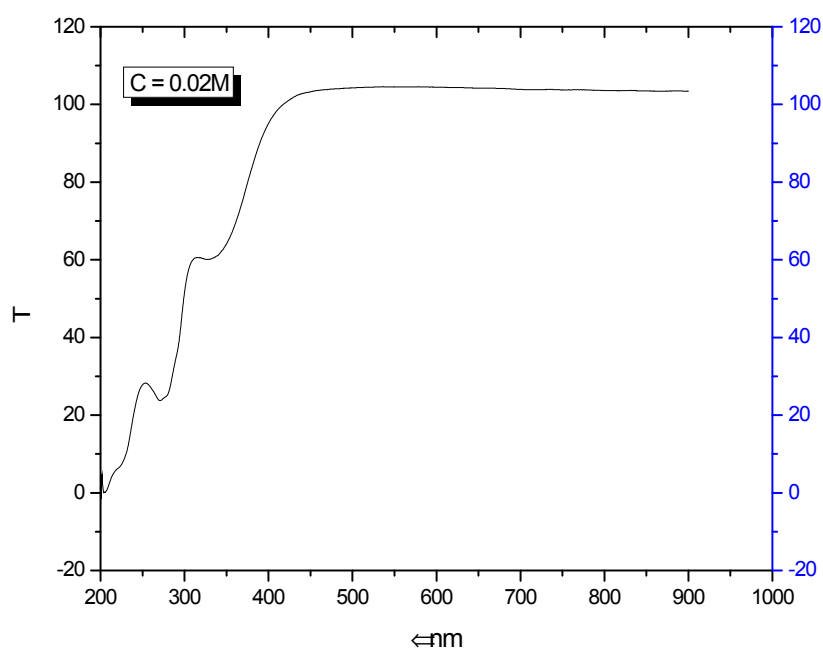


Figure III.9 : Spectre UV-visible de la transmittance des NPs d' $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisés par l'extrait de Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h.à $C(\text{FeCl}_3)= 0.02\text{M}$.

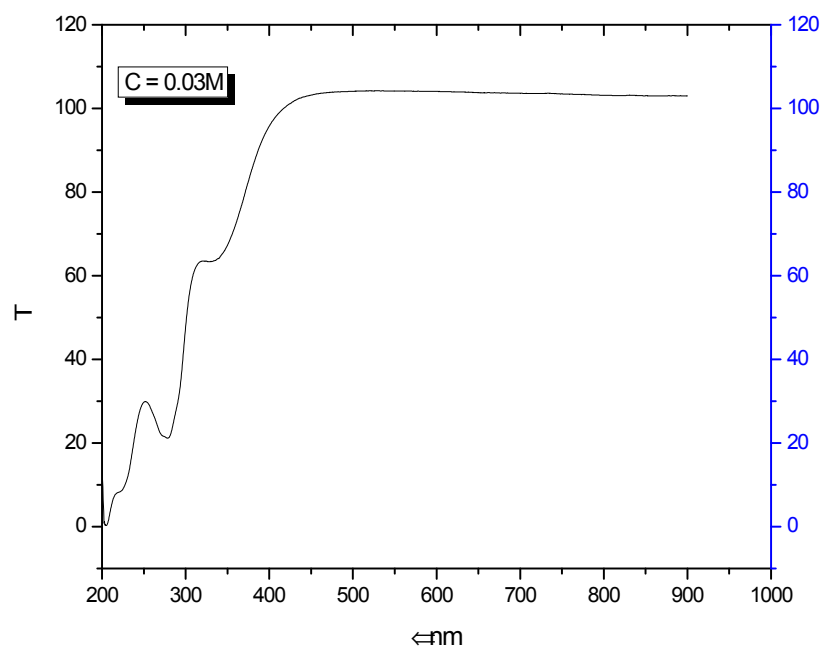


Figure III.10 : Spectre UV-visible de la transmittance des NPs d' $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisés par l'extrait de Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h. à $C(\text{FeCl}_3) =0.03\text{M}$.

