



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



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
Faculté de la Technologie

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

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

Présenté par:
BERIBECHE HOUDA
HALILOU SOUHAILA
SOLTANI OUM KALTHOUM

Thème

Mise en œuvre et valorisation de nanoparticules
d'oxyde de fer obtenu par méthode verte

Soutenu : 17/ 06/ 2021

Devant le Jury:

Dr. FODIL Hanane	President	Université d'El Oued.
Dr. BOUDIAF Moussa	Examineur	Université d'El Oued.
Dr. LAOUINI Salaheddine	Rapporteur	Université d'El Oued.

2020/2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Résumé

L'évolution de la nanotechnologie verte génère le revenu des chercheurs pour labiosynthèse propre des nanoparticules. Dans cette étude, la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer stable a été réalisée en utilisant quelques extraits des plantes. Ces nanoparticules biosynthétisées ont été caractérisées à l'aide du spectrophotomètre UV-vis, de la diffraction des rayons X (XRD) et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'équilibre des nanoparticules d'oxyde de fer bioréduite a été analysée à l'aide de spectres d'absorption UV-vis, et leur activité antioxydante et antiradicalaires. On a observé que l'extrait des plantes peut réduire les ions de fer dans les nanoparticules d'oxyde de fer dans une heure du temps de réaction à température 70°C. Ainsi, ce procédé peut être utilisé pour la biosynthèse rapide et propre de nanoparticules d'oxyde de fer stables possédant une activité antibactérienne conduisant leur application possible dans l'industrie pharmaceutique.

Mots clés : Nanoparticule, oxyde de fer, synthèse verte, activités antioxydante, activité antibactérienne.

ملخص

إن تطور تكنولوجيا النانو الخضراء مما أدى الى تدخل الباحثين من أجل التصنيع الحيوي للجسيمات النانوية. في هذه الدراسة ، تم تصنيع جزيئات أكسيد الحديد النانوية المستقرة باستخدام بعض المستخلصات النباتية. تم تمييز هذه الجسيمات النانوية المُصنَّعة حيويًا باستخدام مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية (UV-vis) ، الأشعة السينية (XRD) والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR). تم تحليل استقرار الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد بيولوجيا باستخدام مطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية ، ونشاطها المضاد للأكسدة ومضاد الجذور الحرة. وقد لوحظ أن المستخلص النباتي يمكن أن يقلل أيونات الحديد في جزيئات أكسيد الحديد النانوية خلال ساعة واحدة من زمن التفاعل عند 70 درجة مئوية. وبالتالي ، يمكن استخدام هذه الطريقة للتجميع الحيوي السريع والبيئي لجسيمات لأكسيد الحديد النانوية المستقرة التي تمتلك نشاطاً مضاداً للبكتيريا مما يؤدي إلى تطبيقها المحتمل في صناعة المستحضرات الصيدلانية.

الكلمات المفتاحية: الجسيمات النانوية ، أكسيد الحديد ، التوليف الأخضر ، الأنشطة المضادة للأكسدة ، النشاط المضاد للبكتيريا.

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu, notre Créateur, de nous avoir donné la force, la volonté et le courage d'accomplir cet humble travail.

Deuxièmement, nous tenons à remercier notre superviseur *LAOUINI Salaheddine* pour ses précieux conseils et son assistance tout au long de ce travail.

De plus, nous remercions chaleureusement tous les membres de notre famille en particulier

Nos parents pour leur fatigue et nos professeurs de l'école primaire à l'université

Nos amis, nos proches

Dédicaces

Je donne cette note

A ma mère

*Tu m'as donné la vie la tendresse et le courage pour réussir.
Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la
reconnaissance que je te porte.*

*En témoignage je t'offre ce modeste travail pour remercier pour tes
sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée.*

A mon père

*'épaule solide l'oeil attentif compréhensif et la personne la plus digne
de mon estime et de mon respect.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments que dieu te
préserve et te procure santé et longue vie .*

A mes chers frères pour leur appui et leur encouragement .

A tous ceux que j'aime A tous ceux qui m'aiment.

Nomenclature

nm	nanomètre
NPs	Nanoparticules
DRX	Diffraction Des Rayons X
λ	Longueur d'onde des rayons X
θ	représente l'angle de diffraction inter réticulaire
γ -Fe ₂ O ₃	Maghémite
α -Fe ₂ O ₃	Hématite
Fe ₃ O ₄	Magnétite
MEB	Microscope Electronique A Balayage
FT-IR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
BET	Brunauer, Emmett et Teller
CAT	capacité antioxydant totale
FRAP	Ferric reducing antioxidant power
DPPH	2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl
K	Facteur De Correction (= 0,9)
M	Molarité (Mole/L)
T	taille du domaine diffractant
S	largeur à mi-hauteur du pic principal de la référence
H	largeur à mi-hauteur du pic principal de l'échantillon
R ²	Facteur De Corrélation
NTC	nanotubes de carbone
CVD	Chemical Vapor Deposition

SOMMAIRE

Introduction générale	4
Référence	5

CHAPITRE I

Etat de l'art sur les nanoparticules

I.1.Introduction	6
I.2. Aspects historiques	6
I.3. Définitions	8
I.3.1.Le nano monde.....	8
I.3.2.Nanosciences	8
I.3.3. Nanotechnologie.....	9
I.3.4. Nanomatériaux.....	9
I.3.5. Nanoparticules.....	10
I.3.5.1.Classification des nanoparticules.....	11
I.3.5.1.1.Classification des nanoparticules en fonction de leurs dimensions.....	11
I.3.5.1.2.Classification des nanoparticules en fonction de leurs sources.....	11
I.3.5.1.3. Classification des nanoparticules en fonction leurs composition	
Chimique.....	12
I.3.5.1.3.1.Nanoparticules organiques	13
I.3.5.1.3. 2.Nanoparticules inorganiques.....	13
I.3.5.1.3.3.Nanoparticules à base de carbone.....	15
I.3.5.2.Propriétés des nanoparticules.....	16
I.3.5.2.1. Propriétés de surface.....	17
I.3.5.2.2. Propriétés optiques.....	18
I.3.5.2.3. Propriétés électroniques.....	19
I.3.5.2.4. Propriétés mécaniques.....	19
I.3.5.3.Procédés d'élaboration des nanoparticules.....	19
I.3.5.3.1. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique.....	21
I.3.5.3.1.1. Ablation laser.....	21

I.3.5.3.1.2. Evaporation thermique.....	21
I.3.5.3.1.3. La méthode sputtering.....	22
I.3.5.3.2. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique.....	22
I.3.5.3.2.1. La méthode sol-gel.....	22
I.3.5.3.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur.....	22
I.3.5.3.2.3. Décomposition thermique.....	23
I.3.5.3.2.4. Synthèse par chimie verte.....	23
I.3.5.4. Application des nanoparticules.....	24
I.3.5.4.1. Catalyse.....	24
I.3.5.4.2. Environnement.....	24
I.3.5.4.3. Alimentation.....	24
I.3.5.4.4. Médecine.....	24
Références	26

Chapitre II

Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer

II.1. Introduction.....	31
II.2. Synthèse des nanoparticules par méthode verte.....	31
II .3. Méthode de Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer.....	31
II.3.1. Méthode 1.....	31
II .3.2. Méthode 2.....	32
II .3.3. Méthode 2.....	35
Références	38

Chapitre III

Détection de l'iode dans le sel de table à l'aide d'un sac de contrôle

III.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	40
III.1.1. Principe.....	40
III.1.2. Appareillage.....	41
III.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	41
III.2.1. Principe.....	41
III.2.2. Appareillage	42
III.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	42

III.3.1. Principe	43
III.3.2. Appareillage.....	43
III.4. Analyse granulométrique (zetasizer)	43
III.4.1. Principe	46
III.4.2. Appareillage.....	46
III.5. Mesure de la surface spécifique : théorie de BET (Brunauer, Emmett et Teller)..	46
III.5.1. Principe	46
III.5.2. Appareillage	47
III.6. Spectroscopie UV-visible	48
III.6.1 . Principe	48
III.6.2. Appareillage.....	48
III.7. Spectroscopie de diffusion Raman.....	49
III.7.1. Conditions expérimentales.....	49
Référence.....	50

Chapitre IV

valorisation de nanoparticules d'oxyde de fer

IV .1. L'activité antioxydante.....	52
IV.1.1. Définition	52
IV.1.2. des méthodes l'activité antioxydant.....	52
IV.1.2.1. Activité antioxydant totale (CAT).....	53
IV.1.2.1.1. Principe	53
IV.1.2.1.2 Mode opératoire	53
IV.1.2.1.3 Droite d'étalonnage de l'acide ascorbique	53
IV.1.2.2 .Réduction du Fer : FRAP (Ferric reducing antioxidant power).....	54
IV.1.2.2.1. Principe.....	54
IV.1.2.2.2. Mode opératoire.....	54
IV.1.2.2.3. Droite d'étalonnage du sulfate de fer.....	55
IV.1.2.3. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazil)	56
IV.1.2.3.1. Principe	56
IV.1.2.3.2. Mode opératoire.....	56
IV.2 .l'activité photocatalytique	56
IV.2.1. Les colorants organiques.....	57
IV.2.1.1. Bleu de méthylène	57

IV.2.1.2.Cristal violet.....	58
IV.2.2.Les herbicides.....	59
IV.2.2.1.Linuron.....	59
IV.2.2.2.Isoproturon	60
IV.2.3.test l'activité photocatalytique.....	61
Référence	62

Chapitre V

Résultats et discussion

V.Caractérisation et valorisation de l'activité biologique des NPs synthésées par méthode verte	63
V.1. Caractérisation des NPsde la méthode 1.....	63
V.1.1. Diffraction desRX	63
V.1.2.Spectroscopie infra rouge.....	64
V.1.3.Morphologie et taille des nanoparticules.....	66
V.2. Caractérisation des NPS synthéses de la méthode 2.....	67
V.2.1 Caractérisation des NPs d'extrait 1.....	67
V.2.1.1 Microscope à balayage électronique	67
V.2.1.2 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	68
V.2.1.3.Caractérisation par spectroscopie Raman.....	69
V.2. 1.4.Caractérisation par spectroscopie infra rouge.....	70
V.2.1.5. Caractérisation par spectroscopie UV-visible	71
V.2.1.6. Caractérisation par BET.....	72
V.2.1.7.Test photocatalytique.....	72
V.2.2. Caractérisation des NPs d'extrait 2.....	74
V.2.2.1. Caractérisation spectroscopie électronique à balayage.....	74
V.2.2.2. Caractérisations diffraction des rayons X	75
V.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	76
V.2.2.4.Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	77
V.2.2.5. Caractérisation par BET.....	78
V.2.2.6.Analyse par FTIR	79
V.2.2.7.Test photocatalytique.....	80
V. 3. Caractérisation des NPsde la méthode 3	81
V.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	81

V.3.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge.....	83
V.3.3.Caractérisation par spectroscopie UV-visible	86
V.3.4. Test d'évaluation d'activité antioxydant totale (PPM)	88
V.3.5. Test d'évaluation d'activité antioxydant DPPH.....	89
Références	91
Conclusion général	94

Liste des figures

N°	Titre des figures	Page
Figure I.1	Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.	11
Figure I.2	Nanoparticules à base de carbone : a - fullerènes, b - graphène, c - nanotubes de carbone, d - nanofibres de carbone et e - noir de carbone .[34]	16
Figure I.3	La coupe de Lycurgus. [40]	19
Figure I.4	Deux approches de fabrication des . [39]	21
Figure II.1	Montage de la synthèse des nanoparticules par co-précipitation et traitement hydrothermal.	31
Figure II.2	image des feuilles d'oliviers	33
Figure II.3	Structure chimique des molécules majoritairement présente dans les feuilles d'olivier [4]	33
Figure II.4	photographique des trois principales étapes de la synthèse	34
Figure II.5	image des feuilles de Phoenix.	36
Figure II.6	Structure chimique des molécules majoritairement présente dans les feuilles de Phoenix [4].	36
Figure II.7	protocole de synthèse des nanoparticules métalliques.	37
Figure III.1	Exemples de modes de vibration possibles. [2]	40
Figure III.2	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	41
Figure III.3	principe de la DRX [3]	42
Figure III.4	Diffractomètre des rayons X (RigakuMiniFlex 600)	43
Figure III.5	Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière. [5]	44
Figure III.6	Schéma simplifié de microscope électronique à balayage. [2]	44
Figure III.7	Microscope Electronique à Balayage (MEB)	45
Figure III.8	Instrument zetalyzer (Malvern)	46
Figure III.9	Appareil BET (NOVA 1000 e)	47
Figure III.10	principe de la réflectance diffuse [7]	49
Figure III.11	Spectrophotomètre UV-visible	49

Figure IV.1	Courbe d'étalonnage d'acide ascorbique pour évaluation de la capacité antioxydant totale.	54
Figure IV.2	Réaction de test FRAP [3].	54
Figure IV.3	Courbe d'étalonnage du sulfate de fer pour évaluation de le pouvoir réducteur.	55
Figure IV.4	Mécanisme de capture du radical libre DPPH en molécule DPPHH en présence d'antioxydant.[6]	56
Figure IV.5	Spectre UV-visible du méthylène bleu (insérée) sa structure chimique.	58
Figure IV.6	Spectre UV/Visible du cristal violet (inséré) sa structure chimique.	59
Figure IV.7	Spectre UV-visible de linuron (inséré) sa structure chimique	60
Figure IV.8	Spectre UV-visible de l'isoproturon (inséré) sa structure chimique.	60
Figure V.1	Spectre UV-visible de l'isoproturon (inséré) sa structure chimique.	63
Figure V.2	Spectres IR de la maghémite obtenue par recuit sous air à 300°C de nanoparticules de magnétite(a) et de l'hématite obtenue par recuit sous air à 800°C (b) (nos résultats) et B - spectres IR de la magnétite et de maghémite obtenues par différentes méthodes.[4]	66
Figure V.3	images MEB des poudres d' α -Fe ₂ O ₃ synthétisées par OLE 1 a 100 °C (a) et a 110 °C (b). Grossissement Faible (C) et grossissement élevé des NPs synthétisées a 130 °C traitées à 450 °C pendant 1h.	68
Figure V.4	Spectre DRX des poudres α -Fe ₂ O ₃ synthétisées par OLE1 a 100, 110 et 130 °C traitées thermiquement à 450 °C	69
Figure V.5	Spectres Raman des nanoparticules synthétisées par OLE1 a 100, 110 et 130 °C traitées thermiquement à 450 °C pendant 1h	70
Figure V.6	Spectres Raman des nanoparticules synthétisées à 130°Cavant et après traitement thermique à 450 °C pendant	70

	1h.	
Figure V.7	Spectre FTIR de la poudre synthétisée a 130 °C traité à 450 °C pendant 1h.	71
Figure V.8	Spectre UV-visible des NPs d' α -Fe ₂ O ₃ synthétisés par OLE 1 traitées à 450 °C pendant 1h.	72
Figure V.9	Spectre BET des nanoparticules synthétisées par OLE 1 traitées à 450 °C.	72
Figure V.10	Spectre UV visible des solutions de synthèse de l'oxyde de fer par l'extrait OLE 1, grossissement de l'intervalle visible (inséré)	73
Figure V.11	Cinétique de dégradation du linuron en fonction du temps par photolyse directe, oxyde de fer commercial et NPs α -Fe ₂ O ₃ synthétisées par OLE1 à 130 °C traitées à 450 °C (a), courbe de la vitesse de dégradation (b).	74
Figure V.12	image MEB (a), des nanoparticules synthétisées par OLE 2 à 100 °C traitées à 450 °C.	75
Figure V.13	Spectre DRX : des poudres synthétisées à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C (a). De la poudre synthétisée a 100 °C avant (b), et après traitement thermique (c).	76
Figure V.14	Analyse Raman de la poudre synthétisée par OLE 2 à 100 °C avant recuit en fonction : du temps d'irradiation (0.2mW, 50*1000) (a), de la puissance du laser d'irradiation (20s, 25 μ) (b)	77
Figure V.15	Spectre UV-visible des NPs synthétisées par OLE 2 à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C pendant 1h.	78
Figure V.16	Spectre BET des échantillons synthétisés par OLE 2 à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C pendant 1h.	78
Figure V.17	Spectre FTIR de l'oleuropein (a), de l'extrait OLE 2 (b)	79

Figure V.18	Cinétique de dégradation du violet de gentiane en fonction du temps d'irradiation par NPs α -Fe ₂ O ₃ synthétisées par OLE 2 à 100 °C traitées à 450 °C pendant 1h (a), courbe de la vitesse de dégradation (b).	80
Figure V.19	Spectre DRX des poudres synthétisées par l'extrait de Phoenix à 70 °C traitées thermiquement à 400 °C.	82
Figure V.20	Spectre FTIR des NPs synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 1h. C(FeCl ₃) =0.01M.	84
Figure V.21	Spectre FTIR des NPs synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 1h. C(FeCl ₃) =0.02M.	84
Figure V.22	Spectre FTIR des NPs synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 1h.C(FeCl ₃) =0.03M	85
Figure V.23	Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs d' α -Fe ₂ O ₃ synthétisés par l'extrait de Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h. à C(FeCl ₃) =0.01M.	85
Figure V.24	Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs d' α -Fe ₂ O ₃ synthétisés par l'extraitde Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h. à C(FeCl ₃) =0.02M.	87
Figure V.25	Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs d' α -Fe ₂ O ₃ synthétisés par l'extraitde Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h. à C(FeCl ₃) =0.03M	87
Figure V.26	Courbe d'étalonnage d'acide gallique pour pouvoir antioxydant total	88
Figure V.27	Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de fer de concentrationde FeCl ₃ 0.01 M	89
Figure V.28	Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de fer de concentration de FeCl ₃ 0.02M.	89
Figure V.29	Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de fer de concentration de FeCl ₃ 0.03 M.	90

Liste des tableaux

N°	Titre de tableaux	Page
Tableau I.1	La relation entre la taille des particules et le nombre d'atomes en surface. [39]	18
Tableau V.1	Bandes IR des trois principaux oxydes de fer. Les valeurs entre parenthèses sont issues de calculs théoriques et correspondent à des bandes de plus faible intensité .[5,6,8,11]	65
Tableau V.2	Résultat d'évaluation d'activité antioxydant totale et celui de AGE(référence)	88
Tableau V.3	Valeurs des IC ₅₀ du DPPH pour les NPs	90

Introduction

Générale

Introduction générale

L'une des tendances majeures des sciences et des technologies d'aujourd'hui est la course à la miniaturisation.

Faire toujours plus petit est le maître mot de nombreux scientifiques et industriels. Faire toujours plus petit pour mieux connaître et utiliser les lois fondamentales du comportement de la matière. Faire toujours plus petit pour être plus rapide. Faire toujours plus petit pour être moins cher.[01]

Le développement de la science et de la technologie au cours de la dernière décennie se caractérise par des études intensives sur les propriétés des objets nanométriques . L'analyse et la généralisation de ces études ainsi qu'un certain nombre d'inculcations réussies de produits nano-industriels suggèrent que de nouveaux progrès dans cette direction contribueront à résoudre de nombreux problèmes auxquels l'humanité est confrontée, à présent et à l'avenir.[02,03]

Les nanotechnologies pourraient être, selon divers spécialistes, l'élément d'une nouvelle ère industrielle : celle des technologies du petit .Elles constituent un champ de recherches et de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir d'objets de taille nanométriques ou nanoobjets. L'utilisation du terme "nanotechnologie" peut être trompeuse puisqu'il ne s'agit pas d'une seule technologie ou discipline scientifique. Il s'agit plutôt d'un regroupement multidisciplinaire de procédés, de matériaux, d'applications et de concepts physiques, chimiques, biologiques, techniques et électroniques dont la caractéristique principale est la taille.[04]

L'intérêt porté aux systèmes nanométriques est principalement dû à leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, comparées à leurs états massifs de tailles plus élevées. Ces propriétés font des nanomatériaux un sujet en pleine expansion, d'intérêt tant fondamental que pratique. [05]

Au cours des dernières années, divers nanomatériaux inorganiques tels que les nanoparticules ont été créés ou modifiés afin d'obtenir des propriétés supérieures avec une plus grande polyvalence fonctionnelle. En particulier, les nanoparticules, en raison de leur taille, de l'ordre de 1 à 100 nm, ont été examinées pour leur utilisation comme outils pour une nouvelle génération de dispositifs technologiques. En outre, en raison de leurs dimensions et de leurs formes semblables à celles de plusieurs structures biologiques (gènes de cellules

membranaires, protéines et virus), ils ont été proposés pour étudier les processus biologiques ainsi que pour détecter et traiter les maladies.[06]

Différents procédés physiques et chimiques sont largement utilisés pour synthétiser des nanoparticules métalliques. Cependant, ces méthodes de production sont généralement coûteuses, à forte intensité de main-d'œuvre et potentiellement dangereuses dans l'environnement et les organismes vivants. [07]

Les progrès de la science et de la technologie à l'échelle nanométrique ont stimulé de grands efforts pour développer de nouvelles stratégies rentables et en même temps sûres et respectueuses de l'environnement pour la production de nanoparticules ayant les caractéristiques souhaitées.

La synthèse verte ou “ biosynthèse” a ouvert la voie à la production durable et sûre de nanoparticules et s'est révélée la meilleure méthode en raison de sa cinétique plus lente, de la facilité de manipulation et du contrôle de la croissance des cristaux pour la stabilisation des nanoparticules.[08]. Cette méthode utilise de nombreuses ressources écologiques telles que des extraits de plantes .L'utilisation de ce dernier a pris une importance considérable grâce à l'amélioration des propriétés chimiques, physiques et biologiques des particules synthétisées par cette méthode.[09].

Parmi de nombreuses nanoparticules métalliques, les nanoparticules d'oxyde de fer ont atteint une importance significative en raison de leurs propriétés distinctives et de leur disponibilité par rapport à d'autres métaux nobles tels que l'argent et l'or

Le présent travail a pour objectif d'élaborer et caractériser des nanoparticules d'oxyde de fer par le procédé de méthode verte en utilisant les extraits des plantes

- Le chapitre I, a été consacré à une étude bibliographique sur les nanoparticules, leur classification, leurs propriétés chimiques et physiques et leur méthode de synthèse et Des applications des nanoparticules
- Le chapitre II, traite la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer par méthode verte en utilisant les extraits des plantes
- Le chapitre III, traite les techniques de caractérisation

-Le chapitre IV, a été consacré à les types des méthodes valorisation de nanoparticules d'oxyde de fer

-Le chapitre V, traite les Résultats et discussion de Caractérisation et valorisation des NPs synthésées par méthode verte

Références

- [01] Wautelet. Michel , (2006) « Les Nanotechnologies » 3 ème édition, Dunod, Paris , p 7.
- [02] Arora .S, Radjwade JM , Paknikar. K.M , (2012) « Nanotoxicology and in vitro studies the need of the hour » *Toxicol Appl Pharmacol* 258:151.
- [03] Marambio-Jones .C, Hoek. E.M , (2010) « A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment » *Journal of Nanopart Res* 12: 1531.
- [04] Aitken .R.J, Creely .K.S, Tran .C.L, (2004) « Nanoparticles: An Occupational Hygiene review » *Institute of Occupational Medicine, Health and Safety Executive (HSE), UK, Research Report 274* .
- [05] Ayadi . S , (2015) « Nouveaux nanomatériaux hybrides métal/hydroxyde de fer synthèse, caractérisation et application a la catalyse chimique et électrochimique » *Thèse de doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne*.
- [06] Altavilla .C, Ciliberto.E, (2011) « Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives » *Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York*.
- [07]Makarov.V.V,Love.A.J,Sinitsyna.O.V,Makarova.S.S,Yaminsky.I.VTaliatsky.M.E ,Kalinina.N.O, (2014) « “Green” Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants » *Acta Naturae vol. 6 № 1 (20)* .,
- [08] Singh.A , Jain. D, Upadhyay. M.K, Khandelwal . N ,Verma.H.N , (2010) « Green synthesis of silver nanoparticles using *Argemone mexicana* leaf extract and evaluation of their antimicrobial activities » *Digest Journal of Nonmaterial's and Biostructures* 5, 483–489.
- [09] Iravani, S, (2011) « Green synthesis of metal nanoparticles using plants » *Green Chem.*, 13, 2638–2650,

Chapitre I

Etat de l'art sur les nanoparticules

I.1.Introduction

Les nanosciences et les nanotechnologies représentent aujourd'hui un champ de recherches les plus prometteurs en sciences de la matière. Ils constituent un domaine de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir d'objets de taille nanométrique. Ces développements scientifiques qui ont donné naissance aux nanosciences.

