



**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 Technologies**

**Filière: Génie des Procédés et Pétrochimie**

**Spécialité : Génie du raffinage**

**Présenté par:**

**Bici Walid**

**Abadi Mohammed Tayeb**

**Dahmani Aymen**

**Thème**

***Synthèse et caractérisation de ZnO/SnO<sub>2</sub> par  
la méthode Sol-Gel et leur application  
antioxydant***

**Soutenu le 03 /06/2024**

**Sous l'encadrement de :**

**Jury Members:**

**Président: Dr. HACHANI SALAH EDDINE**

**MCA**

**Université El-Oued**

**Examineur : BARANI JAMAL**

**MCA**

**Université El-Oued**

**Superviseur: Mr GURRAM Abdelmadjid**

**MCB**

**Université El-Oued**

**2023/2024**

## RESUME :

Cette étude examine la synthèse, la caractérisation et l'application du nanocomposite ZnO/SnO<sub>2</sub> (ZnO/SnO<sub>2</sub> NC), en se concentrant sur leurs antioxydants. La technique sol-gel a été utilisée pour la synthèse du ZnO/SnO<sub>2</sub> NC. La caractérisation ultérieure a été réalisée par diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et spectrophotométrie UV-visible (UV-Vis). L'analyse XRD a indiqué des dimensions de cristallites de 15 nm pour ZnO/SnO<sub>2</sub> et de 21 nm pour les NP de ZnO purs. De plus, l'activité de piégeage des radicaux superoxydes a été évaluée, le NC ZnO/SnO<sub>2</sub> présentant une valeur de concentration inhibitrice demi-maximale (IC<sub>50</sub>) de 48,12 µg·mL<sup>-1</sup>, contre 60,03 µg·mL<sup>-1</sup> pour le ZnO pur. Cette recherche met en évidence le potentiel du NC ZnO/SnO<sub>2</sub> dans la dépollution environnementale et les applications biomédicales. Cette réalisation représente une étape importante vers le développement de nouveaux nanomatériaux aux propriétés antioxydants élevées, qui peuvent être utilisés dans divers domaines tels que la médecine, la pharmacie et l'industrie agroalimentaire.

**Mots clés :** ZnO, SnO<sub>2</sub>, nanocomposite, Sol-gel, DRX , UV-Vis.

## Abstract:

This study investigates the synthesis, characterization, and antioxidant application of ZnO/SnO<sub>2</sub> nanocomposite (ZnO/SnO<sub>2</sub> NC), with a focus on their antioxidant properties. The sol-gel technique was employed for the synthesis of ZnO/SnO<sub>2</sub> NC. Subsequent characterization was carried out using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and UV-visible (UV-Vis) spectrophotometry. XRD analysis indicated crystallite sizes of 15 nm for ZnO/SnO<sub>2</sub> and 21 nm for pure ZnO NPs. Furthermore, superoxide radical scavenging activity was evaluated, with ZnO/SnO<sub>2</sub> NC exhibiting a half-maximal inhibitory concentration (IC<sub>50</sub>) value of 48.12 µg·mL<sup>-1</sup>, compared to 60.03 µg·mL<sup>-1</sup> for pure ZnO. This research highlights the potential of ZnO/SnO<sub>2</sub> NC in environmental remediation and biomedical applications. This achievement represents a significant step towards the development of new nanomaterials with high antioxidant properties, which can be utilized in various fields such as medicine, pharmacy, and the food industry.

**Key words :** ZnO, SnO<sub>2</sub> nanocomposite , Sol-gel, DRX , UV-Vis.

## *Remerciement*

Nous devons faire nos derniers pas dans la vie universitaire, d'une pause  
aux  
années que nous avons passées à l'université avec nos professeurs  
distingués,  
qui nous ont fourni beaucoup d'efforts pour former la future génération du  
pays.

Avant de continuer, je remercie et remercie ceux qui ont reçu le message  
le plus sacré de la vie.

A ceux qui ont pavé la voie de la science et de la connaissance.

A tous nos distingués professeurs

Et une reconnaissance spéciale et merci

Dr Abdelmadjid GUERRAM

Je voudrais également adresser mes sincères remerciements  
à nous tous qui avons enseigné l'optimisme et l'illumination à notre peuple  
et à ceux qui nous ont accompagnés lorsque nous avons perdu la route. En  
particulier à la beauté du pays.

En fine, nous n'oserions oublier de remercier tout le corps professoral de  
la faculté des sciences et technologies à l'Université Echahide Hamma  
Lakhadar Eloued, pour le travail énorme qu'il effectue pour nous créer les  
conditions les plus favorables pour le déroulement de nos études .

# *Dédicace*

إلى والديّ العزيزين الغاليين، اللذين كانا سندنا الدائم بدعمهما وتضحياتهما وحبهما،  
وقدما لنا مثلاً رائعاً في الاجتهاد والمثابرة.

إلى إخوتنا وأخواتنا الأحباء،

وإلى جميع أفراد العائلة الكريمة.

إلى أصدقائنا الأعزاء،

وإلى كل من نكنّ لهم المحبة والتقدير.

نعبر عن عميق شكرنا وتقديرنا لكم جميعاً، على ما قدمتموه لنا من دعمٍ معنويٍّ وماديٍّ،  
وساعدتمونا على تحقيق أحلامنا.

إنّ إنجازنا هذا هو ثمرة جهودكم وتضحياتكم، ونهديه لكم بكلّ فخرٍ واعتزاز.

نشكركم من أعماق قلوبنا، ونكنّ لكم كلّ الحبّ والامتنان.

## Sommaire

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| RESUME : .....             | I   |
| Abstract: .....            | I   |
| Remerciement .....         | II  |
| Dédicace.....              | III |
| Introduction générale..... | 1   |

### Chapitre I

#### Généralités sur les nanoparticules ZnO et SnO<sub>2</sub>

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| I.1. Nanoparticules : .....                                   | 3  |
| I.1.1 Généralités : .....                                     | 3  |
| I.1.2 Définition : .....                                      | 3  |
| I.1.3 Classes de nanoparticules : .....                       | 4  |
| I.1.4 Application des nanoparticules : .....                  | 5  |
| I.2 L'oxyde de zinc ZnO : .....                               | 6  |
| I.2.1 Généralités sur le ZnO : .....                          | 6  |
| I.2.2 Propriétés structurales du ZnO: .....                   | 7  |
| I.2.3 Propriétés optiques:.....                               | 8  |
| I.2.4 Propriétés électriques:.....                            | 8  |
| I.3 l'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> : .....                  | 9  |
| I.3.1 Généralité sur dioxyde d'étain SnO <sub>2</sub> : ..... | 9  |
| I.3.2 Propriétés structurales : .....                         | 9  |
| I.3.3 Propriétés optiques : .....                             | 10 |
| I.3.4 Propriétés électriques : .....                          | 10 |
| I.4 Applications des oxydes métalliques: .....                | 11 |
| Références .....                                              | 12 |

### Chapitre II

#### Technique sol-gel et les méthodes de caractérisation

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| II.1. Synthèse des Nanoparticules par Sol-Gel:.....            | 16 |
| II.2. Techniques de caractérisation des nanoparticules : ..... | 17 |
| III.2.1. Diffraction des rayons X: .....                       | 17 |
| II.2.2. La spectroscopie UV-visible: .....                     | 21 |
| II.2.3. Spectroscopie infrarouge FT-IR: .....                  | 23 |
| Références: .....                                              | 24 |

## Chapitre III

### Méthodes de synthèse des nanoparticules

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| Introduction :                                       | 27 |
| III.3.Résultats et discussion :                      | 30 |
| III.3.1. UV-Vis :                                    | 30 |
| III.3.2 Analyse FTIR:                                | 31 |
| III.3.3 Analyse par diffraction des rayons X (XRD) : | 32 |
| Référence:                                           | 35 |

## Chapitre IV

### L'application antioxydant (DPPH)

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| IV.1 Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH):                                                                 | 38 |
| IV1.1 Principe de la méthode:                                                                                     | 38 |
| 1 . Préparation de la solution de DPPH:                                                                           | 38 |
| Une solution de DPPH à une concentration définie est préparée dans un solvant approprié (généralement l'éthanol). | 38 |
| 2 . Préparation de la solution d'échantillon:                                                                     | 38 |
| 3. Réaction de décoloration:                                                                                      | 38 |
| 4. Mesure de l'absorbance:                                                                                        | 39 |
| 5. Calcul de l'activité antioxydant:                                                                              | 39 |
| IV.2 Les antioxydants :                                                                                           | 39 |
| IV.2.1 Définition des radicaux libres :                                                                           | 39 |
| IV.2.2 Définition d'un antioxydant :                                                                              | 39 |
| IV2.3 Acide ascorbique:                                                                                           | 40 |
| IV.3 Calcul des $IC_{50}$ et de l'activité anti radicalaire :                                                     | 40 |
| IV.4 Evaluation de l'activité antioxydant:                                                                        | 40 |
| IV.4.1 Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH) pour l'acide ascorbique :                                      | 40 |
| IV.4.2 Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH) pour ZnO/SnO <sub>2</sub> (NPs) :                              | 42 |
| IV.4.3 Calcule des $IC_{50}$ :                                                                                    | 43 |
| Conclusion:                                                                                                       | 44 |
| Références:                                                                                                       | 45 |
| CONCLUSION GENERALE                                                                                               | 46 |

## Liste Des Figures

| <b>Chapitre I</b>                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I.1: Structure cristalline du ZnO                                                                                                                                                                                                | 9  |
| Figure I.2: Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain                                                                                                                                                                             | 12 |
| <b>Chapitre II</b>                                                                                                                                                                                                                      |    |
| Figure II.1: Différentes étapes de la méthode sol-gel                                                                                                                                                                                   | 19 |
| Figure II.2: Principe de la caractérisation par diffraction des rayons X                                                                                                                                                                | 21 |
| Figure II.3: Principe du montage d'un diffractomètre des rayons X                                                                                                                                                                       | 22 |
| apparaître une structure                                                                                                                                                                                                                | 23 |
| Figure II.5 : Spectrophotomètre de balayage (Jasco-V-670 UV/vis).                                                                                                                                                                       | 24 |
| Figure II.6: Principe de la spectroscopie UV-vis                                                                                                                                                                                        | 24 |
| Figure II.7: Détermination du gap d'énergie pour le ZnO nanoparticules                                                                                                                                                                  | 26 |
| Figure II.8: Principe de fonctionnement de la spectroscopie FT-IR                                                                                                                                                                       | 27 |
| <b>Chapitre III</b>                                                                                                                                                                                                                     |    |
| Figure III.1 : Schéma de Processus de l'agitation et chauffage                                                                                                                                                                          | 28 |
| Figure III.2 : (a) Spectres UV-Vis du ZnO pur et du Nano Composte ZnO/SnO <sub>2</sub> , (b) Énergie de gap du ZnO pur et du NC ZnO/SnO <sub>2</sub> .                                                                                  | 31 |
| Figure III.3 : Spectres FTIR des nanoparticules de ZnO pur et du NC ZnO/SnO <sub>2</sub>                                                                                                                                                | 32 |
| Figure III.4: Motif de diffraction RX de (a) spectre DRX standard de ZnO [JCDPS n° 36-1451], (b) spectre DRX standard de SnO <sub>2</sub> [JCDPS n° 41-1445], (c) nanoparticules de ZnO et (d) nanoparticules de ZnO/SnO <sub>2</sub> . | 34 |
| <b>Chapitre IV</b>                                                                                                                                                                                                                      |    |
| Figure IV.1: Piégeage du radical libre DPPH.                                                                                                                                                                                            | 43 |
| Figure IV.2: Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO/SnO <sub>2</sub>                                                                                                                                                     | 47 |
| Figure IV.3: Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO/SnO <sub>2</sub>                                                                                                                                                     | 48 |

### ***Liste des Tableaux***

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Chapitre I</b>                                                                                            |    |
| Tableau I.1 : Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité     | 7  |
| <b>Chapitre IV</b>                                                                                           |    |
| Tableau IV.1 : Pourcentage d'inhibition pour l'acide ascorbique                                              | 46 |
| Tableau IV.2 : Pourcentage d'inhibition pour Zn/SnO <sub>2</sub> (NPs)                                       | 48 |
| : IC <sub>50</sub> de réduction du DPPH par les extraits de ZnO/SnO <sub>2</sub> (NPs) et l'acide ascorbique | 49 |

## *Liste des symboles*

ZnO : Oxyde de zinc

SnO<sub>2</sub> : Oxyde d'étain

m : Mètre

μm : Micromètre (1μm = 10<sup>-6</sup> m)

nm : Nanomètre (1 nm = 10<sup>-9</sup> m)

Å : Ångström (1Å = 10<sup>-10</sup> m)

D : Dimension

RX : Rayon X

UV: Ultra-violet

IR : Infrarouge

DRX : Diffraction Des Rayons X

NPs : Nanoparticules

DPPH : 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl

H : l'élément d' Hydrogène

d : La distance inter-réticulaire du réseau cristallin

n : L'ordre de diffraction (nombre entier).

