



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
Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Spécialité : Génie de pétrochimie

Présenté par :

1. Sebaa Haithem
2. Didi Zine Alabidine
3. Hadj Ammar Mohammed Laid

Intitulé :

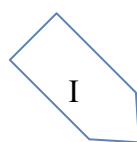
Synthèse et caractérisation des nanoparticules de MgO par la méthode sol-gel et évaluation de leur activité antioxydante par la méthode DPPH

Soutenue le : 27/05/2025

Devant le jury composé de :

Dr : BOUGHEZAL Salim	(MCB)	Président
Dr : BOUDOUH Issam	(MCA)	Examineur
Dr : GURRAM Abdelmadjid	(MCA)	Encadreur

Année académique : 2024/2025



Remerciement

En ce moment où nous faisons nos adieux à la vie universitaire, nous nous arrêtons un instant, avec gratitude et émotion, pour repenser à ces années passées entre les murs du savoir, au sein d'une université qui fut notre deuxième maison, entourés de professeurs respectables qui ont investi leur temps, leur énergie et leur sagesse pour nous guider vers l'avenir.

Nous adressons nos plus sincères remerciements à ceux qui portent la plus noble des missions :

À ceux qui ont semé en nous les graines du savoir et de la connaissance, et les ont nourries avec patience et bienveillance,

À tous nos enseignants émérites, véritables flambeaux de lumière et de guidance.

Une reconnaissance toute particulière et empreinte de respect va au Dr Abdelmadjid GUERRAM, pour son accompagnement sincère, ses conseils avisés et sa présence bienveillante tout au long de notre parcours.

Nous n'oublions pas d'exprimer notre profonde gratitude à tous ceux qui nous ont transmis l'espoir, et à ceux qui ont été à nos côtés dans les moments de doute et d'égarement, en particulier à ceux qui incarnent le visage lumineux de notre cher pays.

Enfin, nous adressons nos remerciements les plus chaleureux à l'ensemble du corps enseignant de la Faculté des Sciences et Technologies – Université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued – pour leurs efforts inlassables et pour avoir créé un environnement propice à la réussite de notre parcours académique.

Dédicace

À mes parents qui m'ont offert leur soutien et leurs encouragements tout au long de mes années d'études, ils ont été mon pilier et mon soutien le plus précieux.

À mes frères et sœurs, à mes grands-parents, et à tous ceux qui ont cru en moi et ont partagé avec moi les détails de cette réalisation, avec ses défis et ses joies.

À ma famille, mes proches, et à tous ceux qui m'ont donné un amour sans limites et une énergie qui m'ont permis de persévérer.

À mes amis, qui ont été une lumière éclairant mon chemin, je leur souhaite de réaliser tous leurs rêves.

Enfin, à tous ceux qui ont accompagné mes pas, faisant ainsi partie intégrante de ce parcours.

RESUME :

Cette étude examine la synthèse, la caractérisation et l'application des nanoparticules d'oxyde de magnésium (MgO), en mettant l'accent sur leurs propriétés antioxydantes. La méthode sol-gel a été utilisée pour la synthèse des nanoparticules de MgO. La caractérisation structurale a été réalisée par diffraction des rayons X (XRD). L'analyse XRD a révélé une taille cristalline de 19,66 nm pour les nanoparticules de MgO, confirmant leur structure nanométrique.

L'activité antioxydant a été évaluée en comparant la capacité de piégeage des radicaux superoxydes du MgO à celle de l'acide ascorbique utilisé comme référence standard. Les résultats ont montré que le MgO présente une valeur IC50 de 0,0071 mg·mL⁻¹, contre 0,1744 mg·mL⁻¹ pour l'acide ascorbique, indiquant une activité antioxydante supérieure dans les conditions expérimentales.

Ces résultats mettent en évidence le potentiel prometteur du MgO nanométrique dans les domaines de la dépollution environnementale, de la biomédecine et de l'industrie pharmaceutique, ouvrant la voie au développement de nouveaux nanomatériaux à fort pouvoir antioxydant.

Mots clés : MgO, nanoparticules, sol-gel, XRD, activité antioxydant, FTIR.

المخلص :

تتناول هذه الدراسة عملية تحضير وتوصيف وتقييم النشاط المضاد للأكسدة لجسيمات أكسيد المغنيسيوم النانوية (MgO) ، مع التركيز على خصائصها المضادة للأكسدة. تم استخدام طريقة السول-جيل (Sol-Gel) في تحضير جسيمات MgO النانوية. وتم إجراء التوصيف البنوي باستخدام تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) ، حيث أظهرت النتائج أن حجم البلورات يبلغ 19.66 نانومتر، مما يؤكد التكوين النانومتري للمادة.

تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة من خلال مقارنة قدرة جسيمات MgO على التقاط الجذور الحرة مع حمض الأسكوربيك المستخدم كمضاد أكسدة مرجعي. أظهرت النتائج أن MgO يمتلك قيمة IC50 تبلغ 0,0071 ملغ/مل، مقارنة بـ 0.1744 ملغ/مل لحمض الأسكوربيك، مما يشير إلى نشاط مضاد للأكسدة مرتفع في الظروف التجريبية.

تؤكد هذه النتائج على الإمكانيات الواعدة لـ MgO النانوي في مجالات مثل المعالجة البيئية والطب الحيوي والصناعة الصيدلانية، مما يمهد الطريق لتطوير مواد نانوية جديدة ذات فعالية عالية كمضادات أكسدة.

الكلمات المفتاحية: MgO ، جسيمات نانوية، سول-جيل، XRD، النشاط المضاد للأكسدة. FTIR

RESUME:

This study investigates the synthesis, characterization, and application of magnesium oxide (MgO) nanoparticles, with a focus on their antioxidant properties. The sol-gel method was used for the synthesis of MgO nanoparticles. Structural characterization was carried out using X-ray diffraction (XRD). The XRD analysis revealed a crystalline size of 19.66 nm for the MgO nanoparticles, confirming their nanometric structure.

The antioxidant activity was evaluated by comparing the superoxide radical scavenging ability of MgO with that of ascorbic acid, which was used as a standard reference. The results showed that MgO exhibited an IC₅₀ value of 0.0071 mg·mL⁻¹, compared to 0.1744 mg·mL⁻¹ for ascorbic acid, indicating superior antioxidant activity under the experimental conditions.

These results highlight the promising potential of nanometric MgO in the fields of environmental remediation, biomedicine, and the pharmaceutical industry, paving the way for the development of new nanomaterials with strong antioxidant capabilities.

Keywords : MgO, nanoparticles, sol-gel, XRD, antioxidant activity, FTIR.

Liste Des Figures

Chapiter I	
Figure I.1: Structure cristalline du MgO	7
Chapiter II	
Figure II.1: Différentes étapes de la méthode sol-gel.	15
Figure II.2 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par réseau cristallin.	17
Figure II.3 : Illustration de la technique de mesure $\theta/2\theta$.	17
Figure II.4 : Schéma de principe de l'analyse de par spectroscopie d'absorption infrarouge	19
Figure II.5 : Diagramme d'un spectrophotomètre UV-visible à faisceau unique.	21
Figure II.6 : Phase de la cuve d'UV.	23
Chapiter III	
Figure III.1 : Schéma de Processus de Formation du nano.	27
Figure III.2 : Mécanisme de formation de nanoparticules.	28
Figure III.3 : Spectres UV-Vis du MgO.	29
Figure III.4 : Spectres FTIR des nanoparticules de MgO.	30
Figure III.5 : (a) spectre DRX des nanoparticules de MgO. (b) Diagramme DRX des nanoparticules de MgO (JCPDS n° 75-1525).	31
Chapiter IV	
Figure IV.1: Piégeage du radical libre DPPH.	33
Figure IV.2: Activité antioxydant (DPPH) dès l'acide ascorbique.	36
Figure IV.3: Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de MgO	37

Liste des Tableaux

Chapiter I	
Tableau I.1 : Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.	6
Chapiter II	
Tableau IV.1 : Pourcentage d'inhibition pour l'acide ascorbique.	36
Tableau IV.2 : Pourcentage d'inhibition pour MgO (NPs).	37
Tableau IV.3 : IC50 de réduction du DPPH par les extraits de MgO (NPs) et l'acide ascorbique.	38

Liste des symboles

MgO : Oxyde de magnésium.

m : Mètre.

μm : Micromètre ($1\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$).

nm : Nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

Å : Ångström ($1\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$).

D : Dimension.

RX : Rayon X.

UV : Ultra-violet.

IR : Infrarouge.

DRX : Diffraction Des Rayons X.

NPs : Nanoparticules.

DPPH : 2, 2-diphényl-1-picrylhydrazyl.

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.

TABLE DES MATIERES

Dédicace

Remerciement

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles et acronymes

Introduction général

Page

1

Chapitre I : Généralités sur les nanoparticules MgO

I.1. Nanoparticules

3

I.1.1. Généralité

3

I.1.2. Définition

3

I.1.3. Classes de nanoparticules

4

I.1.4. Application des nanoparticules

5

I.2. MAGNESIUM OXIDE

7

I.2.1 Utilisations

7

I.2.2. Physical Propretés

8

I.2.3. Propriétés thermochimiques

8

I.2.4. Production

8

I.2.5. Réactions

8

I.2.6. Analyse

10

I.3. Procédés de synthèse des nanomatériaux :

11

I.4. Applications des oxydes métalliques :

11

Chapitre II : Technique sol-gel et les méthodes de caractérisation

II.1 Synthèse des Nanoparticules par Sol-Gel

14

II.2. Techniques de caractérisation des nanoparticules

15

II.2.1 Caractérisation Structurale par Diffraction de rayon X

16

II.2.2 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

18

II.2.2.1. Principe

18

II.2.3 Spectroscopie UV-Visible

20

II.2.3.1. Généralités	20
II.2.3.2. Principe	20
II.2.3.3. Loi de Beer-Lambert	23

Chapitre III : Méthode de synthèse de la nanoparticule

Introduction	25
III.1. Propriétés physiques et chimiques des matériaux utilisés	25
III.1.1. Chlorure de magnésium	25
III.1.2. Hydroxyde de sodium	25
III.1.3. Acide ascorbique	25
III.2. Préparation du composé	25
III.2.1. Formation du nano	25
III.2.1.1. Trois béchers	26
III.2.1.2. Étape de fusion	26
III.2.1.3. Étape de chauffage	26
III.2.1.4. Étape d'ajout	26
III.2.1.5. Étape finale	26
III.2.2. Centrifugation	27
III.2.3. Séchage	27
III.2.4. Calcination	27
III.3. Résultats et discussion	29
III.3.2 Analyse FTIR	30
III.3.1. UV-Vis	30
III.3.3 Analyse par diffraction des rayons X (XRD)	

Chapitre IV : L'application antioxydant (DPPH)

Introduction	33
IV.1. Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH)	33
IV.1.1. Principe de la méthode	33
IV.2. Les antioxydants	34
IV.2.1. Définition des radicaux libres	34
IV.2.2. Définition d'un antioxydant	34
IV. 2.3. Acide ascorbique	35
IV. 3. Calcul des IC50 et de l'activité anti radicalaire	35
IV.4. Evaluation de l'activité antioxydant	35

IV.4.1. Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH) pour l'acide ascorbique	35
IV.4.2. Test du 2-diphényle-1-picrylhydrazyl (DPPH) pour MgO (NPs)	37
IV.4.3. Calcule des IC50	37
Conclusion générale	40