Au cours des dernières années, les matériaux de taille nanométrique ont été attirés les attentions grâce

à leurs propriétés physiques et chimiques spécifiques différentes de celles du matériau à l'état massif correspondant. Ces nouvelles propriétés qui rend le monde des nanoparticules un domaine de recherche en évolution continue en développant de nouvelles stratégies de synthèse de ces nanomatériaux de taille et de forme contrôlées.

I.2.Aspects historiques

La nanotechnologie, bien que considérée comme un phénomène récent, est également évidente dans les civilisations anciennes. [1]

L'histoire des nanoparticules remonte à l'époque romaine, où elles étaient principalement utilisées pour la coloration décorative du verre. Cependant, le concept de nanoparticules était inconnu à l'époque. [2]

En fait, très peu de gens savent que même au VI siècle av J-C , la nanotechnologie était couramment utilisée dans la région de Attique [3] . Durant les périodes archaïque et classique, environ 620-300 av J-C, dans la région de l'Attique, la production de vases décorés a atteint un niveau artistique extraordinaire grâce au développement d'une technique de fabrication très originale qui a obtenu un magnifique dichromatisme noir/rouge, le secret des vases grecs. Au cours de cette technique , des nanoparticules spinelles se sont formées à l'intérieur d'une couche vitreuse de quelques microns d'épaisseur. [4]

Les émaux rouge celtique datant de (400 à 100 av J-C) contiennent des nanoparticules de cuivre et d'oxyde cuivreux tandis que la plupart des tesselles rouges utilisées dans les mosaïques romaines étaient faites de verre contenant des nanocristaux de cuivre. [5,6]

Les artisans romains ont obtenu des changements de couleur inhabituels par l'ajout de métal noble sur le verre avant d'être en fusion. Pendant la période (1066 -1485 ap J-C) a vu l'émergence de céramiques émaillées aux effets optiques saisissants obtenues à partir de nanoparticules métalliques [7] . Les anciennes médecines indiennes et chinoises utilisaient l'or

soluble, à des fins thérapeutiques , il a été démontré que ces substances contiennent des nanoparticules d'or mélangées à de plus grandes particules [8] .Les civilisations antiques, cependant, n'ont pas compris les propriétés uniques et le potentiel de leurs préparations comme nous les comprenons maintenant. [1]

Une révolution dans la nanotechnologie n'a eu lieu qu'après les travaux de Faraday sur l'or colloïdal en 1857, qui a enflammé l'idée des nanoparticules métalliques [9] . Lors d'une conférence en 1959, le physicien Richard Feynman déclare : "Les principes de la physique, pour autant que nous puissions en juger, ne s'opposent pas à la possibilité de manipuler des choses atome par atome". Par cette déclaration, le physicien américain suggérait à la communauté scientifique d'explorer l'univers de l'infiniment petit. [10]

Le terme « nanotechnologie » a été inventé pour la première fois en 1974 par Norio Tanigushi , mais il a été utilisé sans le savoir par Eric Drexler dans son livre de 1986 *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*. [11]

Voici l'histoire des nanotechnologies qui permet d'observer l'évolution :

- 1981 : Microscope électronique à effet tunnel à balayage qui pourrait traiter des atomes individuels.
- 1985: Découverte du fullerène, 60 atomes de carbone dans un cercle (C60).
- 1992: Découverte de nanotubes de carbone plus résistants que l'acier ; ils peuvent être utilisés pour l'administration de médicaments, le stockage d'énergie et la transmission d'énergie.
- 1993: Découverte des points quantiques.
- 2000: Construction de nanoparticules passives pour des applications comme nanopiles à combustible et dans des produits d'usage quotidien, y compris les cosmétiques.
- 2005 : Construction de nanoparticules actives pour des médicaments ciblés et d'autres structures adaptatives.

I.3. Définitions

I.3. 1. Le nano monde

Au cours des dernières décennies, les intérêts des scientifiques ne cessent de croître jour après jour dans le domaine de la science et de la technologie à l'échelle du nanomètre.[12]

Le monde des nanosciences et des nanotechnologies ou le « nano monde » provoque un véritable engouement chez les institutions gouvernementales, centres de recherche, différents types d'universités publiques et privées et certaines entreprises, ils ont étudié ces ressources importantes dans le monde entier [13] . Cette technologie des nanosciences n'en est encore qu'à ses débuts. Les résultats scientifiques et technologiques futurs ne sont pas faciles à estimer et à suivre. [12]

I.3.2. Nanosciences

Nanoscience , ce terme est-il nécessaire? Parfois, il est défini comme "La science qui déaille la nanotechnologie". Mais c'est vraiment de la biologie, de la chimie, de la physique - ou de la "science moléculaire" c'est la technologie de conception et de fabrication d'objets fonctionnels à l'échelle nanométrique qui est nouvelle [10] . La nanoscience est un domaine multidisciplinaire qui implique la conception et l'ingénierie de systèmes fonctionnels à l'échelle moléculaire [14] . C'est la branche majeure de la science qui offre la possibilité de reconnaître et de s'orienter au niveau atomique. La nanoscience est censée englober tous les domaines de la science et de la technologie, car toute particule matérielle est constituée d'atomes et de molécules.

Une définition supplémentaire de la nanoscience peut être obtenue comme l'art et la science de manipuler la matière à l'échelle nanométrique pour créer des matériaux nouveaux et uniques [15] . D'une manière générale la « nanoscience » est l'étude des phénomènes et la manipulation des matériaux aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés (physico-chimiques) diffèrent sensiblement de celles qui prévalent à une plus grande échelle.

I.3.3. Nanotechnologie

Les nanotechnologie sont l'innovation technologique du 21ème siècle [16] . Elles pourraient être, selon divers spécialistes, l'élément d'une nouvelle ère industrielle : celle des technologies du petit. [17]

La branche de la nanotechnologie est la science qui s'intéresse particulièrement aux processus qui se produisent au niveau moléculaire et à l'échelle nanométrique. Cette technique se concentre principalement sur la synthèse de nouvelles nanoparticules de tailles et de morphologies différentes [18] . Pour autant, les nanotechnologies ne sont pas une simple étape vers la miniaturisation: elles se caractérisent souvent par la mise en œuvre au sein des

dispositifs de nouvelles lois de comportement qui émergent et dominent le fonctionnement de l'objet produit. La nanotechnologie a été exploitée comme un domaine de recherche important dans le scénario de la recherche avancée avec des applications potentielles dans divers domaines. La croissance considérable dans ce domaine ouvre des frontières dans les aspects appliqués et fondamentaux, la synthèse des matériaux à l'échelle nanométrique et la compréhension de leurs propriétés optiques et physico-chimiques intéressantes. [19,20]

I.3.4. Nanomatériaux

Le préfixe « nano », d'origine grecque, qui signifie nain. Le domaine étudié est celui de l'infiniment petit. L'échelle caractéristique varie approximativement de 1 à 100 nanomètres (nm), c'est-à-dire du milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

En effet, on parle donc ici de matériaux extrêmement petits de l'ordre du nanomètre. Cela est équivalent à 1/100 de la largeur d'une molécule d'ADN ou bien encore 1/50000 de l'épaisseur d'un cheveu humain. [21]

Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués complètement ou en partie de nano-objets et qui, de par leur taille, présentent des propriétés spécifiques. Ces nanomatériaux peuvent être décrits selon trois catégories . [22]

- **Les matériaux nanochargés ou nanorenforcés:** Ces matériaux sont élaborés

par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques.

- **Les matériaux nanochargés ou nanorenforcés:** Ces matériaux sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques.

- **Les matériaux nanostructurés en surface:** l'objectif est de doter une surface de propriétés (résistance à l'abrasion, hydrophilie) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté). Les matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nanocouches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini.

- **Les matériaux nanostructurés en volume :** Ils possèdent une structure intrinsèque nanométrique qui leur confère des propriétés physiques particulières.

I.3.5. Nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm.

Ce nano-objet se situe donc au confluent des échelles macroscopique (matériaux massifs) et moléculaire (ou atomique) [23] . Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. Ces particules, bien que de taille nanométrique, sont désignées comme submicrométriques. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Figure I.1) . [24]

La plupart des matériaux à l'échelle du micromètre présentent les mêmes propriétés physiques que le matériau massif, par contre à l'échelle du nanomètre ils peuvent posséder des propriétés physiques distinctement différentes du matériau massif. Les nanoparticules présentent un grand intérêt en raison de leur taille extrêmement petite et de leur rapport surface/volume élevé, ce qui entraîne des différences chimiques et physiques dans leurs propriétés par rapport à l'ensemble de la même composition chimique. Ces différences donnent des caractéristiques spéciales aux nanoparticules [25] . Elles sont donc considérées

comme les éléments constitutifs de la prochaine génération dans de nombreux domaines, tels que la chimie, la physique, l'électronique, la mécanique et la biotechnologie. [26]

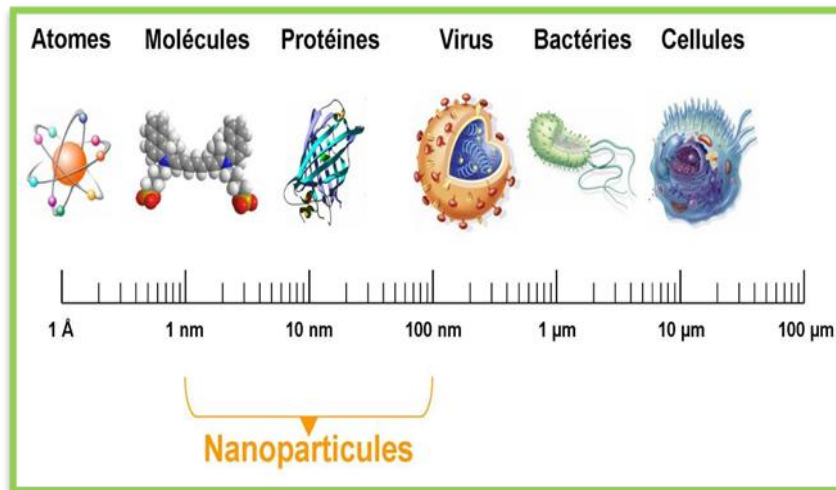


Figure (I.1): Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.

I.3.5.1. Classification des nanoparticules

Les nanoparticules peuvent être classées en fonction de différents paramètres:

- Selon leurs dimensions et formes.
- Selon leurs sources (naturelles et/ou anthropiques).
- Selon leur composition chimique.

I.3.5.1.1. Classification des nanoparticules en fonction de leurs dimensions [27]

Les nanoparticules de dimension 0: matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.

- ❖ **Les nanoparticules de dimension 1:** matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.
- ❖ **Les nanoparticules de dimension 2:** matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.

Les nanoparticules de dimension 3: matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures.

I.3.5.1.2. Classification des nanoparticules en fonction de leurs sources

- **Les nanoparticules d'origine naturelle et/ou anthropique**

Une quantité non négligeable de Nanoparticule présentes dans l'environnement ont une origine naturelle bien que leur proportion soit plus faible par rapport à l'émission potentielle de nanoparticule manufacturées. Celles-ci appelées en général particules ultrafines, proviennent des feux de forêt, des éruptions volcaniques, de la foudre, etc. Ils font partie intégrante de l'environnement depuis l'origine de la planète . Les nanoparticules atmosphériques correspondent en général à un aérosol avec un spectre granulométrique étendu, qui déborde celui des nanoparticules, qui constituent la partie inférieure du spectre. [28,29]

Les nanoparticules anthropiques se divisent en deux grandes catégories : les nanoparticules accidentelles et les nanoparticules d'ingénierie. Les nanoparticules accidentelles sont de taille et de forme hétérogènes ; elles sont générées par la combustion de combustibles fossiles (essence, diesel, charbon et propane), l'exploitation minière à grande échelle, l'incinération des forêts pour l'agriculture.

Les nanoparticules d'ingénierie sont des particules spécialement conçues ayant des tailles, des formes et des compositions précisément contrôlées. Ils peuvent même contenir plusieurs couches (par exemple, une nanoparticule d'or recouverte de nanoparticules de silice poreuse chargée de médicaments et recouverte). [30]

- **Les nanoparticules manufacturées:**

Les nanomatériaux sont dits manufacturés quand ils sont produits intentionnellement et introduits dans l'environnement par l'homme. Celles-ci correspondent en général, au départ, à des particules dont le spectre est monodispersé, c'est-à-dire centré sur une dimension avec une dispersion faible. [31]

Il faut également tenir compte du fait que les nanoparticules manufacturées peuvent représenter un cas particulier, puisqu'elles peuvent être conçues pour avoir des propriétés de surface particulières et des chimies (de surface) qui sont moins susceptibles d'être présentes dans les particules naturelles. Ils peuvent donc présenter des propriétés physico-chimiques ou toxicologiques nouvelles ou améliorées par rapport aux nanoparticules naturelles. [32]

I.3.5.1.3. Classification des nanoparticules en fonction leurs composition chimique

Les nanoparticules sont généralement classées en trois catégories : nanoparticules organiques, inorganiques et

nanoparticules à base de carbone.

I.3.5.1.3.1.Nanoparticules organiques

a) Les polymères organiques:

Plusieurs de polymères organiques courants peuvent être préparés sous forme de nanofils. De nouvelles structures ont également été synthétisées comme les dendrimères qui représentent une nouvelle classe de polymères à structure contrôlée et de dimensions nanométriques . Ces particules sont biodégradables, non toxiques, et sont sensibles aux rayonnements thermiques et électromagnétiques comme la chaleur et la lumière. [33]

Ces caractéristiques uniques en leur genre en font un choix idéal pour l'administration de médicaments., La capacité de charge du médicament, sa stabilité et ses systèmes d'administration, qu'il s'agisse de médicaments piégés ou adsorbés, déterminent leur champ d'application et leur efficacité en plus de leurs caractéristiques normales telles que la taille, la composition, la morphologie de surface. [34]

b) Les nanoparticules d'inspiration biologique:

Les nanoparticules d'inspiration biologique sont très diversifiées mais regroupent normalement des structures dans lesquelles une substance biologique est encapsulée, emprisonnée ou absorbée à la surface. En particulier, les lipides, les peptides et les polysaccharides utilisés comme vecteurs pour le transport ciblé de médicaments, récepteurs, agents chimiques en imagerie médicale ou encore acides nucléiques. [33]

Les nanoparticules organiques sont les plus largement utilisées dans le domaine biomédical, par exemple dans les systèmes d'administration de médicaments, car elles sont efficaces et peuvent également être injectées sur des parties spécifiques du corps, ce que l'on appelle également l'administration ciblée de médicaments.

I.3.5.1.3. 2.Nanoparticules inorganiques

Les nanoparticules inorganiques sont des particules qui ne sont pas constituées de carbone. Ils peuvent être classés en métaux, oxydes métalliques et points quantiques.

a) Les métaux:

Les nanoparticules qui sont synthétisées à partir de métaux à des tailles nanométriques par des méthodes destructives ou constructives sont des nanoparticules à base de métaux. Les nanoparticules métalliques (or, cuivre, silicium, fer, Ag, etc) sont largement utilisées en catalyse, électronique, capteurs, photonique, remèdes environnementaux et médecine [1]. Ces derniers ont des propriétés distinctives telles que des tailles aussi faibles que 10 à 100 nm, des caractéristiques de surface telles qu'un rapport surface/volume élevé, la taille des pores, la charge superficielle et la densité de charge superficielle, des structures cristallines et amorphes, des formes comme sphériques et cylindriques, la couleur, la réactivité et la sensibilité aux facteurs environnementaux comme l'air, l'humidité, la chaleur et la lumière solaire . [35]

b) Les oxydes métalliques:

Les nanoparticules à base d'oxyde métallique sont synthétisées pour modifier les propriétés de leurs nanoparticules à base métallique respectives. Différents oxydes métalliques sont apparus sous formes variées : nanotubes, nano-tiges, nano-flocons, etc.

En outre, certaines structures démontrent des propriétés intéressantes pour des applications virtuelles dans des domaines comme les senseurs, l'optoélectronique, les transducteurs, la médecine. [33]

c) Les points quantiques:

Important domaine de recherche depuis une quinzaine d'années, les points quantiques ont été élaborés sous forme de semi-conducteurs, d'isolants, de métaux, de matériaux magnétiques ou d'oxydes métalliques. Le nombre d'atomes des points quantiques, qui peuvent varier de 1 000 à 100 000, n'en font ni une structure solide étendue ni une entité moléculaire. Avec des dimensions plus petites que le rayon d'exciton de Bohr, ils démontrent des propriétés optiques et électroniques uniques à des dimensions d'environ 1 à 10 nm de diamètre [36]. La flexibilité des points quantiques et les propriétés optiques associées permettent d'envisager des applications dans des domaines tel le codage optique multi-couleurs dans l'étude d'expression génétique, dans des écrans à haute résolution et à haute

vitesse et en imagerie médicale. Leur important rapport surface/volume permet de les conjuguer aux anticorps, à des protéines. [37]

I.3.5.1.3.3.Nanoparticules à base de carbone

Les nanoparticules entièrement composées de carbone sont connues comme étant à base de carbone. Ils peuvent être classés en fullerènes, graphène, nanotubes de carbone (NTC), nanofibres de carbone et noir de carbone et parfois charbon actif de taille nanométrique (figure I.2).

a) Les fullerènes (C60):

La forme la plus étudiée, synthétisée pour la première fois en 1985 par Kroto et coll, est une molécule contient de 60 atomes de carbone , de forme sphérique semblable à un ballon de football avec 12 formes de pentagone et 20 formes hexagonales. bien qu'on ait rapporté des structures contenant de 28 à 1500 atomes de carbone et pouvant atteindre 8,2 nm de diamètre. On a également rapporté la formation de fullerènes multicouches dont les dimensions peuvent s'étendre de 4 à 36 nm. [38]

b) Les nanofeuillets de graphène:

Le graphène est un réseau hexagonal de treillis en nid d'abeilles constitué d'atomes de carbone dans une surface plane bidimensionnelle. En général, l'épaisseur de la feuille de graphène est d'environ 1 nm. Ce dernier laisse apparaître des propriétés électroniques, magnétiques, optiques et mécaniques uniques et des applications sont actuellement envisagées en recouvrement comme dans le domaine des composants électroniques flexibles.

c) Les nanotubes de carbone:

Les nanotubes de carbone (NTC) constituent une nouvelle forme cristalline du carbone. Enroulés dans un réseau hexagonal d'atomes de carbone constituant une nanofeuille de graphène, ces cylindres creux peuvent avoir des diamètres aussi petits que 0,7 nm et atteindre plusieurs millimètres de longueur . Chaque bout peut être ouvert ou fermé par une demi-molécule de fullerène. [36]

d) Les nanofibres de carbone:

Les mêmes nanofeuillets de graphène sont utilisées pour produire des nanofibres de carbone comme les nanotubes de carbone, mais enroulées en forme de cône ou de tasse au lieu de tubes cylindriques réguliers.

e) Le noir de carbone:

Le noir de carbone est constitué de matériel graphitique partiellement amorphe dont une fraction substantielle des particules élémentaires est de dimension nanométrique, généralement de 20 à 70 nm. L'interaction entre les particules est si forte qu'elles se lient en agrégats et forment des agglomérats d'environ 500 nm [34]. Ces derniers sont souvent commercialisés sous forme de pastilles ou de blocs et sont utilisés en très grands volumes depuis plusieurs décennies, principalement comme pigments et agents de renforcement dans le caoutchouc, notamment pour les pneus.

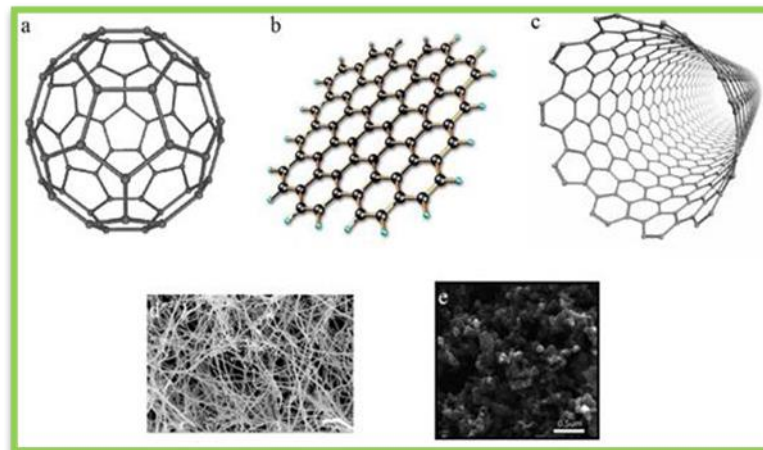


Figure (I.2): Nanoparticules à base de carbone : a - fullerènes, b - graphène, c - nanotubes de carbone, d - nanofibres de carbone et e - noir de carbone .[34]

I.2.5.2. Propriétés des nanoparticules

Les nanoparticules sont généralement définies comme étant des particules dont la taille varie de 1 à 100 nm. Elles manifestent de nouvelles propriétés tout à fait différentes de celles des matériaux massifs. La réduction de la taille à l'échelle nanométrique modifie des nombreuses propriétés telle que les propriétés de surface, optiques, électroniques et mécaniques.