θ : L'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin,

λ: La longueur d'onde des photons X.

K: est le facteur de forme (environ 0,9)

β : est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction

# *Introduction générale*

---

## **Introduction générale**

Ce travail vise à développer un nouveau composé nanométrique innovant de type ZnO/SnO<sub>2</sub> en utilisant la technique efficace du sol-gel. Cette technique se distingue par sa simplicité et sa facilité d'application, ce qui la rend adaptée à une préparation à grande échelle. De plus, la technique du sol-gel permet un contrôle précis de la taille et de la forme des nanoparticules, ce qui contribue à obtenir les propriétés souhaitées pour le composé préparé.

Après la préparation du composé ZnO/SnO<sub>2</sub>, il sera soumis à des examens diagnostiques complets utilisant des techniques de pointe pour garantir la précision des résultats. Ces techniques comprennent:

La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure cristalline: Cette technique est utilisée pour identifier la structure cristalline du nanomatériau, déterminer les phases cristallines et la disposition des atomes dans le réseau cristallin.

La spectroscopie UV-visible (UV-vis) pour étudier les propriétés d'absorption lumineuse du composé.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour identifier les liaisons chimiques présentes dans le nanomatériau et confirmer sa structure moléculaire.

Une fois les propriétés du composé ZnO/SnO<sub>2</sub> confirmées, son activité antioxydant sera évaluée de manière approfondie. Différents tests seront effectués pour déterminer la capacité du composé à inhiber les radicaux libres et à protéger les cellules contre les dommages oxydatifs. L'efficacité du composé ZnO/SnO<sub>2</sub> sera également comparée à celle de l'acide ascorbique, un antioxydant de référence bien connu.

On s'attend à ce que le composé ZnO/SnO<sub>2</sub> présente une forte activité antioxydant supérieure à l'efficacité de l'acide ascorbique. Cela est dû à ses propriétés uniques, telles que la petite taille des nanoparticules, la grande surface spécifique et la présence de plusieurs métaux aux propriétés antioxydants.

Cette recherche est d'une grande importance pour comprendre les mécanismes d'action des nanomatériaux dans la lutte contre les radicaux libres et pour développer de nouveaux antioxydants à haute efficacité et plus performants que les antioxydants traditionnels.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les nanoparticules ZnO et SnO<sub>2</sub>**

## I.1. Nanoparticules :

### I.1.1 Généralités :

Les nanotechnologies sont l'objet d'un intérêt considérable ces dernières années. Définie par Ferrari comme étant la science impliquant la manipulation de la matière fabriquée par l'homme à l'échelle nanométrique, les nanoparticules (NPs) possèdent au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm. Les NPs possèdent des propriétés qui résultent du fait de leur très petite dimension qui se situe entre les atomes et les molécules. La taille nanométrique de ces particules leur confère une grande aire de surface car la majorité des atomes les composants se retrouvent à leur surface. Ainsi, plus grande est l'aire de surface, plus grand sera le nombre d'atomes se trouvant au pourtour des NPs, leur allouant des propriétés réactives prééminentes par rapport à leurs homologues micrométriques. De plus, de nombreuses autres propriétés comme la chimie de surface, la biodégradabilité, le nombre, la forme, la solubilité, la conductivité, la charge de surface, les composants chimiques, la présence d'une couche externe protectrice, leur confèrent des propriétés particulières telles que d'échapper au système immunitaire et la possibilité de traverser la barrière hémato-encéphalique. [3]

### I.1.2 Définition :

Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau ».

La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau ». Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm.

Est également mentionné dans cette recommandation, que tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à  $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ .

Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique [1].

### I.1.3 Classes de nanoparticules :

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

- **Les nano-objets:** qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :
- **Les nanoparticules** qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, etc ;
- **Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets** qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). Ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm ;
- **Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes** qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de sélénure de cadmium, etc.). Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.
- **Les matériaux nanostructurés** qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructurés, il est possible de distinguer plusieurs familles parmi lesquelles:

Les agrégats et agglomérats de nano-objets : Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm.

Les nanocomposites : Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nanoobjets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids, constituent un exemple de nanocomposites. [2]

Les matériaux nanoporeux : Ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.

Les nanomatériaux produits de façon intentionnelle par l'Homme à des fins d'applications précises et possédant des propriétés spécifiques sont nommés « **nanomatériaux manufacturés** ».

Parmi ces nanomatériaux manufacturés, certains sont produits depuis déjà de nombreuses années dans des tonnages importants tels que le dioxyde de titane, le noir de carbone, l'alumine, le carbonate de calcium ou la silice amorphe. D'autres plus récents sont fabriqués dans des quantités moindres tels que les nanotubes de carbone, les quantum dots ou les dendromètres.

Il existe également des nanomatériaux produits par l'homme de façon non intentionnelle, appelés parfois particules ultrafines, issus de certains procédés thermiques et mécaniques tels que les fumées de soudage ou de projection thermique, les émissions de moteurs à combustion, etc.

Enfin, des particules ultrafines naturelles sont présentes dans notre environnement, à l'image des fumées volcaniques ou des virus.

#### **I.1.4 Application des nanoparticules :**

Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones, etc.

Du fait de leurs propriétés variées et souvent inédites, les nanomatériaux recèlent de potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives. Les nanomatériaux permettent ainsi des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux secteurs d'activité tels que la santé, l'automobile, la construction, l'agroalimentaire ou encore l'électronique. [1]

***Tableau I.1:** Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [1].*

| SECTEURS D'ACTIVITÉ                     | EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Automobile, aéronautique et aérospatial | Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anti-corrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables... |
| Électronique et communications          | Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats...                                                                                                                                                  |
| Agroalimentaire                         | Emballages actifs ; additifs : colorants, anti-agglomérants, émulsifiants...                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Chimie et matériaux                     | Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multi-fonctionnels ; textiles et vêtements anti-bactériens et ultra-résistants...                                                                                                                                                                                           |
| Construction                            | Ciments autonettoyants et anti-pollutions, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...                                                                                                                                                                                                                             |
| Pharmacie et santé                      | Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...                                                                                                                                |

## I.2 L'oxyde de zinc ZnO :

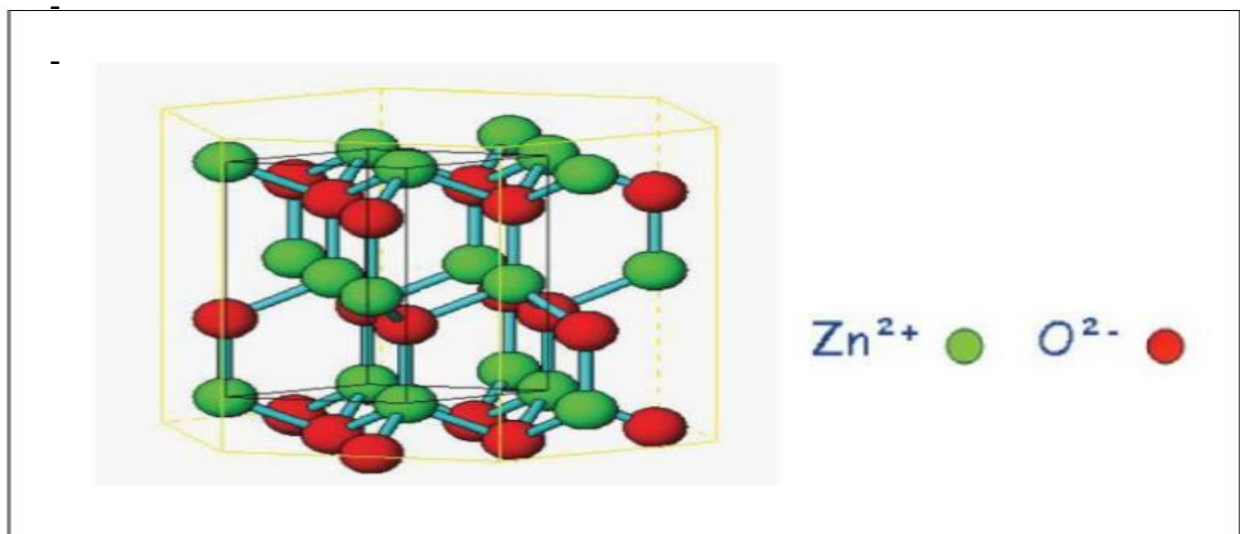
### I.2.1 Généralités sur le ZnO :

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à 300K) [2]. C'est un gap direct. Il est actuellement l'un des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'applications. Le ZnO est un matériau dont l'utilisation s'est accrue dans plusieurs domaines d'applications tels que les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, l'acousto-optique, les diodes électroluminescentes, les cellules photovoltaïques, et les électrodes transparentes (cellules solaires), ainsi que dans le domaine médical (blocage des UV dans les crèmes dermatologiques) [2-5]. Ce qui justifie la diversité

des méthodes d'élaboration utilisées pour l'obtention de ce matériau, ainsi que l'effort considérable déployé à l'étude de ce matériau tant sur le plan fondamental que sur le plan application technologique [2]. Cet oxyde quasiment insoluble dans l'eau se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche infusible communément appelée « zinc blanc », « blanc de zinc » ou « fleur de zinc ». L'oxyde de zinc est un composé pouvant cristalliser sous forme wurtzite, blende de zinc ou Rocksalt [6].

### I.2.2 Propriétés structurales du ZnO:

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de groupe II-VI, qui cristallise dans une structure hexagonale de type wurtzite (figure I.1) appartenant au groupe d'espace P6<sub>3</sub>mc. La différence d'électronégativité entre l'atome d'oxygène et l'atome de zinc place l'oxyde de zinc à la frontière entre semi-conducteur à caractère polaire covalent et semi-conducteur à 4 caractères ioniques. La forme wurtzite est largement privilégiée dans les conditions normales de température et pression. Elle est formée par l'empilement de plans d'atomes d'oxygène chargés négativement et de plans d'atomes de zinc chargés positivement. Les paramètres de maille d'un réseau hexagonale de ZnO sont :  $a = 3.25 \text{ \AA}$  et  $c = 5.2 \text{ \AA}$ . Le rapport  $c/a$  est d'environ 1.60 qui est proche de la valeur idéale pour une cellule hexagonale c.-à-d :  $c/a = 1.633$ . Les cristaux d'oxyde de zinc montrent plusieurs orientations préférentielles. Pour une meilleure transparence et une bonne conductivité, l'orientation des cristaux constituant le ZnO doit se faire suivant le plan (002)[7].



**Figure I.1:** Structure cristalline du ZnO.

### I.2.3 Propriétés optiques:

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction. Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [8].

### I.2 .4 Propriétés électriques:

Le ZnO est composé d'atomes de Zinc et d'atomes d'Oxygène appartenant au II et VI groupes du tableau des éléments périodiques. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont:

- Zn: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup>
- O: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s de zinc constituent la bande de conduction[7].

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n. Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielles, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène aussi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau.

La résistivité électrique dépend du nombre des porteurs libres et de leur mobilité. Selon le mode de préparation on peut obtenir des mobilités différentes. On a montré que la mobilité dépend de la température du recuit in-situ et de la taille de cristallites du ZnO. Lorsque la température augmente de 160°C à 300°C, la mobilité du ZnO passe environ de 10 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> à

22 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> alors que la taille des cristallites augmente de 145 nm à 275 nm. Au-delà de 300°C, les auteurs montrent d'une part que la mobilité diminue de 22 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> à 19 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> et d'autre part que la taille des cristallites diminue de 275 nm à 270 nm[9].

### I.3 l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> :

#### I.3.1 Généralité sur dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> :

Le dioxyde d'étain, ou oxyde d'étain (IV), est un composé chimique de formule SnO<sub>2</sub>. Sa forme minérale est la cassitérite, qui est le principal minerai d'étain. C'est un oxyde conducteur (TCO) de type n, chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable. Parmi ses applications, il est utilisé dans la fabrication de lustres opaques et de lustre à un taux de 5-15% en masse, est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé. Grâce à ses propriétés telles que la faible résistivité électrique, la grande transmittance optique et la grande réflectivité dans la région infra rouge, il peut être utilisé comme anode dans les batteries à base de lithium, comme électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques et comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats[10]. Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [11].