Introduction Générale

Introduction générale

Dans le contexte de la recherche croissante sur les nanomatériaux à potentiel thérapeutique, l'oxyde de magnésium (MgO) suscite un intérêt particulier en raison de ses propriétés physico-chimiques remarquables. Le présent travail vise à développer un nouveau composé nanométrique à base de MgO en utilisant la méthode du sol-gel, reconnue pour sa simplicité, sa reproductibilité et son aptitude à une synthèse à grande échelle. [1]

Cette technique permet un contrôle précis de la taille, de la forme et de la distribution des nanoparticules, ce qui est essentiel pour optimiser les propriétés fonctionnelles du matériau obtenu. Une fois le composé synthétisé, une série de caractérisations approfondies sera menée à l'aide de techniques analytiques avancées afin d'évaluer sa structure, sa composition et ses propriétés optiques et chimiques. [2]

Les techniques de caractérisation incluent :

- La diffraction des rayons X (DRX) : pour déterminer la structure cristalline, identifier les phases présentes et évaluer la taille des cristallites. [3]
- La spectroscopie FTIR (UV-Vis) : afin d'étudier les propriétés d'absorption optique du matériau. [4]
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : pour identifier les liaisons chimiques caractéristiques et confirmer la structure moléculaire du composé. [5]

Après confirmation des propriétés structurales et spectroscopiques du matériau, son activité antioxydante sera évaluée de manière rigoureuse. Des essais spécifiques seront réalisés pour mesurer sa capacité à neutraliser les radicaux libres et à protéger les cellules contre les dommages oxydatifs. Les résultats obtenus seront comparés à ceux de l'acide ascorbique, utilisé comme référence standard pour son pouvoir antioxydant bien établi. [6]

Il est hypothétisé que le composé à base de MgO pourrait démontrer une activité antioxydante significative, voire supérieure à celle de l'acide ascorbique, grâce à sa taille nanométrique, sa grande surface spécifique et la présence d'espèces chimiques potentiellement réactives à effet antioxydant.

Ce travail présente ainsi un intérêt scientifique et applicatif notable, en contribuant à une meilleure compréhension des mécanismes d'action des nanomatériaux dans la lutte contre le stress oxydatif et en ouvrant la voie au développement de nouveaux agents antioxydants plus efficaces que ceux d'origine classique.

Les grands axes de ce travail de recherche se présentent comme suit :

Le premier chapitre présente les propriétés de base de l'oxyde de magnésium (MgO) telles que sa structure cristalline, ses paramètres de treillis, sa structure de bande électronique, ses propriétés électriques. Le deuxième chapitre expose en détail la Synthèse des Nanoparticules par Sol-Gel et les techniques de caractérisation des nanoparticules (UV-visble, FTIR et DRX).

Le troisième chapitre présent tout d'abord une description détaillée le protocole expérimental utilisée de la synthèse des nanoparticules de MgO, ainsi qu'une brève des techniques d'analyse de caractérisation utilisées dans cette étude ainsi que, l'ensemble des résultats a été discuté aussi dans ce chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous avons évalué l'activité antioxydant des produits obtenus.

Cette mémoire se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus au cours de ce travail, et par une présentation de quelques perspectives recherche. [7]

Chapitre I

Généralités sur les nanoparticules

MgO

I.1. Nanoparticules :

I.1.1. Généralité :

La nanotechnologie est un domaine scientifique qui se concentre sur l'étude et le contrôle de la matière à une échelle incroyablement petite précisément autour d'un nanomètre (10^{-9} mètres), soit un milliardième de mètre. À cette échelle, les matériaux présentent des propriétés distinctes de celles des objets macroscopiques courants (qui suivent la physique newtonienne classique) et des atomes individuels ou molécules simples (qui obéissent aux lois de la mécanique quantique). En substance, une nanoparticule généralement de 1 à 100 nanomètres est l'élément de base pour créer des nanostructures, et ses caractéristiques uniques (telles que des points de fusion plus bas, des surfaces spécifiques plus élevées, des comportements optiques spécialisés, une résistance mécanique accrue et des propriétés magnétiques uniques) la distinguent des matériaux massifs. La taille nanométrique de ces particules leur confère une grande surface car la majorité des atomes constitutifs se trouvent sur leur surface. Ainsi, plus la surface est grande, plus le nombre d'atomes autour des nanoparticules (NPs) est élevé, leur donnant des propriétés réactives prééminentes par rapport à leurs équivalents micrométriques.

L'importance stratégique de ces propriétés a été largement reconnue au début des années 2000. En 2000, les États-Unis ont créé la National Nanotechnology Initiative (NNI), qui a catalysé un large éventail de projets de nanotechnologie à travers diverses agences fédérales. Peu après, en 2001, la National Science Fondation (NSF) a pris les devants en finançant environ vingt centres de recherche dédiés pour stimuler la science fondamentale et l'innovation technologique dans ce domaine. Cet effort concerté a non seulement accéléré des avancées majeures en recherche, mais a aussi captivé l'imagination du public et attiré une attention médiatique généralisée.[8]

I.1.2. Définition :

Le terme « nanomatériau » fait l'objet de multiples interprétations. Cependant, la Commission européenne a établi en octobre 2011 une définition de référence dans une recommandation. Celle-ci décrit un nanomatériau comme une substance d'origine naturelle ou produite de manière intentionnelle ou non, composée de particules libres, agrégées ou agglomérées. Selon cette définition, au moins 50 % de ces particules (en distribution numérique) doivent présenter une ou plusieurs dimensions externes situées entre 1 nm et 100 nm. La recommandation ajoute qu'un matériau est également classé comme nanomatériau si

sa surface spécifique par volume dépasse $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, même si les critères de taille ne sont pas entièrement remplis. Par ailleurs, la norme ISO TS 80004-1 complète cette description en précisant qu'un nanomatériau possède au moins une dimension externe dans l'échelle nanométrique (1-100 nm), ou une structure interne/surface présentant des caractéristiques à cette échelle. [9]

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 nanostructures** qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructures, 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 nano objets 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.

- 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 dendrimères.

Il existe également des nanomatériaux produits par l'homme de façon non intentionnelle, appelés parfois particules ultra-fines, 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 ultra-fines naturelles sont présentes dans notre environnement, à l'image des fumées volcaniques ou des virus.[10]

I.1.4. Application des nanoparticules :

Toutes les principales catégories de matériaux sont impliquées : métaux, céramiques, diélectriques, oxydes magnétiques, polymères, carbones, entre autres. Grâce à leurs propriétés diversifiées et souvent novatrices, les nanomatériaux présentent un potentiel remarquable, et leurs applications offrent de vastes possibilités d'exploration. Ces matériaux favorisent ainsi des avancées progressives ou révolutionnaires dans divers secteurs comme la santé, l'industrie automobile, le bâtiment, l'agroalimentaire ou l'électronique.

Tableau I.1 : Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [11]

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...
Electronique 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 revêtements 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...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...

Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...

I.2. Oxyde de magnésium

Synonyme : magnésie ; magnésie usta

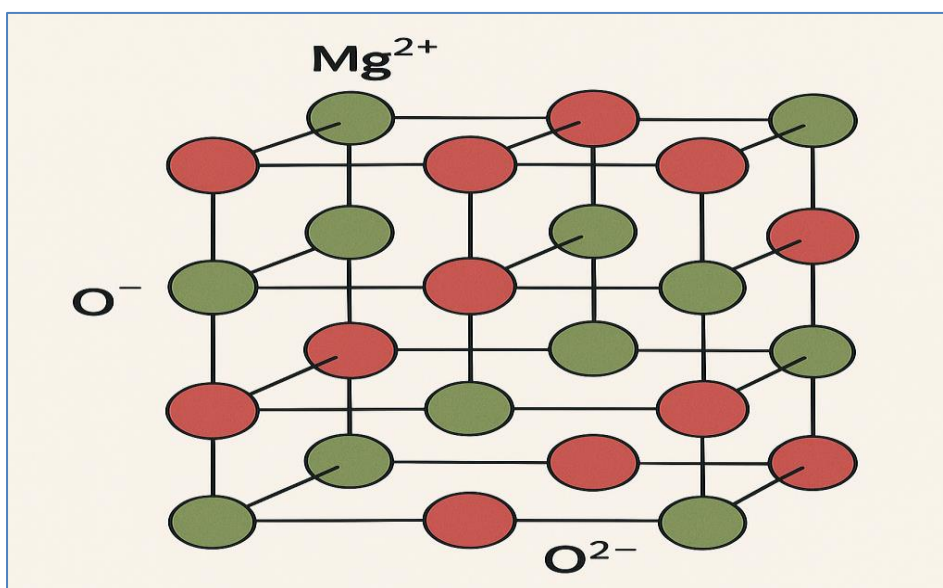


Figure I.1: Structure cristalline du MgO

I.2.1. Utilisations

L'oxyde de magnésium se trouve dans la nature sous forme du minéral péricale. Le produit commercial est fabriqué en plusieurs qualités, en fonction de la pureté, de la taille des particules et de la réactivité souhaitée. La magnésie frittée (composée de microcristaux

frittés), appelée *dead-burnedmagnesia*, est utilisée dans la production de briques réfractaires basiques pour les fours à ciment, les fours industriels et les creusets.

La magnésie calcinée à faible température, plus réactive que la version frittée, est utilisée pour la fabrication de divers sels de magnésium ; pour l'extraction de l'oxyde d'uranium à partir du minerai d'uranium ; comme complément minéral dans l'alimentation animale ; et dans de nombreuses applications catalytiques.

La magnésie calcinée à faible température de grade hautement réactif, disponible sous forme légère ou lourde, est utilisée dans les cosmétiques comme charge ; comme accélérateur pour la vulcanisation du caoutchouc ; comme ingrédient des antiacides ; ainsi que pour la préparation du magnésium métallique et de divers sels métalliques.

La magnésie fondue, sous forme concassée, est utilisée dans les fours à arc électrique et les appareils domestiques comme isolant.

I.2.2. Propriétés physiques :

Péricale : cristaux cubiques incolores et transparents ou poudre blanche très fine ; indice de réfraction : 1,736 ; densité : 3,58 g/cm³ ; dureté : 5,5 sur l'échelle de Mohs ; point de fusion : 2 852 °C ; point d'ébullition : 3 600 °C ; résistivité électrique : $1,3 \times 10^{15}$ ohm·cm à 27 °C ; pratiquement insoluble dans l'eau (86 mg/L à 30 °C) ; soluble dans les acides et les solutions de sels d'ammonium ; insoluble dans l'alcool.

I.2.3. Propriétés thermochimiques

$$\Delta H_f^\circ \quad -143.81 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ \quad -136.10 \text{ kcal/mol}$$

$$S^\circ \quad 6.44 \text{ cal/degree mol}$$

$$C_p \quad 8.88 \text{ cal/degree mol T}$$

$$\text{Conductivité thermique à } 27 \text{ °C : } 60,0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

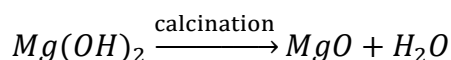
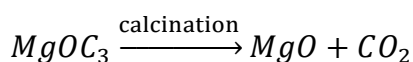
I.2.4. Production

Le dioxyde de magnésium est produit soit à partir de ses minéraux, soit à partir de l'eau de mer ou de la saumure. Parmi les minéraux, la magnésite (MgCO₃) et la dolomie (MgCO₃·CaCO₃) constituent les deux principales sources. On peut également l'obtenir à

partir de son minerai hydroxyde, la brucite ($Mg(OH)_2$). La calcination de ces minerais donne de l'oxyde de magnésium.