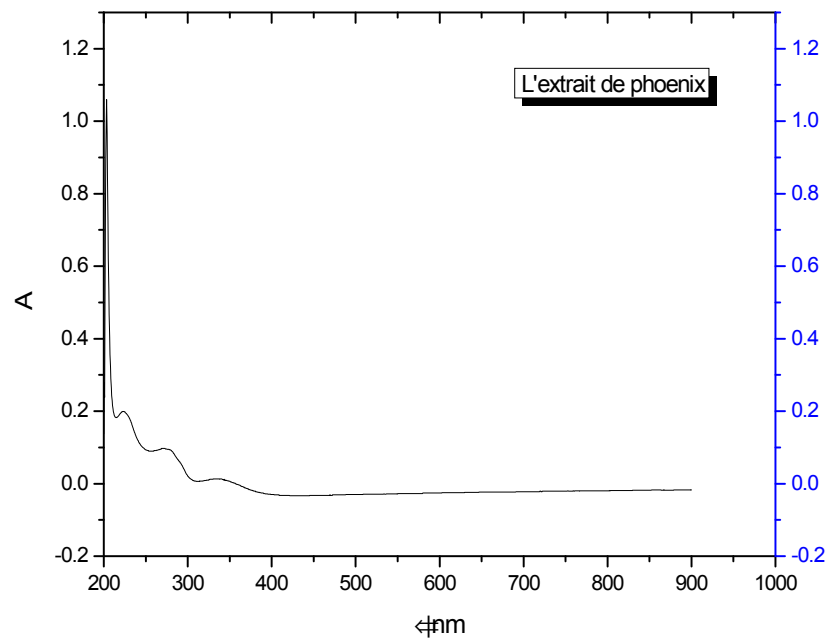


Figure III.11 : Spectre UV-visible de l'absorbance de l'extrait de Phoenixdactylifera. L

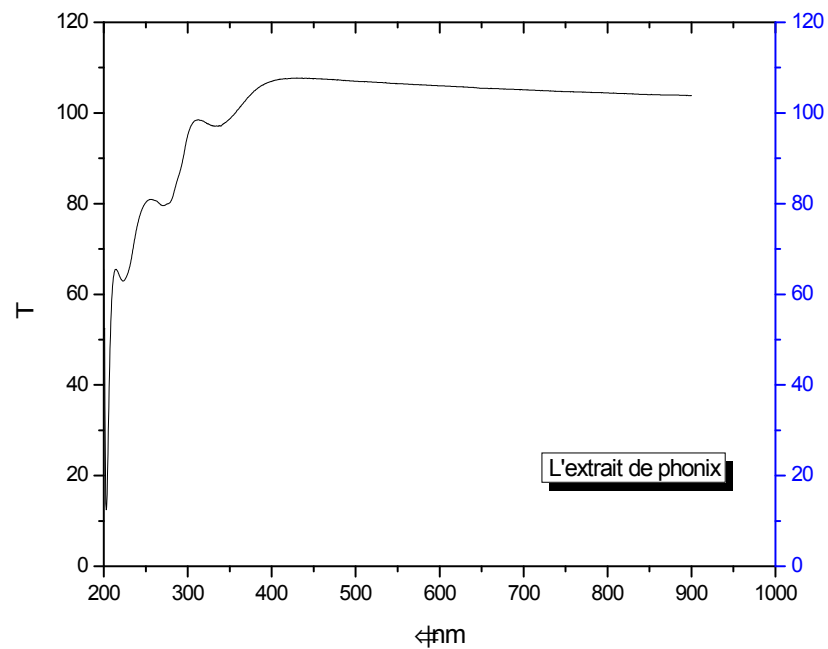


Figure III.12 : Spectre UV-visible de la transmittance de l'extrait de Phoenixdactylifera. L

III.3. Evaluation de l'activité biologique

L'activité antioxydant des NPs synthétisés par l'extraits de Phoenix dactylifera.L traduit leur aptitude à piéger les radicaux libres de l'organisme. Deux méthodes ont été utilisées pour évaluer l'activité antioxydant des NPs :