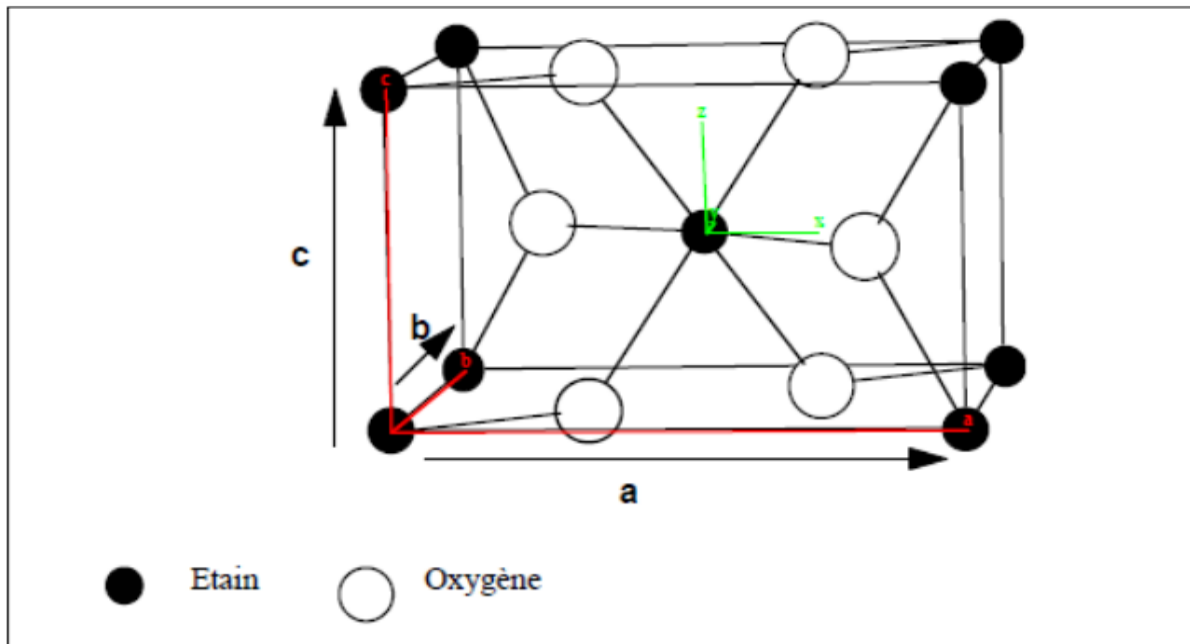
#### I.3.2 Propriétés structurales :

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, « étain ») lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde [12].

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (figure 2). La maille élémentaire est généralement (tétragonal) quadratique ( $a = b = 0,475$  nm et  $c = 0,318$  nm) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle.

L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace P42/mmm) donnée par  $(u ; u ; 0)$ ,  $(1-u ; 1-u ; 0)$ ,  $(1/2+u ; 1/2-u ; 1/2)$  et  $(1/2-u ; 1/2+u ; 1/2)$  avec  $u = 0.31$ . L'étain est situé :  $(1/2 ; 1/2 ; 1/2)$  et  $(0 ; 0 ; 0)$ . Les rayons ioniques du cation Sn<sup>4+</sup> et de l'anion O<sup>2-</sup> ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14nm [13]. Toutefois il a été observé que sous des pressions assez élevées, il peut se

cristalliser dans une structure orthorhombique [14]. Notons que cette structure c'est une phase instable et intermédiaire [15].



**Figure I.2:** Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain

### I.3.3 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques du SnO<sub>2</sub> dépendent de l'interaction des ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée  $E = h\nu = hc/\lambda$  est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1eV. Donc sous la forme de couche mince, le SnO<sub>2</sub> est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [16].

### I.3.4 Propriétés électriques :

Parmi les oxydes métalliques les plus usuels, l'oxyde d'étain est le plus représentatif des semi-conducteurs à large bande interdite  $E_g = (3,6- 4,0 \text{ eV})$ .

Les configurations électroniques de bande de l'oxygène et d'étain sachant que les numéros atomiques de Sn et O seront respectivement 50 et 8 sont [17] :

- Sn<sup>4+</sup>: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>4</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 4d<sup>10</sup> (5s<sup>0</sup> 5p<sup>0</sup>...)
- O<sup>2-</sup>: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> (3s<sup>0</sup> ...)

Sous sa forme stoechiométrique, SnO<sub>2</sub> est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, le dioxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type n avec un gap de 3,6 eV. Bien que la conductivité semble être due à la formation de défauts intrinsèques, le mécanisme exact n'est pas totalement bien compris. La déficience en oxygène est peut être due à la présence de lacunes d'oxygène ou bien à l'existence d'atomes d'étain interstitiels, associée à la réduction de quelques ions Sn(IV) en ions Sn(II) afin de compenser le déséquilibre de charge. La conductivité électronique pourrait alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de Sn(II) vers les sites de Sn(IV). Les données expérimentales suggèrent que la cause de la non-stoechiométrie dans SnO<sub>2</sub> est plutôt due aux lacunes d'oxygène qu'aux atomes d'étain interstitiels.

Dans la gamme de température 200-1350 °C, Mizusaki et al. ont mis en évidence l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à la composition stoechiométrique. La densité de lacunes dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-2</sup> % at. La concentration d'électrons dans SnO<sub>2</sub> pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus, si l'on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène [18].

#### **I.4 Applications des oxydes métalliques:**

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie, notamment en micro électronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie. Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participé à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrions jamais être en mesure de citer tous ces systèmes. Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées.

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

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

Les oxydes métalliques nanostructures comme tous les nanomatériaux sont constitués de nanoobjets qui peuvent se présenter sous différentes configuration: monolithes, poudres, particules, fibres ou tubes, couches minces ou de constituants structuraux [19].

## Références

- [1] Hapiuk, D, Nanostructured ZnO : experimental study of the self-organization of nanoparticles and numerical simulations of the doping in expanded phases. 2013, Université Claude Bernard-Lyon .

- [2]Sofiani, Z., Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO. 2007, Université d'Angers.
- [3]Özgür, Ü., et al., A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of applied physics, 2005. 98(4): p. 11
- [4]ZARGOU, S., ELABORATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES PAR LA METHODE CITRATE: FONCTIONNALISATION ET CARACTERISATION. 2012.
- [5]Elkaïem, A., Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique. 2015.
- [6]Abdelghani, B., Caractérisation structurale et optique De nanocristaux de ZnO. 2013.
- [7]Wang, N., Y. Cai, and R. Zhang, Growth of nanowires. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2008. 60(1-6): p. 1-51.
- [8]El-Hachmi, B., Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO.
- [9]Yamna, M.N.N.B., Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz. 2013.
- [10] Taïnoff, D., Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules de ZnO. 2009, Université Claude Bernard-Lyon I.
- [11] Tolbert, S. and A. Alivisatos, Size dependence of a first order solid-solid phase transition: the wurtzite to rock salt transformation in CdSe nanocrystals. Science, 1994. 265(5170): p. 373-376.
- [12] Muthukumar, S., et al., Selective MOCVD growth of ZnO nanotips. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2003. 2(1): p. 50-54.
- [13] Claude Ostiguy, B.R., Catherine Woods ,Brigitte Soucy, Les nanoparticules de synthèse Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST. 2010.
- [14] Rupasingh, R.-A.-T.P., dissolution and aggregation of zinc oxide nanoparticles at circumneutral ph; a study of size effects in the presence and absence of citric acid. 2011.
- [15] Xia, T.K., M.; Liong, M.; Mañdl, L.; Gilbert, B.; Shi, H.; Yeh, J. I.; and J.I.N. Zink, A. E., Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties. hhs public access, 2008: p. 2, 2121-2134.

- [16] Tabet, A., Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray. 2013, Université Mohamed Khider-Biskra. Références bibliographiques Page 65
- [17] Uikey, P. and K. Vishwakarma, Review of zinc oxide (ZnO) nanoparticles applications and properties. International Journal of Emerging Technology in Computer Science & Electronics, 2016. 21(2): p. 239.
- [18] BENSMAIN, F., Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau. 2015.
- [19] Boroumand Moghaddam, A., et al., Eco-friendly formulated zinc oxide nanoparticles: induction of cell cycle arrest and apoptosis in the MCF-7 cancer cell line. Genes, 2017. 8(10): p. 281
- [20] Wei, S., J. Lian, and H. Wu, Annealing effect on the photoluminescence properties of ZnO nanorod array prepared by a PLD-assisted wet chemical method. Materials Characterization, 2010. 61(11): p. 1239-1244. 21. Srivastava, V., D. Gusain, and Y.C. Sharma, Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO). Ceramics International, 2013.
-

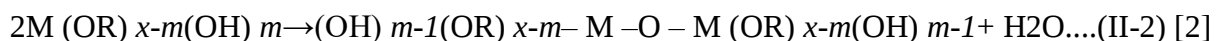
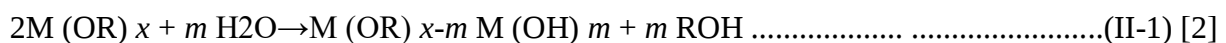
# **Chapitre II**

## **Technique sol-gel et les méthodes de caractérisation**

## II.1. Synthèse des Nanoparticules par Sol-Gel:

A la fin des années 70, les procédés sol gel ont été développés et largement utilisés pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique et mécanique [1].

Le principe de cette méthode est basé sur les réactions inorganiques de polymérisation. Le processus sol-gel suit quatre étapes : l'hydrolyse, la polycondensation, le séchage et la décomposition thermique. Le précurseur (M) (métallique ou non-métallique) s'hydrolyse avec l'eau ou l'alcool suivant la réaction (II-1). Suivie par la condensation, qui s'effectue en présence d'un solvant soit (l'eau (réaction (II-2)) ou l'alcool (réaction (II-3)) [2] :



Où R est un radical organique. La réaction globale donne :



Le contrôle du pH de la solution (par addition d'un acide ou d'une base), peut favoriser l'hydrolyse de l'ion précurseur. Après évaporation du solvant, la solution forme un gel. La taille des particules dépend des conditions opératoires telles que la composition de la solution, le pH et la température. Le contrôle de ces paramètres permet la formation de particules de taille désirée [2] et aussi le choix du traitement thermique nous permet d'obtenir soit des poudres ou des xérogels [3]. (Figure II.1).

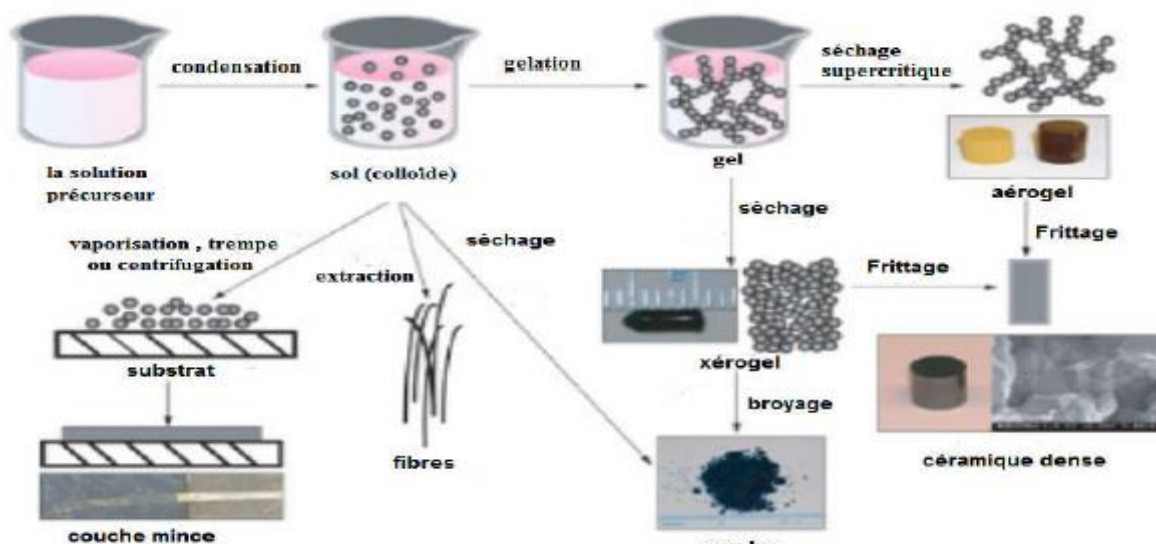


Figure II.1: Différentes étapes de la méthode sol-gel [3]

Une grande variété des nanoparticules ont été synthétisée par cette méthode à savoir :

- $\text{TiO}_2$  pure  $\text{Nb}^{5+}/\text{TiO}_2$  et  $\text{Ta}^{5+}/\text{TiO}_2$  synthétisé et caractérisé par Pan, H., et coll. (2005) [8].
- Murillo, G.C., et al., (2015) ont fabriqué des nanoparticules de  $\text{ZnO}$  de structure hexagonale de wurtzite avec une taille moyenne de 30 nm [5].
- Sönmezoğlu, S., et coll. (2013) ont élaboré des nanoparticules de (Te-dopé  $\text{CdO}$ ), cette équipe a étudié l'influence du dopant sur la taille des NPs [6].
- De la même manière L. Arab et coll. ont observé les mêmes remarque lors de la synthèse des nanoparticules de  $\text{ZnO}$  pur et dopé en Al de structure hexagonale de wurtzite qui se caractérise par des nanoparticules de tailles varie de 22.96 à 35.93 nm avec une même [7]

Cette technique permet de contrôler la taille et l'homogénéité de la distribution des particules. Elle permet la production de pièces massives, de dépôts de couches minces sur plaques, fibres ou de composites fibreux. Toutefois, cette technique présente certains inconvénients tels que le coût élevé des précurseurs de base, un faible rendement, des produits de faible densité (pour les matériaux à hautes densité, une étape de recuit à haute température est nécessaire) et des résidus de carbones et autres composés, certains pouvant être dangereux pour la santé (pour les matériaux ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire) avec le problème de manipulation de grandes quantités de solvants [3, 7].