Les minerais contiennent généralement plusieurs impuretés, telles que la silice, l'alumine, l'oxyde de fer, ainsi que des oxydes et silicates de calcium et d'autres métaux. Le minerai est concassé, tamisé, puis les impuretés sont éliminées par divers procédés flottation par mousse, séparation magnétique, dissolution et par une large gamme de traitements chimiques adaptés à la nature des impuretés.

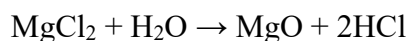
Souvent, le minerai de magnésium est d'abord transformé en l'un de ses sels (carbonate, hydroxyde, chlorure ou sulfate) par des procédés chimiques. La calcination de ce sel conduit alors à l'oxyde de magnésium.



Si la dolomie est la source, la décomposition thermique du $MgCO_3$ à 350 °C produit du MgO. À cette température, le $CaCO_3$ ne se décompose pas ; sa température de décomposition est de 850 °C.

L'oxyde de magnésium est également produit à partir de l'eau de mer et de saumures souterraines. L'ion magnésium est précipité sous forme d'hydroxyde en traitant l'eau de mer par de l'hydroxyde de calcium ou de sodium, après une série d'étapes de concentration (voir « magnésium »). L'hydroxyde ainsi obtenu est ensuite calciné pour donner l'oxyde.

Si la saumure est la source, elle est concentrée, purifiée puis calcinée :



La température de calcination est un paramètre crucial dans le procédé de production, car elle détermine la taille des particules, la pureté et la réactivité du produit. À une température de calcination de 1 400 à 1 700 °C, on obtient un produit dense, microcristallin et fritté, dit dead-burned. Lorsque le carbonate ou l'hydroxyde de magnésium est calciné à 600–700 °C, on obtient un produit caustique (caustic-burned).

Une magnésie caustique de grade léger (densité 2,9), hautement réactive et contenant encore une certaine teneur en eau et en dioxyde de carbone, se forme à environ 600 °C. En

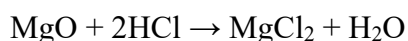
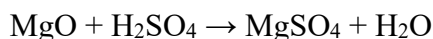
revanche, une magnésie caustique de grade lourd, plus dense, se produit lorsque le carbonate ou l'hydroxyde est calciné à 800–900 °C.

On peut également préparer de l'oxyde de magnésium en chauffant du magnésium métallique en présence d'oxygène.

I.2.5. Réactions

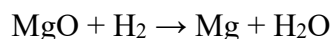
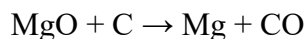
Contrairement à l'oxyde de calcium, à température ambiante, l'oxyde de magnésium est stable dans l'eau. Il y a très peu de formation d'hydroxyde de magnésium. Toutefois, la réaction est rapide à températures élevées.

Les acides forment leurs sels de magnésium qui, s'ils sont solubles dans l'eau, peuvent être isolés par évaporation de la solution :



Le chauffage de l'oxyde de magnésium en présence de dioxyde de carbone donne du carbonate de magnésium, MgCO_3 .

L'oxyde peut être réduit en magnésium métallique en chauffant avec un agent réducteur tel que le carbone ou l'hydrogène à des températures élevées :



I.2.6. Analyse

Composition élémentaire : Mg 60,32 %, O 39,68 %. L'oxyde peut être identifié de manière non destructive par des méthodes de diffraction des rayons X. La teneur en oxygène peut être déterminée par microanalyse élémentaire. Le magnésium peut être analysé par spectrométrie d'absorption atomique (AA) ou par spectrométrie d'émission atomique à plasma induit par haute fréquence (ICP), après dissolution de l'oxyde dans l'acide nitrique et dilution appropriée avec de l'eau.[12].

I.3. Procédés de synthèse des nanomatériaux:

Les procédés actuels permettant la fabrication de nanomatériaux sont classés en trois grandes catégories :

1. Procédés par voie physique :

- L'évaporation/condensation.
- L'ablation laser.
- La décharge électrique.
- Les flammes de combustion.
- La pyrolyse laser.
- Les micro-ondes.
- L'irradiation ionique ou électronique.
- La décomposition catalytique.
- Les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Déposition), etc.

2. Procédés par voie chimique :

- Les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Déposition).
- Les réactions en milieu liquide : co-précipitation chimique, hydrolyse, etc.
- Les réactions en milieu solide.
- Les fluides supercritiques avec réaction chimique.
- Les techniques sol-gel : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal, etc.

3. Procédés par voie mécanique :

- Le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse.
- La consolidation et la densification.
- Les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc. [13]

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 pourrons 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 configurations : monolithes, poudres, particules, fibres ou tubes, couches minces ou de constituants structuraux [14].

Chapitre II

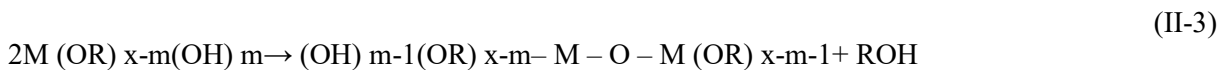
Technique sol-gel et les méthodes de caractérisation

II.1 Synthèse des Nanoparticules par Sol-Gel :

À la fin des années 1970, les procédés Sol-Gel ont été développés et largement adoptés pour la fabrication de matériaux présentant des propriétés spécifiques dans les domaines de l'optique, de l'électronique, de la chimie et de la mécanique [15].

Le principe de cette méthode repose sur des réactions de polymérisation inorganiques. Le procédé Sol-Gel se déroule en quatre étapes principales : l'hydrolyse, la polycondensation, le séchage, puis la décomposition thermique.

Le précurseur (M), qu'il soit métallique ou non métallique, subit une hydrolyse en présence d'eau ou d'un alcool selon la réaction suivante (II-1). Cette étape est suivie par une condensation, qui peut se produire en milieu aqueux (réaction II-2) ou alcoolique (réaction (II-3) [16] :



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



Le contrôle du **pH** de la solution, par l'ajout d'un acide ou d'une base, permet de favoriser l'hydrolyse de l'ion précurseur. Après l'évaporation du solvant, la solution se transforme en gel. La taille des nanoparticules obtenues dépend de plusieurs paramètres opératoires tels que la composition de la solution, le pH et la température.

La maîtrise de ces conditions permet non seulement de contrôler la taille des particules, mais aussi de choisir la nature du produit final. En fonction du traitement thermique appliqué, on peut obtenir soit des poudres, soit des xérogels [16, 17]. (Voir Figure II.1)

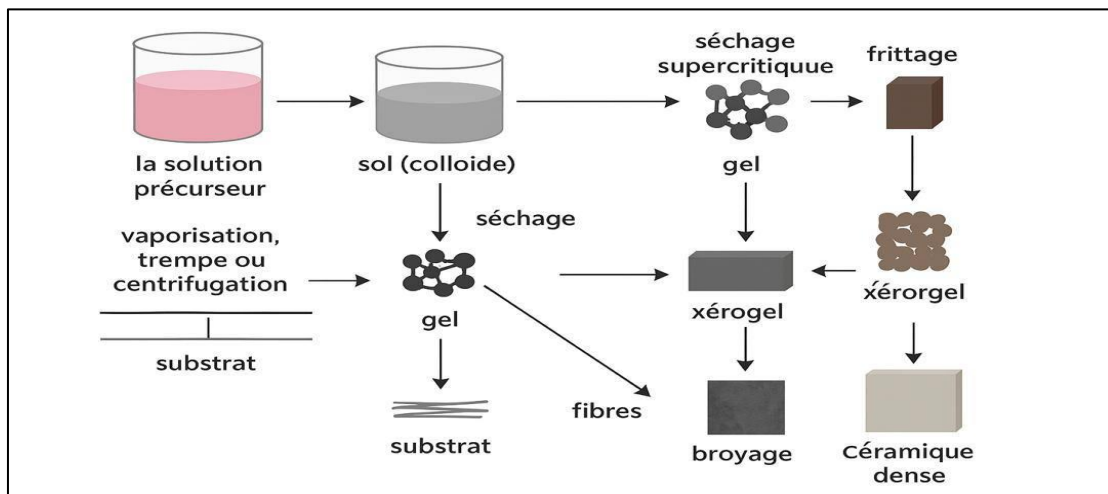


Figure II.1: Différentes étapes de la méthode sol-gel [17]

Une large gamme de nanoparticules a été synthétisée à l'aide de la méthode Sol-Gel. Parmi les exemples notables :

- Murillo, G.C., et al., (2015) ont fabriqué des nanoparticules de ZnO de structure hexagonale de wurtzite avec une taille moyenne de 30 nm [19].

- Sönmezoğlu, S. et son équipe (2013) ont développé des nanoparticules de CdO dopées au tellure (Te), et ont étudié l'effet du dopage sur la taille des particules [20].

- De la même manière L. Arab et coll. ont observé les mêmes remarques lors de la synthèse des nanoparticules de 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 [21]

- Pan, H. et collaborateurs (2005) ont synthétisé et caractérisé du TiO_2 pur ainsi que des nanoparticules dopées au $\text{Nb}^{5+}/\text{TiO}_2$ et $\text{Ta}^{5+}/\text{TiO}_2$ [22].

Cependant, cette technique présente certains inconvénients. Parmi eux, on note le coût élevé des précurseurs chimiques, un rendement souvent faible, la faible densité des produits obtenus (nécessitant un recuit à haute température pour les densifier), ainsi que la présence éventuelle de résidus de carbone ou de composés organiques. Certains de ces résidus peuvent être toxiques, ce qui rend indispensable une étape de purification complexe pour les matériaux de haute pureté. Enfin, la manipulation de grandes quantités de solvants pose également des défis en matière de sécurité et d'environnement [17, 21].

II.2. Techniques de caractérisation des nanoparticules :

Afin d'évaluer les différentes propriétés des nanoparticules élaborées, et d'optimiser les conditions de synthèse pour obtenir des résultats satisfaisants, chaque échantillon doit être soumis à une série d'analyses. Ces analyses permettent de mieux comprendre l'impact des paramètres de synthèse sur les caractéristiques finales du produit.

Parmi les techniques les plus couramment utilisées, on retrouve :

La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge, et la spectroscopie UV-visible.

Ces outils analytiques permettent de caractériser la structure, la morphologie, la composition chimique et les propriétés optiques des nanoparticules.

II.2.1 Caractérisation Structurale par Diffraction de rayon X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive permettant d'étudier l'organisation structurale à longue distance de la matière cristalline. Elle repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X monochromatiques (de longueur d'onde λ) et les atomes d'un cristal. Lors de cette interaction, une partie du rayonnement est diffusée de manière cohérente par les plans atomiques du matériau. Pour que l'intensité du faisceau diffracté soit détectable, les ondes diffusées par les différents atomes doivent interférer constructivement, c'est-à-dire être en phase.

Les rayons X, des ondes électromagnétiques dont les longueurs d'onde varient entre 0,1 Å et 10 Å, sont idéaux pour explorer les cristaux métalliques. En radiocristallographie, on utilise généralement des longueurs d'onde proches de 1 Å, ce qui correspond à l'échelle des distances interatomiques dans ces matériaux. L'analyse consiste à comparer les spectres de diffraction obtenus avec ceux de composés de référence, catalogués dans des bases de données, afin d'identifier les phases cristallines présentes .