I.3.5.2.1. Propriétés de surface

Les nanoparticules ont des propriétés particulières qui sont attribuées notamment à la grande proportion d'atomes présents à la surface par rapport au nombre d'atomes de cœur constituant la particule. En supposant que les nanoparticules aient une forme sphérique, le rapport de leur surface /volume augmente et aussi la proportion d'atomes de surface sur l'ensemble des atomes qui constituent une nanoparticule lorsque la taille des particules diminue (tableau I.1). Puisque la portion réactive d'une particule est située à sa surface, les effets de surface ne sont donc plus négligeable vis-à-vis de ceux du volume. En dimension macroscopique, les atomes de surface des particules sont négligeables par rapport à l'ensemble des atomes qui constituent les particules. Dans ce cas, les atomes de surface n'influencent pas les propriétés des particules. Tandis que quand la taille des particules diminue jusqu'à une

plus en plus importante et qui ainsi jouent un rôle plus en plus important jusqu'à changer les propriétés des nanoparticules, par exemple, l'énergie spécifique de surface. Ainsi l'augmentation de la proportion des atomes en surface des

place de plus en plus importante et qui ainsi jouent un rôle plus en plus important jusqu'à changer les propriétés des nanoparticules, par exemple, l'énergie spécifique de surface. Ainsi l'augmentation de la proportion des atomes en surface des particules va élever leur pouvoir catalytique des réactions biologiques et chimiques. [31]

Tableau (I.1): La relation entre la taille des particules et le nombre d'atomes en surface. [39]

Taille des particules (nm)	Nombre d'atomes par particule	Le pourcentage du nombre d'atomes en surface des particules (%)
10	3.104	20
5	4,2.103	50
4	4.103	60
2	2,5.102	80
1	30	99

I.3.5.2.2. Propriétés optiques

Les nanoparticules possèdent des propriétés optiques qui sont très spectaculaires. Elles ont été les premières à être mises en évidence et l'exemple le plus connu qui illustre cette particularité est la coupe verte de Lycurgus qui date du IV^{ème} siècle, cet objet, lorsqu'il est exposé à la lumière du jour, donne des reflets rouges grâce aux nanoparticules d'or (Figure I.3). [40]

L'or massif est jaune car il absorbe dans le bleu, par contre, à l'état nanométrique il peut avoir de couleur rouge. De plus, comme les nanoparticules sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière visible, la diffusion de la lumière par les particules devient négligeable. En présence du champ électromagnétique de la lumière, les électrons libres des nanoparticules métalliques sont excités. Ce phénomène de résonance se fait à une longueur d'onde particulière selon la matrice : la couleur de la suspension dépend de la taille et la forme (sphérique, nanotubes) des nanoparticules. [41]

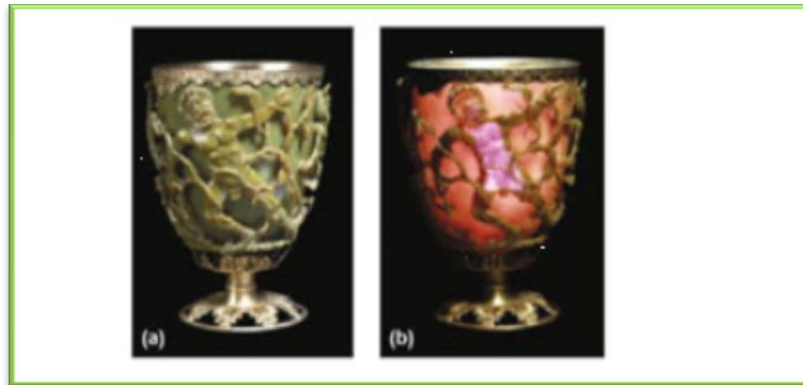


Figure (I.3): La coupe de Lycurgus. [40]

I.3.5.2.3. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des nanoparticules métalliques sont intermédiaires entre celles d'un atome qui présente des états discrets et celles du métal massif qui présente une structure électronique en bandes d'énergie. La résistance électrique augmente quand la taille des particules diminue en raison de la proportion importante d'atomes en surface des particules.

I.3.5.2.4. Propriétés mécaniques

En dimension nanométrique, une hausse de la limite d'élasticité est observée et les nanoparticules ont donc une bonne ductilité. Les nanoparticules ont aussi une dureté extrêmement grande.

I.3.5.3. Procédés d'élaboration des nanoparticules

Les nouvelles propriétés qui différencient les nanoparticules du matériau massif se développent généralement à une échelle de longueur critique de moins de 100 nm. Quelle que soit sa composition, chaque substance, lorsqu'elle est réduite à une taille inférieure à 100 nm, présente de nouvelles propriétés. Ces propriétés peuvent être systématiquement manipulées en ajustant la taille, la composition et la forme des matériaux nanométriques. Par conséquent, la taille des particules est la qualité la plus importante des nanoparticules. Le contrôle de la forme des nanoparticules est un ajout récent à la liste de la demande croissante pour les nanomatériaux.

Depuis ces dix dernières années, de nombreuses techniques ont été développées pour fabriquer des nanomatériaux. Le choix des techniques à utiliser repose sur plusieurs critères,

selon les conditions de synthèse : procédé en phase gazeuse, procédé en phase liquide et procédé en phase solide, selon la méthode de synthèse : méthode physique, méthode chimique et méthode biologique . D'un point de vue industriel, le coût, la durée et la reproductibilité de la synthèse représentent des critères importants. [39,41]

D'une façon générale, il y a deux grandes approches « bottom-up » et « top-down ».

Bien que les deux approches jouent un rôle très important dans la fabrication des nanoparticules, mais chacune possède des avantages et des inconvénients. Par conséquent, il faut les choisir en fonction de l'exigence très soigneusement.

- **L'approche bottom-up « ascendante »:**

L'approche ascendante implique la construction d'un matériau à partir du "bas".

Elle consiste à construire les nano-objets et les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise et contrôlée , permettant ainsi la fabrication de matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée , avec des propriétés nouvelles et utiles.

La motivation pour les approches ascendantes vient des systèmes biologiques, où la nature a exploité les forces chimiques pour créer toutes les structures nécessaires à la vie.

- **L'approche top-down « descendante »:**

Cette méthode consiste à miniaturiser les systèmes actuels, où un matériau massif est utilisé pour générer des nanoparticules de la taille et de la forme désirées. Elle fait appel à des procédés principalement mécaniques. Cette technique ne peut pas être utilisée pour la production à grande échelle de nanoparticules car il s'agit d'un processus lent et coûteux.

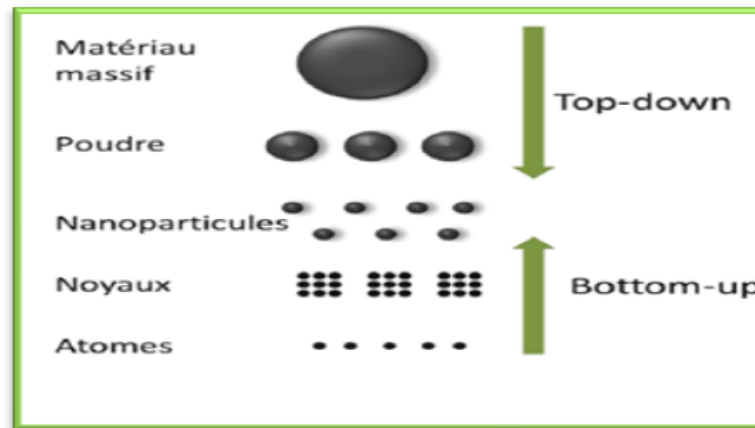


Figure (I.4): Deux approches de fabrication des nanomatériaux. [39]

I.3.5.3.1. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique

Dans la méthode physique, les forces physiques sont impliquées dans l'attraction des particules à l'échelle nanométrique et la formation de grandes nanostructures stables et bien définies. Cette méthode comprend de plusieurs techniques, parmi lesquelles: ablation laser, sputtering, et évaporation thermique .

I.3.5.3.1.1. Ablation laser

L'ablation laser consiste à focaliser un faisceau laser de haute énergie sur une cible dans le but de vaporiser une partie de cette cible pour ensuite condenser les particules obtenues sur un substrat. La croissance des nanocristaux par condensation des espèces émises par la cible se produit alors dans une phase gazeuse dans une gamme de pression bien définie. La taille de ces nanoparticules dépend de la nature du gaz porteur, de sa pression et de l'intensité des impulsions laser.[42]

I.3.5.3.1.2. Evaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats c.-à-d. à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées. Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer, fonction de la force de la liaison chimique mais également de l'état de surface (oxydation) . [43]

I.3.5.3.1.3. La méthode sputtering

La pulvérisation ou sputtering est le dépôt de nanoparticules sur une surface en éjectant des particules de celle-ci par collision avec des ions. La pulvérisation est habituellement le dépôt d'une mince couche de nanoparticules suivie d'un recuit. L'épaisseur de la couche, la température et la durée du recuit, le type de substrat, déterminent la forme et la taille des nanoparticules. [44]

I.3.5.3.2. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont : La méthode sol-gel, décomposition thermique et les réactions en phase vapeur CVD.

I.3.5.3.2.1. La méthode sol-gel

Ce procédé est utilisé typiquement pour préparer des oxydes métalliques via l'hydrolyse des précurseurs métalliques utilisés comme réactifs et aboutissant à l'hydroxyde correspondant. La condensation de ces hydroxydes par élimination de l'eau produit un réseau d'hydroxyde métallique. Lorsque l'ensemble des fonctions hydroxydes est lié, la gélification est achevée et un gel poreux est obtenu. L'élimination des molécules de solvants et un séchage approprié du gel permet l'obtention d'une poudre ultrafine de l'hydroxyde métallique. Des traitements thermiques ultérieurs de cet hydroxyde métallique donne une poudre ultrafine correspondant à l'oxyde métallique souhaité.[45]

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie).

I.3.5.3.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt-vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt de films minces, à partir de précurseurs gazeux. Le dépôt s'effectue dans une chambre de réaction à température ambiante en combinant des molécules de gaz. Une réaction chimique se produit lorsqu'un substrat chauffé entre en contact avec le gaz combiné. Cette réaction produit un film mince de produit sur la surface du substrat qui est récupérée et utilisée. La température du substrat est le facteur d'influence de la CVD. [34]

I.3.5.3.2.3. Décomposition thermique

La décomposition thermique est une décomposition chimique endothermique produite par la chaleur qui rompt les liaisons chimiques du composé.

La température spécifique à laquelle un élément se décompose chimiquement est la température de décomposition. Les nanoparticules sont produites par décomposition du métal à des températures spécifiques lors d'une réaction chimique produisant des produits secondaires. [35]

De façon générale, les méthodes physiques et chimiques souffrent de nombreuses limitations, telles que l'asymétrie de la taille des particules et les coûts de leur production élevés, ainsi que de l'utilisation de produits chimiques toxiques qui rendent leur usage dans le domaine médical dangereuse. Ainsi, nous avons besoin d'une méthode de synthèse de nanoparticules respectueuse de l'environnement et rentable.

I.3.5.3.2.4. Synthèse par chimie verte

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

La synthèse verte des nanoparticules devance les autres méthodes car elle est simple, rentable, et relativement reproductible et se traduit souvent par des matériaux plus stables, les techniques d'obtention de nanoparticules d'origine naturelle en utilisant des réactifs tels que les micro-organismes et les plantes (les feuilles, les racines, le latex, les semences, et les tiges)

pourraient être envisagées pour la synthèse des nanoparticules de métal. Les matériaux à base de plantes semblent être les meilleurs candidats, ils sont adaptés à grande échelle [36]. L'agent actif clé dans certaines de ces synthèses est les polyphénols, par exemple, dans le thé, le vin et les déchets de cave, rouge marc de raisin.

I.3.5.4. Application des nanoparticules

Les nanomatériaux en général et les nanoparticules en particulier sont utilisés dans différents domaines en raison de leurs propriétés spécifiques. biologie. Dans la suite nous allons décrire certaines de ces applications.

I.3.5.4.1. Catalyse

Les nanoparticules ont une grande surface spécifique qui offre une activité catalytique plus élevée. En raison de leur rapport surface/volume extrêmement élevé, les nanoparticules fonctionnent comme un catalyseur efficace dans la production de produits chimiques.

L'une des applications importantes est l'utilisation de nanoparticules de platine dans les pots catalytiques automobiles, car elles réduisent la quantité de platine nécessaire en raison de la très grande surface spécifique des nanoparticules, réduisant ainsi considérablement le coût et améliorant les performances. Certaines réactions chimiques, par exemple la réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique (Ni) se fait à l'aide de nanoparticules. [47]

I.3.5.4.2. Environnement

Les propriétés physiques et chimiques uniques des nanoparticules en font un choix idéal pour être utilisé aujourd'hui dans le traitement de l'environnement. L'utilisation des nanomatériaux est envisagée pour la réduction des émissions de polluants, le traitement des effluents notamment par photocatalyse et la purification des gaz, la production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer.

La nanoremédiation est l'une des solutions efficaces puisqu'elle offre un traitement in situ éliminant la nécessité de pomper l'eau souterraine pour le traitement et le besoin d'excavation pour atteindre la destination cible. Les nanoparticules sont injectées à l'endroit désiré et sont transportées le long de l'écoulement des eaux souterraines et décontaminent l'eau en immobilisant les contaminants. [34]

I.3.5.4.3. Alimentation

L'amélioration de la production, de la transformation, de la protection et de l'emballage des aliments est obtenue par l'intégration de la nanotechnologie. Par exemple, un revêtement nanocomposite dans un procédé d'emballage alimentaire peut introduire directement les substances antimicrobiennes sur la surface du film revêtu. Ses applications les plus importantes aussi, qui comprennent des améliorations sensorielles (amélioration de la saveur et de la couleur et modification de la texture), une absorption accrue, l'administration ciblée

de composés bioactifs nutritifs, la stabilisation d'ingrédients actifs comme les nutraceutiques dans les sources alimentaires, l'amélioration des produits pour prolonger la durée de vie des coquilles, des capteurs pour la sécurité alimentaire et des antimicrobiens pour éliminer des microbes pathogènes dans les aliments. [48]

I.3.5.4.4. Médecine

La nano médecine aide à la détection précoce et à la prévention, au diagnostic amélioré et au suivi des maladies. L'invention de nanoparticules comme les nanoparticules d'or a rendu le séquençage des gènes moins difficile. Ils sont également utilisés pour détecter les séquences génétiques lorsqu'elles adhèrent aux segments courts de l'ADN. Les tissus endommagés peuvent être réparés ou reproduits grâce à la nanotechnologie.

Les nanoparticules magnétiques se sont avérées efficaces pour isoler et grouper les cellules souches. Les points quantiques, d'autre part, ont été utilisés pour l'imagerie moléculaire et le traçage des cellules souches. [49]

Références

- [1] Singh. Ashok K, (2016) «Engineered Nanoparticles: structure, properties and mechanisms of toxicity » *Elsevier Inc*, pp 3-7.
- [2] Giljohann.D.A, Seferos. D.S, Daniel. W.L, Massich. M.D, Patel. P.C, Mirkin.C.A (2010) « Gold nanoparticles for biology and medicine » *Angewandte Chemie International Edition (English)* 49 (19), 3280–3294.
- [3] Altavilla .C, Ciliberto.E, (2011) « Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives »*Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York* , p 1.
- [4] Boardman.J, (1991) « The sixth-century potters and painters of Athens and their public. In: Looking at Greek Vases » *T. Rasmussen et N. Spivey, Cambridge, U.K* pp. 79–102.
- [5] Brun.N, Mazerolles.L, Pernot.M , (1991) « Microstructure of opaque red glass containing copper » *Journal of Materials Science Letters* 10, pp 1418–1420.
- [6] Colomban.P, March. G, Mazerolles. L, Karmous, T, Ayed. N, Ennabli. A, Slim. H, (2003) « Raman identification of materials used for jewellery and mosaics in Ifriqiya » *Journal of Raman Spectroscopy* 34, 205-213.
- [7] Hashim.Abbas A, (2012) « The Delivery of Nanoparticles » *Technical Janeza Trdine* 9,51000 Rijeka,Croatia , p 526.
- [8] Yadav.V, Makwana.M, Kamble.S, Qureshi. F, Sarmalkar. B, Salve.D, (2012) « Different Au-content in Swarna bhasma preparations: evidence of lot-to-lot variations from different manufacturers » *Advances in Applied Science Research* 3, 3581-3586.
- [9] Faraday.M, (1857) « The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light » *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 147, 145–181.
- [10] Ramsden. J , (2009) « Essentials of Nanotechnology » *Ventus*, p 11.
- [11] Taniguchi. N, (1974) « On the Basic Concept of Nanotechnology » *Proceedings of the International Conference on Production Engineering, Tokyo*, 18-23.
- [12] Shakeel . A.K , Shahid. S, Ijaz F, (2017) « Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles and Applications » *LAP LAMBERT Academic* , p 09.
- [13] Kendouli.S, (2012) « Préparation et fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme de nanofibres » *Thèse Magister , Universite Mentouri de Constantine*, p 18.

- [14] Vijayaraghavan. K , Ashokkumar.T, (2017) « Plant-mediated biosynthesis of metallic nanoparticles: A review of literature, factors affecting synthesis, characterization techniques and applications » *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 4866–4883.
- [15] Sepeur. S , (2008) « Nanotechnology: Technical Basics and Applications » *Vincentz, Hannover, Germany* .
- [16] Lakshmi I.S.J, Roopa Bai. R , ,Sharanagouda. H, Ramachandra. C. T, Uday kumar. Nidoni , (2017) « A review study of zinc oxide nanoparticles synthesis from plant extracts » *Green Chemistry & Technology Letters* 3(2), pp 26-37.
- [17] Wautelet. Michel, (2006) « Les Nanotechnologies » *Dunod, Paris* , p 07..
- [18] Bhatia.S, (2016) « Natural Polymer Drug Delivery Systems: Nanoparticles, Plants, and Algae » *Springer International, Suisse* , p 34.
- [19] Saratale.R.G, Karuppusamy. I, Saratale.G.D , (2018) « A comprehensive review on green nanomaterials using biological systems: Recent perception and their future applications» *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 170 , 20-35.
- [20] Suman.T.Y, Rajasree.S.R., Kanchana. A, Elizabeth.S.B, (2013) « Biosynthesis, characterization and cytotoxic effect of plant mediated silver nanoparticles using *Morinda citrifolia* root extract » *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 106, 74.
- [21] Davoust.P, (2010) « Les nanomatériaux » *Institut Universitaire de Technologie, Romania* , p 7.
- [22] Jal.N, (2010) « Rapport sur les nanomatériaux : enjeux, risques et éléments de réflexion sur la réponse opérationnelle des sapeurs-pompiers » *Ecole nationale supérieure des officiers de sapeurs-pompiers*, p 11 .
- [23] Piard.J, Sébastien Zimmer.S,Chupin.G, Coentini. B, Cheref.Y, (2016) « Synthèse et détermination de la taille de nanoprismes d'argent » *Union des professeurs de physique et de chimie Vol 110*, 1339-1368.
- [24] Goutayer.M, (2008) « Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo » *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie* , p 18 .
- [25] Irvani.S, (2011) « Green synthesis of metal nanoparticles using plants » *Green Chem*, 13, 2638-2650.
- [26] Chuang. H.Y, Chen, D.H, (2011) « Fabrication and photoelectrochemical study of Ag and TiO₂ nanoparticle thin film electrode » *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 9487-9495.

- [27] Gaffet.E , (2006) « Les Nanomatériaux: effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement » *AFSSET, France* , p 18.
- [28] Huertas .M.L, Marty A.M, Fontan. J, Blanc. D, (1969) « Measurement of the mobility and the diffusion coefficient of ultrafine radioactive particles in the air » *Journal of the Atmospheric Science*, vol 26, n°2, p 274-280.
- [29] Angelucci. G, Bedin. K, Tirlir.W, Donega. M, (2010) « Ultra-fine particles in emissions of a municipal solid waste incinerator and wood » *Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice, Italy*.
- [30] Kittelson.D.B, (1998) « Engines and nanoparticles: a review » *Journal of Aerosol Sci.* 29, 575-588.
- [31] Buffet.P.E ,(2012) « Evaluation du risque environnemental des NP métalliques: biodisponibilité et risque potentiel pour deux espèces clés des écosystèmes estuariens » *Thèse de doctorat, Université de Nantes* , p 25 .
- [32] Richard D. H, (2008) «The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles » *Ecotoxicology* 17:287–314.
- [33] Ostiguy.C , Roberge.B , (2010) « Les nanoparticules de synthèse Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST » *Rapport R-646, IRSST, Université de Montréal* , p 10.
- [34] Ealias.A.M , Saravanakumar.M. P, (2017) « A review on the classification, characterization,synthese of nanoparticles and their application » *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 263, 032019.
- [35] Salavati-niasari. M, Davar. F, Mir. N , (2008) « Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition » *Polyhedron* 27 , 3514-3518.
- [36] S. Li, T., Gaowu W. Qin, W. Pei, Y. Ren, Y. Zhang, C. Esling, and L. Zuo, J. Am. Ceram. Soc. 92, 631 (2009).
- [37] Michalet .X, Pinaud. F.F, Bentolila .L.A, Tsay .J.M, Weiss. S, (2005) « Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics » *Science*, 307 (5709) : 538-544.
- [38] Sano.N, Wang H, Chhowalla.M, Iimura.K, (2002) « Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water » *Journal of Applied Physics*, 92 (5) : 2783-2788.
- [39] Wei. L, (2011) « Elaboration par un procédé de précipitation de nanoparticules aux propriétés contrôlées. Application à la magnétite » *Thèse de doctorat, Université de Lorraine* ,p 44 .

- [40] Freestone.I, Meeks.N, Sax .M, Higgitt .C, (2007) « The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology » *Gold Bulletin*, 40(4): p. 270-277.
- [41] Ayadi. S , (2015) « Nouveaux nanomatériaux hybrides métal/hydroxyde de fer synthèse, caractérisation et application a la catalyse chimique et électrochimique » *Thèse de doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne*, p 23.
- [42] Orleans.C, (2003) « Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie » *Thèse de doctorat, Université de Louis Pasteur , Strasbourg I*, p 36.
- [43] Guitou.M.A , (2014) « Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO₂ » *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux* , p 63 .
- [44] Lugscheider .E, Bärwulf. S, Barimani .C, Riester .M , Hilgers. H, (2018) « A Review On Coating Of Nano Titanium Dioxide With Dipcoating Method » *International Journal of Technical Innovation in Modern Engineering & Science (IJTIMES)* 4(10),214-218.
- [45] Dazzazi. A , (2013) « Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'oxydes métalliques par voie organométallique : vers des applications biomédicales » *Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Maroc* , p 11.
- [46] Vaijanti Pandey.S.S, (2012) « Biosynthesis of nano-metal and/or its complex by plants and fungi » *Thèse de doctorat, Université de Mumbai* , p 25.
- [47] Crooks. R .M, Zhao .M, Sun. L .I, Chechik .V and Yeung. L .K, (2001) « Dendrimer Encapsulated Metal Nanoparticles : Synthesis , Characterization , and Applications to Catalysis » *Accounts of Chemical Research* 34,181-190.
- [48] Nivesh Krishna.R , Gayathri.R, Vishnu .P, (2017) « Nanoparticles and Their Applications – A Review » *J. Pharm. Sci. & Res. Vol. 9(1)*, 24-27 .
- [49] Wang .Z, Ruan. J, Cui. D, (2009) « Advances and prospect of nanotechnology in stem cells » *Nanoscale Res Lett* 4: 593-605.

Chapitre II

Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer

II.1. Introduction

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

II.2. Synthèse des nanoparticules par méthode verte

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

II.3. Méthode de Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer

II.3.1. Méthode 1

la méthode retenue pour la synthèse de nanoparticules repose sur 2 étapes, une coprécipitation à 70°C qui va conduire à la formation de germes, suivie d'un traitement hydrothermal visant à faire croître ces germes de façon homogène[1]

des solutions de Fe^{+2} 2M et Fe^{3+} 1M sont préparées en dissolvant $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une solution de HCl 2M. nous n'avons pas choisi d'utiliser des sulfates de fer car ils conduisent préférentiellement à des oxy sulfates dont l'élimination est difficile. les précurseurs sous forme de nitrates n'ont pas, eux non plus été retenus car le nitrate ferreux n'est pas commercialisé parce qu'il s'oxyde très facilement à l'air.[2]

les sels de chlorures sont dissous dans une solution acide pour maintenir un pH inférieur à 0,5 de manière à éviter la précipitation des cations dans les solutions initiales et restreindre le nombre de phases attendues.

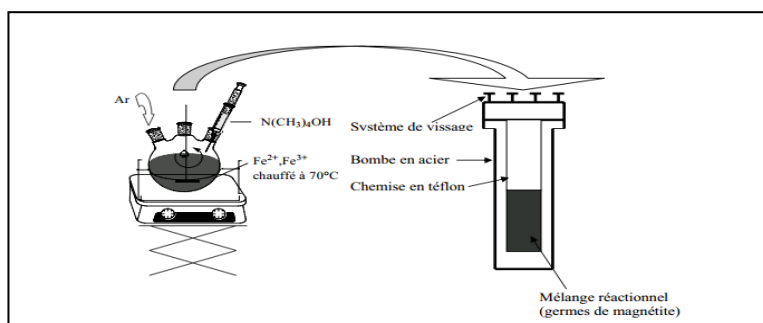


Figure (II.1): Montage de la synthèse des nanoparticules par co-précipitation et traitement hydrothermal.