## II.2. Techniques de caractérisation des nanoparticules :

Pour avoir une idée sur les différentes propriétés des NPs élaborées et pouvoir tirer des conclusions du protocole utilisé et de savoir quel paramètre faut-il élaborer pour avoir des bons résultats, il faut passer chaque échantillon élaborée par une série de techniques d'analyse telle que: Spectroscopie DRX ; microscopie électronique à balayage MEB, la spectroscopies infrarouge et l'UV-visible. Nous présentons brièvement un aperçu sur les différentes techniques de caractérisation des NPs.

### III.2.1. Diffraction des rayons X:

Cette technique permet d'identifier la structure du matériau analysé en comparaison à des matériaux connus et de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par

les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayon X permet de connaître sa nature cristallographique (orientation préférentielle, taille des grains ...).

L'angle ( $2\theta$ ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline) [2, 9, 10].

Le principe de la méthode repose sur la loi de Bragg [9]. Qui a démontré qu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la Diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la figure II.2. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase desorte à l'interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur [11].(loi de Bragg) :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots(\text{II-5})$$

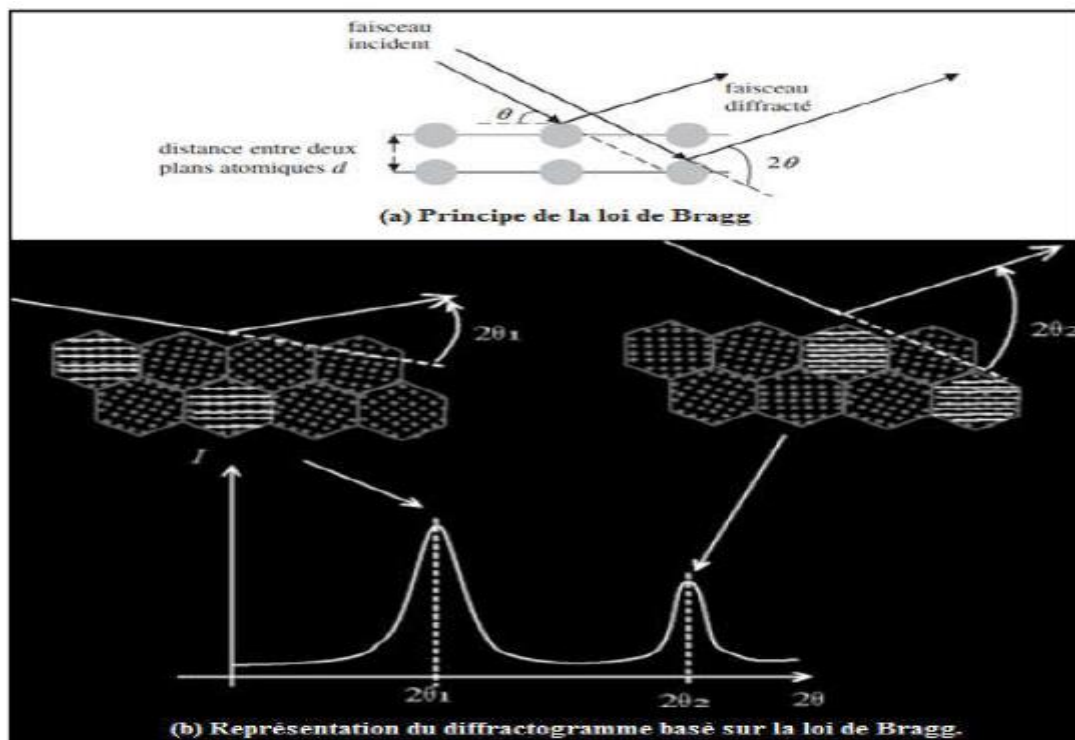
où

$d$  : La distance inter-réticulaire du réseau cristallin

$n$  : L'ordre de diffraction (nombre entier).

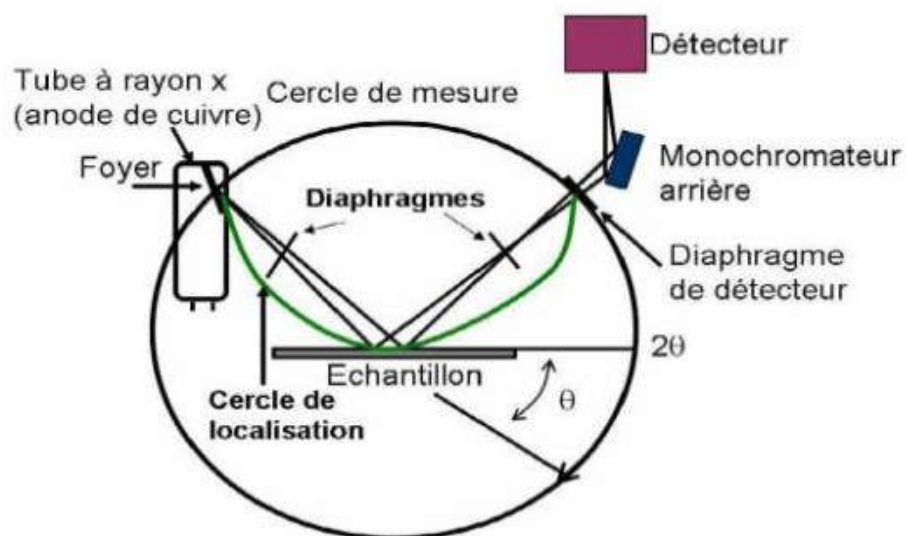
$\theta$  : L'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin,

$\lambda$ : La longueur d'onde des photons X.



**Figure II.2:** Principe de la caractérisation par diffraction des rayons X [9].

Le principe du montage d'un diffractomètre des rayons X est schématisé sur la figure II.3



**Figure II.3:** Principe du montage d'un diffractomètre des rayons X [12].

L'Analyse des spectres de diffraction des rayons X (figure II.4) permet de déterminer l'orientation préférentielle et la taille des grains. La largeur à mi-hauteur des pics dans un spectre permet de calculer la taille des grains  $\Phi$  en utilisant la formule de Scherrer [7].

$$\Phi = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{..... (II-6)}$$

Où :

$\Phi$ : Désigne la taille de grain.

$\theta$ : l'angle de contact.

$\lambda$ : La longueur d'onde de diffraction.

$\beta$ : La largeur à mi-hauteur exprimé en radian.

Prenons l'exemple des nanoparticules de ZnO de structure hexagonale wurtzite, l'équation qui relie la distance inter-réticulaire et les paramètres de maille a, c avec les indices de Miller hkl par la formule (II-7) :

$$\frac{1}{d} = \left( \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (II-7)$$

A partir des formules (II-5) et (II-7), les valeurs de paramètres de mailles a et c sont données par les formules suivantes [13]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \dots\dots\dots (II-8)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \dots\dots\dots (II-9)$$

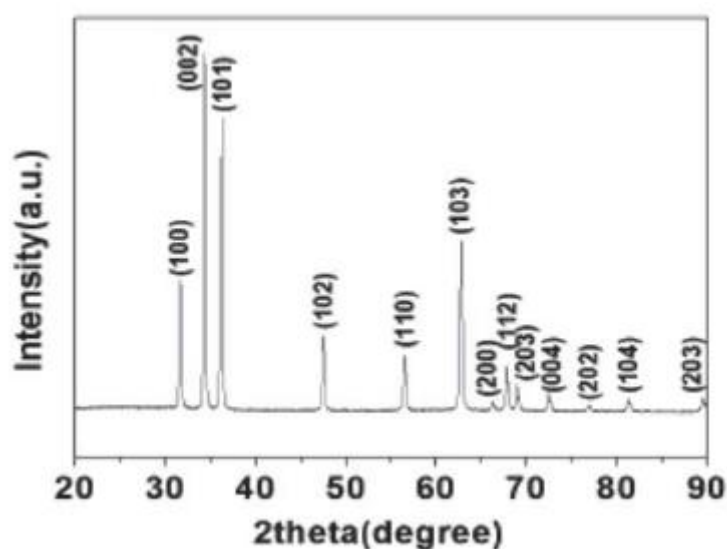
Où :

a et c : paramètres de mailles

hkl : Les indices de Miller

$\theta$ : l'angle de contact.

$\lambda$ : La longueur d'onde de diffraction.



**Figure II.4 :** Exemple de diffractogramme de NPs de ZnO en faisceaux faisant apparaitre une structure hexagonale [9].

### II.2.2. La spectroscopie UV-visible:

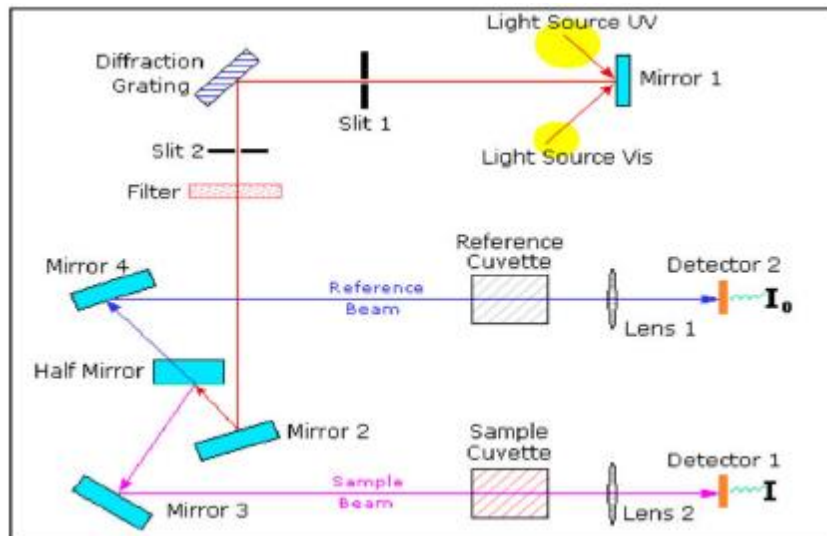
La spectroscopie UV-visible est pour but de définir les propriétés optiques de NPs en utilisant un spectrophotomètre de balayage (Jasco-V-670 UV/vis) (figure II.5) dans la gamme de longueurs d'ondes de 300 à 900 nm. La méthode de l'enveloppe de Swanepoel nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de lumière qui peut nous informer sur l'estimation du gap optique des NPs [10].



**Figure II.5 :** Spectrophotomètre de balayage (Jasco-V-670 UV/vis).

Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre (figure II.6) repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe la lumière dans le domaine de

l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [14].



**Figure II.6:** Principe de la spectroscopie UV-vis [11]

En vue de caractérisés nos échantillons, qui sont sous forme d'une poudre, on les a dissous dans l'eau distillée et la solution obtenue est mise dans une cuve de quartz de 10 mm d'épaisseur. Les spectres d'absorption permettent de déduire le coefficient d'absorption  $\varepsilon$  par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \times l \times C \quad \text{..... (II-10)}$$

Avec : A : absorbance ( $A = \ln(I_0/I)$ ) où  $I_0$ : intensité initiale et I : intensité récupérée (sans unité).