Cette technique met ainsi en lumière l'arrangement périodique des atomes dans le réseau cristallin, grâce à la diffraction cohérente générée par la régularité structurale du matériau.[23]

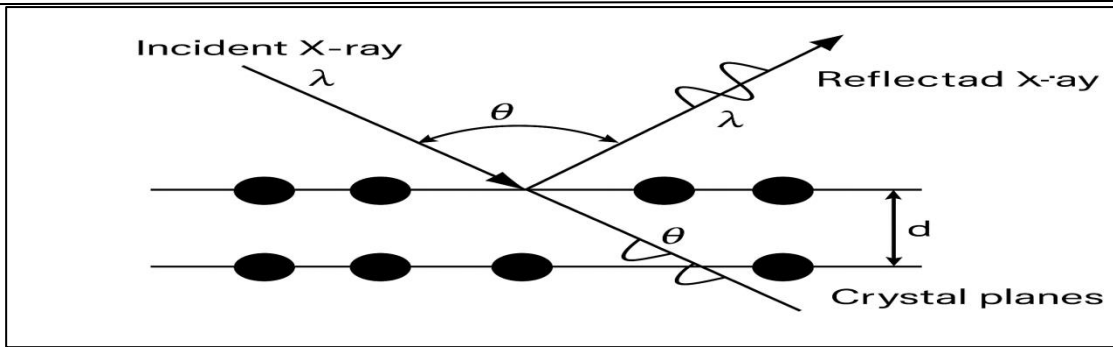


Figure II.2 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par réseau cristallin.

Cette condition de diffraction est connue sous le nom de loi de Bragg qui s'exprime sous la forme : $2d \sin \theta = n \cdot \lambda$ (Eq.1)

Où d : est la distance entre deux plans cristallographiques.

θ : est l'angle d'incidence des rayons X avec le plan atomique.

n : est l'ordre de réflexion (nombre entier) et

λ : est la longueur d'onde des rayons X.

Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre Rigaku Ultima IV (Figure II.3) en configuration horizontale θ - 2θ . Le rayonnement X a été généré par une source $\text{CuK}\alpha$, avec une longueur d'onde moyenne de $1,5406 \text{ \AA}$ à un potentiel d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA. L'enregistrement du spectre de diffraction a permis d'identifier le matériau analysé, d'estimer la taille des cristallites et de déterminer les paramètres de la maille cristalline.

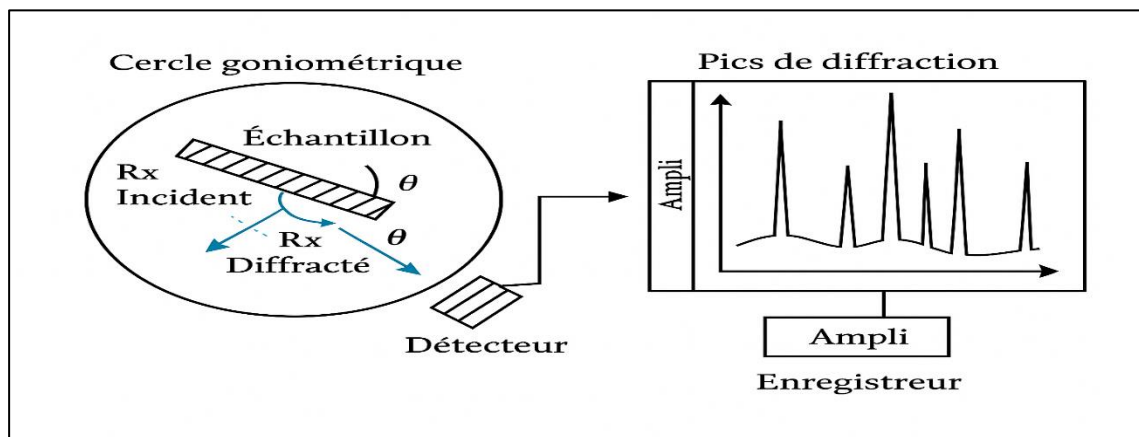


Figure II.3 : Illustration de la technique de mesure $\theta/2\theta$.

II.2.2 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge:

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode analytique étudiant les interactions entre la matière et le rayonnement infrarouge du spectre électromagnétique. Principalement basée sur l'absorption lumineuse, cette technique permet d'identifier des composés chimiques ou d'analyser la composition moléculaire d'un échantillon .

Son principe repose sur les vibrations et rotations des molécules, qui se produisent à des fréquences spécifiques correspondant à des transitions entre niveaux d'énergie discrets. Ces fréquences de résonance dépendent de la géométrie moléculaire, des masses atomiques et des couplages vibrioniques. Pour qu'un mode vibratoire soit actif en IR, il doit induire une variation du moment dipolaire permanent de la molécule .

Les molécules diatomiques présentent un unique mode d'élongation de liaison, tandis que les structures polyatomiques exhibent des vibrations conjuguées. Ces interactions génèrent des bandes d'absorption caractéristiques, corrélées à des groupes fonctionnels spécifiques (ex. liaisons C=O, O-H).

L'analyse implique l'irradiation de l'échantillon par un faisceau infrarouge. La mesure de l'énergie absorbée à différentes longueurs d'onde s'effectue soit par balayage séquentiel, soit via un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) permettant une acquisition simultanée. Le spectre résultant, représenté en absorbance ou transmittance, révèle des pics d'absorption dont l'interprétation éclaire la structure moléculaire .

Bien qu'optimale pour les composés covalents purs à spectres simples, cette méthode s'étend à l'étude de mélanges complexes grâce aux progrès instrumentaux. La complexité structurale augmente cependant le nombre de bandes d'absorption, nécessitant des approches analytiques avancées.[17]

II.2.2.1. Principe :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode analytique essentielle pour identifier les liaisons chimiques au sein d'une molécule. Son principe repose sur la corrélation entre les fréquences de vibration observées expérimentalement et les prédictions théoriques issues de la

mécanique vibratoire, qui modélise ces fréquences en fonction des constantes de force des liaisons .

Cette technique permet une caractérisation précise des groupements moléculaires, révélant des informations structurales telles que la conformation moléculaire ou les interactions interatomiques. Concrètement, l'échantillon est exposé à un rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge moyen ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$) [25]. Le champ électrique de l'onde interagit avec les moments dipolaires des entités moléculaires présentes dans le matériau. Lorsque la fréquence du rayonnement coïncide avec celle d'un mode vibratoire moléculaire, cette résonance provoque l'excitation des liaisons concernées et l'absorption sélective de l'énergie incidente. La position des bandes d'absorption dans le spectre IR est ainsi directement liée à la nature chimique des liaisons.

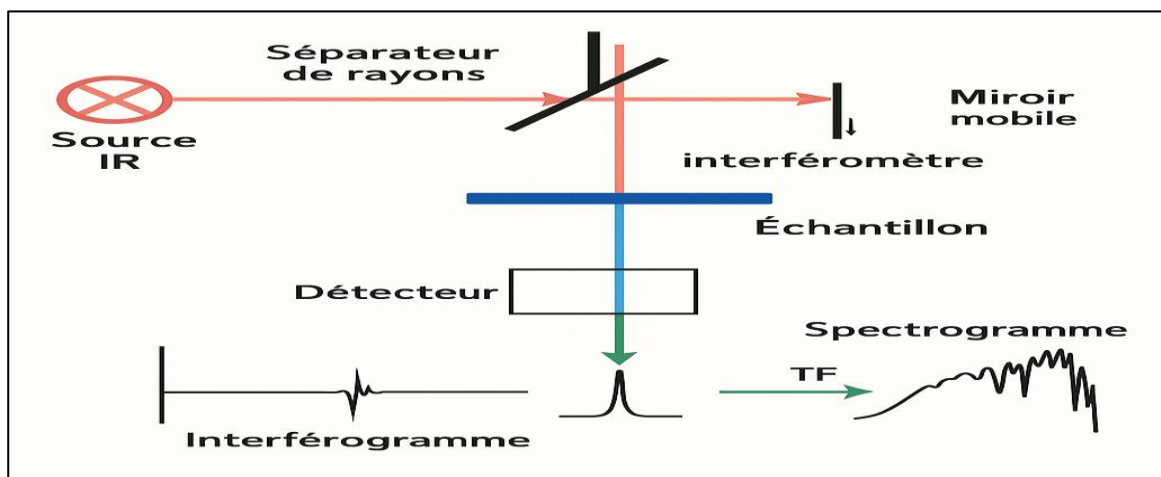


Figure II.4 : Schéma de principe de l'analyse de par spectroscopie d'absorption infrarouge [26].

La source émet dans le centre infrarouge et la totalité du rayonnement est envoyée vers interféromètre de Michelson, le cœur de l'instrument. L'intensité du rayonnement de la source est divisée en deux : 50% retournent à la source et 50% (2 fois 25%) sont recombinaés de manière cohérente et envoyés vers l'échantillon. L'intensité des interférences créées par le séparateur de rayons est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile (c-à-d. en fonction du temps) pour constituer un interférogramme .

La transformée de Fourier de cet interférogramme permet d'obtenir un graphe dans l'espace des fréquences qui est directement exploitable.

II.2.3 Spectroscopie UV-Visible

II.2.3.1. Généralités

La spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) est une méthode analytique basée sur l'interaction entre un rayonnement lumineux (200 nm – 1400 nm) et les espèces chimiques (molécules, ions, complexes). Ce domaine spectral englobe l'ultraviolet (200-400 nm), le visible (400-750 nm) et le proche infrarouge (750-1400 nm) [27]. Lors de l'exposition à ce rayonnement, ces espèces subissent des transitions électroniques entre niveaux d'énergie moléculaires ou atomiques .

Les analyses sont majoritairement réalisées en phase liquide, mais des échantillons gazeux ou solides (comme dans notre étude) peuvent également être examinés. Le spectre UV-Vis, généralement représenté sous forme d'une courbe d'absorbance en fonction de la longueur d'onde, traduit l'énergie absorbée par l'échantillon à chaque longueur d'onde. Cette absorbance, proportionnelle à la concentration (loi de Beer-Lambert), permet d'identifier des chromophores et de quantifier des espèces en solution.

II.2.3.2. Principe

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique analytique reposant sur un appareil appelé spectrophotomètre UV-Vis. Son fonctionnement consiste à mesurer l'intensité lumineuse transmise à travers un échantillon (I) et à la comparer à celle d'un témoin (I_0) contenant uniquement le solvant, placé dans une cuve identique. Le rapport $T = I/I_0$, exprimé en pourcentage (%), définit la transmittance. L'absorbance (A) est ensuite calculée à partir de cette transmittance selon la relation :

$$A = -\text{Log}(T) \dots \dots \dots \text{(Eq. 2)}$$

Un spectrophotomètre UV-Vis standard comprend quatre composants principaux :

1 .Une source lumineuse :

- **Lampe à filament de tungstène** (350-1700 nm, domaine visible/proche IR) .
- **Lampe à deutérium** (190-400 nm, domaine UV) .

- **Lampe à xénon** ou **diodes électroluminescentes (LED)** pour une couverture UV-Vis étendue [28].

2 .**Un système de focalisation** (monochromateur équipé d'un réseau de diffraction) isolant une longueur d'onde spécifique .

3. **Un porte-échantillon** pour solutions, gaz ou solides.

4 .**Un détecteur** :

- **Photodiode** ou **photomultiplicateur** pour les mesures séquentielles .
- **Capteur CCD** ou **barrette de photodiodes** permettant l'acquisition simultanée du spectre entier en quelques millisecondes.