10 ml de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1M et 2,5 ml de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2M sont mélangés dans un ballon tricol de 100 ml, chauffés à 70°C sous argon et sous agitation mécanique à cette température, la redissolution des germes devient prépondérante devant la formation de ceux-ci. Belin et al. [2] ont montré qu'une température supérieure à 20°C est donc nécessaire pour former directement la phase spinelle. Une température inférieure à la température ambiante conduira à la phase goéthite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{OH})$ une fois l'équilibre thermique atteint, le pH de la solution est augmenté par ajout d'une quantité adéquate de base à l'aide d'une pompe péristaltique, ce qui provoque le changement de couleur de la solution de l'orange au brun puis au noir marquant la fin de la réaction. Cette solution de nanoparticules, que nous appellerons dans la suite de ce chapitre les germes, est ensuite transférée soigneusement dans un autoclave et chauffée sous pression hydrothermale (figure II.1). Toute la synthèse doit être réalisée sous atmosphère inerte à cause du risque de formation de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou de la maghémite

($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) par oxydation du Fe^{2+} . Dans le cas où le mélange Fe(II) Fe(III) est ajouté dans le milieu alcalin, on observe une augmentation de la polydispersité conformément aux travaux de Massart et al. [3]

Les nanoparticules obtenues que ce soit après la première étape de précipitation à 70°C ou après le traitement hydrothermal, sont récupérées par décantation magnétique ou par centrifugation et lavées à plusieurs reprises avec de l'eau ultra pure désoxygénée pour éliminer le chlore et l'excès de base, puis séchées à l'aide du lyophilisateur. On obtient alors une fine poudre noire.

Nous avons tout d'abord conduit un certain nombre d'expériences à $\text{pH} = 10$ en utilisant comme base le tétraméthyl ammonium et nous avons fait varier le rapport molaire

$X = \text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$, la vitesse d'injection de la base, la température et la durée du traitement hydrothermal. Nous avons ensuite abordé l'effet de la nature de la base, du pH et du rapport $[\text{base}] / [\text{Fe total}]$

II .3.2. Méthode 2

Pour un meilleur développement de l'environnement, il est primordial d'exploiter les ressources naturelles pour la production de nanoparticules afin de minimiser l'utilisation des réactifs toxiques. Nous présentons dans ce travail une méthode de synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer en utilisant deux différents extraits des feuilles d'olivier (ole 1 et ole 2). L'olivier aussi appelé *olea europaea* est un arbre cultivé en abondance dans les régions méditerranéennes il est apprécié pour son fruit l'olive et son huile, il est classé dans la famille des oléacées qui comprend, entre autre, les lilas (*syringia*), les troènes (*ligustrum*), les frênes (*fraxinus*) ainsi que plusieurs arbustes.

les feuilles de l'olivier ont une forme ovale allongée, d'un vert foncé avec une nervure médiane sur la face inférieure, leurs durées de vie, en moyenne, est limitée a trois ans. elles possèdent des propriétés anti radicalaires, utilisées par la médecine traditionnelle entre autre pour le traitement de l'hypertension artérielle, comme diurétique ainsi qu'en cosmétologie.



Figure(II.2): image des feuilles d'oliviers .

parallèlement à l'huile, les feuilles d'olivier contiennent les mêmes antioxydants qui appartiennent à différentes familles chimiques:

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

de ce fait, les feuilles d'olivier sont extrêmement riches en polyphénols (figureII.2).

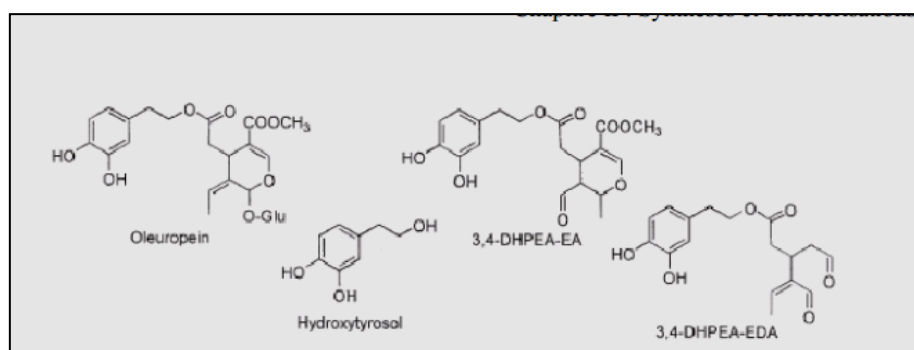


Figure (II.3): Structure chimique des molécules majoritairement présente dans les feuilles d'olivier [4]

dans ce travail, nous avons synthétisé les NPs d'oxyde de fer à l'aide de deux différents extraits, le premier appelé ole 1 est une infusion des feuilles d'olivier bien refroidi et filtré, le second appelé ole 2 est un extrait par solvant organique, nous présenterons par la suite les protocoles d'extraction et les protocoles de synthèse des NPs (figureII.3).

a) synthèse par l'extrait 1 :

une poignée de feuilles d'olivier fraîches a été collecté dans la forêt d'el-khrouba constantine, elles ont été nettoyé puis séché complètement, une infusion de ces feuilles d'olivier a été préparé par ajout de 10 g de feuilles bien séchées a un litre d'eau distillée, l'infusion a été refroidi puis filtrée afin d'enlever les particules de feuilles. 0.6 m de solution de nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a été vigoureusement mélangée avec 30 ml de solution de l'infusion, 80 ml de la solution résultante a été transféré dans un récipient fermé puis chauffé dans un four conventionnel a 100, 110 et 130 °c pendant 10 h, après refroidissement dans l'air ambiant, la suspension obtenue a été rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée puis séchée a 80 °c pendant une nuit, un traitement thermique a été effectué a 450 °c pendant 1h

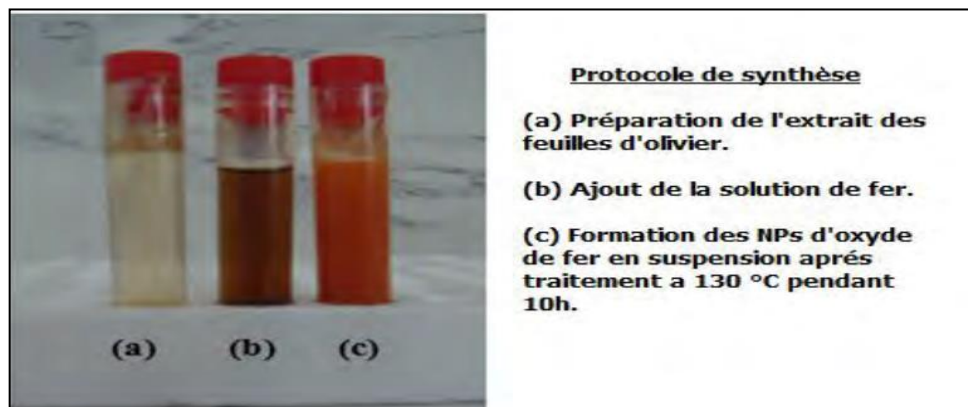


Figure (II.4): photographique des trois principales étapes de la synthèse

b) synthèse par l'extrait 2:

l'extrait ole 2 des feuilles d'oliviers a été préparé par la méthode suivante : une poignée de feuilles d'olivier bien séchée sous rayonnement solaire a été broyée a l'aide du mixer jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. 1g de cette poudre a été ajouté a 30ml de solution eau/méthanol (1/4, v/v), le tout a été mélangé sous agitation magnétique pendant une nuit, le résultat d'extraction a été centrifugé puis ajouté a 0.6 m de solution de nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ le mélange a été vigoureusement mélangé avec 30 ml de solution de l'extrait, 80ml de la solution résultante a été transféré dans un récipient fermé puis chauffé dans un four conventionnel a 100,110 et 130 °c pendant 10 h, après refroidissement dans l'air ambiant, la suspension obtenue a été rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée puis séchée a 80°c pendant une nuit, un traitement thermique a été effectué a 450 °c pendant 1h.

II.3.3. Méthode 3

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

Le Palmier dattier ou Dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est une plante monocotylédone de la famille des Arécacées (Palmiers) et de la sous-famille des Coryphoideae, largement cultivé d'abord pour ses fruits : les dattes. Dans l'agriculture d'oasis saharienne, c'est la plante (qui n'est pas un arbre à proprement parler) qui domine la strate arborée des arbres fruitiers qui poussent à son ombre et qui, eux-mêmes, couvrent cultures maraîchères,

fourragères, voire céréalières. A priori, on ne connaît pas cette espèce à l'état spontané (sauvage), mais sub-spontané (échappée de culture). Cette plante monocotylédone n'est pas un arbre, au sens botanique, car elle ne produit pas de vrai bois. C'est donc abusivement que le terme d'arbre est utilisé pour parler d'un dattier. Toutefois ce palmier constitue souvent une des strates arborées dans son milieu.

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

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

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

- ✓ Feuille de palmier pour la construction d'un toit écologique. Sachez qu'une toiture en chaume de palmier offre une longévité intéressante, d'une dizaine d'années. Il est toutefois indispensable de l'entretenir régulièrement.

✓ Feuille de palmier tressée pour la création d'objets décoratifs et utiles comme des chapeaux, des paniers, des plateaux, des hamacs, des cordes, des éventails, des balais.



Figure (II.5): image des feuilles de Phoenix.

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

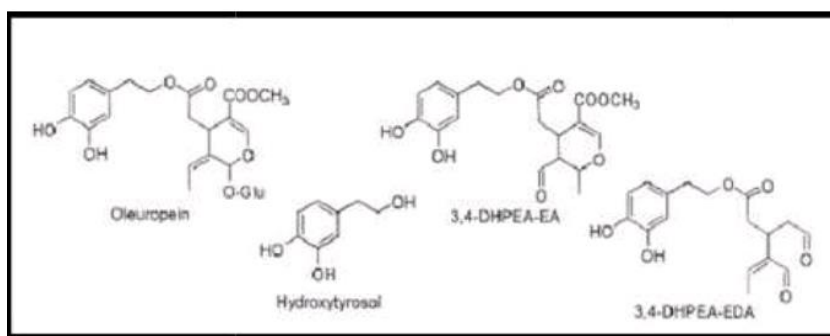


Figure (II.6): Structure chimique des molécules majoritairement présente dans les feuilles de Phoenix [4].

La synthèse verte des NPs d'oxyde de fer est préparé à l'aide de l'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera.L. Il est un extrait par solvant organique. Nous présenterons par la suite les protocoles d'extraction et les protocoles de synthèse des NPs (figure II.6)

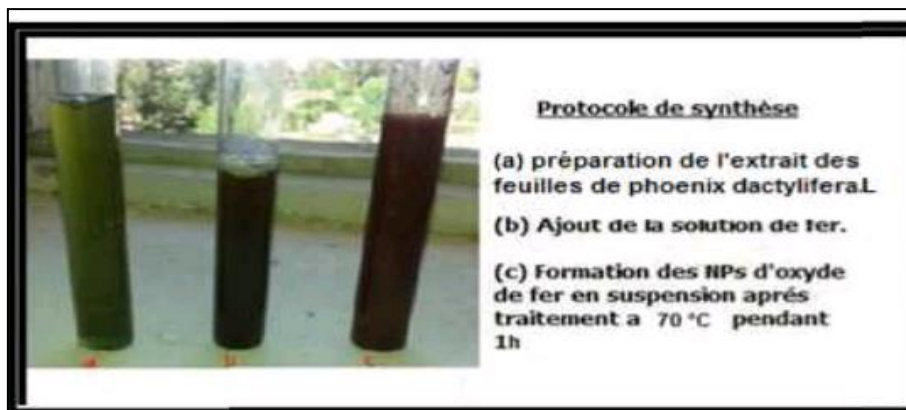


Figure (II.7) : protocole de synthèse des nanoparticules métalliques.

L'extrait des feuilles de Phoenix a été préparé par la méthode suivante : une poignée de feuilles de Phoenix bien séchée sous ayonnement solaire a été broyée à l'aide du mixer jus qu'à l'obtention d'une poudre fine. 100g de cette poudre a été ajouté à 800ml de solution eau/méthanol (1/8, v/v), le tout a été mélangé sous agitation magnétique pendant une nuit, le résultat d'extraction a été centrifugé puis 0.04 M de solution de chlorure de fer $FeCl_3$ a été préparé dans un volume de 250ml (0.43ml de HCl 0.01M) et d'eau distillée et après on a pris trois concentrations différentes diluées de cette solution mélangée

(0.03M, 0.02M et 0.01M)et de chaque échantillon on mélange 50ml avec 50 ml de solution de l'extraction, 100ml des solutions résultantes ont été transférées dans des béchers puis chauffé dans un plaque nchauffante à 70°C pendant 1h puis un traitement thermique a été effectué à 400°C pendant1h.

Références

[1] Daou, T.J.; Pourroy, G.; Bégin-Colin, S.; Grenéche, J.M.; Ulhaq-Bouillet, C.; Legaré, P.; Bernhardt, P.; Leuvre, C.; Rogez, G. *Chem. Mater.* 2006, 18, 4399.

[2] Belin, T. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon. 2002.

[3] Massart, R.; Cabuil, V. *Journal de chimie physique.* 1987, 84, 967.

[4] Yang, J. B.; Zhou, X. D.; Yelon, W. B.; James, W. J.; Cai, Q.; Gopalakrishnan, K. V.; Malik, S. K.; Sun, X. C.; Nikles, D. E., Magnetic and structural studies of the Verwey transition in Fe₃O₄ nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 2004, 95, 7540-7542.

Chapitre III

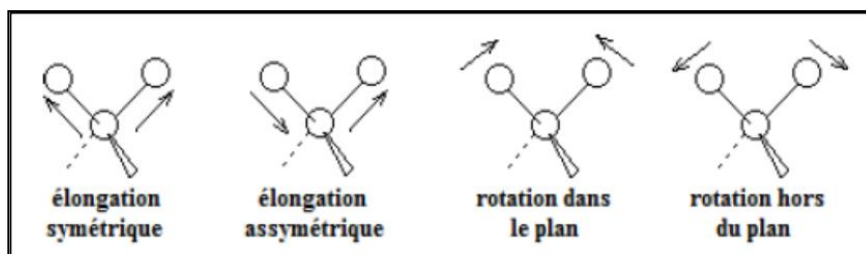
Techniques de caractérisation

III.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est un moyen efficace de caractériser un grand nombre des molécules organiques et inorganiques.

III.1.1.Principe

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise, entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques. Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée : élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière, que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome (Figure III.1).



Figure(III.1): Exemples de modes de vibration possibles. [2]

La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . On peut aussi s'intéresser parfois au proche IR (14 290-4000 cm^{-1}) ou à l'IR lointain

(700-200 cm^{-1}). Des tables existent qui associent les différents groupements chimiques et types de liaisons aux valeurs des absorptions correspondantes. La région qui nous intéresse particulièrement est la zone 2200-1700 cm^{-1} , car les bandes d'absorption des groupements carbonyle y apparaissent.

La position des bandes observées sur les spectres IR entre 4000 et 400 cm^{-1} est donnée en nombre d'onde (cm^{-1}), qui est proportionnel à l'énergie de vibration. Ainsi, les vibrations d'élongation sont observées pour des grandes valeurs de nombre d'onde, et inversement, les vibrations de rotation sont observées pour des plus faibles valeurs. [2]

III.1.2. Appareillage

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (Agilent Cary 640FTIR) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde aux quelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption .Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et il est dirigé sur le miroir mobile .Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. [4]



Figure(III.2): Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

III.2. Diffraction des rayons X (DRX)

III.2.1.Principe

En 1912, W.L. Bragg a établi une formule extrêmement simple exprimant les conditions de diffraction des rayons X sur laquelle repose toute la radiocristallographie. Cette formule est connue sous le nom de

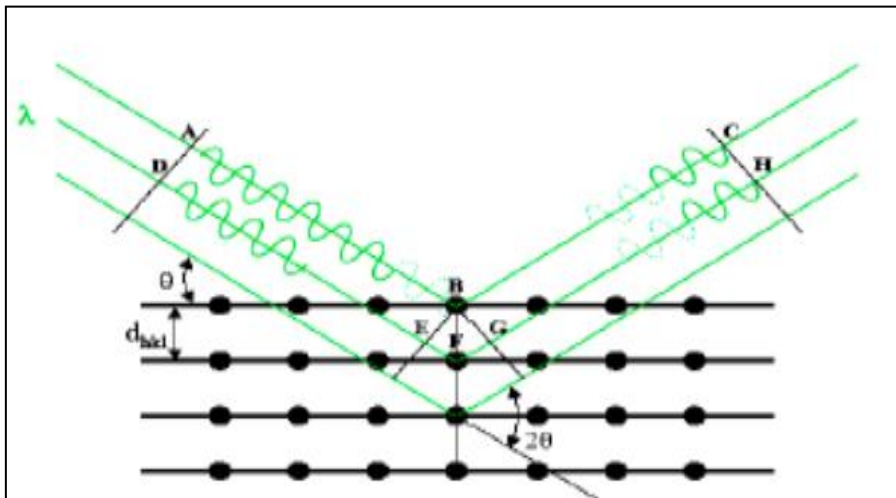
« Loi de Bragg » et a la forme suivante : $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$

Où d_{hkl} : est la distance inter réticulaire.

λ :Longueur d'onde des rayons X

θ : représente l'angle de diffraction inter réticulaire

À partir de la position des pics de diffraction, la loi de Bragg permet de déduire les distances inter réticulaires et, donc, de déterminer la structure cristallographique du matériau .La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permet l'identification des phases présentes, la mesure des contraintes résiduelles, le paramètre de maille et la taille des grains. [3]



Figure(III.3): principe de la DRX [3]

III.2.2.Appareillage

L'analyse DRX a été réalisée avec un diffractomètre (RigakuMiniFlex 600) à 45 kV et 30 mA. Il a utilisé un rayonnement $K\alpha$ en cuivre et un monochromateur en graphite pour produire des rayons X d'une longueur d'onde de $1,54 \text{ \AA}$. Les nanoparticules de fer ont été placées dans un porte-verre et scannées de 2θ à 50. Cette gamme de balayage couvrait toutes les principales espèces d'oxydes de fer et de fer. Le taux de balayage a été fixé à $2,0 / \text{min}$



Figure (III.4): Diffractomètre des rayons X (RigakuMiniFlex 600)

III.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

III.3.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais Scanning Electron Microscopy) est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible (de 35 à 100 000), avec une profondeur de champ importante ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux. La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelques k eV (5 à 20 k eV) et la détection d'électrons réémis par l'échantillon. Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants. Les interactions qui se produisent lors de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons sont de plusieurs sortes.[5]

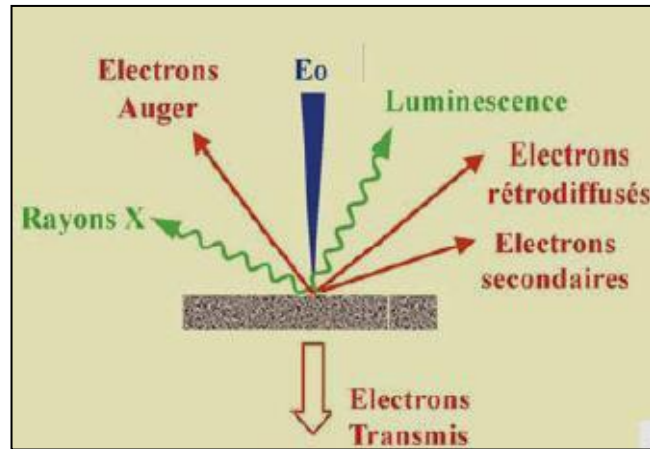


Figure (III.5): Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière. [5]

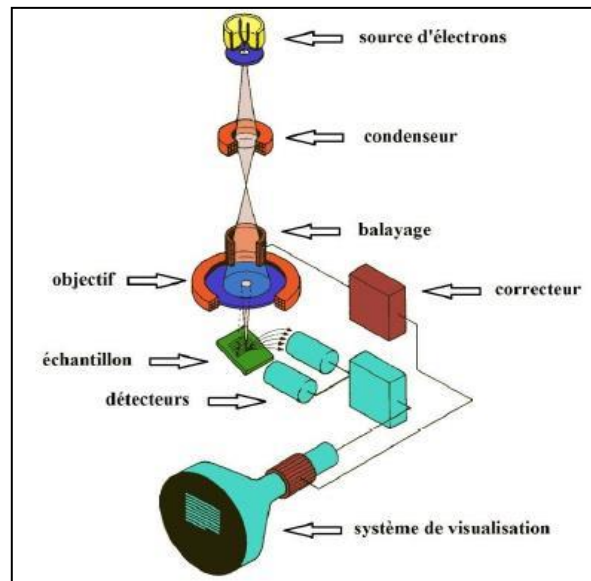
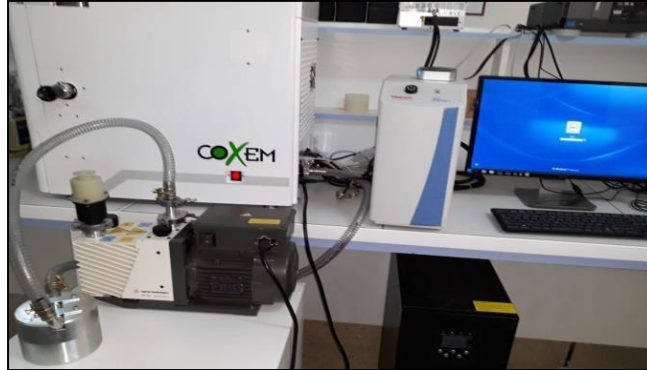


Figure (III.6): Schéma simplifié de microscope électronique à balayage. [2]

L'image de MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal. [2]

III.3.2. Appareillage

L'étude morphologique des nanoparticules de Fe₀ stabilisées par CMC a été réalisée en utilisant un microscope électronique à balayage (modèle COXEM CX-100S) avec une tension d'accélération de 29 kV.