$\varepsilon$  : coefficient d'absorption en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

l : longueur du trajet optique dans le liquide = largeur de la cuve = 1cm.

C : concentration du composé étudié en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Si on exprime T ( $\lambda$ ) en %, cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T} \right) \quad \text{..... (II-11)}$$

Pour un gap direct tel que celui du ZnO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{..... (II-12)}$$

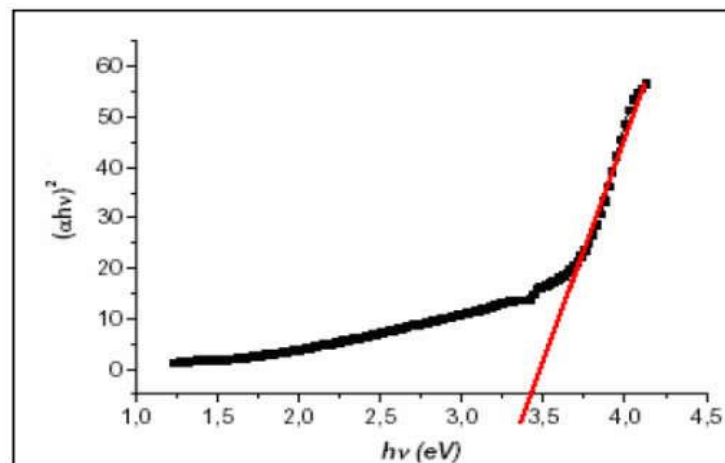
A : constant.  $E_g$  [eV] : gap optique.

$h\nu$ : l'énergie d'un photon Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$

(sachant que)

$$h\nu \text{ [eV]} = \frac{hc}{\lambda \text{ (Å)}} = \frac{12400}{\lambda \text{ (Å)}} \quad \text{--- (II-13)}$$

Et que l'on prolonge la partie linéaire jusqu'à l'axe des abscisses (C'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur d' $E_g$ , (Figure II.7) [11].



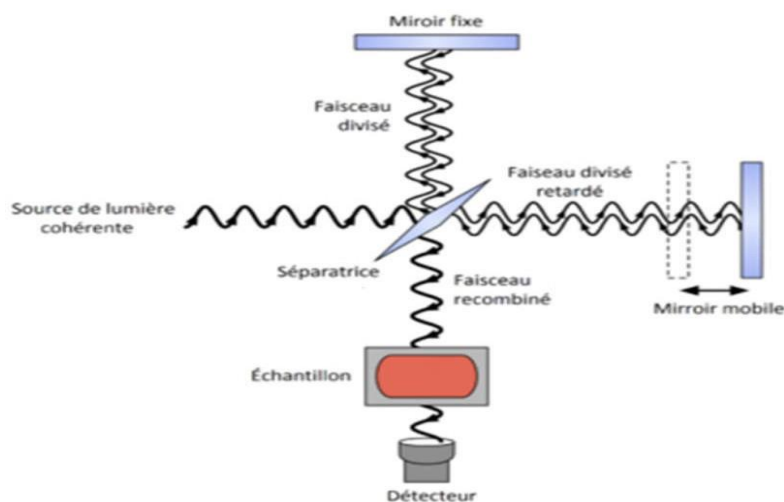
**Figure II.7:** Détermination du gap d'énergie pour le ZnO nanoparticules [15].

### II.2.3. Spectroscopie infrarouge FT-IR:

Le spectre IR est une véritable carte d'identité des molécules, elle est riche en informations [16]. Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [14].

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information. Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde. Le faisceau décrit ci-dessus est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs

d'onde à mesurer. La lumière passe par un interféromètre (un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dans une certaine configuration, dont l'un est déplacé par un moteur de façon à faire varier le trajet parcouru par la lumière). Au fur et à mesure que le miroir se déplace, chaque longueur d'ondes trouve périodiquement bloquée ou transmise par l'interféromètre, par interférences. Différentes longueurs d'ondes ont ainsi modulées à des vitesses différentes, de sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent (figure II.8) [14].



**Figure II.8:** Principe de fonctionnement de la spectroscopie FT-IR [12]

## Références:

- [1] Wei, S., J. Lian, and H. Wu, Annealing effect on the photoluminescence properties of ZnO nanorod array prepared by a PLD-assistant wet chemical method. *Materials Characterization*, 2010. 61(11): p. 1239-1244.
- [2] Srivastava, V., D. Gusain, and Y.C. Sharma, Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO). *Ceramics International*, 2013. 39(8): p. 9803-9808.
- [3] Rani, S., et al., Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol–gel route for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008. 92(12): p. 1639-1645.
- [4] Uthanna, S., et al., Structure-composition-property dependence in reactive magnetron sputtered ZnO thin films. *Optical materials*, 2002. 19(4): p. 461-469.
- [5] Oudrhiri Hassani, F., Couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO à propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de capteurs de gaz. 2009, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

- [6] Kumar, B.V., et al., ZnO nanoparticle as catalyst for efficient green one-pot synthesis of coumarins through Knoevenagel condensation. *Journal of Chemical Sciences*, 2011. 123(5): p. 615-621.
- [7] Yang, K., et al., ZnO nanotube arrays as biosensors for glucose. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. 113(47): p. 20169-20172.
- [8] Pan, H., et al., Preparation and Characteristics of Nb 5+, Ta 5+/TiO 2 Nanoscale Powders by Sol–Gel Process Using TiCl 3. *Journal of sol-gel science and technology*, 2005. 34(1): p. 63-69.
- [9] Suresh, D., et al., Green synthesis of multifunctional zinc oxide (ZnO) nanoparticles using Cassia fistula plant extract and their photodegradative, antioxidant and antibacterial activities. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015. 31: p. 446-454.
- [10] BAJJOU, O., *Methodes-de-synthese-des-nanomateriaux*.
- [11] Mouici, L., Z. Benyessad, and R. Aitout, Synthèse chimique et caractérisation des nanoparticules Cu, Ag et Ag-Cu en présence de l'extrait de la plante de romarin: Application antibactérienne et à l'électrooxydation de l'hydrazine. 2015.
- [12] ast\_visu, i.c.f.P.V.d.l.A. and الصفحة. هـ, Nanoparticules par pyrolyse laser - Iramis - CEA. 2018.
- [13] Maya, L., et al., Gold oxide as precursor to gold/silica nanocomposites. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 1996. 14(1): p. 15-21.
- [14] Ledoux, G., et al. Host size effects on optical properties of Y2O3: Eu3+ and Gd2O3: Eu3+ nanoparticles synthesized by laser pyrolysis. in *Solid State Phenomena*. 2007. Trans Tech Publ.
- [15] Diouf, M., Synthèse de nanoparticules par ablation laser en liquide et étude de leurs propriétés optiques. 2012, Université Claude Bernard-Lyon I.
- [16] Zhour, K., Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel. 2014.

# **Chapitre III**

## **Méthodes de synthèse des nanoparticules**

\*

**Introduction :**

Ce chapitre présente l'aspect expérimental du mémoire, en décrivant la préparation de nanoparticules de ZnO et nano composite ZnO/SnO<sub>2</sub> par la technique sol-gel. Il présente également les résultats de caractérisation et l'analyse des propriétés structurales et optiques des nanoparticules, en utilisant diverses techniques, équipements et logiciels de simulation parmi eux :

- Diffraction des rayons X .
- La spectroscopie UV-visible.
- Spectroscopie infrarouge FT-IR .
- 
- .1 Propriétés physiques et chimiques des matériaux utilisés :
- **Acétate de zinc (dihydrate):**

Apparence: Cristaux solides blancs et inodores.

Formule :  $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  .

Masse molaire :  $219,49 \pm 0,02$  g/mole

T°fusion : 237°C (décomposition ; le déshydrate perd de l'eau à 100°C)

- **Hydroxyde de sodium :**

Apparence: Solide de formes variées, blanc, fluide, inodore.

Formule :NaOH

Masse molaire :  $39,997 \pm 0,0004$  g/mol

T°fusion : 318°C

- **Chloride d'étain**

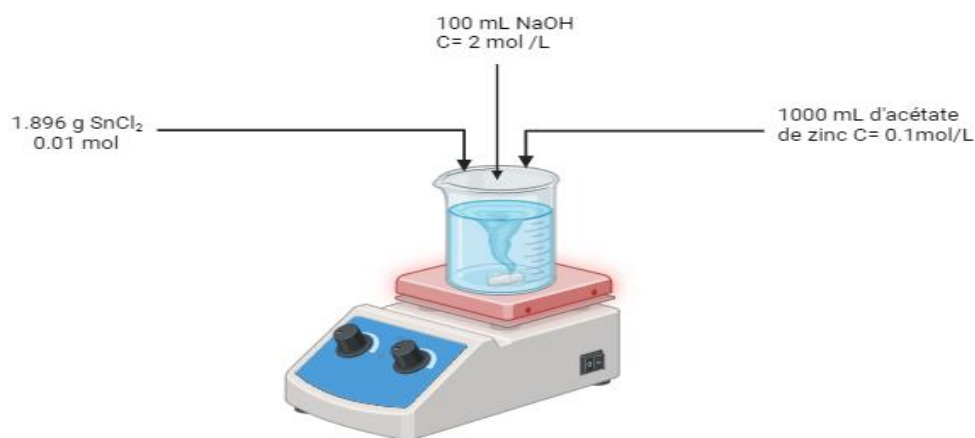
apparence: Solide cristallin blanc.

Formule :SnCl<sub>2</sub>

Masse molaire : 189,60 g/mol (anhydre)

T°fusion : 247 °C (anhydre)

- .2Préparation du composé :
- Agitation :
- Préparer 1 litre de solution d'acétate de zinc à une concentration de 0,1 mol/L : Nous avons dissous 22 grammes d'acétate de zinc dans 100 ml d'eau distillée dans un erlenmeyer gradué. Ensuite, nous avons ajouté de l'eau distillée progressivement en remuant continuellement jusqu'à ce que le volume de la solution atteigne 1 litre.
- Préparer 100 ml de solution d'hydroxyde de sodium à une concentration de 2 mol/L : Nous avons dissous 8 grammes d'hydroxyde de sodium solide dans un erlenmeyer gradué et avons ajouté de l'eau jusqu'à ce que le volume atteigne 100 ml.
- Préparer à la suite de la préparation de (0.001 mol) 1,896 g de chlorure d'étain.



**Figure III.1 :** Schéma de Processus de l'agitation et chauffage

Placer 1 litre de solution d'acétate (  $C = 0.1 \text{ mol/l}$  ) de zinc dans un b cher et placer le b cher sur une plaque chauffante et activer l'agitateur magnétique pour démarrer le processus de mélange, Ajouter 0,1 litre de solution de NaOH (  $C = 2 \text{ mol/l}$  ) dans le b cher , continuer le mélange pendant 15 min tout en maintenant une température constante  $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$  et ajouter 1,896 g (0.01 M) de SnCl<sub>2</sub> dans le b cher en maintenant le mélange.

- Centrifugation:
- Recueillir les sédiments obtenus lors du processus précédent.
- Placez les tubes à centrifuger dans le rotor de la centrifugeuse.
- Nous déterminons la vitesse de centrifugation souhaitée, qui dans ce cas est de 2000 tours par minute (RPM).

Régalez le temps de centrifugation sur la durée souhaitée, ce qui n'est pas précisé dans les instructions fournies. Toutefois, 5 à 10 minutes suffisent généralement pour séparer efficacement le précipité du solvant.

- Séchage :

La matière obtenue à la centrifugation est ensuite soumise à un processus de déshydratation. Pour ce faire, elle est placée dans un tube à 65°C pendant 17 heures.

- Calcination :

Après séchage du matériau à l'étape précédente, nous passons à l'étape suivante, qui est le processus de calcination. Au cours de cette étape, nous entranons notre échantillon dans un four à 500 °C pendant trois heures. Ce processus de calcination entraîne des changements chimiques dans le matériau.