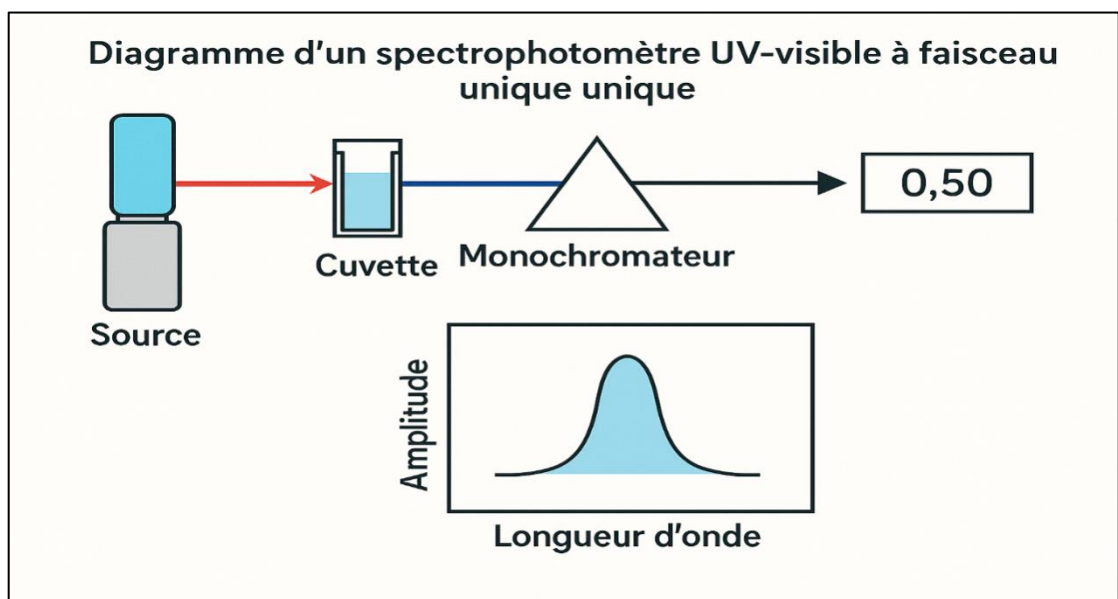


Figure II.5 : Diagramme d'un spectrophotomètre UV-visible à faisceau unique.

Les spectrophotomètres UV-Visible se déclinent principalement en deux configurations : à simple faisceau et à double faisceau, chacune adaptée à des contextes spécifiques .

Configurations instrumentales

▪ Spectrophotomètre à simple faisceau :

- **Fonctionnement** : La totalité du faisceau lumineux traverse la cuve contenant l'échantillon. La mesure de référence (I_0) nécessite le remplacement de l'échantillon par un "blanc" (solvant seul) .

- **Applications** : Principalement utilisés dans l'enseignement ou l'industrie pour leur simplicité et leur coût réduit. Historiquement, il s'agit du premier dispositif développé.
- **Spectrophotomètre à double faisceau** :
 - **Fonctionnement** : Le faisceau est divisé en deux voies : l'une traverse l'échantillon, l'autre le blanc de référence .
 - **Détection** :
 - **Systèmes à deux détecteurs** (photodiodes ou photomultiplicateurs) : Mesurent simultanément les intensités des deux faisceaux .
 - **Systèmes à un détecteur** : Un séparateur optique alterne rapidement entre les faisceaux, permettant une comparaison en temps réel.
 - **Avantages** : Compensation automatique des variations de source lumineuse, idéal pour les analyses haute précision .
- **Préparation des échantillons**

Les échantillons analysés sont majoritairement des solutions, mais des gaz ou solides peuvent également être étudiés. Ils sont placés dans des cuvettes, des récipients transparents aux longueurs d'onde d'intérêt .

- **Caractéristiques des cuvettes** :
 - **Forme** : Parallélépipédique, avec un chemin optique standardisé (généralement 1 cm, correspondant au paramètre l dans la loi de Beer-Lambert).
 - **Matériaux** :
 - **Quartz/silice fondue** : Transparents de l'UV (190 nm) au proche infrarouge (3 000 nm), adaptés aux analyses UV-Vis-NIR .
 - **Verre ou plastique** : Limités au domaine visible et proche infrarouge (au-delà de 340 nm), car absorbants dans l'UV .
 - **Utilisations alternatives** : Certains instruments acceptent des tubes à essai comme cuvettes économiques [28].

II.2.3.3. Loi de Beer-Lambert

La spectrophotométrie UV-Visible est couramment utilisée en **analyse quantitative** pour déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution, via la **loi de Beer-Lambert** :

$$A_\lambda = -\log_{10} I/I_0 = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot c \dots\dots\dots (\text{Eq. 3})$$

Où :

A_λ : Absorbance (ou densité optique) à la longueur d'onde λ , sans unité .

$T = I/I_0$: Transmittance de la solution (sans unité), avec I = intensité transmise et I_0 = intensité incidente .

ϵ_λ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), dépendant de :

- La **longueur d'onde** (λ).
- La **nature chimique** de l'espèce.
- La **température** et la **pression**.

Il s'agit d'une constante intrinsèque à la molécule dans un solvant donné, exprimée aussi en $\text{AU} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**Absorbance Unit** par molarité et centimètre) .

L : Longueur du trajet optique (en cm), correspondant à l'épaisseur de la cuvette.

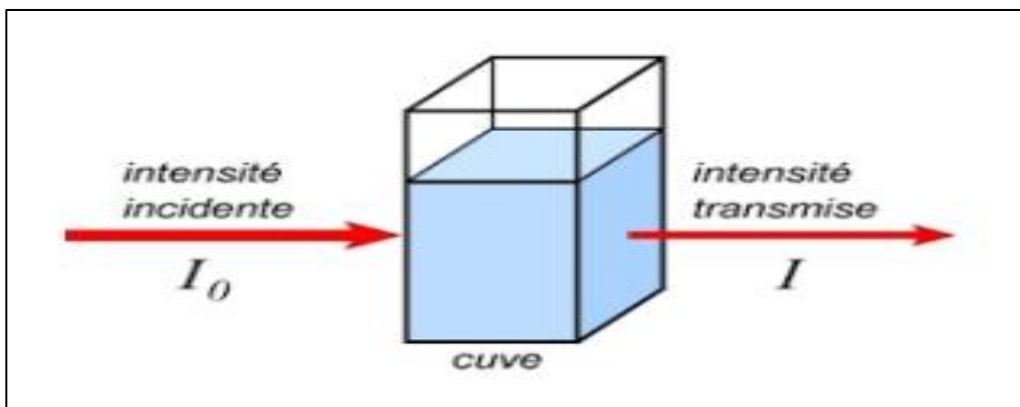


Figure II.6 : Phase de la cuve d'UV.

Chapitre III

Méthode de synthèse de la nanoparticule

Introduction :

Ce chapitre présente l'aspect expérimental de notre travail, en décrivant la préparation de nanoparticules de MgO et nano composite MgO 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 :

- La spectroscopie UV-visible.
- Spectroscopie infrarouge FT-IR.
- Diffraction des rayons X.

III.1. Propriétés physiques et chimiques des matériaux utilisés :

III.1.1. Chlorure de magnesium:

- Apparence : solide de formes variables, inodore, déliquescent, blanc
- Formule: MgCl_2 (anhydre) $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (hexahydrate)
- Masse molaire : $95,211 \pm 0,005$ g/mol, Cl 74,47 %, Mg 25,53%,
203,31 g/mol (hexahydrate)
- T° de fusion : 712 °C (chauffage rapide)

III.1.2. Hydroxyde de sodium :

- Apparence : Solide de formes variées, blanc, fluide, inodore.
- Formule : NaOH
- Masse molaire : $39,9971 \pm 0,0004$ g/mol
- T°fusion : 318°C

III.1.3. Acideascorbique:

- Apparence :
- Formule : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
- Masse molaire : $176,1241 \pm 0,0072$ g/mol C 40,92 %, H 4,58 %, O 54,5 %.
- T°fusion : 190 – 192 °C

III.2. Préparation du composé :

III.2.1. Formation du nano :

III.2.1.1. Trois béchers :

- **Bécher de 900 ml** : contenant une solution d'acide ascorbique (0,1 g et 0,001 mol/l / 600 ml d'eau distillée) avec un agitateur magnétique.
- **Bécher de 500 ml** : contenant une solution de chlorure de magnésium ($MgCl_2$) (3,05 g et 0,05mol/l / 300 ml d'eau distillée) avec un agitateur magnétique.
- **Bécher de 500 ml** : contenant une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) (32 g et 0,01 mol/l / 400 ml d'eau distillée) avec un agitateur magnétique.

III.2.1.2. Étape de fusion:

- Fusionner les deux premières solutions dans un seul bécher à l'aide d'un agitateur magnétique.

III.2.1.3. Étape de chauffage:

- Placer le mélange sur une plaque chauffante avec agitation magnétique.
- Régler la température à 80 °C.

III.2.1.4. Étape d'ajout:

- Utiliser une burette graduée pour ajouter quelques gouttes de la solution de NaOH tout en surveillant le changement de couleur.
- Couvrir le bécher avec du papier aluminium.

III.2.1.5. Étape finale:

- Poursuivre l'agitation et le chauffage pendant une heure et 30 min à 80 °C.
- Puis laisser le mélange refroidir à température ambiante jusqu'à la formation d'un gel nanométrique.

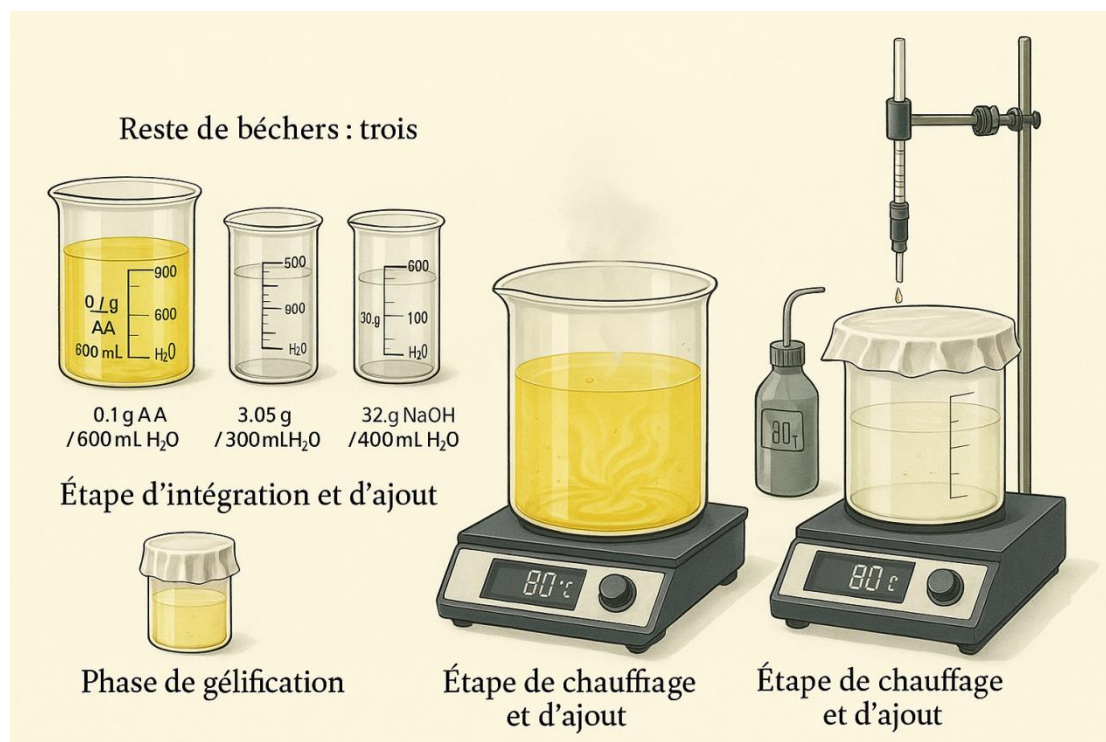


Figure III.1 : Schéma de Processus de Formation du nano.