-) Test d'évaluation de l'activité antioxydant totale (PPM)
-) Test d'évaluation d'activité antioxydant DPPH

III.3.1. Test d'évaluation d'activité antioxydant totale (PPM)

L'activité antioxydant totale des nanoparticules des différentes concentrations entre 180 et 76.66 mgEAG /gNPs, on trouve la valeur le plus élevée pour les NPS de (0.01M), la valeur intermédiaire (170mgEAG /gNPs) pour les NPs de (0.02M) et comme le test DPPH, on trouve la troisième valeur pour les NPs de fer de concentration 0.03M (70mgEAG /gNPs). Ces résultats forts confirmés l'activité antioxydant élevée des nanoparticules de synthèse verte de Fe₃O₄, les résultats sont présentés dans le tableau III.1.

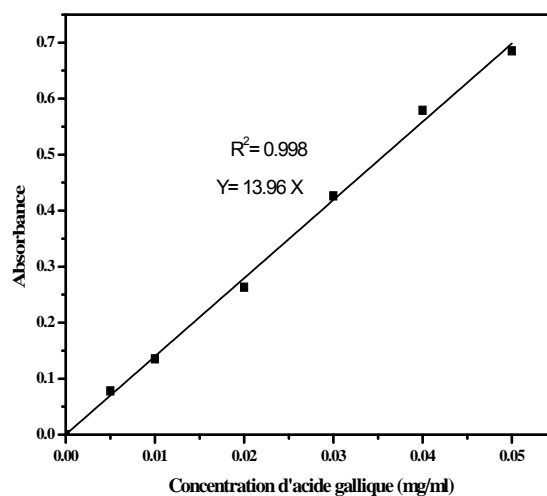


Figure III.13. Courbe d'étalonnage d'acide gallique pour pouvoir antioxydant total.

Tableau III.1. Résultat d'évaluation d'activité antioxydant totale

Equation $y=13.96x$	Les NPs	Activité antioxydant des totale NPs (mg/g)		
$R^2=0.998$		0.01M	0.02M	0.03M
		180	170	76.66

Les résultats montrent que tous les NPS présentent des activités antioxydants considérables.

III.3.2. Test d'évaluation d'activité antioxydant DPPH

L'activité anti radicalaire est réalisée par la méthode du radical 2,2-diphényl- 1picryl-hydrazyl (DPPH) est une méthode fréquemment utilisée pour sa simplicité.

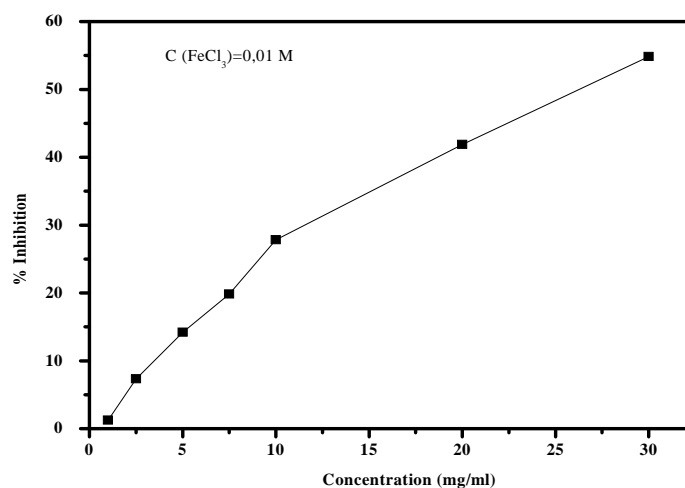


Figure III.14 : Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de fer de concentration de $\text{FeCl}_3\ 0.01\text{ M}$