---

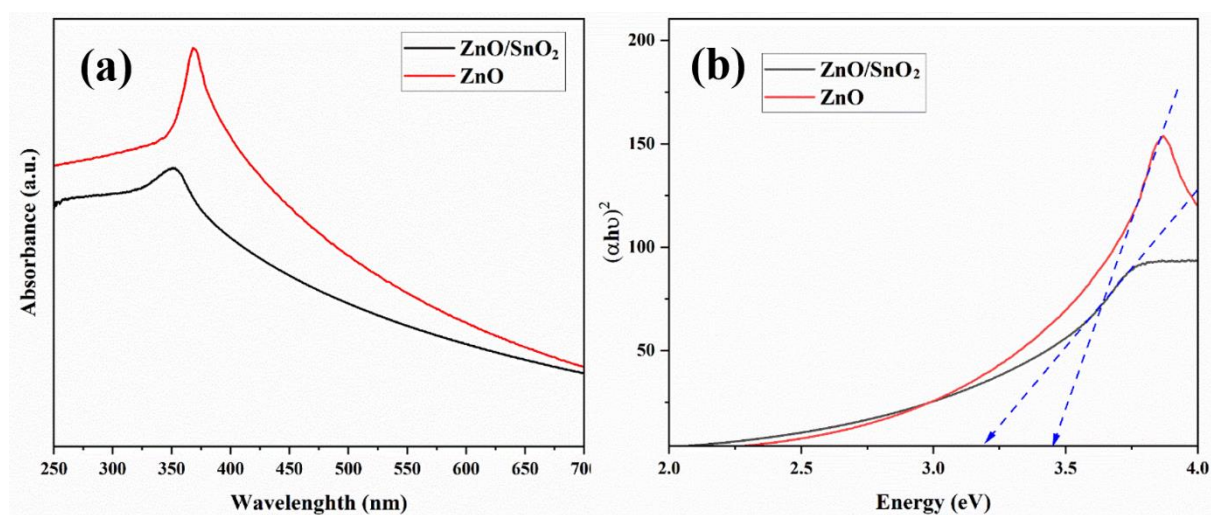
### III.3. Résultats et discussion :

#### III.3.1. UV-Vis :

Sur la Figure III-9 1a, les spectres UV-Vis des NPs ZnO et nano composite ZnO/SnO<sub>2</sub> sont présentés. Comme on le voit, les NPs ZnO présentent une absorbance d'intensité plus élevée à 368 nm. En revanche, le ZnO/SnO<sub>2</sub> présente une absorbance d'intensité plus faible à une longueur d'onde légèrement plus courte de 350 nm. La diminution observée de la valeur d'absorbance pour le ZnO/SnO<sub>2</sub> peut être attribuée à la cristallinité plus faible du SnO<sub>2</sub>. Ce phénomène concorde avec les résultats d'études précédentes, où l'absorbance d'échantillons mixtes ZnO/SnO<sub>2</sub> présentait une diminution progressive avec une augmentation de la teneur en SnO<sub>2</sub> [1].

Le décalage du pic d'absorption de 368 nm pour le ZnO pur à 350 nm pour le nano composite ZnO/SnO<sub>2</sub> peut être attribué à plusieurs facteurs. L'introduction de SnO<sub>2</sub> dans le composite peut entraîner des modifications de la structure électronique, de la bande interdite et des altérations de la structure cristalline. De plus, des variations de la taille des particules, de la morphologie et des interactions entre ZnO et SnO<sub>2</sub> à l'échelle nanométrique peuvent contribuer à des modifications des propriétés optiques, se traduisant par un déplacement du pic d'absorption.

L'énergie de bandgap des échantillons de ZnO et de ZnO/SnO<sub>2</sub> a été calculée à l'aide de la relation de Tauc en traçant  $(h\nu)^2$  en fonction de l'énergie (eV), aboutissant à des valeurs de 3,45 eV et 3,2 eV, respectivement (Figure III-9 1b). La diminution observée du bandgap pour le ZnO/SnO<sub>2</sub> peut être attribuée à plusieurs facteurs. Une explication possible est l'incorporation de SnO<sub>2</sub> dans le composite, qui peut introduire des niveaux d'énergie supplémentaires et modifier la structure électronique, influençant ainsi le bandgap. Des modifications de la structure cristalline, de la taille des particules et de l'interaction entre ZnO et SnO<sub>2</sub> peuvent également contribuer à la réduction de l'énergie de bandgap [2].

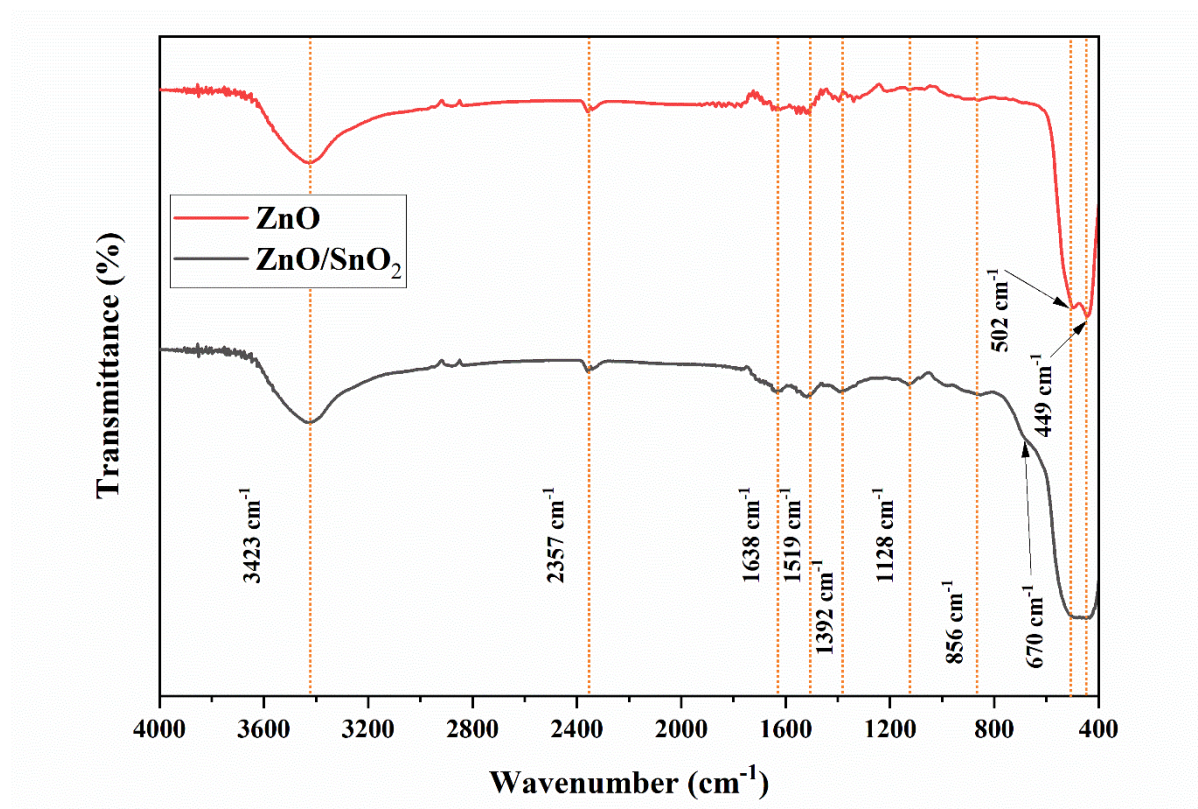


**Figure III.2 :** (a) Spectres UV-Vis du ZnO pur et du Nano Composite ZnO/SnO<sub>2</sub>, (b) Énergie de gap du ZnO pur et du NC ZnO/SnO<sub>2</sub>.

### III.3.2 Analyse FTIR:

L'analyse FTIR des NPs ZnO purs et des nano composite du ZnO/SnO<sub>2</sub> synthétisés par la méthode sol-gel sont illustrées à la Figure III-10 2. Le pic observé à 3423.65 cm<sup>-1</sup> indique des vibrations d'étirement O-H [3], suggérant la présence de groupes hydroxyle ou d'eau adsorbée à la surface des nanoparticules. Les pics à 2357.01 cm<sup>-1</sup> et 1638.71 cm<sup>-1</sup> peuvent être liés à l'absorption de CO<sub>2</sub>[4], indiquant la présence de dioxyde de carbone. Le pic à 856.39 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations d'étirement des liaisons Zn-O, confirmant l'existence d'oxyde de zinc [5]. De plus, l'apparition de nouveaux pics à 449.41 cm<sup>-1</sup> et 502 cm<sup>-1</sup> signifie des vibrations métal-oxygène, apportant une preuve supplémentaire de la présence d'oxyde de zinc.

En comparant les spectres FTIR du ZnO pur aux échantillons de ZnO/SnO<sub>2</sub>, un pic distinctif à 670 cm<sup>-1</sup> est évident, suggérant des vibrations Sn-O. Cette observation souligne l'incorporation réussie d'oxyde d'étain dans le matériau composite [6].



**Figure III.3 :** Spectres FTIR des nanoparticules de ZnO pur et du NC ZnO/SnO<sub>2</sub>

### III.3.3 Analyse par diffraction des rayons X (XRD) :

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) des NPsZnO et des nano composite ZnO/SnO<sub>2</sub> est présentée sur la Figure III.11 3a et 3b. L'échantillon de ZnO pur présente des pics nets à des positions de deux  $\theta$  de 31,77°, 34,44°, 36,26°, 47,56°, 56,6°, 62,89°, 66,39°, 67,97°, 69,1°, 72,61° et 76,98°, correspondant aux plans cristallographiques 100, 002, 101, 012, 110, 013, 200, 112, 201, 004 et 202 de la ZnO wurtzite hexagonale (fiche JCDPS n° 41-1445) [7].

Lors du dopage des NPs ZnO avec du SnO<sub>2</sub> pour former des nano composite ZnO/SnO<sub>2</sub>, le motif de diffraction présente les mêmes pics que les NPs ZnO purs, avec des pics supplémentaires à 26,62°, 33,91° et 51,81° correspondant aux plans cristallographiques 110, 101 et 211 du SnO<sub>2</sub> (fiche JCDPS n° 41-1445)[1].

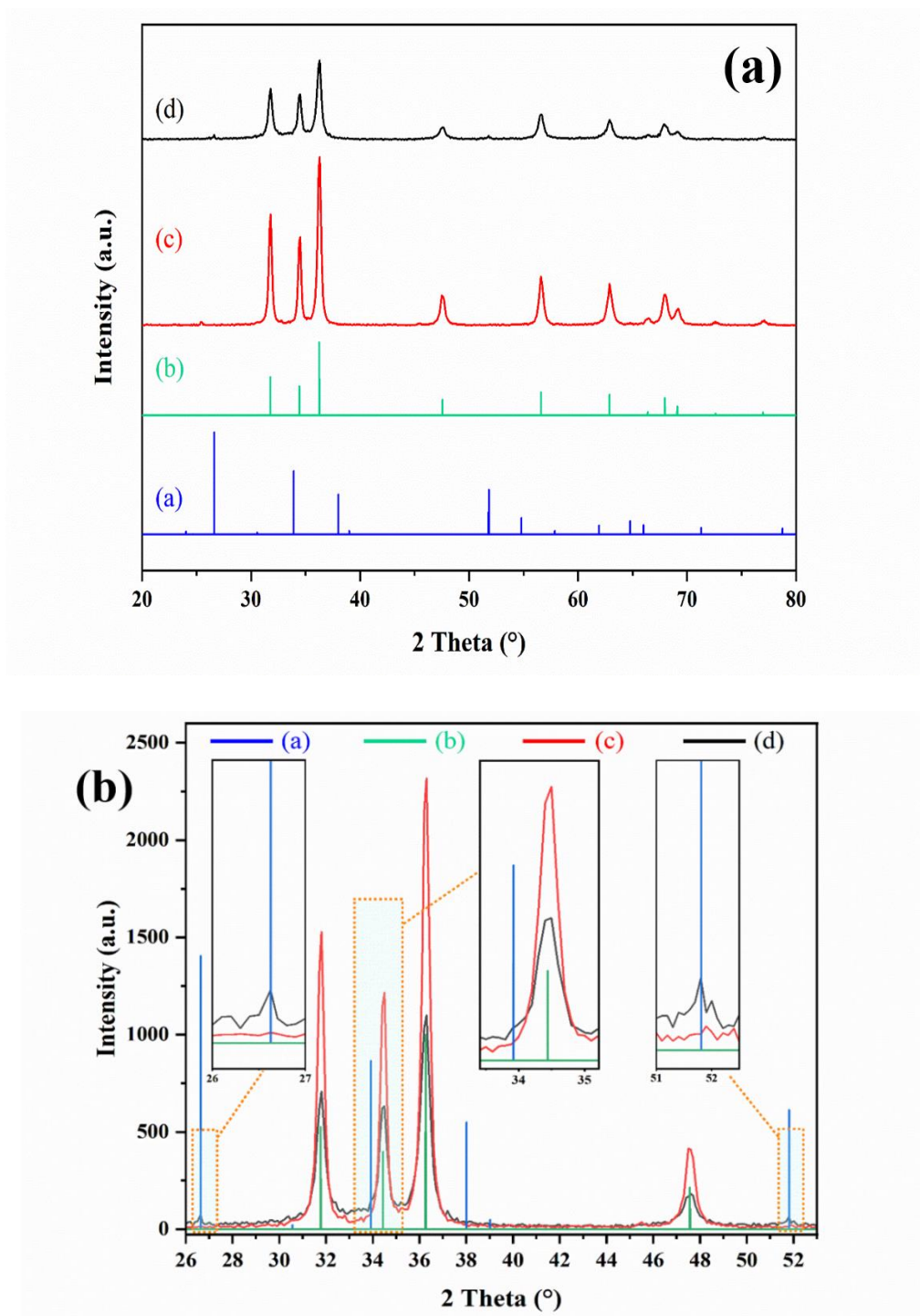
Une comparaison des diagrammes de diffraction RX (XRD) des échantillons de ZnO et de ZnO/SnO<sub>2</sub> révèle une diminution notable de l'intensité des pics de ZnO après dopage avec du SnO<sub>2</sub>. La taille des cristallites a été calculée à l'aide de l'équation de Scherrer [8]:

$$D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$$

- K est le facteur de forme (environ 0,9)
- $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement CuK $\alpha$  (0,15418 nm)
- $\beta$  est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction
- $\theta$  est l'angle de diffraction