III.2.2. Centrifugation:

- Récupérer les sédiments obtenus lors du processus précédent.
- Placer les tubes de centrifugation dans le rotor de la centrifugeuse.
- Déterminer la vitesse de centrifugation requise, qui dans ce cas est de 3000 tours par minute (RPM).
- Régler le temps de centrifugation à 5 minutes, ce qui est généralement suffisant pour séparer efficacement les sédiments du solvant.

III.2.3. Séchage:

- Le produit obtenu après centrifugation est soumis à un processus de séchage.
- Pour cela, il est placé dans un bécher à une température de 90 °C pendant 19 heures.

III.2.4. Calcination:

- Après le séchage du matériau à l'étape précédente, nous passons à l'étape suivante, qui est le processus de calcination.
- Au cours de cette étape, l'échantillon est introduit dans un four à une température de 500 °C pendant trois heures.

Ce processus de calcination entraîne des changements chimiques dans le matériau.

➤ Mécanisme de la synthèse:

Le mécanisme général de la formation de nanoparticules implique une phase d'activation initiale. C'est là que les ions métalliques (Mg^{2+}) sont réduits de leur état d'oxydation mono ou divalente à des états zéro Valens et que se produit une nucléation hétérogène des atomes métalliques réduits. Elle est suivie par une phase de croissance appelée mûrissement d'Ostwald, la dissolution et la redéfinition de petites particules contiguës sur les surfaces de particules plus grosses [29]. La phase de terminaison est l'étape finale où la plante extrait la capacité de stabiliser la nanoparticule métallique acquiert la conformation la plus favorable (plus stable) sur le plan énergétique [30, 31]. La figure III-2 montre le mécanisme schématique détaillé de la formation de nanoparticules.

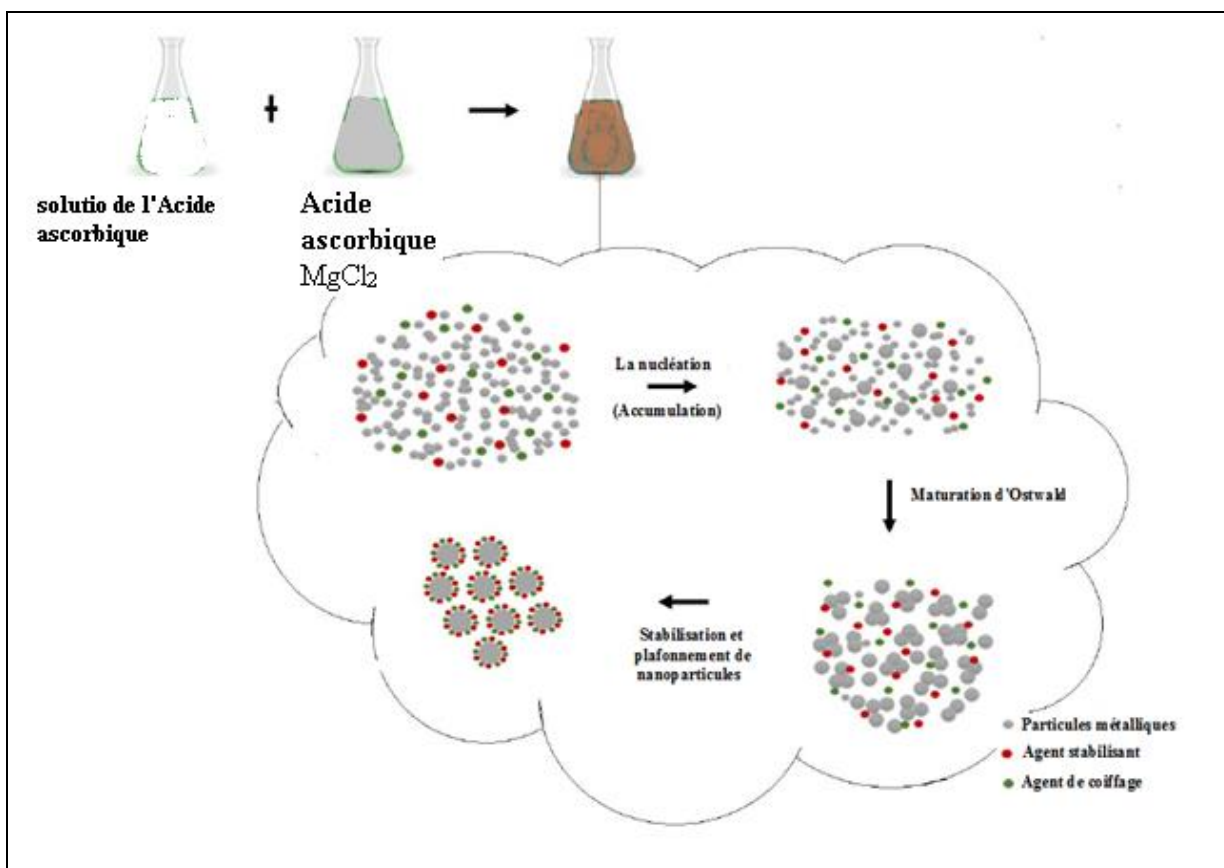


Figure III.2 : Mécanisme de formation de nanoparticules [31].

Bien que le mécanisme exact de synthèse des nanoparticules à l'aide de précurseur n'ait pas été conçu, il a été suggéré que différents composants sont responsables de la synthèse des nanoparticules. [32]

Nous avons montré une possibilité de mécanisme pour la formation des nanoparticules de MgO à partir des ions de Mg (II) et solution d'acide ascorbique.

III.3. Résultats et discussion :

III.3.1. UV-Vis :

Les spectres UV-Vis de la solution contenant les nanoparticules de MgO sont présentés dans la figure III-3.

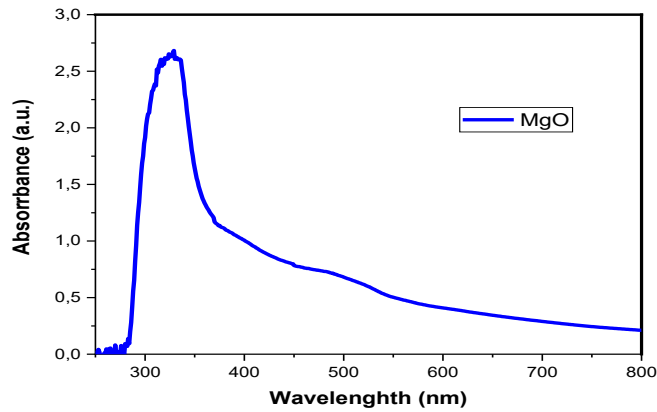


Figure III.3 : Spectres UV-Vis du MgO.

Comme on peut le voir, le maximum d'absorption est situé autour de 325 nm, indiquant la formation effective de nanoparticules d'oxyde de magnésium après la réaction avec solution d'acide ascorbique [33].

En utilisant la relation de Tauc, donnée par l'équation (III-1) : [34]

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \dots\dots\dots (III-1)$$

Où

$h\nu$: Est l'énergie des photons,

E_g : est la bande interdite optique du matériau, la valeur de E_g des nanoparticules de MgO a été estimée.

Cette valeur est généralement plus élevée que celle de MgO massif en raison de l'effet de confinement quantique, lié à la petite taille cristalline (< 19 nm).

III.3.2 Analyse FTIR :

La caractérisation par spectroscopie FTIR a été réalisée afin d'identifier les différentes liaisons chimiques impliquées dans la synthèse des nanoparticules d'oxyde de magnésium (MgO). Le spectre FTIR des nanoparticules de MgO présente une bande d'absorption intense autour de 670–875 cm^{-1} , caractéristique des vibrations d'élongation de la liaison Mg–O, confirmant ainsi la formation de l'oxyde de magnésium.

On observe également des bandes plus faibles aux environs de 1400–1500 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} , attribuées respectivement aux vibrations de groupes O–H et C–O, indiquant la présence résiduelle d'humidité adsorbée ou de précurseurs organiques utilisés lors de la synthèse (comme l'éthanol ou les citrates).

Ce spectre témoigne donc d'une bonne pureté des nanoparticules de MgO, avec de légères traces de composants de surface liées aux conditions de préparation.

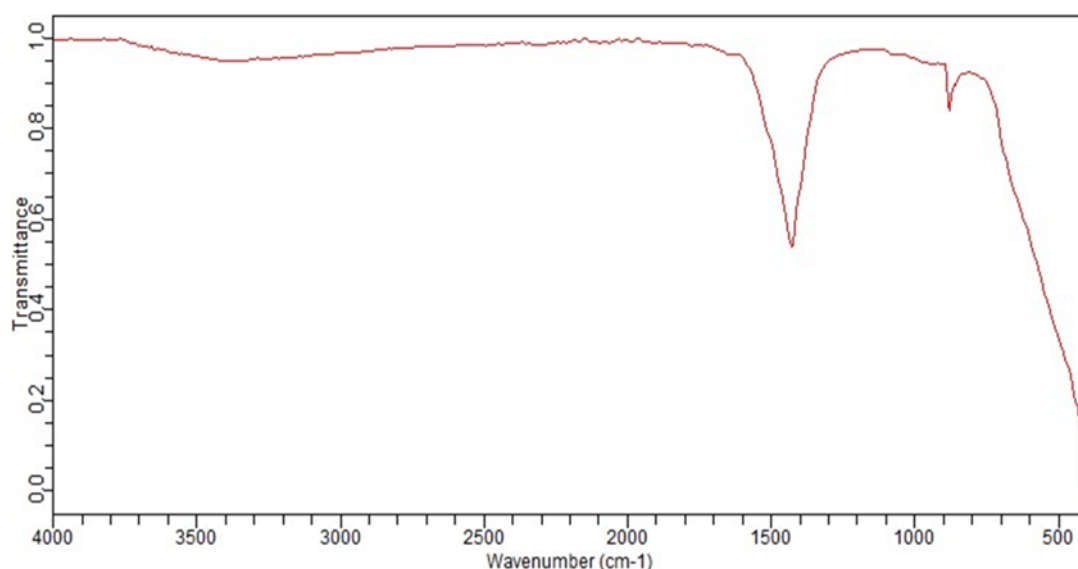


Figure III.4 : Spectres FTIR des nanoparticules de MgO.

Finalement, le pic important 833 cm^{-1} est caractéristique de l'oxyde de magnésium (MgO), correspondant aux vibrations de liaison Mg–O.

Ces résultats confirment la formation des nanoparticules de MgO avec une stabilisation probable par la solution d'acide ascorbique utilisé.

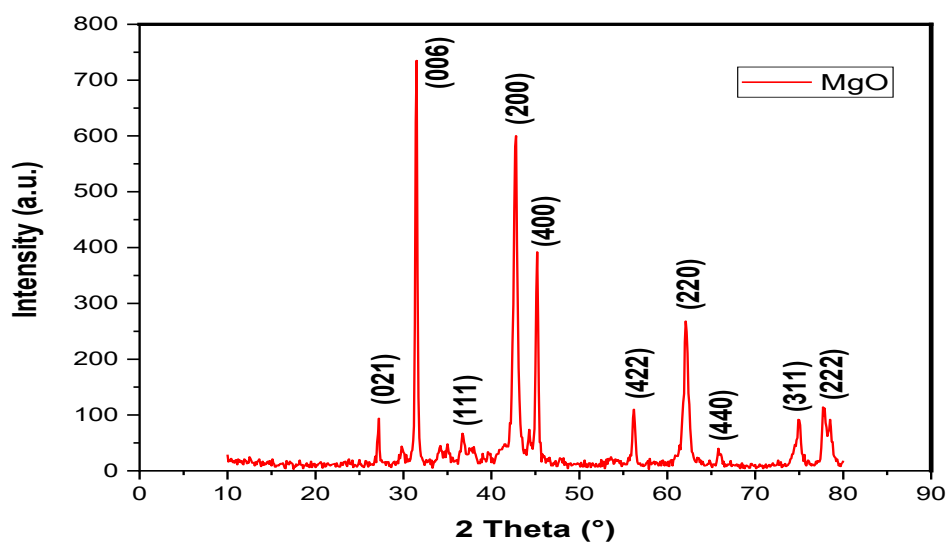
III.3.3 Analyse par diffraction des rayons X (XRD) :

La structure et la taille des particules des oxydes de magnésium ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (PROTO AXRD Benchtop) utilisant un rayonnement Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) dans une gamme d'angles 2θ allant de 20° à 80° .