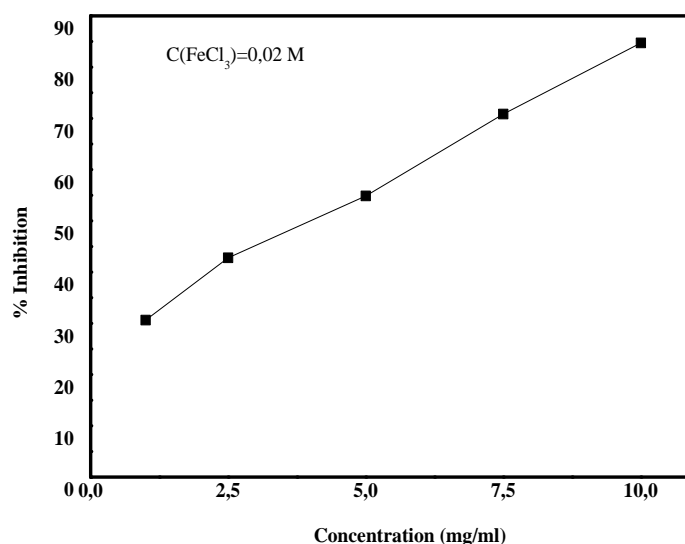


Figure III.15 : Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de fer de concentration de $\text{FeCl}_3\ 0.02\text{ M}$

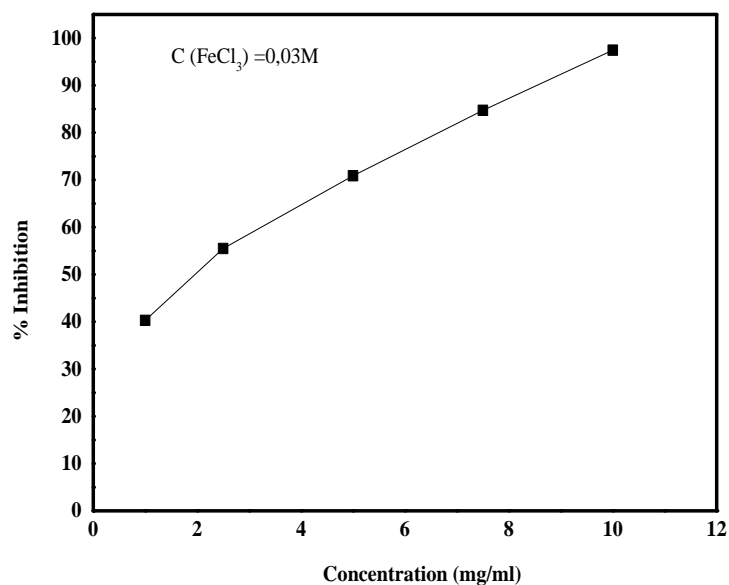


Figure III.16 : Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de fer de concentration de FeCl_3 0.03 M.

L'inhibition du radical DPPH est fonction de la concentration des différents NPS synthétisés (antioxydant), l'activité antiradicalaire de nos NPS est exprimée en IC_{50} déterminée.

Tableau III.2. Valeurs des IC_{50} du DPPH pour les NPs

Nps	A_0	Equation	R^2	IC_{50} (mg/g)
0.03	0.382	$y=6.181x+37.616$	0.982	1.988
0.02	0.382	$y=5.901x+26.084$	0.995	4.022
0.01	0.382	$y=1.786x+4.474$	0.958	26.411

A partir des résultats obtenus, les NPs synthétisés à concentration de FeCl_3 (0,03) donne la valeur de l'activité antioxydant la plus considérable comme les autres résultats, avec une valeur de **1.988** mg/g.

III.4.Mécanisme de Formation des NPs par PhoenixDactylifera L.