Figure(III.7): Microscope Electronique à Balayage (MEB)

III.4. Analyse granulométrique (zetasizer)

Cette technique est utilisée pour la caractérisation de formulations colloïdales, de nanoparticules et de macromolécules. Plusieurs technologies sont intégrées dans ce type d'analyse telles que :

- Diffusion dynamique de la lumière à 2 angles
- Rétrodiffusion non invasive (NIBS)
- Diffusion statique de la lumière (SLS)
- Électrophorèse laser Doppler (ELS)
- Diffusion de la lumière par analyse de phase et mesure en mode mixte (M3-PALS)
- Microrhéologie
- Logiciel de mesure des protéines

III.4.1. Principe

Selon le principe de diffusion dynamique de la lumière, les particules et les molécules de petite taille, qui effectuent des mouvements incessants et aléatoires (mouvement brownien), diffusent à une vitesse proportionnelle à leur taille, les petites particules diffusent plus vite que les particules plus grosses. La vitesse du mouvement brownien étant liée à la température, un contrôle précis de la température est essentiel pour obtenir des mesures de taille précises. [6]

III.4.2. Appareillage

La distribution de la taille des particules a été effectuée à (25 ° C) en utilisant un instrument Malvern Zetasizer NanoZS



Figure(III.8): Instrument zetasizer (Malvern)

III.5. Mesure de la surface spécifique : théorie de BET (Brunauer, Emmett et Teller)

III.5.1. Principe

La surface spécifique d'un solide poreux est la surface totale (externe et interne) rapportée à la masse. On la mesure la plupart du temps par adsorption/désorption d'azote, Elle s'exprime en surface par masse (m^2/g), et les courbes sont interprétées par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Plus une particule est poreuse, plus sa surface spécifique est élevée. [1] En 1938, Brunauer, Emmett et Teller⁶ (BET) ont développé un modèle permettant d'estimer la

surface spécifique en calculant la surface occupée par une monocouche de gaz inerte à la surface d'un matériau poreux . Plusieurs hypothèses sont faites pour que le modèle soit applicable : les molécules adsorbées à la surface (phase liquide) sont en équilibre avec les molécules en phase gazeuse, et il y a échanges entre les deux phases constamment. Ils ont ainsi démontré l'équation suivante.

$$p / (p^\circ - p) = 1 / V_m C + C - 1 p / V_m C p$$

V = volume adsorbé par gramme de matériau poreux, à pression p ,

V_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique

p = pression partielle du gaz,

p° = pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail,

C = constante caractéristique de la chaleur d'adsorption de la monocouche. [2]

III.5.2. Appareillage

Cette mesure a été effectuée par un appareil de model (NOVA 1000 e), à une température de dégazage qui égale 100°C pendant 1h et une masse de 0.04g



Figure (III.9): Appareil BET (NOVA 1000 e)

III.6. Spectroscopie UV-visible

III.6.1 . Principe

La technique consiste à détecter et quantifier l'intensité du rayonnement dont la longueur d'onde varie entre 200 et 1400 nm, l'échantillon peut absorber, réfléchir ou transmettre les photons émis. Dans le cas des solutions, le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Dans le cas des échantillons solides (poudre) on doit faire appel à la mesure de la réflectance diffuse (figure III.10). Celle-ci mesure la lumière réfléchiée sur la surface de l'échantillon dans toutes les directions [7]. Les valeurs de la réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk [8] avec l'expression :

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

où α est le coefficient d'absorption. Pour un semi conducteur à gap indirect tel que le TiO₂ la valeur du gap (E_g) peut être obtenu à partir de α par la relation de Tauc [9].

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

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

III.6.2. Appareillage

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

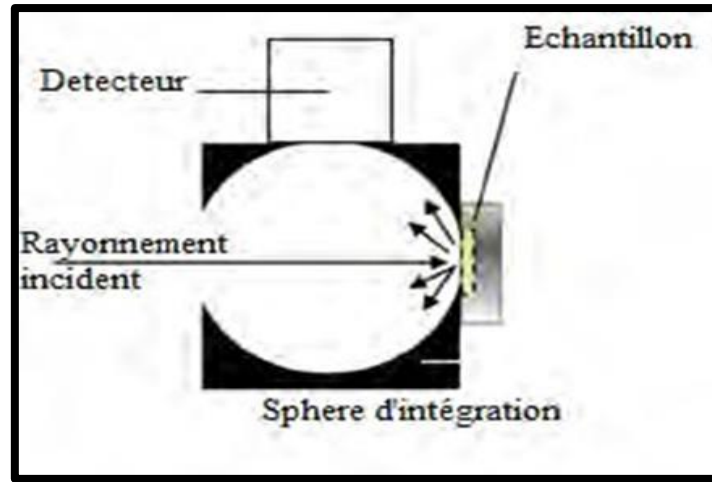


Figure (III.10): principe de la réflectance diffuse [7]

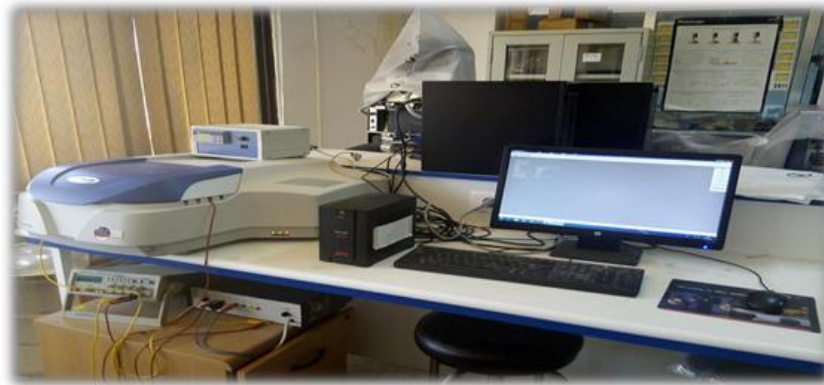


Figure (III.11): Spectrophotomètre UV-visible

III.7. Spectroscopie de diffusion Raman

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

III.7.1. Conditions expérimentales

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

Références

- [1] tanina kabeche, procédé de traitement in situ des sites pollués par réduction chimique à l'aide de micro nanoparticules de fer zérovalent, thèse de doctorat, universite de lorraine ecole doctorale rp2e, 27 mars 2014.
- [2] paulinbuchwalter, synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mesoporeux organisés, thèse de doctorat, université de haute alsace ecole doctorale jean-henrilambert (ed 494), 22 octobre 2013
- [3] abbas fouzia, etude de l'influence des effets des elements lourds sur les proprietes physique des couches minces de tio₂, thèse de doctorat, universite freres mentouri, 2015
- [4] djeghboub wided, nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation, diplôme de magister, universite mentouri constantine, 2010
- [5] wissamghorzi, elaboration d'un réseau de polymère acrylique par photo polymérisation uv : caractérisation par spectroscopie infrarouge, et suivi de la cinétique de gonflement dans des solvants, mémoire de master, universite abou bekrbelkaïd de tlemcen, 25juin 2014.
- [6] malvern instruments limited,groveswood road, malvern,worcestershire, uk, wr14 1xz
- [7] o. benavente-garcía, j. castillo, j. lorente, a. ortuño, and j. a. del rio, food chem. 68, 457 (2000).
- [8] w. h. bragg and w. l. bragg, proc. r. soc.lond. math. phys. eng. sci. 88, 428 (1913).
- [9] N. Broll, Tech. Ing. Études Struct. Caractér (1996).

Chapitre IV

Valorisation de nanoparticules d'oxyde de fer

IV .1. L'activité antioxydante

L'oxydation fait partie d'une réaction d'oxydoréduction qui transfère des électrons d'une substance vers un agent oxydant. Cette réaction peut produire des radicaux libres conduisant à une réaction en chaîne destructive. Les antioxydants peuvent arrêter ou retarder ces réactions en chaîne en réduisant les radicaux libres et en éliminant ainsi leur action.

IV.1.1. Définition

Les antioxydants sont des composés chimiques présentent à faible concentration par rapport à celle du substrat oxygène , qui peuvent directement inhiber la production, limiter la propagation ou détruire les espèces réactives de l'oxygène. Ces sont en réalité des agents de prévention. Ils bloquent l'initiation, en complexant les catalyseurs, en réagissant avec l'oxygène, ou des agents de terminaison capables de dévier ou de piéger les radicaux libres. [1] De nombreux antioxydants interviennent, il s'agit principalement des systèmes : les endogènes et les exogènes.

- *Systèmes antioxydants endogènes:* Cette ligne de défense est constituée principalement de trois enzymes. Il s'agit de la super oxyde dismutase (SOD), de la catalase et de glutathion peroxydase (GPX).

Ces enzymes ont une action complémentaire sur la cascade radicalaire au niveau du super oxyde et du peroxyde d'hydrogène, conduisant finalement à la formation d'eau et d'oxygène moléculaire.

-*Systèmes antioxydants exogènes:* Contrairement aux enzymes antioxydants, la plupart de ces composants ne sont pas synthétisés par l'organisme et doivent être apportés par l'alimentation. Dans cette système nous retrouvons les vitamines (C et E), les composés phénoliques (les acides-phénoliques, les flavonoïdes, les lignanes...) et Les oligoéléments (Cuivre, Manganèse, Sélénium, Zinc).

IV.1.2. des méthodes l'activité antioxydant

L'activité antioxydant d'un produit traduit leur aptitude à piéger les radicaux libres de l'organisme. Aujourd'hui, différents types de nanoparticules sont synthétisées et présentent de bonnes propriétés antioxydants. L'évaluation de l'activité antioxydant peut se réaliser selon plusieurs méthodes.

Au cours de cette étude pour évaluer de l'activité antioxydant de NPs d'oxyde de fer nous avons choisi les tests suivants : la capacité antioxydant totale (CAT), la réduction du fer (FRAP) et le piégeage du radical libre DPPH

IV.1.2.1. Activité antioxydant totale (CAT)

IV.1.2.1.1. Principe

La capacité antioxydant totale (CAT) des extraits est évaluée par la méthode de phosphomolybdène. Cette technique est basée sur la réduction de molybdène Mo (IV) présent sous la forme d'ions molybdate MoO_4^{2-} à molybdène Mo(V) MoO_2^+ en présence d'antioxydant pour former un complexe vert de phosphate/ Mo(V) à pH acide. [2]

IV.1.2.1.2 Mode opératoire

Un volume de 0.2 ml de chaque échantillon est mélangé avec 2 ml de solution du réactif (0.6 M acide sulfurique, 28 mM phosphate de sodium et 4 mM molybdate d'ammonium). Les tubes sont vissés et incubés à 95°C pendant 90 min. Après refroidissement, l'absorbance des solutions est mesurée à 695 nm contre le blanc qui contient 2 ml de la solution du réactif et 0.2 ml de l'eau distillé et il est incubé dans les mêmes conditions que l'échantillon.

La capacité antioxydant totale est exprimée en milligramme équivalents d'acide ascorbique par gramme de la matière synthétise (mg EAA/ g Ms).

IV.1.2.1.3 Droite d'étalonnage de l'acide ascorbique

La courbe est établies en utilisant l'acide gallique comme référence et la capacité antioxydant totale est exprimée en milligramme équivalents d'acide ascorbique par gramme de la matière synthétise (mg EAA/g Ms). La courbe d'étalonnage est établie avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,995$.

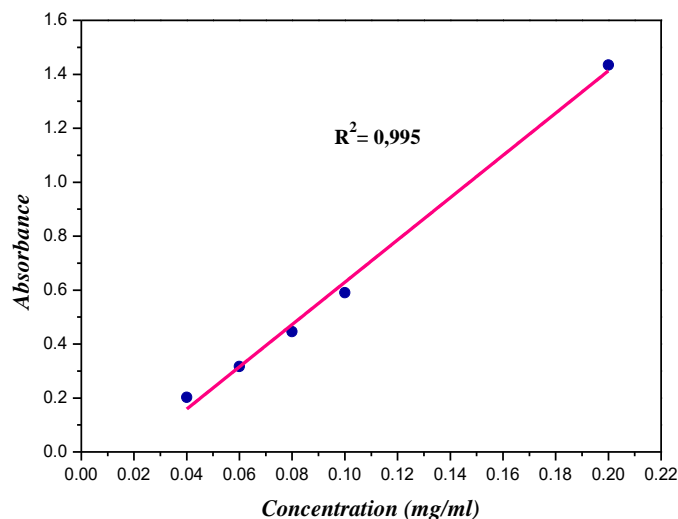


Figure (IV.1): Courbe d'étalonnage d'acide ascorbique pour évaluation de la capacité antioxydant totale.

IV.1.2.2 .Réduction du Fer : FRAP (Ferric reducing antioxidant power)

IV.1.2.2.1.Principe

La méthode FRAP est basée sur la réaction de réduction de fer ferrique (Fe^{3+}) en fer ferreux (Fe^{2+}) par un antioxydant, la réaction est révélée par le virement de la couleur jaune du fer ferrique (Fe^{3+}) à la couleur bleue du fer ferreux (Fe^{2+}).L'augmentation de l'absorbance indique l'élévation du pouvoir réducteur des échantillons testés.

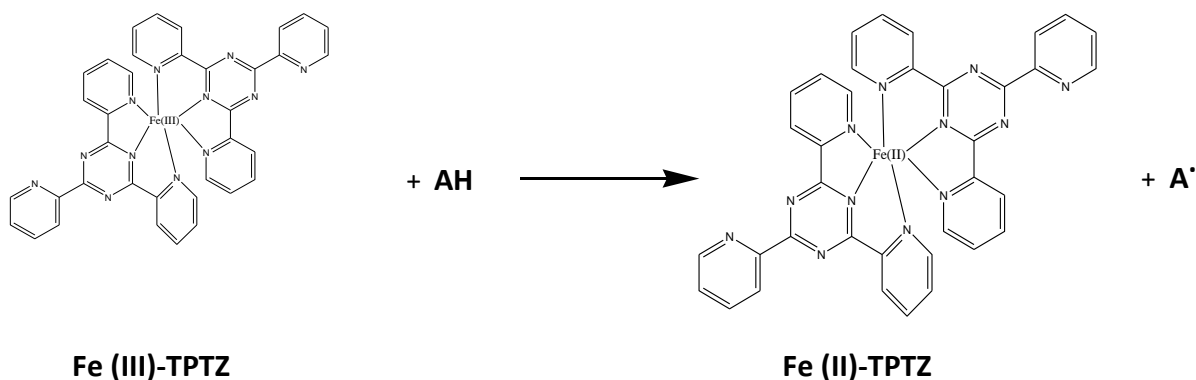


Figure (IV.2): Réaction de test FRAP [3].

IV.1.2.2.2.Mode opératoire

Le pouvoir réducteur a été déterminé par la méthode de FRAP décrite par Benzie et Strain . [4]

Le réactif de FRAP est préparé en mélangeant de 25 ml d'une solution tampon d'acétate (3mM, pH 3.6) , 2.5 ml de la solution du TPTZ (10 mM) préparé dans un 40 mM de la solution HCl , 2.5 ml du chlorure ferrique ((FeCl₃,20 mM) et 3 ml d'eau distillée. 30 µl de chaque échantillon est ajouté à 970 µl du réactif de FRAP et incubé pendant 30 minutes à 37°C.L'absorbance est mesurée à 593 nm .

IV.1.2.2.3.Droite d'étalonnage du sulfate de fer

Dans ce teste, la sulfate de fer (FeSO₄) a été utilisée comme étalon. Les résultats de pouvoir réducteur des échantillons sont exprimés en milligramme équivalent de FeSO₄ par 100 milligramme de la matière synthétise (mg E FeSO₄/100mg Ms). La courbe d'étalonnage est établie avec un coefficient de corrélation $R^2=0,988$. figure (IV.3).

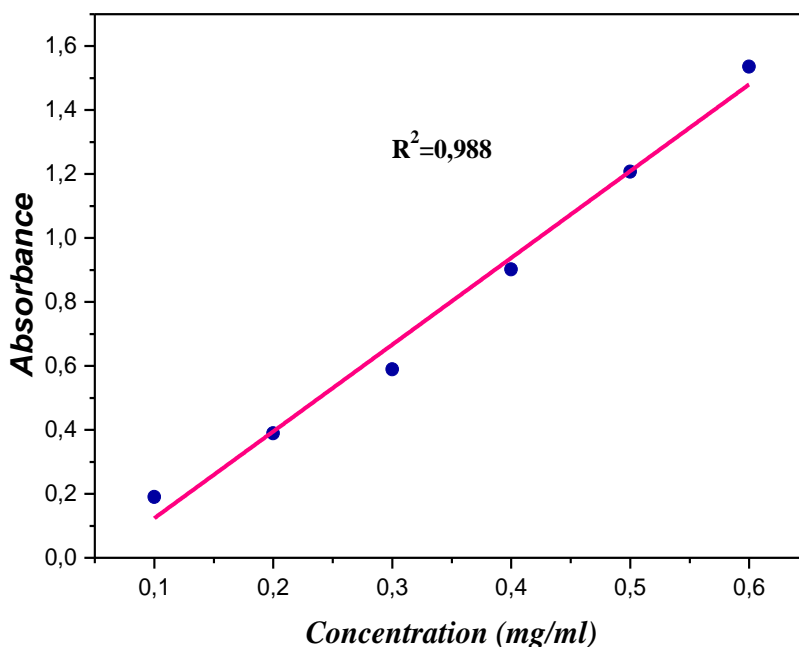


Figure (IV.3): Courbe d'étalonnage du sulfate de fer pour évaluation de le pouvoir réducteur.

IV.1.2.3. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazil)

IV.1.2.3.1. Principe

Le DPPH (1,1-Diphényl-2-picrylhydrazyl) est un radical libre stable qui présente une absorption caractéristique à 517 nm qui lui confère une coloration violette. Cette couleur passe au jaune en présence d'antioxydant lorsque le DPPH est réduit. L'intensité de cette dernière est inversement proportionnelle à la capacité des antioxydants présents dans le milieu à donner des protons.[5]

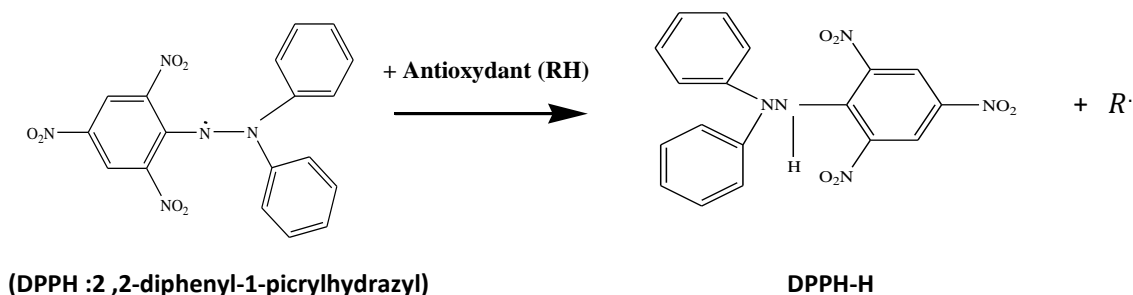


Figure (IV.4): Mécanisme de capture du radical libre DPPH en molécule DPPHH en présence d'antioxydant.[6]

IV.1.2.3.2. Mode opératoire

Cette méthode est basée sur la mesure de la capacité des antioxydants à piéger le radical DPPH. L'effet des échantillons sur le DPPH est mesuré par la procédure décrite par Brand-Williams, Cuvelier et Berset .[7]

2 ml d'une solution méthanoïque de DPPH (0.1mM) a été mélangé avec 1 ml avec de différentes concentrations d'échantillon. Le mélange obtenu est ensuite gardé à l'abri de la lumière à la température ambiante pendant 15 minutes. Puis l'absorbance est mesurée à 517 nm contre un témoin composé de 2 ml de la solution de DPPH et de 1 ml de méthanol.

La décroissance de l'absorbance est mesurée au spectrophotomètre et le % IC (pourcentage d'inhibition) est calculé suivant la formule ci-dessous :

$$\% \text{ Inhibition} = \left[\frac{\text{Abs}_{\text{control}} - \text{Abs}_{\text{extrait}}}{\text{Abs}_{\text{control}}} \right] \times 100$$

Avec:

Abs_{control} : absorbance du témoin (ne contenant aucun antioxydant) après 15 min .

Abs_{extrait} : absorbance des échantillons après 15 min .

Le pourcentage d'inhibition est exprimé ensuite par la valeur de la IC50, sachant que l'IC50 est la concentration d'échantillon nécessaire pour l'obtention de 50% de la forme réduite du radical DPPH.

IV.2 .l'activité photocatalytique

Description des polluants environnementaux La pollution est la dégradation d'un milieu naturel par des substances extérieures, introduites de manière directe ou indirecte. La santé humaine, la qualité des écosystèmes ainsi que la biodiversité aquatique et terrestre en sont affectés. Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle. Parmi eux nous avons choisi deux types de polluants de nature organique : les colorants et les herbicides. Les nuisances engendrées par leurs présences dans les eaux sont variées et peuvent s'accumuler en entraînant l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales.

IV.2.1. Les colorants organiques

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie... et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants et leur couleur affectent énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués. La présente étude est consacrée à la dégradation photocatalytique de deux colorants cationiques : le bleu de méthylène et le cristal violet.

IV.2.1.1. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un colorant organique de structure chimique $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et de masse molaire $319.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il fait partie du groupe des quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de

carbone. Le méthylène bleu présente trois bandes d'absorbance dans l'UV-visible, la(figure IV.5) présente le spectre UV-visible du Bleu de méthylène obtenu à pH naturel. Elle montre l'existence de trois bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 246 nm 293 nm et 662 nm.

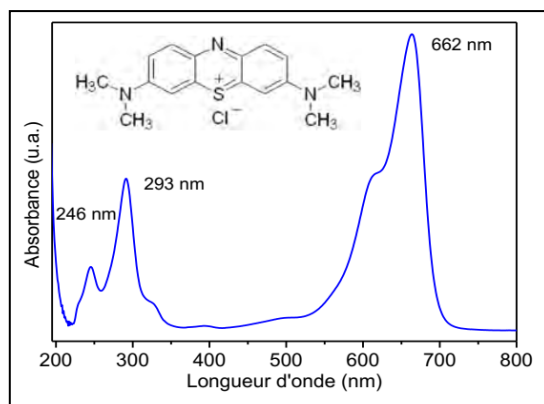


Figure (IV.5): Spectre UV-visible du méthylène bleu (insérée) sa structure chimique .

IV.2.1.2.Cristal violet

Le cristal violet est appelé violet de gentiane c'est un colorant de couleur violette, d'autant plus foncé que le nombre de groupements méthyle augmente, caractérisé par une structure chimique $C_{25}H_{30}Cl N_3$ et de masse molaire $407.99 \text{ g. mol}^{-1}$, il est généralement utilisé en microbiologie. Le cristal violet fait partie de la famille des triarylmethanes. Ils sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un, est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. La coloration intense des triphenylmethanes provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée

Le spectre UV/Visible de la gentiane Violet à pH naturel et en milieu dilué (6 ppm), montre qu'il est constitué de 4 bandes d'intensité variables et localisées respectivement a 208, 248, 302 nm et 585 nm .

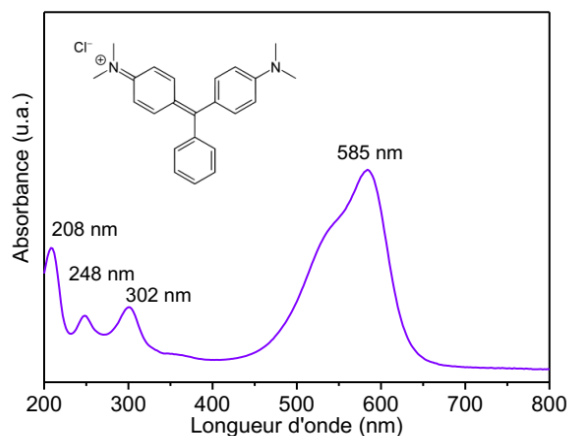


Figure (IV.6): Spectre UV/Visible du cristal violet (inséré) sa structure chimique.

IV.2.2. Les herbicides

En agriculture, les insecticides, les herbicides et les fongicides contiennent des contaminants organiques. Les produits vétérinaires comme ceux utilisés dans le traitement contre les tiques des bovins en renferment également, ainsi que les excréments des animaux qui reçoivent des compléments alimentaires et des traitements pharmaceutiques. Dans notre étude nous nous sommes intéressés au linuron et l'isoproturon comme molécules modèles des herbicides les plus souvent utilisés dans l'agriculture.