La figure III-5 présente le diagramme de diffraction des nanoparticules de MgO. Comme on peut le voir, des pics de diffraction apparaissent dans l'ensemble des spectres des échantillons. Différents plans cristallins tels que (111), (200), (220), (311) et (222) sont présents, correspondant à la structure cubique à faces centrées du MgO, conformément à la carte JCPDS n° 75-1525.

De plus, aucun pic correspondant à des impuretés n'a été observé dans les spectres DRX.

Les pics non identifiés dans le diffractogramme X peuvent correspondre à des phases secondaires telles que MgCO₃ et Mg(OH)₂, qui sont des produits courants résultant de l'exposition du MgO à l'humidité ou au dioxyde de carbone pendant ou après la synthèse, en particulier lorsque la calcination n'a pas été effectuée à une température suffisamment élevée ou que l'échantillon a été stocké dans des conditions non hermétiques.



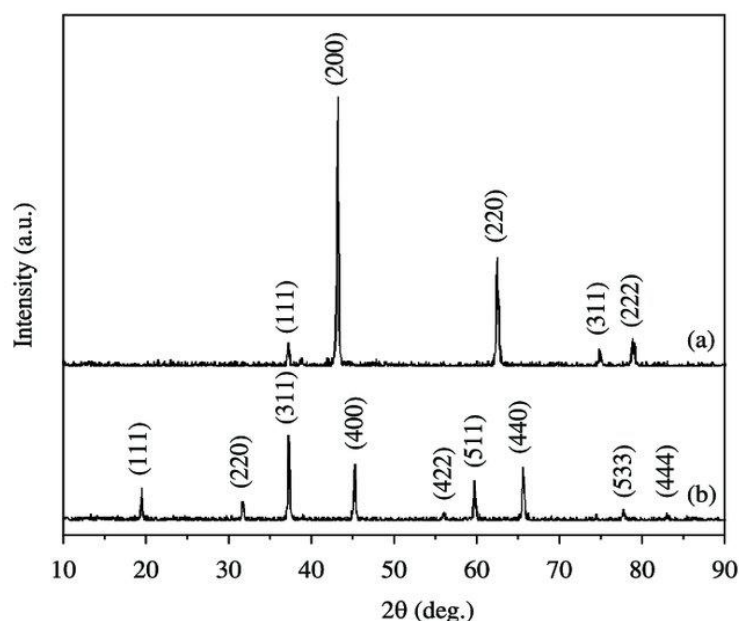


Figure III.5 : (a) spectre DRX des nanoparticules de MgO. (b) Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres de MgO et de) Poudre de MgO après traitement thermique à 800 °C ; et b) Poudre d'après traitement thermique à 1200 °C. (JCPDS n° 75-1525).

La taille moyenne des cristallites a été estimée selon l'équation de Scherrer [35] :

$$D_{XRD} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (III-2)$$

Où **D** est la taille des cristallites,

λ est une longueur d'onde d'incidence des rayons X,

β est la demi-largeur totale (FWHM) en radians,

K est un facteur de forme, ayant une valeur de 0,9 dans le cas récent,

θ est l'angle de Bragg.

La taille moyenne des cristallites a été trouvée $D=19,66$ nm.

Conclusion

Par conséquent, la réduction des ions de magnésium est un signe de la formation de nanoparticules d'oxyde de magnésium par le changement de la couleur du mélange réactionnel de la blanche au marron. Ces résultats confirment la formation des nanoparticules de MgO avec une stabilisation probable par la solution d'acide ascorbique utilisé.

Chapitre IV

L'application antioxydant (DPPH)

Introduction :

Ce chapitre a pour but d'évaluer la capacité du composé nanométrique MgO à capturer et à éliminer le radical libre 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) et de la comparera 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 la décoloration. La décoloration du DPPH peut être quantifiée par spectrophotométrie UV visible à une longueur d'onde de 517 nm. [36]

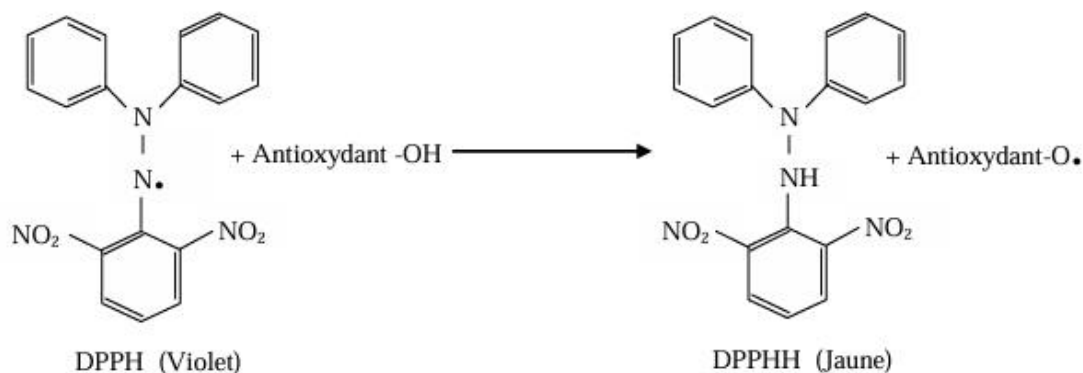


Figure IV.1: Piégeage du radical libre DPPH [37].

IV.1.1. 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 :

$$\% \text{Inhibition DPPH} = (\text{Abs (DPPH)} - \text{Abs (échantillon)}) / \text{Abs (DPPH)} \times 100 \quad (\text{IV-1})$$

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.[38]

Ce sont très instables et réagissent rapidement avec d'autres composants, essayant de capturer l'électron nécessaire pour acquérir de la stabilité.[39]

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) .[40]

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 .[41]

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

antioxydants 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 IC50 et de l'activité anti radicalaire :

La concentration inhibitrice à 50 % (aussi appelée EC50 pour Efficient Concentration 50%,) est la concentration de l'échantillon testé nécessaire pour réduire 50% du radical DPPH. Les IC50 sont calculées graphiquement par les régressions linéaires ou logarithmiques des pourcentages d'inhibition en fonction de différentes concentrations de chacun des extraits testés. [42]

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 d'êtes 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 différentes concentrations (0,5 mg/ml), (0,25mg/ml), (0,125 mg/ml), (0,0625 mg/ml), (0,0312 mg/ml), (0,0156 mg/ml) .

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

Nous prenons 0,1 ml de solution de 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

Chapitre IV L'application antioxydant (DPPH)

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.

C (mg/ml)	0.25	0.125	0.0625	0.03125	0.0156
PI%	64.79	40.75	28.74	20.04	16.12

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Où :

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

$$I_{\text{Sample}} = \frac{A_{\text{DPPH}} - A_{\text{Sample}}}{A_{\text{DPPH}}} \quad (\text{IV-2}) [43]$$

Où :

I_{Sample} = inhibition de l'échantillon.

A_{DPPH} = absorbance de la solution témoin de DPPH à 518 nm après 1 heure.

A_{Sample} = absorbance de la solution DPPH/échantillon à 518 nm après 1 heure de temps de réaction.

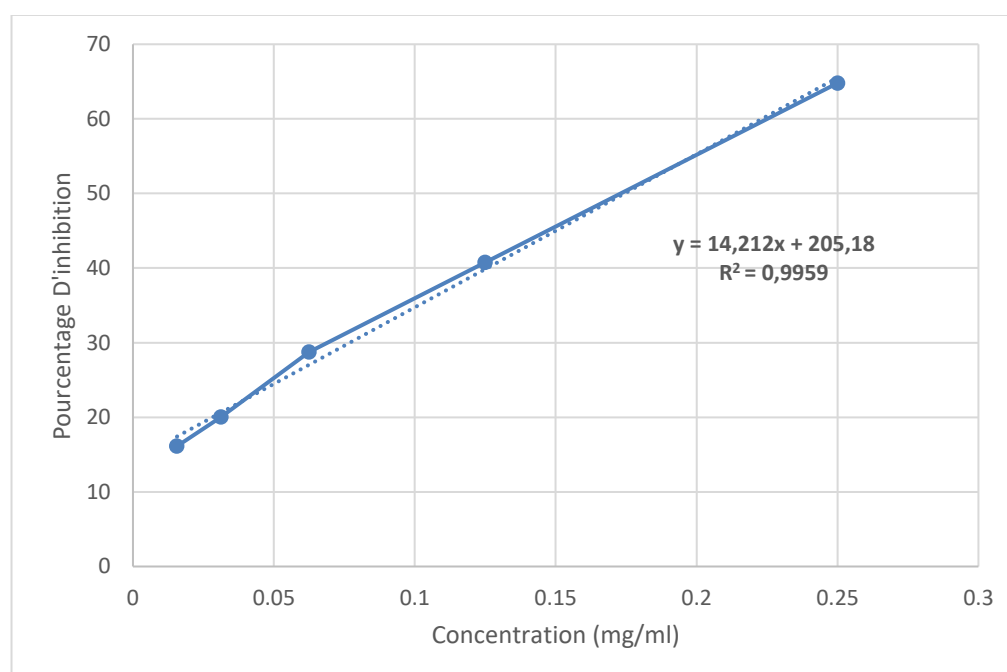


Figure IV.2: Activité antioxydant (DPPH) dès l'acide ascorbique.

IV.4.2. Test du 2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) pour MgO (NPs) :

Cet essai a pour objectif Évaluer la capacité antioxydant des NPs MgO à l'aide du test

Chapitre IV L'application antioxydant (DPPH)

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 MgO à différentes concentrations (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 MgO, préparez trois échantillons en suivant les étapes suivantes :

Nous prenons 0,1 ml de solution MgO, 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 MgO, 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.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Tableau IV.2 : Pourcentage d'inhibition pour MgO (NPs)

C (mg/ml)	0.125	0.0625	0.03125	0.0156	0.007812	0.003906	0.001953
PI%	56.84	53.78	52.42	51.15	50.31	49.36	48.42

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

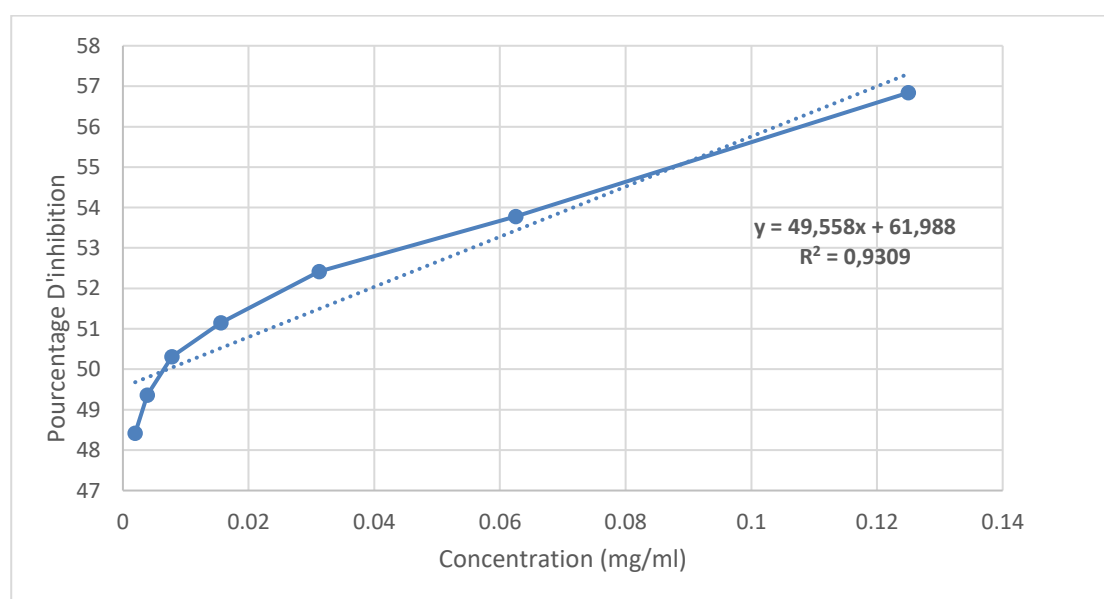


Figure IV.3: Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de MgO.