En se basant sur les résultats d'analyses précédentes et sur le modèle proposé par Ahmmad et al [14] dans la synthèse des nanoparticules Fe_3O_4 par l'extrait de thé vert, on a proposé un mécanisme de formation de ces nanoparticules en utilisant l'extrait aqueux de Pheonixdactylifera L présenté dans la figure III.17. Tout d'abord, dans la solution aqueuse des complexes ferriques hexa- cordonnées $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ sont générés par hydrolyse des sels de fer. Dans l'autre coté une solution d'extrait des feuilles de phoenixDactyliferaL riche en composés phénoliques est préparée. Les composés phénoliques sont considérés comme des agents antioxydants importants, il a été signalé que le caractère antioxydant des composés phénoliques est déterminé par la chélation des atomes de fer [15]. Les composés phénoliques hydrophobes [16] s'attachent au composés ferriques hydratés par chélation du fer a fin d'obtenir des complexes au niveau de leurs groupes catéchol[17] (figure III.17.b). En raison de cette hydrophobicité les complexes (Fer-phénol) devraient former des agrégations primaires (figure III.17.c). Avec l'augmentation de la température et la pression, les composés ferriques $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ peuvent être hydrolysés pour former un précurseur hydroxyde FeOOH , ce der-nier subit une transformation topotactique par le mécanisme de dissolution / reprécipitation pour obtenir des nanoparticules primaires $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ [18] (figure III.17.d).

Ensuite, les nanoparticules $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ agrègent pour minimiser leurs énergies de surface et former des particules ellipsoïdales. Toutefois, lorsque la température est encore augmentée au- dessus de 70°C , la décomposition des composés phénoliques devient plus prononcée et les nanoparticules $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ deviennent plus agglomérées en adoptant une forme sphérique au lieu d'une forme elliptique comme représenté sur la Figure III.17. Les NPs synthétisées forment une solution de colloïdes dispersés dans les phases polaires comme il est représenté dans la figure III.17.f.