IV.2.2.1. Linuron

Le linuron est un herbicide systémique sélectif de formule chimique $C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$ et de masse molaire $249.094 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Il est homologué pour supprimer les mauvaises herbes à feuilles larges ainsi que les graminées indésirables annuelles et vivaces de sites cultivés et non cultivés. Le linuron est souvent utilisé sous forme de mélange en cuve avec d'autres herbicides afin d'élargir son spectre d'activité. Le linuron peut être appliqué par pulvérisation généralisée ou dirigée, au moyen d'un équipement d'application au sol ou par pulvérisation aérienne à raison de 0,20 à 4,50 kg m.a /ha, selon la catégorie d'utilisation. Le linuron est caractérisé par une absorption à 247 nm (figure IV.7)

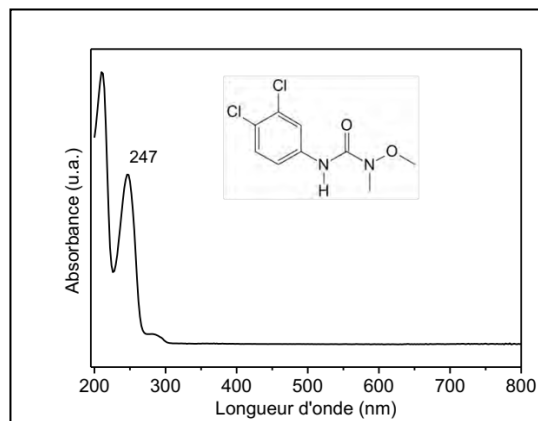


Figure (IV.7): Spectre UV-visible de linuron (inséré) sa structure chimique.

IV.2.2.2. Isoproturon

L'isoproturon (3-4-isopropylphenyl)-1, 1-diméthylurée de formule chimique $C_{12}H_{18}N_2O$ et de masse molaire 206.3 g/mol, c'est un herbicide de la famille chimique des urées substituées. Cette substance se présente sous la forme d'un solide cristallin incolore, stable à la lumière. Susceptible de provoquer le cancer, très toxique pour les organismes aquatiques et entraîne des effets néfastes à long terme. Cet herbicide utilisé comme désherbant dans le secteur agricole, il est absorbé par les racines et les feuilles et agit comme inhibiteur de la photosynthèse. Le spectre UV-visible de l'isoproturon présente un pic d'absorption à 240 nm (figure IV.8) .

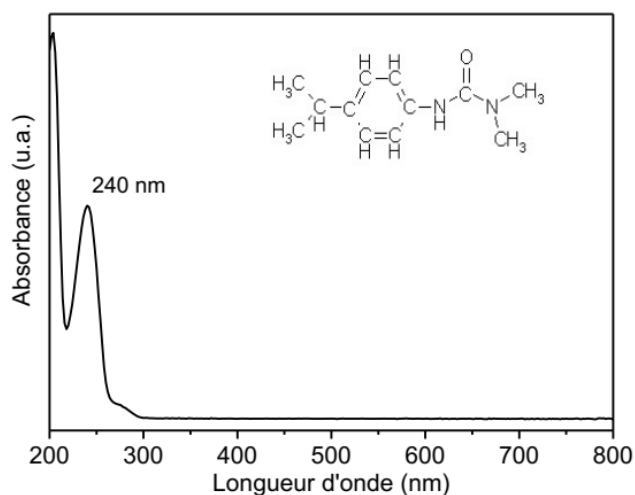


Figure (IV.8): Spectre UV-visible de l'isoproturon (inséré) sa structure chimique .

IV.2.3.test l'activité photocatalytique

L'évaluation de l'activité photocatalytique consiste à suivre la dégradation d'un composé organique sous irradiation solaire en fonction du temps. Les solutions sont prélevées puis filtrée ou centrifugée pour suspendre l'effet des nanoparticules d'oxyde fer Chaque type de polluant a été analysé par une méthode spécifique.

Pour le bleu de méthylène et le violet de gentiane, ce sont des colorants qui absorbent dans le visible, leurs pics d'absorption sont situés respectivement à 664 et 584 nm. Le mélange réactionnel, contenu dans un tube à essai en verre Pyrex, est constitué de 50 mL de solution du colorant de concentration 6 ppm dans lesquels ont été ajoutés 20 mg d'échantillon à tester. Le suivi de la concentration du colorant au sein du mélange réactionnel a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Perkin-Elmer Lambda 35), par mesure de l'absorbance à la longueur d'onde de leurs pics principaux. Les échantillons ont été centrifugés à deux reprises avant chaque mesure d'absorbance afin d'éliminer les résidus de poudre.

Pour le linuron et l'isoproturon, ce sont deux molécules qui absorbent dans l'ultra violet ainsi que leurs photoproduits. La concentration initiale des deux polluants est de l'ordre de 4.10^{-5} mol/l, mélangé directement avec 20mg de poudre de l'oxyde de fer alpha dans un récipient en pyrex et exposé à un rayonnement solaire naturel (100 mW/cm^2). Le suivi du processus de dégradation des deux polluants a été effectué par chromatographie en phase liquide (Shimadzu LC-20C) et d'une colonne Agilent HC-C18 de dimension ($5 \mu\text{m}$, $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$). La phase mobile se compose d'un mélange acetonitrile / H_2O 60:40 (V/V) d'un débit de 1.0 mL/min. toutes les mesures ont été faites a 247 et 240 nm pour le linuron et l'isoproturon .[8]

Références

- [1] Dan .Y, (2008) « Biological functions of antioxidants in plant transformation » *In vitro Cell. Dev. Biol- Plant*, 44:149-161.
- [2] Ardestani.A, Yazdanparast.R , (2007) « Inhibitory effects of ethyl acetate extract of *Teucrium polium* on in vitro protein glycooxidation » *Food and Chemical Toxicology* 45 2402–2411.
- [3] Prior. R.L, Wu. X , Schaich .K , (2005) « Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements » *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(10):4290–4302.
- [4] Benzie. I.F, Strain. J.J, (1996) « The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power : The FRAP assay » *Analytical Biochemistry*, 239(1): 70–76.
- [5] Sanchez-Moreno.C, (2002) « Method used to evaluate the free radical scavenging activity in food and biological systems » *Food Science and Technology International*, 8(3), 121– 137.
- [6] Vinay.S.P, Udayabhanu , Nagaraju .G, Chandrappa.C.P , Chandrasekhar.N , (2019) « *Rauvolfia tetraphylla* (Devil Pepper)-Mediated Green Synthesis of Ag Nanoparticles: Applications to Anticancer, Antioxidant and Antimitotic » *Journal of Cluster Science*.
- [7] Dziri.S, Hassen.A, Fatnassi.S, Mrabet.Y, Casabianca.H, Hanchi.B, Hosni.K , (2012) « Phenolic constituents, antioxidant and antimicrobial activities of rosy garlic (*Allium roseum* var. *odoratissimum*) » *Journal of Functional Food*, [V\(4\), 2](#), 423-432.
- [8] AYACHI Ahmed Abdelhakim Synthèse des nanoparticules d’oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires : cas des nanoparticules d’oxyde de fer alpha 21 / 04 / 2015.

Chapitre V

Résultats et

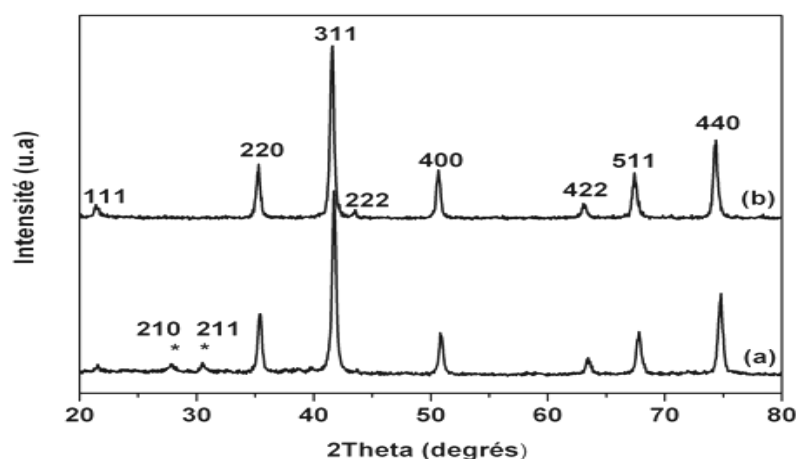
discussion

V. Caractérisation et valorisation de l'activité biologique des NPs synthésées par méthode verte

V. 1. Caractérisation des NPs de la méthode 1

V.1.1. Diffraction des RX

Détermination du paramètre de maille et de la taille des cristallites. Les valeurs de paramètre de maille nous ont permis de déterminer si les phases sont proches de la maghémite ou de la magnétite. En effet, la magnétite et la maghémite sont de spinelles de structure cubique qui présentent des diffractogrammes RX légèrement différents: les pics sont très proches mais décalés en raison de la différence entre les paramètres de maille, 0,8346 nm pour la maghémite (fiche JCPDS 39-1346) et 0,8396 nm pour la magnétite (Fe_3O_4) (fiche JCPDS 19-629). [1] De plus, le diffractogramme RX de la maghémite contient des pics supplémentaires, (210) et (211), par rapport à celui de la magnétite (Figure V.1). Cependant la largeur des pics étant très sensible à la taille des particules, il peut s'avérer difficile de distinguer ces pics dans les diffractogrammes. Quand le paramètre de maille est proche de celui de la magnétite, nous l'attribuons à une magnétite légèrement oxydée, que nous appellerons magnétite sous-stoechiométrique, s'il est légèrement supérieur à celui de la maghémite nous l'attribuons à une maghémite contenant du Fe^{2+} . La mesure précise de la stoechiométrie nécessite des études par spectroscopie Mössbauer qui seront réalisées dans le chapitre suivant sur les échantillons sélectionnés pour les études de fonctionnalisation



Figure(V.1): Diffractogrammes RX de la maghémite (a) et de la magnétite Fe_3O_4 (b). Les position des pics additionnels de la maghémite sont signalées avec une étoile*

V.1.2.Spectroscopie infra rouge

Identification de la magnétite et de la maghémite et ordre des lacunes

Une technique complémentaire à la diffraction des rayons X pour confirmer la formation de la magnétite est la spectroscopie infrarouge. Elle permet non seulement de différencier aux faibles longueurs d'ondes ($< 800 \text{ cm}^{-1}$) la magnétite et la maghémite mais elle est de plus sensible aux lacunes et à leur ordre éventuel. [2,3]

En effet, une structure spinelle quasi-ordonnée développe un nombre de bandes infrarouges plus important et des bandes mieux résolues qu'un matériau désordonné. [2,3,7]

Les bandes et les spectres caractéristiques de l'hématite, la magnétite et la maghémite sont donnés respectivement dans le(tableau V.1) et la (figure V.2). [5,6,8,9,10]

Dans le cas de la maghémite, des bandes bien résolues sont dues à la structure spinelle quasi-ordonnée qui développe un nombre plus large de bandes infrarouges que le matériau désordonné.[7] Une structure spinelle désordonnée présente souvent deux modes de vibration caractéristiques ν_1 et ν_2 à 570 et 410 cm^{-1} .D'après R.D. Waldron [9] et W.B. White [10] , la bande ν_1 localisée vers 570 - 590 cm^{-1} correspond aux déformations Fe-O dans les sites octaédriques et tétraédriques tandis que la bande ν_2 vers 420 - 450 cm^{-1} correspond uniquement aux déformations Fe-O dans les sites octaédriques.

D'après B. Gillot, [7] une diminution de la taille des particules de 64 à 10 nm se traduit par une perte de l'ordre de la distribution cationique au sein des nanoparticules et par la disparition progressive des bandes de sur structure. Cependant T. Belin a synthétisé des nanoparticules de maghémite de $10,7 \pm 1 \text{ nm}$ parfaitement cristallisées et stoechiométriques qui présentent des raies de sur structure dues à un ordre des lacunes au sein des nanoparticules. Par conséquent, la présence de raies de sur structure ne dépend pas de la taille mais bien de la cristallinité et de l'ordre des lacunes.

Tableau (V.1) : Bandes IR des trois principaux oxydes de fer. Les valeurs entre parenthèses sont issues de calculs théoriques et correspondent à des bandes de plus faible intensité.[5,6,8,11]

Oxyde de fer	Bandes IR (cm ⁻¹) ± 5
Magnétite (Fe ₃ O ₄)	570-590, (400)
Maghémite (γ- Fe ₂ O ₃)	730, 695, 630, 590, 560, 480, 440, (400)
Hématite (α- Fe ₂ O ₃)	540, 470, (345)

Ainsi une poudre constituée uniquement de magnétite présente un spectre avec une seule bande localisée à 580 - 590 cm⁻¹ contrairement à la maghémite qui présente plusieurs bandes très proches dont la résolution va dépendre de l'ordre structural. Sur la (figure V.2).B sont donnés les spectres IR de nanoparticules d'oxydes de fer obtenues par différentes méthodes. Les nanoparticules de maghémite de 14 nm préparées par coprécipitation sont au moins partiellement ordonnées, comme le montrent les nombreuses bandes d'adsorption alors que l'échantillon de 5 nm présente un nombre réduit de bandes associé à une augmentation du désordre. L'échantillon préparé par pyrolyse est également constitué de nanoparticules de 5nm, il présente deux maximums à environ 600 et 450 cm⁻¹ caractéristiques d'une distribution aléatoire des lacunes.

En conclusion, une poudre constituée uniquement de magnétite présente un spectre avec une bande localisée vers 580 cm⁻¹ contrairement à la maghémite qui présente plusieurs bandes sur une plus large plage de longueurs d'onde 400 - 800 cm⁻¹. Le degré d'ordre de l'oxyde de fer va dépendre du nombre de bandes visibles et résolues, une maghémite désordonnée présentant une bande très large avec deux maximums (Figure V.2.B). Les spectromètre infra rouge dont nous disposons débute les spectres à 400 cm⁻¹ donc nous nous concentrerons sur les bandes principales.

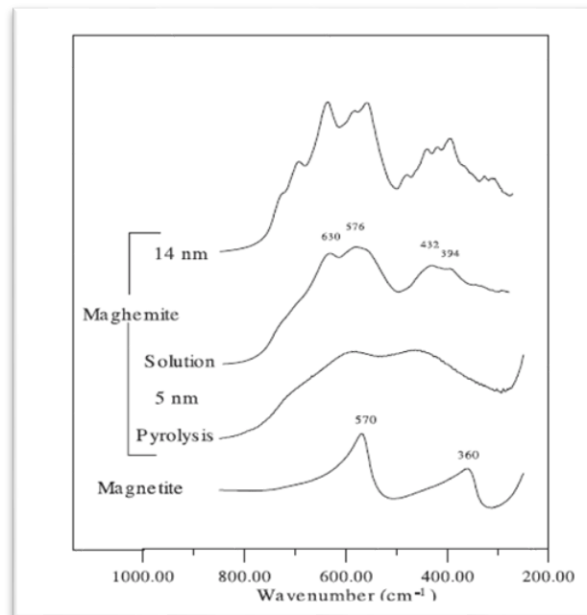
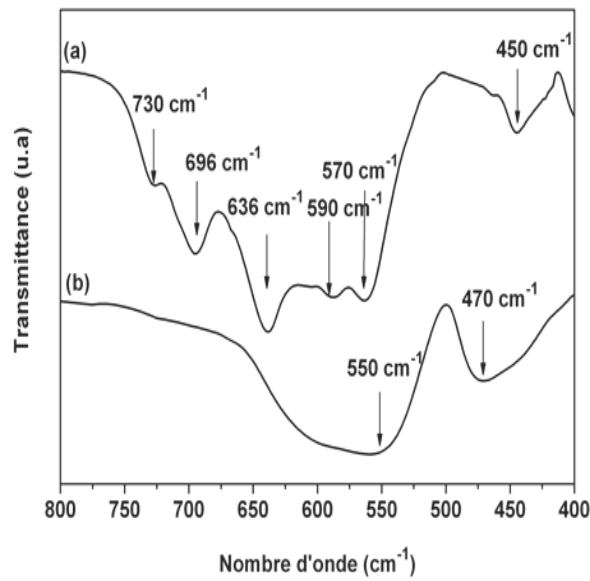


Figure (V.2) : Spectres IR de la maghémite obtenue par recuit sous air à 300°C de nanoparticules de magnétite(a) et de l'hématite obtenue par recuit sous air à 800°C (b) (nos résultats) et B - spectres IR de la magnétite et de maghémite obtenues par différentes méthodes.[4]

V.1.3.Morphologie et taille des nanoparticules

Mesures BET, observations MET et MEB, diffraction des RX (taille des cristallites) : Comparaison des tailles moyennes de particules déterminées par ces différentes techniques.

- La mesure BET donne une indication sur le degré d'homogénéité et/ou d'agglomération des poudres. On peut calculer une taille moyenne des particules à partir de cette mesure en considérant les particules comme sphériques .
- Le diamètre moyen, la distribution de taille des particules sont déterminés par MET de façon statistique à partir de la mesure du diamètre de 200 particules à l'aide du programme informatique.
- La taille des cristallites est déterminée par diffraction des RX avec la formule de Scherrer Si les valeurs données par ces trois techniques (diffraction des RX, MET, mesure BET) sont très proches, la poudre est constituée de particules monocristallines et non agglomérées. Une distribution de taille étroite ($\leq 10\%$ de la taille moyenne) dans les trois cas indiquera que la poudre est constituée de particules monocristallines, mono disperses et non agglomérées.

V.2.Caractérisation des NPS synthèses de la méthode 2

V.2.1 Caractérisation des NPs d'extrait 1

V.2.1.1 Microscope à balayage électronique

Les images MEB des nanoparticules synthétisées par extrait d'olivier aqueux (OLE 1) sont représentées dans la (figure V.3). Les(figures V.3) a et b montrent les nanoparticules synthétisées à 100 et 110 °C traitées à 450 °C pendant 1h, respectivement. On remarque que toutes les particules sont mono dispersées avec une croissance préférentielle orientée pour former des particules ellipsoïdales. Ces particules sont de l'ordre de 90 à 100 nm de diamètre et de longueur comprise entre 250 et 300 nm, formées à base d'assemblage de petites nanoparticules sphériques de l'ordre de 30 nm. Par ailleurs, à une température légèrement plus élevée (130 °C) dans la(figure V.3c) , on observe une agrégation des nanoparticules sous forme de particules sphériques, cette morphologie est caractérisée par une faible énergie de surface, probablement en raison de la décomposition totale des composés phénoliques.

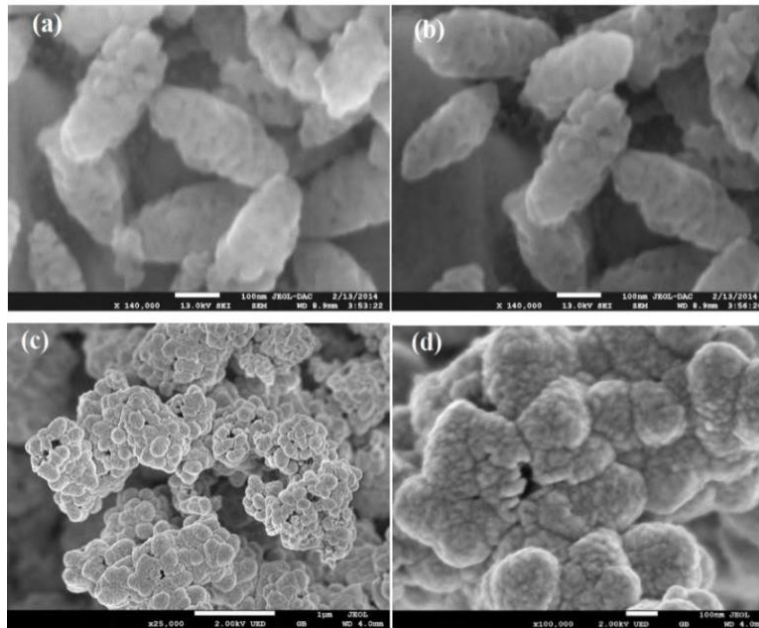


Figure (V.3) : images MEB des poudres d' α -Fe₂O₃ synthétisées par OLE 1 a 100 °C (a) et a 110 °C (b). Grossissement Faible (C) et grossissement élevé des NPs synthétisées a 130 °C traitées à 450 °C pendant 1h.

V.2.1.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons x des poudres synthétisées par OLE 1 à 100, 110 et 130 °C traitées thermiquement à 450 °C sont présentées dans la(figure v.4). tous les pics observés sur les angles suivants : 24.1, 33.1, 35.6, 40.7, 49.4, 54.1, 62.4, 64.0 et 71.5 ° sont attribués aux plans cristallo graphiques (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214), (300) et (119) de la structure corindon de la phase cristalline α -Fe₂O₃ . Les paramètres de maille calculés pour la poudre obtenue a 130 °C sont $a = 5,034 \text{ \AA}$ $c = 13,757 \text{ \AA}$, ces résultats sont très proches des valeurs théoriques ($a = 5,035 \text{ \AA}$ et $c = 13,748 \text{ \AA}$, JCPDS ID: 066433). La netteté et l'intensité des pics de diffraction indiquent une bonne cristallinité des nanoparticules. La moyenne des tailles des cristallites calculée par la formule de Scherrer pour le pic le plus intense (104), est d'environ 21.8, 24.5 et 24.7 nm pour les NPs synthétisées a 100, 110 et 130 °C, respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec les observations par MEB.

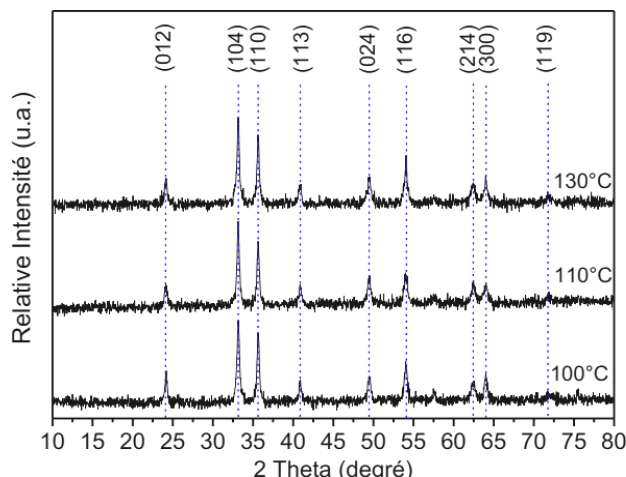


Figure (V.4) : Spectre DRX des poudres α -Fe₂O₃ synthétisées par OLE1 a 100, 110 et 130 °C traitées thermiquement à 450 °C

V.2.1.3. Caractérisation par spectroscopie Raman

Les résultats de l'analyse Raman des poudres synthétisées à 100, 110 et 130 °C traitées à 450°C pendant 1h sont représentés dans la(figure V.5) Toutes les bandes Raman actives de la structure cristalline de l'hématite sont présentes dans les spectres, les modes optiques A_{1g} (226, 499) et E_g(245, 292, 301, 411) avec une bande additionnelle à 615 cm⁻¹ attribuée à la vibration optique longitudinale interdite (LO) Eu. Une autre bande très intense au environ de 1320 cm⁻¹ est apparue dans le spectre, il a été reporté que cette bande intense est attribuée a la diffusion de deux magnons qui résultent de l'interaction de ces deux magnons créés sur des sites proches de spin antiparallèle , et que l'apparition de ces bandes se fait uniquement sur des structures d'hématite de cristallinité élevée . Par ailleurs, pour connaitre la nature cristalline des particules préchauffées, une analyse Raman à été faite de la poudre synthétisée à 130 °C avant et après traitement thermique (figure V.6). Les pics de l'échantillon préchauffé sont semblables aux pics de l'échantillon traité. Aucun signal des polymorphes d'oxyde de fer n'a été observé dans les spectres Raman. La position et la netteté des pics d'échantillons préchauffés suggèrent que les nanoparticules synthétisées sont aussi bien cristallin, ce qui indique que ces nanoparticules sont formées d'agrégats cristallin au cours de la synthèse.