IV.4.3. Calcule des IC50 :

L'IC50, paramètre qui définit la concentration efficace du substrat qui cause l'aperte de 50% de l'activité du radical DPPH•, Plus la valeur de l'IC50 est petite plus l'extrait est considéré comme un antioxydant puissant.

Les IC50 calculées à partir des équations des régressions logarithmiques données précédemment pour l'acide ascorbique et MgO (NPs), les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : IC50 de réduction du DPPH par les extraits de MgO (NPs) et l'acide ascorbique.

Échantillons	IC50 mg/ml
Acide ascorbique	0.1744
MgO (NPs)	0,0071

Les résultats des IC50 présentés dans le tableau IV.3 montrent que la molécule de référence, l'acide ascorbique (IC50 = 0,1744 mg/ml), présente une activité antiradicalaire significative. Toutefois, la nanoparticule de MgO testée affiche une IC50 beaucoup plus faible (0,0071 mg/ml), indiquant une capacité antioxydante nettement supérieure.

Conclusion :

L'analyse des résultats révèle que la nanoparticule de MgO possède une remarquable capacité à inhiber les radicaux libres, traduisant ainsi de puissantes propriétés antioxydantes. En termes d'efficacité, elle surpasse même l'acide ascorbique, considéré comme l'un des antioxydants de référence.

Conclusion
Générale

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 MgO par la méthode simple du sol-gel. L'étude des nanoparticules est devenue un domaine de recherche essentiel en raison de leurs propriétés uniques et de leur potentiel d'application dans plusieurs secteurs, tels que la médecine, l'environnement, l'agriculture et la science des matériaux.

Ce mémoire vise à contribuer à ce domaine en synthétisant des nanoparticules de MgO et en étudiant leurs propriétés structurales, optiques et leur activité antioxydante potentielle. La technique sol-gel s'est avérée efficace pour l'obtention de nanoparticules de MgO, avec une taille cristalline estimée à environ 19,66 nm. Les analyses XRD, FTIR et UV-Vis ont permis de confirmer la formation du matériau et d'identifier ses caractéristiques fondamentales.

L'évaluation de l'activité de piégeage des radicaux superoxydes a révélé que les nanoparticules de MgO présentaient une activité antioxydante notable, suggérant un potentiel intéressant pour des applications futures dans la dépollution environnementale et certains domaines biomédicaux. Toutefois, des recherches complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes impliqués et optimiser leurs performances.

Recommandations :

Des études plus approfondies sont recommandées pour explorer le potentiel des nanoparticules de MgO dans des applications spécifiques, telles que :

- La dégradation de polluants environnementaux, notamment les colorants organiques et les métaux lourds.
- L'exploration de leur utilisation comme agents thérapeutiques ou d'imagerie dans des modèles biologiques.
- Le développement de méthodes de synthèse avancées et de modifications de surface afin de contrôler la taille, la morphologie et les propriétés de surface des nanoparticules de MgO.

Ces travaux futurs permettront de mieux valoriser le MgO en tant que nanomatériau fonctionnel et polyvalent.

Références

Références

- [1] Yeşil, Z., & Eren, E. (2020). Antibacterial and antioxidant activities of MgO nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Journal of Molecular Structure*, 1221, 128823.
- [2] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press.
- [3] Suryanarayana, C., & Norton, M. G. (1998). *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Springer.
- [4] Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (2nd ed.). CRC Press.
- [5] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2014). *Introduction to Spectroscopy* (5th ed.). Cengage Learning.
- [6] Apak, R., Özyürek, M., Güçlü, K., & Çapanoğlu, E. (2016). Antioxidant Activity/Capacity Measurement. 1. Classification, Physicochemical Principles, Mechanisms, and Electron Transfer (ET)–Based Assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(5), 997–1027. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b04739>
- [7] Kumar, A., & Rao, K. J. (2016). *Nanostructured materials: synthesis, properties, and applications*. CRC Press.
- [8] Horikoshi, S., & Serpone, N. (Eds.). (2013). *Microwaves in nanoparticle synthesis* (1st ed.). Wiley-VCH.
- [9] Di Ventura, M., Evoy, S., & Haflin, J. R. *Introduction aux nanosciences et technologies*.
- [10] Sofiani, Z. (2007). *Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO* (Doctoral dissertation, Université d'Angers, France).
- [11] Hapiuk, D. (2013). *Nanostructured ZnO: Experimental study of the self-organization of nanoparticles and numerical simulations of the doping in expanded phases* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard Lyon, France).
- [12] Patnaik, P. (2003). *Handbook of inorganic chemicals*. McGraw-Hill.
- [13] Edelstein, A. S., & Cammarata, R. C. (Eds.). *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications* (2nd ed.).
- [14] Boroumand Moghaddam, A., et al. (2017). Eco-friendly formulated zinc oxide nanoparticles: Induction of cell cycle arrest and apoptosis in the MCF-7 cancer cell line. *Genes*, 8(10), 281.

- [15] Wei, S., Lian, J., & Wu, H. (2010). Annealing effect on the photoluminescence properties of ZnO nanorod array prepared by a PLD-assistant wet chemical method. *Materials Characterization*, 61(11), 1239–1244.
- [16] Srivastava, V., Gusain, D., & Sharma, Y. C. (2013). Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO). *Ceramics International*, 39(8), 9803–9808.
- [17] Rani, S., Singh, N. P., Jha, S. N., Tiwari, R. S., & Srivastava, O. N. (2008). Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol–gel route for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(12), 1639–1645.
- [18] Uthanna, S., Rao, M. V., & Naidu, B. S. (2002). Structure-composition-property dependence in reactive magnetron sputtered ZnO thin films. *Optical Materials*, 19(4), 461–469.
- [19] Hassani, F. O. (2009). *Couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO à propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de capteurs de gaz* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse III-Paul Sabatier, France).
- [20] Kumar, B. V., Reddy, N. V. S., Reddy, K. R., & Nageswar, Y. V. D. (2011). ZnO nanoparticle as catalyst for efficient green one-pot synthesis of coumarins through Knoevenagel condensation. *Journal of Chemical Sciences*, 123(5), 615–621.
- [21] Yang, K., Yu, J. C., Fan, J., Yang, M., & Liu, Y. (2009). ZnO nanotube arrays as biosensors for glucose. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(47), 20169–20172.
- [22] Pan, H., Zhang, R., Feng, Y., & Li, J. (2005). Preparation and characteristics of Nb⁵⁺, Ta⁵⁺/TiO₂ nanoscale powders by sol–gel process using TiCl₃. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 34(1), 63–69.
- [23] Fisher, S., Wong, S., Peng, X., Palma, S., & Stanislaus, N. (2011). Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine algae. *Aquatic Toxicology*, 102, 186–196.
- [24] Ondo-Ndong, R., Pascal-Delannoy, F., Boyer, A., Giani, A., & Foucaran, A. (2003). Study of nanostructured ZnO thin films for gas sensor applications. *Materials Science and Engineering: B*, 97, 68–73.
- [25] Sharma, D., Rajput, J., Kaur, M., & Sharma, D. (2010). Synthesis of ZnO nanoparticles. *[Journal name missing]*, 519, 1224–1229.

- [26] Wang, Z., Song, C., & Liu, J. (2003). Nanostructures of ZnO for electronics and optoelectronics. *Nanotechnology*, 14, 11.
- [27] Maensiri, S., Laokul, P., & Promarak, V. (2006). Synthesis and optical properties of nanosized ZnO powders via a sol–gel method. *Journal of Crystal Growth*, 289, 102–107.
- [28] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). *Principles of instrumental analysis* (6th ed., pp. 349–351). Thomson Brooks/Cole.
- [29] Manokari, M., Ravindran, C., & Shekhawat, M. (2016). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using *Melia azedarach* L. extracts and their characterization. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 1(1), 31–36.
- [30] Makarov, V., Love, A., Sinitsyna, O., Makarova, S., Yaminsky, I., Taliansky, M., & Kalinina, N. (2014). Green nanotechnologies: Synthesis of metal nanoparticles using plants. *Acta Naturae*, 6(1), 35–44.
- [31] Shah, M., Fawcett, D., Sharma, S., Tripathy, S., & Poinern, G. (2015). Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials*, 8(1), 7278–7308.
- [32] Ovais, M., Khalil, A. T., Islam, N. U., Ahmad, I., Ayaz, M., Saravanan, M., Shinwari, Z. K., & Mukherjee, S. (2018). Role of plant phytochemicals and microbial enzymes in biosynthesis of metallic nanoparticles. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 102, 6799–6814.
- [33] Tauc, J., & Menth, A. (1972). States in the gap. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8, 569–585.
- [34] Urbach, F. (1953). The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical Review*, 92(5), 1324.
- [35] Scherrer, P. (1912). Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In *Kolloidchemie Ein Lehrbuch* (pp. 387–409). Springer.
- [36] Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 28, 25–30.
- [37] Talbi, H., Boumaza, A., El-mostafa, K., Talbi, J., & Hilali, A. (2015). Évaluation de l'activité antioxydante et la composition physico-chimique des extraits méthanolique et aqueux de la *Nigella sativa* L. [*Journal with ISSN: 2028-2508*], 6(4), 111–117.

- [38] Midoun, T. (2011). *Extraction des composés phénoliques et étude de leur activité antioxydante par le comportement électrochimique* (Master's thesis, Université Kasdi Merbah Ouargla).
- [39] Scalbert, A. (n.d.). Les polyphénols : Intérêt nutritionnel. Centre de Recherche de Clermont-Ferrand/Theix, INRA.
- [40] Nkhili, E. (2009). *Polyphénols de l'alimentation : Extraction, interactions avec les ions du fer et du cuivre, oxydation et pouvoir antioxydant* (Doctoral dissertation, Université Cadi Ayyad, Marrakech).
- [41] Halliwell, B., & Gutteridge, J. M. C. (1999). *Free radicals in biology and medicine*. Oxford University Press.
- [42] Scherer, R., & Godoy, H. T. (2009). Review on antioxidant activity. [*Journal unspecified*]; also Fabri, M., et al. (2009).
- [43] Stahl, E., & Schild, W. (1981). *Pharmazeutische Biologie (Drogenanalyse II: Inhaltsstoffe und Isolierungen)*. Gustav Fischer.