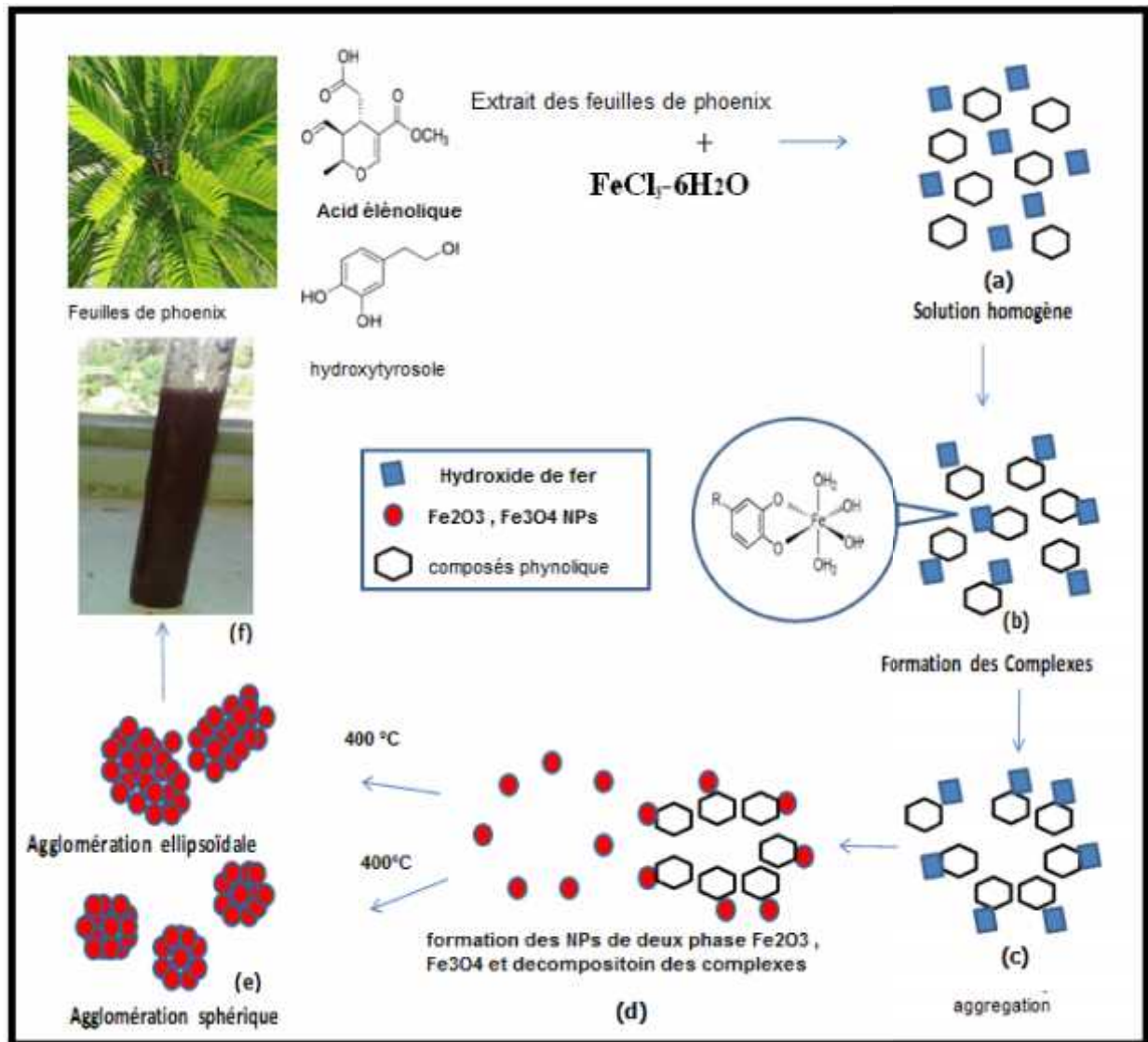


Figure III.17: Mécanisme de formation des nanoparticules $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$ par l'extrait des Feuilles de phoenix.

Références bibliographiques

- [1] Yang, J. B.; Zhou, X. D.; Yelon, W. B.; James, W. J.; Cai, Q.; Gopalakrishnan, K. V.; Malik, S. K.; Sun, X. C.; Nikles, D. E., Magnetic and structural studies of the Verwey transition in Fe₃O₄ nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 2004, 95, 7540-7542
- [2] Demortière, A.; Panissod, P.; Pichon, B.; Pourroy, G.; Guillon, D.; Donnio, B.; Bégin-Colin, S., Size- Dependent Properties of Magnetic Iron Oxide Nanocrystals. submitted.
- [3] Santoyo Salazar, J.; Perez, L.; de Abril, O.; TruoncPhuoc, L.; Ihiawakrim, D.; Vazquez, M.; Greneche, J.- M.; Begin-Colin, S.; Pourroy, G., Uniform Magnetic Iron oxide nanoparticles in 10-40 nm range: composition in terms of magnetite/maghemite ratio, and effect on the magnetic properties. *Chem. Mater.*, in press 2010.
- [4] Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hwang, N.-M.; Hyeon, T., Ultra- large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nat Mater* 2004, 3 (12), 891.
- [5] Rodríguez-Carvajal, J., Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B: Cond. Mat.* 1993, 192 (1-2), 55-69.
- [6] Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L., Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. *Mater. Res. Bull.* 1988, 23 (3), 447-452.
- [7] Daou, T. J.; Pourroy, G.; Begin-Colin, S.; Greneche, J. M.; Ulhaq-Bouillet, C.; Legare, P.; Bernhardt, P.; Leuvre, C.; Rogez, G., Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chem. Mater.* 2006, 18 (18), 4399-4404.
- [8] Tartaj, P.; Morales, M. D.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Gonzalez-Carreno, T.; Serna, C. J., The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D-Appl. Phys.* 2003, 36 (13), R182-R197.
- [9] Daou, T. J.; Grenèche, J. M.; Pourroy, G.; Buathong, S.; Derory, A.; Ulhaq-Bouillet, C.; Donnio, B.; Guillon, D.; Begin-Colin, S., Coupling Agent Effect on Magnetic Properties of Functionalized Magnetite-Based Nanoparticles. *Chem. Mater.* 2008, 20 (18), 5869.
- [10] Basavegowda N, Magar KBS, Mishra K, Lee YR (2014) Green fabrication of ferromagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and their novel catalytic applications for the synthesis of biologically interesting benzoxazinone and benzthioxazinone derivatives. *New J Chem* 38(11):5415–5420