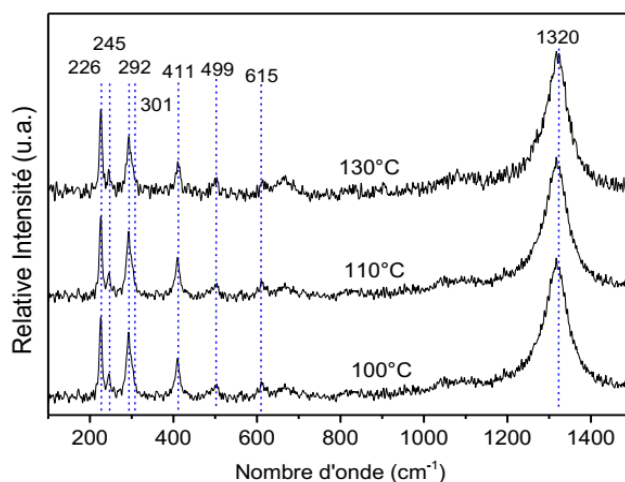


Figure (V.5) : Spectres Raman des nanoparticules synthétisées par OLE1 à 100, 110 et 130 °C traitées thermiquement à 450 °C pendant 1h

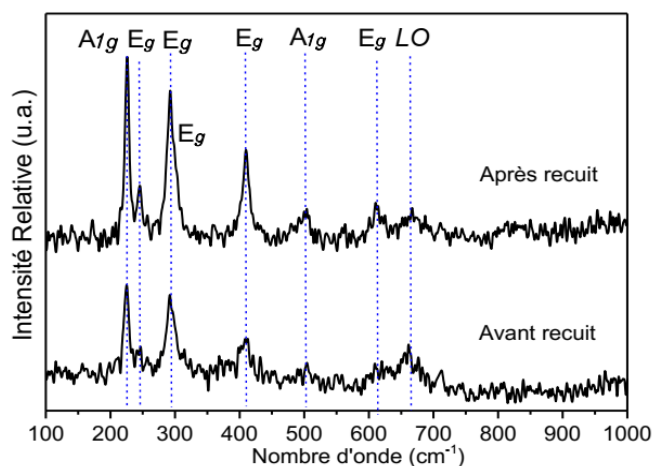


Figure (V.6) : Spectres Raman des nanoparticules synthétisées à 130°C avant et après traitement thermique à 450 °C pendant 1h.

V.2. 1.4 .Caractérisation par spectroscopie infra rouge

L'analyse infra rouge de l'échantillon synthétisé à 130 °C traité à 450 °C est représentée dans la (figure V.7). La bande observée à 3427 cm^{-1} est attribuée à l'étirement symétrique et antisymétrique de la liaison O-H de la molécule H_2O , les pics observés à 1634 et 1053 cm^{-1} sont attribués à la vibration de la liaison O-H.

Ce qui indique l'existence des molécules d'eau adsorbées sur la surface de l'échantillon et la présence des groupements hydroxyles . Le pic d'absorption observé à 611 cm^{-1} traduit par l'étirement de la liaison Fe-O de la phase cristalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

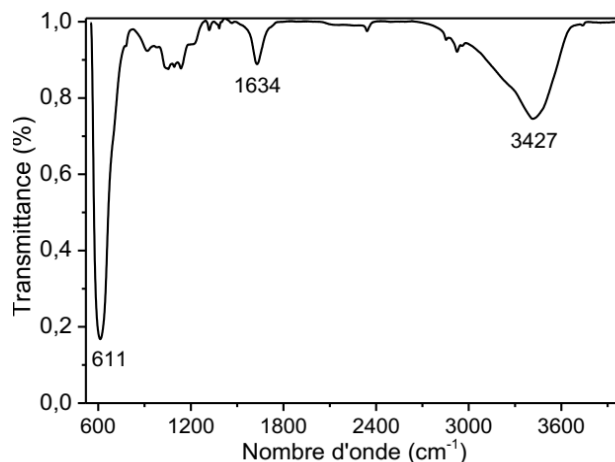


Figure (V.7): Spectre FTIR de la poudre synthétisée à $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ traitée à $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1h.

V.2.1.5. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques des nanoparticules synthétisées par OLE1 traitées à $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont représentées dans les figures suivantes. La(figure V.8) représente la réflectance diffuse des nanoparticules dans l'UV-Visible, on remarque une large bande d'absorption dans toute la gamme spectrale spécialement entre 350 et 500 nm . Les énergies de gaps calculés par la loi de Kabulka-Munk sont de l'ordre de 2.36 , 2.27 et 2.52 eV pour les nanoparticules synthétisées à 100 , 110 et $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ traitées à $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivement. On observe un décalage vers le bleu des bandes gaps des nanoparticules synthétisées par rapport à l'échantillon massif (2.1 eV), en particulier les NPs obtenues à $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ qui est sûrement dû à l'effet du confinement quantique lié à sa taille nanométrique

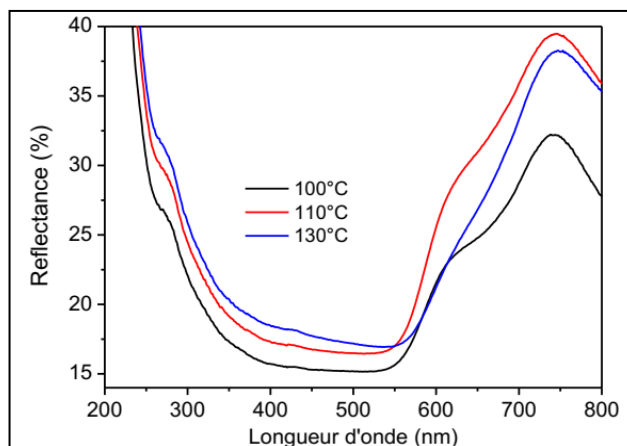


Figure (V.8) : Spectre UV-visible des NPs d' α - Fe_2O_3 synthétisés par OLE 1 traitées à 450 °C pendant 1h.

V.2.1.6. Caractérisation par BET

L'analyse BET de la poudre synthétisée est représentée dans la(figure V.9) les surfaces spécifiques sont de l'ordre de 42, 31 et 64 m^2/g pour les particules synthétisées à 100, 110 et 130°C, traitées à 450 °C, respectivement. Ces résultats sont deux fois plus élevés par rapport aux NPs synthétisées par l'extrait de thé vert (22.5 m^2/g) . On peut dire que la surface spécifique élevée de ces NPs peut être grâce à l'existence des méso-pores incorporés dans les NPs.

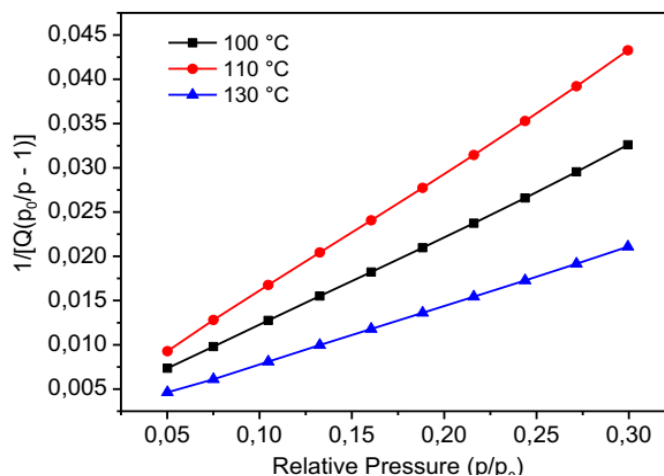


Figure (V.9) : Spectre BET des nanoparticules synthétisées par OLE 1 traitées à 450 °C.

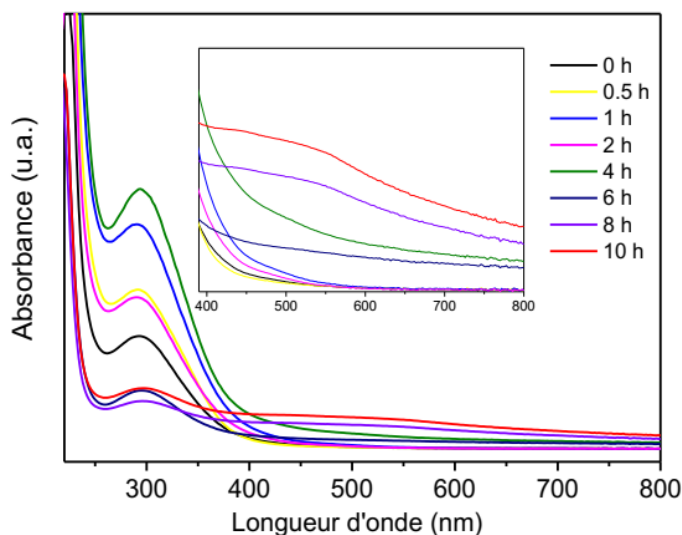


Figure (V.10) : Spectre UV visible des solutions de synthèse de l'oxyde de fer par l'extrait OLE 1, grossissement de l'intervalle visible (inséré)

V.2.1.7. Test photocatalytique

Dans cette étude, nous avons utilisé le linuron comme polluant organique pour tester l'activité photocatalytique des nanoparticules synthétisées par l'extrait des feuilles d'olivier OLE1. Nous avons utilisé les NPs synthétisées à 130 °C traitées à 450 °C pendant 1h, celles-ci ont montré une surface spécifique la plus élevée. La (figure V.11.a) représente la cinétique de dégradation du polluant en fonction du temps en utilisant les NPs synthétisées, l'oxyde de fer commercial et la photolyse directe. On observe une diminution constante de la concentration du linuron en fonction du temps avec un taux de 50% pour les NPs synthétisées, 14 % pour l'oxyde de fer commercial et 10% pour la photolyse directe.

Ces résultats montrent que les NPs synthétisées sont bien efficaces pour la dégradation du linuron sous irradiation solaire. La décroissance des concentrations présente une allure exponentielle avec des variations linéaires du $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (figure V.11.b), ce qui indique que la photo-transformation suit une cinétique d'ordre apparent 1. La constante de vitesse k correspond donc à la pente de la droite représentant les variations de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps égale à $1.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.98$).

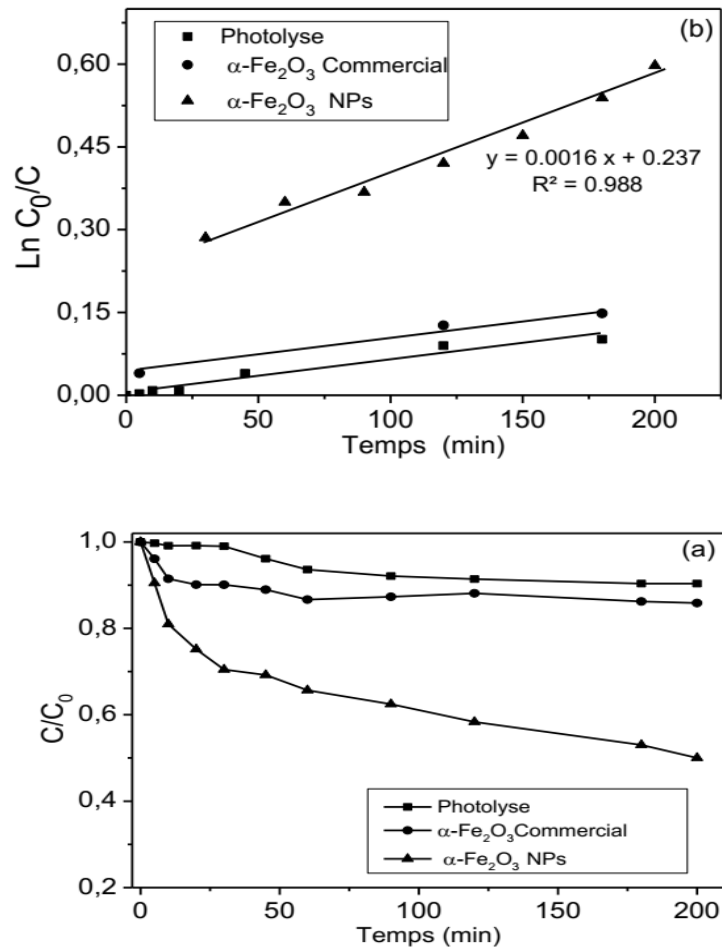


Figure (V.11) : Cinétique de dégradation du linuron en fonction du temps par photolyse directe, oxyde de fer commercial et NPs α -Fe₂O₃ synthétisées par OLE1 à 130 °C traitées à 450 °C (a), courbe de la vitesse de dégradation (b)

V.2.2. Caractérisation des NPs d'extrait 2

V.2.2.1. Caractérisation spectroscopie électronique à balayage

La (figure V.12.a) représente l'image MEB des nanoparticules synthétisées par OLE 2 à 100 °C traitée à 450 °C pendant 1h, comme on peut le voir on a pu obtenir des nanoparticules très fines agglomérées sous différentes formes.

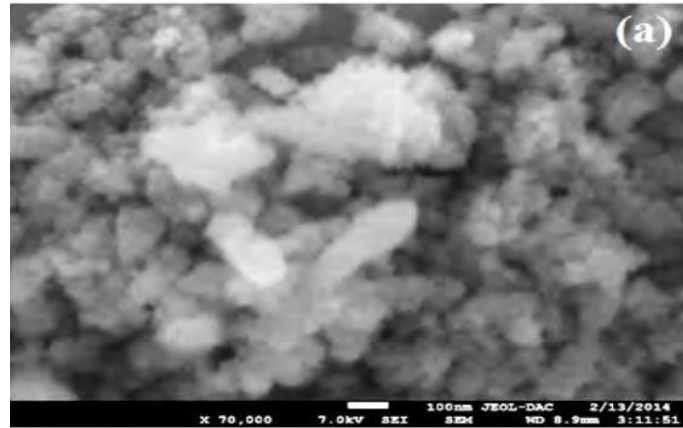


Figure (V.12) : image MEB (a), des nanoparticules synthétisées par OLE 2 à 100 °C traitées à 450 °C.

V.2.2.2. Caractérisations diffraction des rayons X

La (figure V.13.a) représente la diffraction des rayons x des poudres synthétisées par OLE 2 à 100,110 et 130 °C traitées à 450 °C. Tous les pics observés sur les angles suivants : 24.1, 33.1, 35.5,40.8, 49.4, 54.1, 57.6, 62.4 et 64.0 ° sont attribués au plan cristallo graphique (012), (104), (110),(113), (024), (116), (018), (214) et (300) de la structure rhomboédrique de la phase cristalline α -Fe₂O₃ (JCPDS ID: 066433). Pour connaître la nature structurale de ces nanoparticules, nous avons analysé les nanoparticules avant traitement thermique, séchées uniquement à 80 °C pendant 12h (figure V.13.b-c), nous avons obtenu les résultats suivants : six pics observés à 30.3,35.6, 43.3, 54.0, 57.4 et 62.9 ° sont attribués au plans cristallographiques (220), (311), (400),(422), (511) et (440) de la structure spinelle cubique de la phase γ -Fe₂O₃ (JCPDS ID: 391346) avec l'apparition des pics a 24.1 , 49.4, 54.0 et 57.4 ° de la phase α -Fe₂O₃. Ce qui indique qu'aucours de la synthèse, un mélange de deux phases cristallines s'est formé : la maghémite (γ -Fe₂O₃) et l'hématite (α -Fe₂O₃) avec un rapport(γ/α)-Fe₂O₃ élevée.

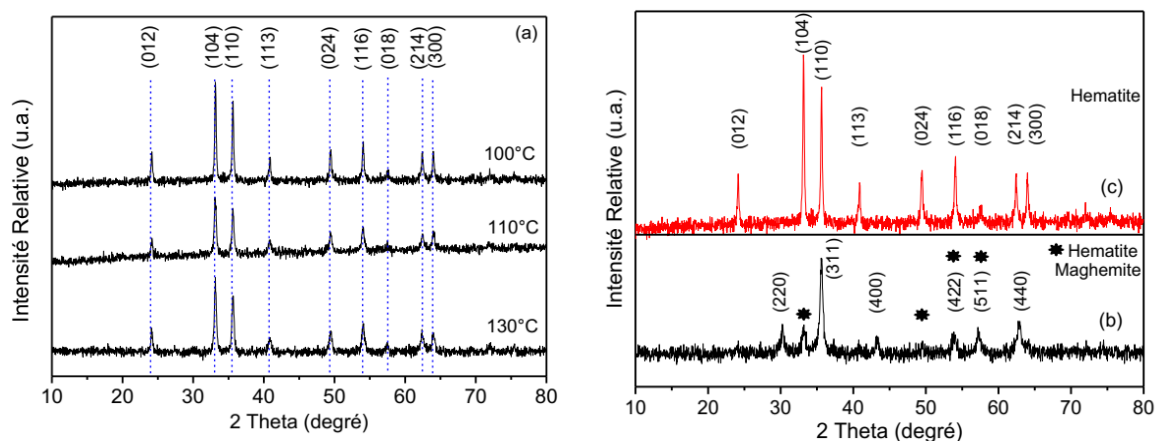


Figure (V.13) : Spectre DRX : des poudres synthétisées à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C (a). De la poudre synthétisée a 100 °C avant (b), et après traitement thermique (c).

V.2.2.3. Caractérisation par spectroscopie Raman

Pour connaître la distribution des phases cristallines des nanoparticules synthétisées à 100 °C avant recuit nous les avons analysé par deux méthodes de spectroscopie Raman : la première consiste à analyser l'échantillon en utilisant une faible puissance 0.2 mW et un large diaphragme optique (50×1000) en fonction du temps d'irradiation pour but d'analyser l'échantillon en surface (figure V.14.a). La deuxième consiste à analyser l'échantillon avec une puissance variable (0.2, 2 et 5mW) pendant 20 s en utilisant un diaphragme optique minimal de l'ordre de 25 micron (figure V.14.b). On observe dans la 1ère méthode l'apparition du pic à 718 cm^{-1} de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ après 40 secondes d'irradiation, puis une augmentation de son intensité en fonction du temps. Parallèlement, on remarque l'apparition des deux pics à 229 et 294 cm^{-1} après 180 s d'irradiation, puis augmentation de leurs intensités en fonction du temps. Ce qui explique la présence de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en surface des NPs par contre la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est présente soit en profondeur de la particule soit par une transformation de phase par recuit local provoqué par l'intensité du rayonnement laser. Sur la figure suivante, on observe les pics caractéristiques de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui apparaissent à 2mW et qui s'intensifient à 5m W .L'intensité élevée du rayonnement laser avec un faible diaphragme caractérise la profondeur de l'échantillon, ce qui peut nous informer sur l'absence de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en profondeur.

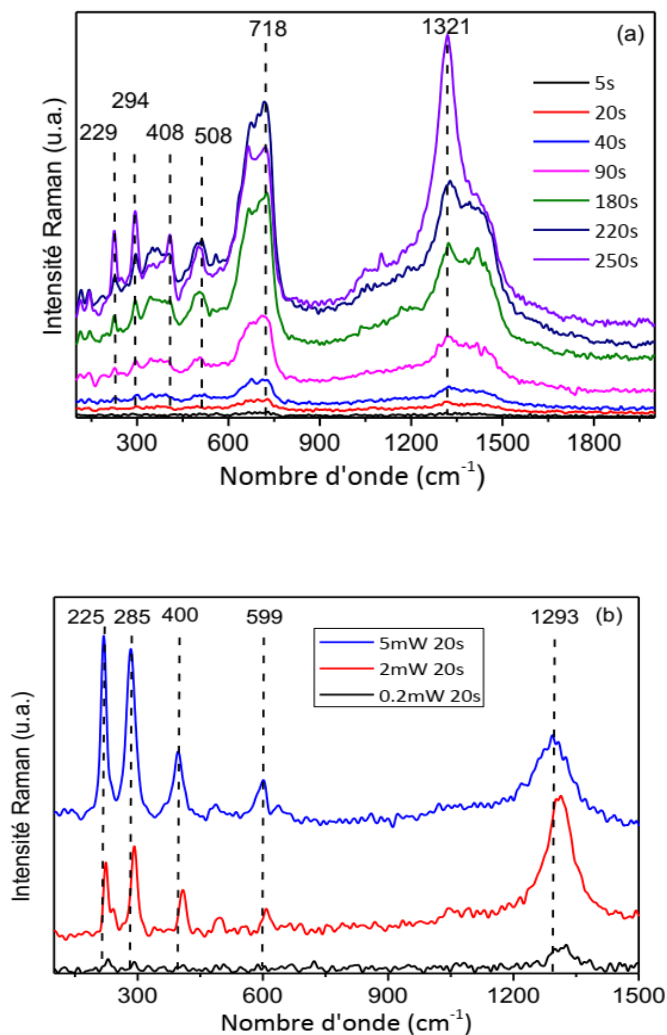


Figure (V.14) : Analyse Raman de la poudre synthétisée par OLE 2 à 100 °C avant recuit en fonction : du temps d'irradiation (0.2mW, 50*1000) (a), de la puissance du laser d'irradiation(20s, 25 μ) (b)

V.2.2.4. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques des nanoparticules synthétisées par OLE 2 à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C sont représentées dans les figures suivantes. La(figure V.15). représente la réflectance diffusée des nanoparticules dans l'UV-Visible, on remarque une large bande d'absorption dans toute la gamme spectrale en particulier les NPs synthétisées à 100 et 110 °C. Les valeurs de l'énergie de gap sont de l'ordre de 2.88, 2.23 et 2.28 eV pour les nanoparticules synthétisées à 100, 110 et 130 °C, respectivement.

On observe un décalage vers le bleu des nanoparticules synthétisées à 100 °C par rapport aux autres qui est sûrement dû à l'effet du confinement quantique liée à sataille nanométrique.

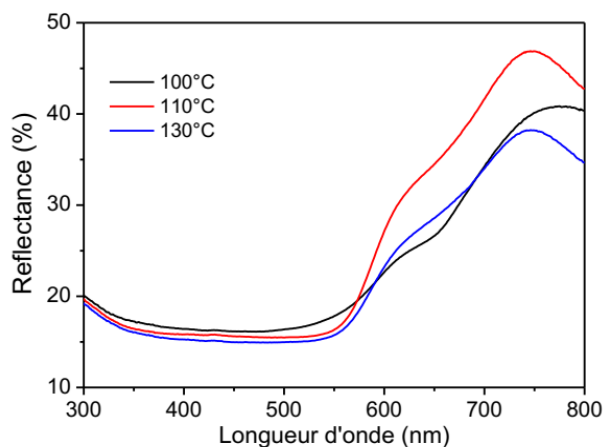


Figure (V.15) : Spectre UV-visible des NPs synthétisées par OLE 2 à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C pendant 1h.

V.2.2.5. Caractérisation par BET

L'analyse BET de la poudre synthétisée par OLE2 à 100, 110 et 130 °C traitées à 450 °C est représentée dans la (figure V.16), les surfaces spécifiques sont de l'ordre de 74, 61 et 44 m²/g pour les particules synthétisées à 100, 110 et 130 °C respectivement. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la poudre synthétisée à 100 °C pour sa surface spécifique élevée

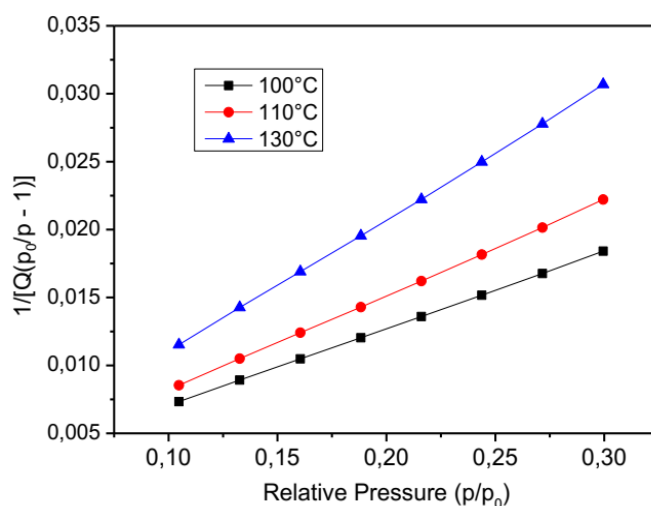


Figure (V.16) : Spectre BET des échantillons synthétisés par OLE 2 à 100, 110 et 130 °C traités à 450 °C pendant 1h.