En appliquant cette équation, la taille des cristallites a été déterminée à 15 nm et 21 nm pour le ZnO/SnO<sub>2</sub> et le ZnO pur, respectivement. Ces résultats suggèrent que l'ajout de SnO<sub>2</sub> a entraîné une réduction de la taille de principales cristallites. Cette observation est cohérente avec la littérature existante, qui rapporte une diminution de la taille des cristallites de ZnO avec une augmentation de la teneur en SnO<sub>2</sub> [2, 6, 9].

L'apparition de pics supplémentaires dans le motif de diffraction RX de l'échantillon ZnO/SnO<sub>2</sub>, en plus de la conservation des pics de ZnO, démontre clairement l'incorporation de SnO<sub>2</sub> dans le réseau cristallin de ZnO. De plus, la diminution notable de l'intensité des pics de ZnO dans l'échantillon dopé, ainsi que la réduction de la taille des cristallites, confirment la réussite de la modification de la structure de ZnO par dopage avec SnO<sub>2</sub> [1].



**Figure III.4:** Motif de diffraction RX de (a) spectre DRX standard de ZnO [JCDPS n° 36-1451], (b) spectre DRX standard de SnO<sub>2</sub> [JCDPS n° 41-1445], (c) nanoparticules de ZnO et (d) nanoparticules de ZnO/SnO<sub>2</sub>.

---

**Référence:**

- [1] Hamrouni A, Moussa N, Parrino F, et al (2014) Sol–gel synthesis and photocatalytic activity of ZnO–SnO<sub>2</sub> nanocomposites. *J Mol Catal A Chem* 390:133–141. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.03.018>
- [2] Hamrouni A, Lachheb H, Houas A (2013) Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO–SnO<sub>2</sub> nanocomposites. *Mater Sci Eng B* 178:1371–1379. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.08.008>
- [3] Belaiche Y, Khelef A, Laouini SE, et al (2021) Green Synthesis and Characterization of Silver/Silver Oxide Nanoparticles Using Aqueous Leaves Extract of Artemisia Herba-Alba As Reducing and Capping Agents. *Rev Rom Mater* 51:342–352
- [4] Bouafia A, Laouini SE, Khelef A, et al (2021) Effect of Ferric Chloride Concentration on the Type of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles Biosynthesized by Aqueous Leaves Extract of Artemisia and Assessment of Their Antioxidant Activities. *J Clust Sci* 32:1033–1041. <https://doi.org/10.1007/s10876-020-01868-7>
- [5] Khalafi T, Buazar F, Ghanemi K (2019) Phycosynthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Nanoparticles Toward Organosulfur Pollutants. *Sci Rep* 9:6866. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43368-3>
- [6] An T, Zhang M, Wang X, et al (2005) Photocatalytic degradation of gaseous trichloroethene using immobilized ZnO/SnO<sub>2</sub> coupled oxide in a flow-through photocatalytic reactor. *J Chem Technol Biotechnol* 80:251–258. <https://doi.org/10.1002/jctb.1187>
- [7] Barani D, Tedjani ML, Younes Z, et al (2023) Biomass-mediated synthesis of ZnO and Mg@ZnO nanoparticles for enhancing the degradation of m-toluidine and p-toluidine. *Biomass Convers Biorefinery* 13:7311–7318. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03411-2>
- [8] Tedjani ML, Khelef A, Laouini SE, et al (2022) Optimizing the Antibacterial Activity of Iron Oxide Nanoparticles Using Central Composite Design. *J Inorg Organomet Polym Mater*. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02367-0>

- [9] Wang C, Wang X, Xu BQ, et al (2004) Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO<sub>2</sub> photocatalysts for methyl orange degradation. J Photochem Photobiol A Chem 168:47–52.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.05.014>

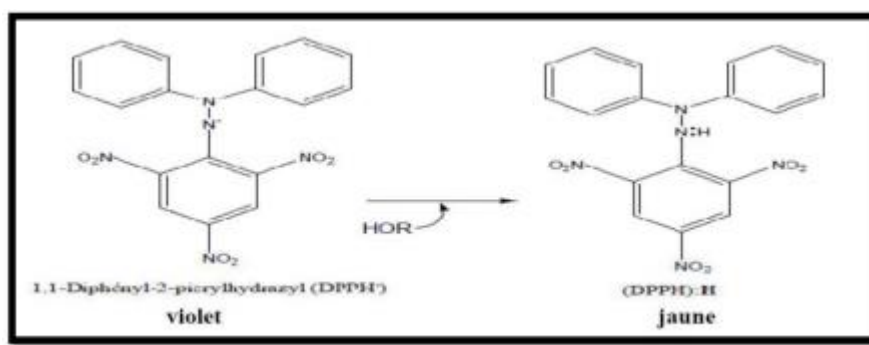
# **Chapitre IV**

## **L'application antioxydant (DPPH)**

Ce chapitre a pour but d'évaluer la capacité du composé nanométrique ZnO/SnO<sub>2</sub> à capturer et à éliminer le radical libre 2,2'-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) et de la comparer à celle de l'acide ascorbique, un antioxydant puissant bien connu.

#### IV.1 Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH):

La méthode DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) est une technique couramment utilisée pour mesurer l'activité antioxydant de composés, notamment des extraits naturels. Elle repose sur la capacité des composés antioxydants à neutraliser le radical libre DPPH, entraînant sa décoloration. La décoloration du DPPH peut être quantifiée par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde de 517 nm.[1]



*Figure IV.1: Piégeage du radical libre DPPH. [2]*

##### IV1.1 Principe de la méthode:

###### 1 . Préparation de la solution de DPPH:

Une solution de DPPH à une concentration définie est préparée dans un solvant approprié (généralement l'éthanol).

###### 2 . Préparation de la solution d'échantillon:

Une solution de l'extrait phénolique dont on souhaite évaluer l'activité antioxydant est préparée à différentes concentrations.

###### 3. Réaction de décoloration:

Des volumes précis de la solution de DPPH et de la solution d'échantillon sont mélangés. Le mélange est ensuite incubé pendant une période déterminée (généralement 30 minutes) à température ambiante.

#### 4. Mesure de l'absorbance:

L'absorbance du mélange réactionnel est mesurée à 517 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.

#### 5. Calcul de l'activité antioxydant:

Le pourcentage d'inhibition du DPPH est calculé en utilisant la formule suivante :

$$\% \text{ Inhibition DPPH} = (\text{Abs (DPPH)} - \text{Abs (échantillon)}) / \text{Abs (DPPH)} \times 100$$

- Où:
  - Abs(DPPH): Absorbance du contrôle négatif (solution DPPH sans échantillon)
  - Abs (échantillon): Absorbance du mélange réactionnel.

### IV.2 Les antioxydants :

#### IV.2.1 Définition des radicaux libres :

Un radical libre se définit comme tout atome, groupe d'atomes ou molécule possédant un ou plusieurs électrons non appariés dits célibataires sur l'orbitale externe. Cette caractéristique rend les radicaux libres très électrophiles car ils vont tenter de ré-apparier leur électron célibataire en agressant toute molécule susceptible de se faire arracher un électron, leur durée de vie est ainsi très courte. [3]

Ce sont très instables et réagissent rapidement avec d'autres composants, essayant de capturer l'électron nécessaire pour acquérir de la stabilité [4].

Les radicaux libres sont produits au cours de nombreuses réactions engagées dans les mécanismes physiologiques, (respiration mitochondriale), dans les mécanismes pathologiques (inflammation, infection, toute pathologie dégénérative et vieillissement accéléré) [5].

#### IV.2.2 Définition d'un antioxydant :

De nombreuses espèces oxydantes sont produites et bien qu'elles soient souvent indispensables à l'organisme, elles ne sont pas moins responsables de dégâts importants.

Pour faire face à ces produits oxydants délétères, le corps humain possède tout un arsenal de défenses que l'on qualifie d'antioxydants. Mais bien que le terme « antioxydant » soit fréquemment utilisé, il est difficilement définissable car il couvre un large nombre de molécules et des domaines très divers comme l'alimentation, l'industrie chimique, l'industrie Pharmaceutique. [6]

Un antioxydant peut être défini comme toute substance capable, à concentration relativement faible, d'entrer en compétition avec d'autres substrats oxydables et ainsi retarder ou empêcher l'oxydation de ces substrats. Les cellules utilisent de nombreuses stratégies antioxydantes et consomment beaucoup d'énergie pour contrôler leurs niveaux d'espèces réactives de l'oxygène.

#### **IV. 2.3 Acide ascorbique:**

L'acide ascorbique, également connu sous le nom de vitamine C, est un antioxydant puissant qui joue un rôle crucial dans la protection des cellules contre les dommages causés par les radicaux libres. Ces radicaux libres, molécules instables et très réactives, peuvent endommager l'ADN, les protéines et les lipides, contribuant ainsi au développement de maladies chroniques telles que les maladies cardiaques, le cancer et les maladies neurodégénératives.

L'acide ascorbique neutralise les radicaux libres en leur cédant des électrons, les rendant ainsi moins réactifs et moins susceptibles d'endommager les cellules. De plus, l'acide ascorbique régénère d'autres antioxydants tels que la vitamine E, amplifiant ainsi son effet protecteur.

#### **IV. 3 Calcul des IC<sub>50</sub> et de l'activité anti radicalaire :**

La concentration inhibitrice à 50 % (aussi appelée EC<sub>50</sub> pour Efficient Concentration 50%), est la concentration de l'échantillon testé nécessaire pour réduire 50% du radical DPPH.

Les IC<sub>50</sub> sont calculées graphiquement par les régressions linéaires ou logarithmiques des pourcentages d'inhibition en fonction de différentes concentrations de chacun des extraits testés [7].

#### **IV.4 Evaluation de l'activité antioxydant:**

##### **IV.4.1 Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH) pour l'acide ascorbique :**

Cet essai a pour objectif Évaluer la capacité antioxydant de l'acide ascorbique à l'aide du test DPPH, le processus se déroule comme suit :

Nous prenons une solution de DPPH à 0.04 mg/ml dans le méthanol et nous prenons une série de suspensions de l'acide ascorbique à différentes concentrations (0,5 mg/ml), (0,25 mg/ml), (0,125 mg/ml), (0,0625 mg/ml), (0,0312 mg/ml), (0,0156 mg/ml), (0,007812 mg/ml).

Pour chaque concentration de la solution de l'acide ascorbique, préparez trois échantillons en suivant les étapes suivantes :

Nous prenons 0,1 ml de solution des l'acide ascorbique, puis ajoutons 0,1 ml de méthanol dans le tube à essai, puis ajoutons 1,8 ml de la solution DPPH précédemment préparée dans le tube à essai.

Nous répétons les étapes 1 à 3 pour obtenir trois échantillons de chaque concentration de solution l'acide ascorbique, bien mélanger la solution et la laisser incuber pendant 30 minutes dans l'obscurité.

Enfin, nous mesurons l'absorbance de chaque solution à 517 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.