- [11] Basavegowda N, Mishra K, Lee YR (2014) Sonochemically synthesized ferromagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as a recyclable catalyst for the preparation of pyrrolo [3, 4-c] quinoline-1,3-dione derivatives. RSC Adv 4(106):61660–61666
- [12] F.G. Aliev, M.A. Correa-Duarte, A. Mamedov, J.W. Ostrander, M. Giersig, L.M. Liz-Marzán, N.A. Kotov, Adv. Mater., 11(12), (1999), p.1006.
- [13] V. G. Belikov, A. G. Kuregyan, G. K. Ismailova, Pharmaceutical Chemistry Journal, 36(6), (2002), p.333.
- [14] P. S. Manchado, V. Cheynier, Les polyphénols en agroalimentaire. Sienc. Tech. agro (2015).
- [15] B. Ahmmad, K. Leonard, M. Shariful Islam, J. Kurawaki, M. Muruganandham, T. Ohkubo, and Y. Kuroda, Adv. Powder Technol. 24, 160 (2013).
- [16] J. Kim, W. Li, B. L. Philips, and C. P. Grey, Energy Environ. Sci. 4, 4298 (2011).
- [17] L. Chen, X. Yang, J. Chen, J. Liu, H. Wu, H. Zhan, C. Liang, and M. Wu, Inorg. Chem. 49, 8411 (2010).
- [18] D. Bersani, P. P. Lottici, and A. Montenero, J. Raman Spectrosc. 30, 355 (1999).



Conclusion Générale



Conclusion générale

Les synthèses chimiques et physiques des nanoparticules ne peuvent pas être développées facilement à une production à grande échelle en raison de plusieurs inconvénients tels que la présence de solvants organiques toxiques, la production de sous-produits dangereux et des composés intermédiaires et une forte consommation d'énergie.

Cela pourrait conduire à une augmentation de la réactivité et de la toxicité des particules, ce qui pourrait nuire à la santé humaine et à l'environnement en raison de la composition de l'ambiguïté et du manque de prévisibilité. Par conséquent, cela conduit à des méthodes biologiques qui pourraient être plus respectueuses de l'environnement et ne causent aucun dommage à la santé des animaux humains et domestiques.

Nous avons démontré une approche verte pour la synthèse de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 NPs en utilisant *Phoenix dactylifera*.L comme un bioréducteur. En appliquant cette méthode, on a préparé des Fe_2O_3 , Fe_3O_4 NPs hautement cristallins, de forme sphérique, sans utiliser d'agents de réduction ou de coiffage nocifs.

Les résultats ont montré que les nanoparticules de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 NPs pourraient être synthétisées en accordant des paramètres significatifs, tout en effectuant la procédure de synthèse dans des conditions optimales conduit à former des nanoparticules d'oxyde de fer avec 4-30 nm comme taille moyenne. La spectroscopie ultraviolette a été utilisée pour surveiller le développement de la formation de nanoparticules de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 NPs. Pendant ce temps, les nanoparticules de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 NPs produites ont été caractérisées par une radiographie d'énergie et des techniques FT-IR. Les résultats montrent que tous les NPs présentent des activités antioxydante considérables.

Le protocole présenté ici pour la synthèse des Fe_2O_3 , Fe_3O_4 NPs peut être étendu à d'autres NPs métalliques en raison du fait que l'extrait végétal de *Phoenix dactylifera*.L est fortement oxydé dans la nature et est très susceptible de réduire les métaux dans des conditions physiologiques. De plus, son abondance et son faible coût rendent également l'extrait végétal de *Phoenix dactylifera*.L potentiellement attrayant pour la mise à l'échelle de nanomatériaux métalliques pour explorer diverses applications catalytiques.