**Tableau IV.1 : Pourcentage d'inhibition pour l'acide ascorbique.**

|                  |              |              |               |                |               |
|------------------|--------------|--------------|---------------|----------------|---------------|
| <b>C (mg/ml)</b> | <b>0.25</b>  | <b>0.125</b> | <b>0.0625</b> | <b>0.03125</b> | <b>0.0156</b> |
| <b>PI%</b>       | <b>64.79</b> | <b>40.75</b> | <b>28.74</b>  | <b>20.04</b>   | <b>16.12</b>  |

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Où:

PI% : Pourcentage d'inhibition il est calculé par la relation suivante :

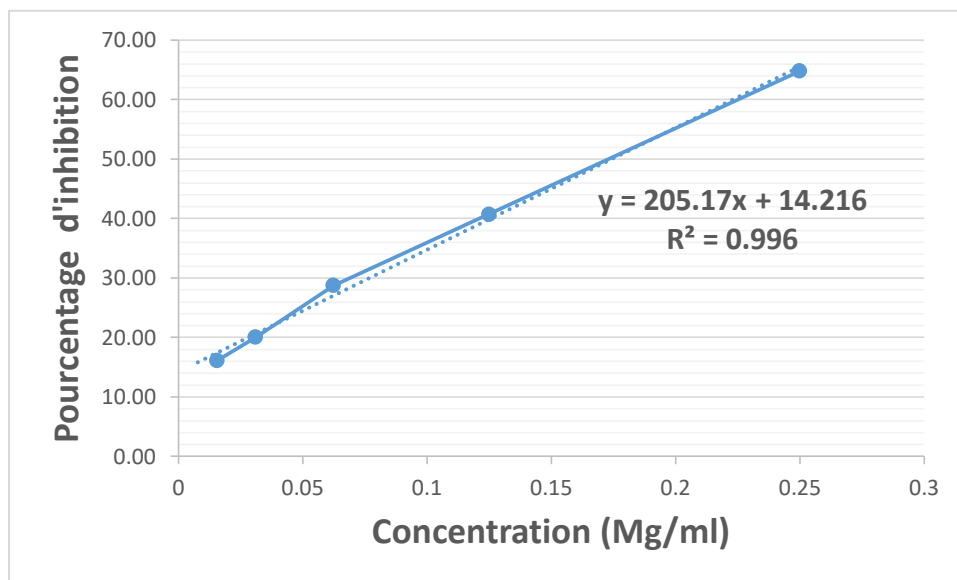
$$PI\% = \frac{A_0 - A}{A_0} * 100$$

Où:

**A : Absorbance de l'échantillon** est l'absorbance de la solution contenant la substance testée

**A<sub>0</sub> : Absorbance du contrôle** est l'absorbance de la solution contenant uniquement du DPPH

le test DPPH pour différents échantillons présentés par les courbes suivantes :



**Figure IV.2:** Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO/SnO<sub>2</sub>

#### IV.4.2 Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH) pour ZnO/SnO<sub>2</sub> (NPs) :

Cet essai a pour objectif Évaluer la capacité antioxydant des NPs ZnO/SnO<sub>2</sub> à l'aide du test DPPH, Le processus se déroule comme suit :

Préparer une solution de DPPH à 0.04 mg/ml dans le méthanol.

Préparer une série de suspensions de ZnO/SnO<sub>2</sub> à différentes concentrations (0,5 mg/ml, 0,25 mg/ml, 0, 125 mg/ml, (0,0625 mg/ml), (0,0312 mg/ml), (0,0156 mg/ml), (0,007812 mg/ml).

Pour chaque concentration de la solution ZnO/SnO<sub>2</sub>, préparez trois échantillons en suivant les étapes suivantes :

Nous prenons 0,1 ml de solution ZnO/SnO<sub>2</sub>, puis ajoutons 0,1 ml de méthanol dans le tube à essai, puis ajoutons 1,8 ml de la solution DPPH précédemment préparée dans le tube à essai.

Nous répétons les étapes 1 à 3 pour obtenir trois échantillons de chaque concentration de solution ZnO/SnO<sub>2</sub> , bien mélanger la solution et la laisser incuber pendant 30 minutes dans l'obscurité.

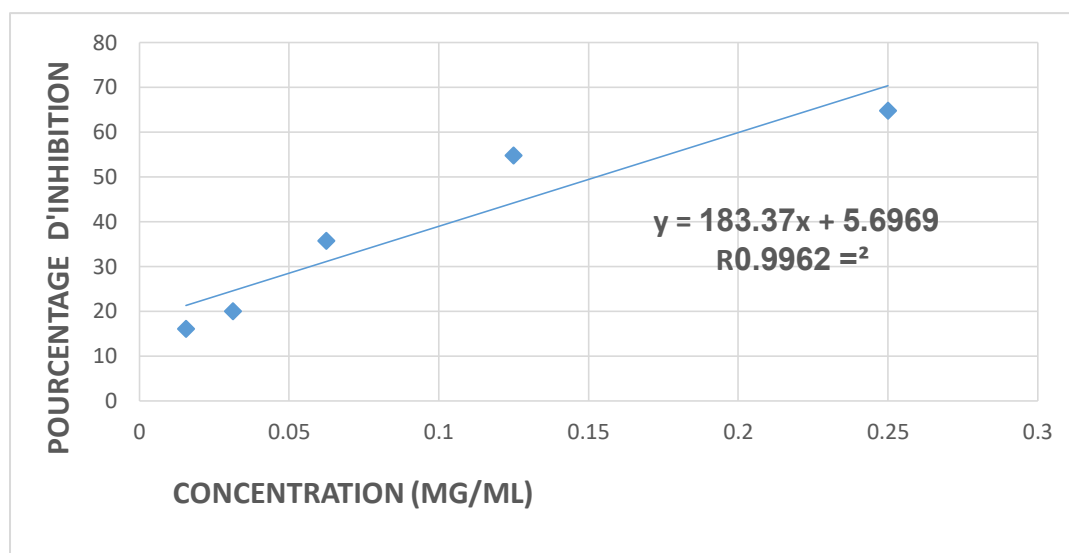
Enfin, nous mesurons l'absorbance de chaque solution à 517 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.

**Tableau IV.1 :** Pourcentage d'inhibition pour Zn/SnO<sub>2</sub> (NPs)

Nous avons obtenu les résultats suivants :

| C (mg/ml) | 0.5    | 0.25  | 0.125  | 0.0625 | 0.03125 | 0.0156 | 0.007812 |
|-----------|--------|-------|--------|--------|---------|--------|----------|
| PI%       | 95.709 | 55.36 | 27.202 | 18.06  | 12.37   | 7.485  | 5.622    |

Le test DPPH pour différents échantillons présentés par les courbes suivantes :

**Figure IV.3:** Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de ZnO/SnO<sub>2</sub>

#### IV.4.3 Calcule des IC<sub>50</sub> :

L'IC<sub>50</sub>, paramètre qui définit la concentration efficace du substrat qui cause la perte de 50% de l'activité du radical DPPH•, Plus la valeur de l'IC<sub>50</sub> est petite plus l'extrait est considéré comme un antioxydant puissant.

Les IC<sub>50</sub> calculées à partir des équations des régressions logarithmiques données précédemment pour l'acide ascorbique et ZnO/SnO<sub>2</sub> (NPs), les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3 :** IC<sub>50</sub> de réduction du DPPH par les extraits de ZnO/SnO<sub>2</sub> (NPs) et l'acide ascorbique

| Échantillons               | IC <sub>50</sub> mg/ml |
|----------------------------|------------------------|
| Acide ascorbique           | 0.1744                 |
| ZnO/SnO <sub>2</sub> (NPs) | 0.2416                 |

Les résultats des IC<sub>50</sub> présentés dans le **tableau IV.3** montrent que la molécule de référence : l'acide ascorbique possède une activité anti radicalaire (IC<sub>50</sub> = 0,1744mg/ml) proche à celle de ZnO/SnO<sub>2</sub> (IC<sub>50</sub> = 0,1744 mg/ml).

### Conclusion:

En analysant les résultats obtenus, nous avons découvert que la nanoparticule (ZnO/SnO<sub>2</sub>) testé présente une capacité remarquable à inhiber les radicaux libres, ce qui reflète ses puissantes propriétés antioxydants. En termes d'efficacité antioxydant, cette nanoparticule se rapproche de l'acide ascorbique, l'un des antioxydants les plus connus.

**Références:**

- [1] Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C: Use of free radical method to evaluate antioxidant activity, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technol.* 1995, pages 28: 25-30.
- [2] H. Talbi, A. Boumaza, K. El-mostafa, J. Talbi, A. Hilali, « Evaluation de l'activité antioxydant et la composition physico-chimique des extraits méthanolique et aqueux de la *Nigella arvensis* L ». 2028-2508, 6 (4) (2015), pages 111-117
- [3] T. Midoun. extraction des composés phénoliques et étude leur activité antioxydant par le comportement électrochimique. mémoire fin d'étude université kasdimerbah ouargla, (2010/2011)
- [4] A. Scalbert. Les polyphénols : intérêt nutritionnel Laboratoire des Maladies Métaboliques et Micronutriments Centre de Recherche de Clermont-Ferrand/Theix INRA Saint- Genes-Champanelle France.
- [5] E. NKHILI. Polyphénols de l'Alimentation : Extraction, Interactions avec les ions du Fer et du Cuivre, Oxydation et Pouvoir antioxydant. Thèse Doctorat. Université Cadi Ayyad. Faculté Des Sciences Semlalia Marrakech, 2009.
- [6] B. Halliwell. Gutteridge. J.M.C. Free radicals in biology and medicine. Oxford UK. (1999).
- [7] Scherer et Godoy, 2009 ; Fabri et *coll.*, 2009 .

# *CONCLUSION GENERALE*

### Conclusion générale :

En conclusion, après un parcours scientifique riche en défis et en apprentissage, nous avons le plaisir de vous présenter ce mémoire qui traite de la fabrication du composé nanométrique ZnO/SnO<sub>2</sub> par la méthode simple du sol-gel. L'étude des nanoparticules est devenue un sujet d'une importance capitale en raison de leur efficacité dans divers domaines, allant de la médecine et de l'ingénierie à la science des matériaux et à l'agriculture. Ce mémoire vise à contribuer à ce domaine en fabriquant le composé nanométrique ZnO/SnO<sub>2</sub> et en évaluant ses propriétés et son activité antioxydant.

L'étude a démontré avec succès la synthèse, la caractérisation et l'application du nanocomposite ZnO/SnO<sub>2</sub> (ZnO/SnO<sub>2</sub> NC) en se concentrant sur ses propriétés antioxydantes. La technique sol-gel s'est avérée être une méthode efficace pour obtenir des nanoparticules de ZnO/SnO<sub>2</sub> avec des dimensions de cristallites de 15 nm. Les analyses XRD, FTIR et UV-Vis ont confirmé la formation réussie du NC ZnO/SnO<sub>2</sub> et ses propriétés structurales et optiques. L'évaluation de l'activité de piégeage des radicaux superoxydes a révélé que le NC ZnO/SnO<sub>2</sub> présentait une activité antioxydante supérieure aux nanoparticules de ZnO pures. Cela indique que le NC ZnO/SnO<sub>2</sub> pourrait être un matériau prometteur pour des applications dans la dépollution environnementale et les domaines biomédicaux.

### Recommandation:

Des études plus approfondies sont nécessaires pour explorer le potentiel du NC ZnO/SnO<sub>2</sub> dans des applications spécifiques, telles que la dégradation de polluants environnementaux ou le traitement de maladies liées au stress oxydatif. Il serait également intéressant d'étudier l'effet de la composition et de la morphologie des nanoparticules sur leurs propriétés antioxydantes et leur activité biologique.

### En outre, les points suivants devraient être considérés pour les recherches futures:

- Évaluer l'efficacité du NC ZnO/SnO<sub>2</sub> dans la dégradation de polluants spécifiques tels que les colorants organiques ou les métaux lourds.
- Enquêter sur la biocompatibilité et la biodégradabilité du NC ZnO/SnO<sub>2</sub> pour des applications biomédicales.
- Explorer la possibilité d'utiliser le NC ZnO/SnO<sub>2</sub> comme agent thérapeutique ou agent d'imagerie dans des modèles animaux.

- Développer des stratégies de synthèse et de modification de surface pour contrôler la taille, la forme et les propriétés de surface du NC ZnO/SnO<sub>2</sub>.

Ces recherches contribueront à mieux comprendre le potentiel du NC ZnO/SnO<sub>2</sub> en tant que nanomatériau fonctionnel avec des applications prometteuses dans divers domaines.