V.2.2.6. Analyse par FTIR

L'analyse FTIR des plantes ou des extraits de plantes est très compliquée. Par conséquent, nous avons comparé nos résultats à un spectre référentiel de l'oleuropein (figure V.17), comme on peut le voir les deux spectres sont identiques avec, la majorité des pics du spectre référentiel (figure V.17.a) est présente dans le spectre de l'échantillon analysé (figure V.17.b), on distingue : une large bande à 3700 jusqu'à 3000 cm^{-1} attribuée à l'étirement de groupement -OH . Les deux bandes à 3000 et 2800 cm^{-1} attribuées à l'étirement symétrique et asymétrique des alkyles -CH . La région 1800-1500 cm^{-1} correspond à l'élongation des liaisons $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{C}$ (esters, acide carboxylique et cycle aromatique). L'intervalle entre 1500 jusqu'à 1200 cm^{-1} contient des bandes de vibrations caractéristiques du phénol en particulier les alkyles -CH , la déformation des groupements -OH ainsi que l'élongation de la liaison C-O . Les bandes intenses entre 1150 et 950 cm^{-1} correspondent principalement à l'élongation endocyclique et exocyclique du groupement C-O des glucides. L'interprétation des pics pour l'identification des molécules est très compliquée par ailleurs toutes les fonctions citées sont présentes dans la structure chimique de l'oleuropein.

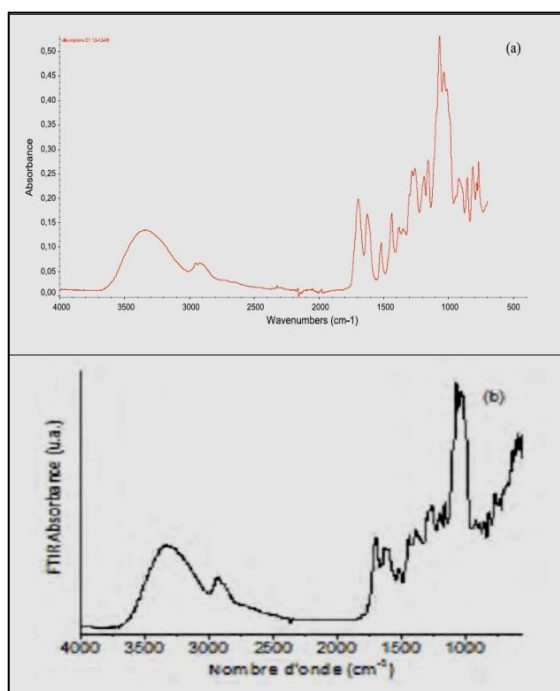


Figure (V.17) : Spectre FTIR de l'oleuropein (a), de l'extrait OLE 2 (b)

V.2.2.7. Test photocatalytique

Dans cette étude, on a choisi le violet de gentiane (6ppm) comme polluant organique pour tester l'activité photocatalytique des nanoparticules synthétisées par OLE 2. Nous avons utilisé les NPs synthétisées à 100 °C traitées à 450 °C pendant 1h, celles-ci ont montrés une surface spécifique la plus élevée. La(figure V.18.a) représente la cinétique de dégradation du polluant en fonction du temps en présence des NPs synthétisées et sous photolyse directe. On observe une diminution de la concentration du violet de gentiane d'un taux de 50% pour les NPs synthétisées et 30 % pour la photolyse directe durant les 3h d'irradiation solaire. A cet effet, les NPs ont augmenté le rendement de la photocatalyse de 20 % avec une constante de vitesse k égale a $3.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.96$) (figure V.18.b). Dans la plupart de nos tests, un effet écran se produit. L'adsorption des polluants sur les nanoparticules dûe à leurs surfaces spécifiques élevées empêche le contact entre rayonnement lumineux et les NPs, ce qui affecte le rendement photocatalytique

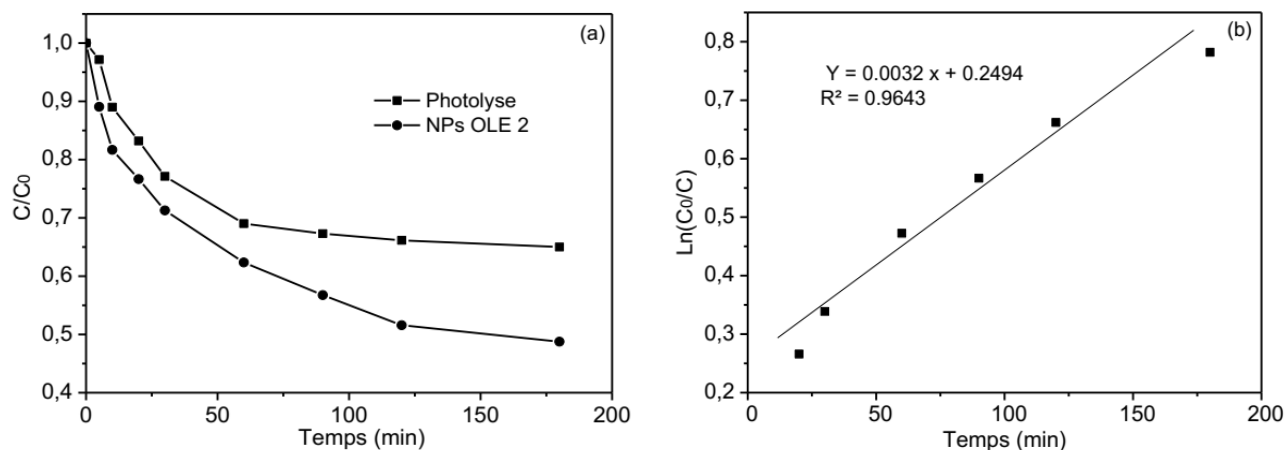


Figure (V.18) : Cinétique de dégradation du violet de gentiane en fonction du temps d'irradiation par NPs α -Fe $_2$ O $_3$ synthétisées par OLE 2 à 100 °C traitées à 450 °C pendant 1h (a), courbe de la vitesse de dégradation (b).

V. 3. Caractérisation des NPs de la méthode 3

V.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les nanoparticules de différentes tailles ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer plus précisément de quelle phase cristalline les nanoparticules sont constituées. La DRX permet également de déterminer le paramètre de maille de l'oxyde de fer formé, ainsi que la taille moyenne des domaines diffractant. Le paramètre de maille de la maghémite stœchiométrique est de 8,338 Å (fiche JPCDS 00-013-0458), alors que celui de la magnétite stœchiométrique est de 8,396 Å (fiche JCPDS 00-019-0629). Yang et al. ont montré que le paramètre de maille varie linéairement en fonction de la déviation de stœchiométrie δ de la magnétite $\text{Fe}_3\text{-}\delta\text{O}_4$ [12]. Le paramètre de maille pourra donc être qualitativement utilisé pour savoir si les nanoparticules sont plutôt constituées de magnétite ou de maghémite. L'objectif ici est de vérifier que plus la taille des nanoparticules augmente, plus la composition de la phase spinelle est proche de celle de la magnétite comme l'expérience du laboratoire dans ce domaine le suggère, [13] [14] ainsi que la littérature. [15] Afin d'élargir cette étude, Trois nouveaux échantillons ont été synthétisés. L'échantillon à concentration 0,01M pour le maghémite présentant une taille moyenne de $22,16 \pm 0,7$ nm a été obtenu dans des conditions similaires à celles utilisées pour magnétite. L'échantillon à concentration 0,02M pour le maghémite présente de taille moyenne de $6,71 \pm 0,6$ nm a été obtenu dans les mêmes conditions de synthèse que magnétite, par conséquent, L'échantillon à concentration 0,03M pour le maghémite présente une taille moyenne de $2,03 \pm 0,1$ nm a été obtenu dans des conditions similaires à celles utilisées pour magnétite. La (figure V.19) présente les diffractogrammes RX des nanoparticules.

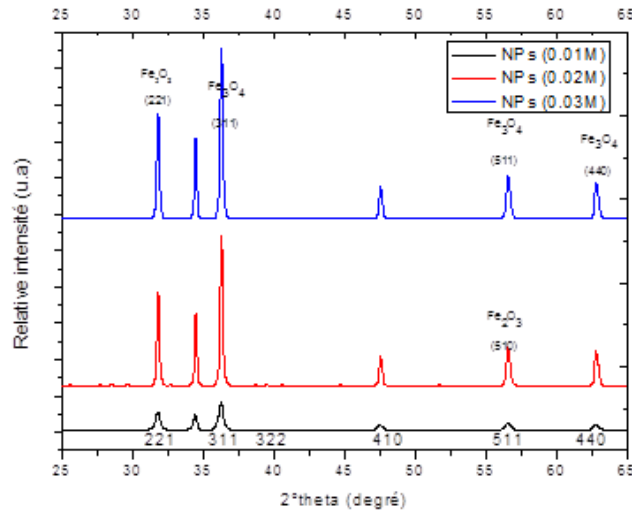


Figure (V.19) : Spectre DRX des poudres synthétisées par l'extrait de Phoenix à 70 °C traitées thermiquement à 400 °C.

Les nanoparticules ont été mélangées à de la poudre de silicium pour effectuer la DRX. Les pics de diffraction du silicium servent d'étalon interne afin de déterminer le décalage du zéro du diffractogramme (zéro shift). Les données ont été affinées avec le logiciel Full prof, [16] qui utilise la méthode de Le Bail [17].

Tous les pics de diffraction observés dans le diffractogramme peuvent être attribués à la structure spinelle. Les diffractogrammes des rayons x des poudres synthétisées par Phoenix à 70 °C traitées thermiquement à 400 °C sont présentées dans la (figure V.24). Tous les pics observés sur les angles suivants : 32, 56,16° sont attribués aux plans Cristallographiques (221), (510) de la structure corindon de la phase cristalline α -Fe₂O₃ par contre les pics observés sur les angles suivants : 35, 57, 62° sont attribués aux plans Cristallographiques (311), (511), et (440) de la structure corindon de la phase cristalline Fe₃O₄. L'intensité des pics de diffraction indiquent une bonne cristallinité des nanoparticules.

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

$$t = \frac{k\lambda}{\sqrt{H^2 - S^2} * \cos\theta}$$

t: la taille du domaine diffractant

k: un facteur de correction (= 0,9)

λ : la longueur d'onde utilisée,

H :la largeur à mi-hauteur du pic principal de l'échantillon,

S: la largeur à mi-hauteur du pic principal de la référence

(pour du Si monocristallin, $s = 0,289$)

θ : position du pic principal.

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

Le signal DRX obtenu pour les faibles tailles de nanoparticules présente un bruit relativement intense qui peut influencer la récupération de la ligne de base et donc affecter la précision des mesures. Le nombre de particules utilisé pour effectuer la distribution de taille sur les zones observées en microscopie peut être limité. Plus ce nombre augmente, plus l'erreur sur la mesure diminue et par suite l'écart relatif. Les résultats obtenus par diffraction des RDX sur la composition des poudres sont maintenant comparés à ceux obtenus avec d'autres techniques de caractérisation comme la spectroscopie infrarouge.

V.3.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge

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

Les nanoparticules NPs(0.03M), NPs (0.02M) et NPs(0.01M) ont été caractérisées par

FT-IR, et comparées avec l'extrait de Phoenix dactylifera. L. On peut distinguer globalement trois zones distinctes dont les bandes d'absorbance peuvent être attribuées aux chaînes alkyles de surface ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$), au groupement COO- des oléates ($1800-900\text{ cm}^{-1}$) et aux liaisons Fe-O ($800-400\text{ cm}^{-1}$) dans l'oxyde de fer.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser à la zone $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des liaisons Fe-O, la description des autres bandes sera donnée dans la partie dédiée à la caractérisation de la couche organique d'oléate. Les phases maghémite et magnétite présentent chacune des bandes Fe-O caractéristiques qui peuvent être identifiées. Une poudre constituée uniquement de magnétite présente un spectre avec une seule bande localisée à $580\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ contrairement à la maghémite qui présente plusieurs bandes très proches dans la zone $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ dont la résolution va dépendre de l'ordre structural. [18] [19].

Les (figures V. 20, V.21, V.22) représentent le spectre infrarouge des nanoparticules NPs(0.01M), NPs(0.02M) et NPs(0.03M), dans la gamme $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

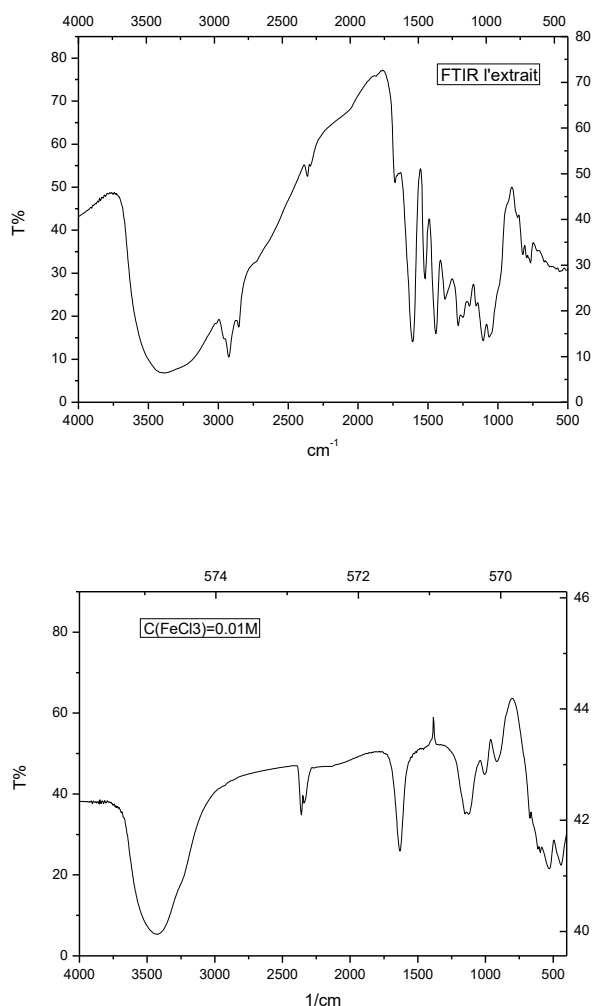


Figure (V.20) : Spectre FTIR des NPs synthétisée à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ traité à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1h.

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

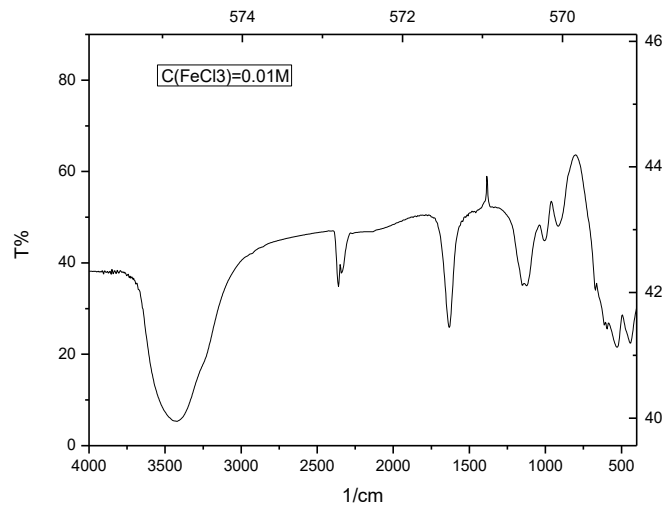


Figure (V.21) : Spectre FTIR des NPs synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 1h.

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

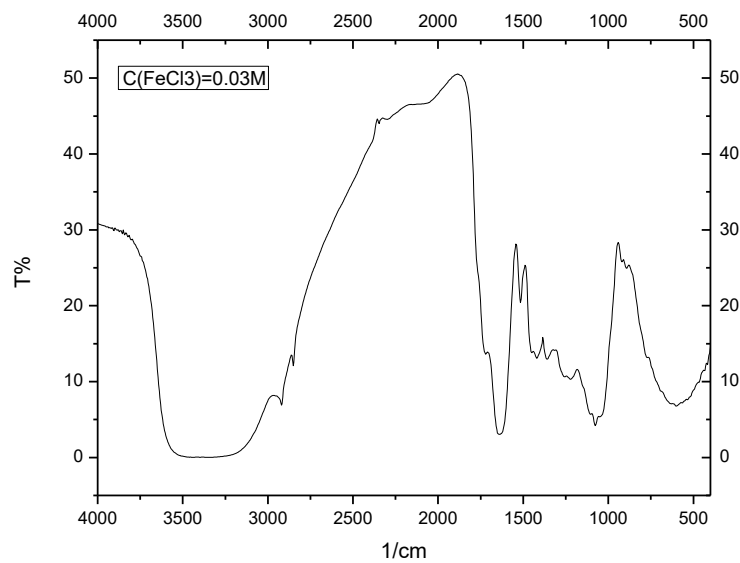


Figure (V.22) : Spectre FTIR des NPs synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 1h. $C(\text{FeCl}_3) = 0.03\text{M}$

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

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

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

V.3.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques des nanoparticules synthétisées par l'extrait de phoenix traitées à 400 °C sont représentées dans les figures (V.23 ,V.24 ,V. 25). Les figures représentent la réflectance diffuse des nanoparticules dans l'UV-Visible, on remarque une large bande d'absorption dans toute la gamme spectrale spécialement entre 350 et 500 nm . Cependant, les Fe_3O_4 -NP synthétisées révèlent une absorption continue dans la gamme visible de 300 à 800 nm sans aucun pic d'absorption fort [20 ,21].

Les énergies de gaps calculés par la loi de Kubelka-Munk sont de l'ordre de 2.36 , 2.27 et 2.52 eV pour Fe_2O_3 . en particulier les NPs obtenues à différentes concentrations qui est sûrement dû à l'effet du confinement quantique lié à sa taille nanométrique .La position des bandes de résonance varie significativement avec cette taille. Les figures (V.23,V.24 ,V.25) montrent le spectre d'absorption des trois types de particules préparés NPs (0.01M) ,NPs (0.02M) et NPs (0.03M). Les trois spectres présentent une bande d'absorption autour de 350 nm qui correspond au gap de la magnétite ($\sim 3,25\text{ eV}$) [22 ,23]

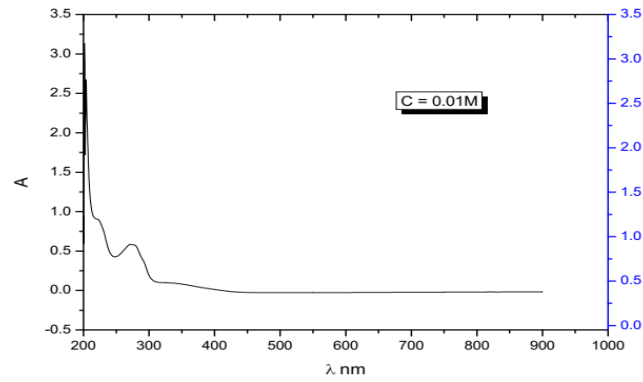


Figure (V.23) : Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs d' α -Fe₂O₃ synthétisés par l'extrait de Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h. à C(FeCl₃) =0.01M.

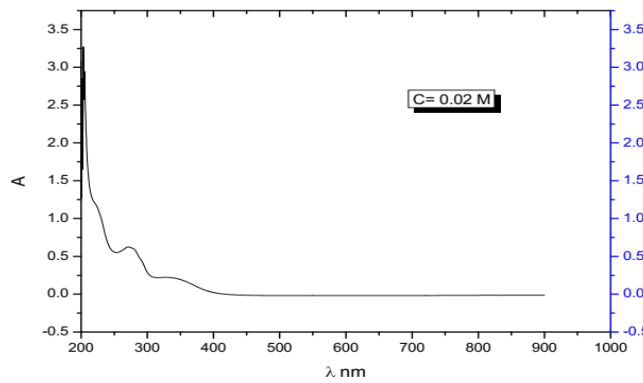


Figure (V.24) : Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs d' α -Fe₂O₃ synthétisés par l'extraitde Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h. à C(FeCl₃) =0.02M.

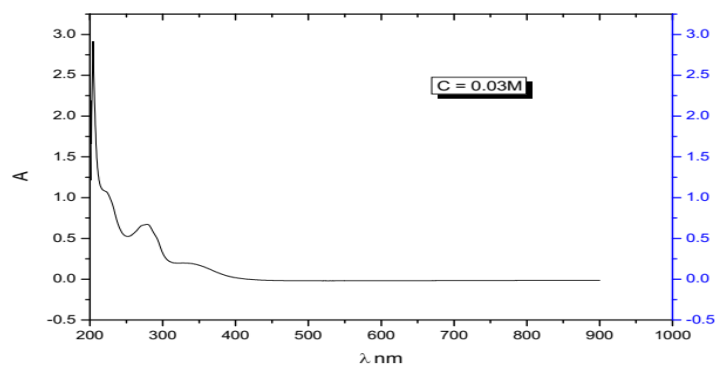


Figure (V.25) : Spectre UV-visible de l'absorbance des NPs d' α -Fe₂O₃ synthétisés par l'extraitde Phoenixdactylifera. L. traitées à 400 °C pendant 1h. à C(FeCl₃) =0.03M

Test d'évaluation d'activité antioxydant totale (PPM) V.3.4.

L'activité antioxydant totale des nanoparticules des différentes concentrations entre 180 et 76.66 mg EAG /gNPs, on trouve la valeur le plus élevée pour les NPS de (0.01M), la valeur intermédiaire (170mgEAG /gNPs) pour les NPs de (0.02M) et comme le test DPPH, on trouve la troisième valeur pour les NPs de fer de concentration 0.03M (70mg EAG /gNPs). Ces résultats forts confirmés l'activité antioxydant élevée des nanoparticules de synthèse verte de Fe₃O₄, les résultats sont présentés dans le tableau V.2

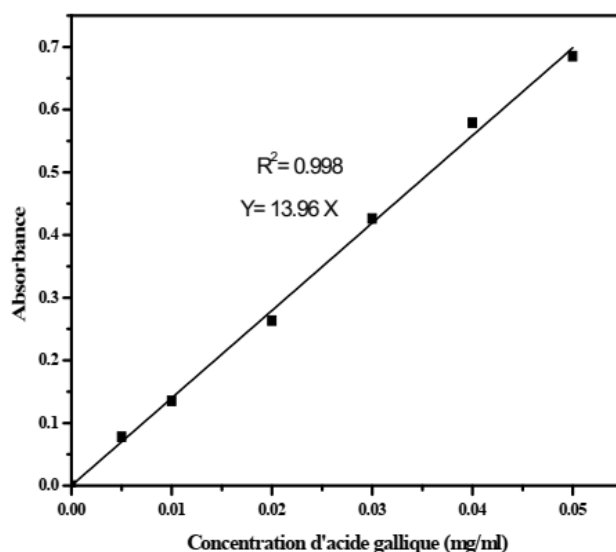


Figure (V.26) : Courbe d'étalonnage d'acide gallique pour pouvoir antioxydant total

Tableau (V.2): Résultat d'évaluation d'activité antioxydant totale et celui de AGE(référence)

on y=13.9 6x	Equati	Activité antioxydant des totale NPs (mgEAG/gNPs)			
	NPs	Concentration des	0.01M	0.02M	0.03M
98	R ² =0.9	EAG(mg)	180	170	76.66
		Les NPs(g)	1g (1000mg)	1g (1000mg)	1g (1000mg)

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

V.3.5. Test d'évaluation d'activité antioxydant DPPH

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

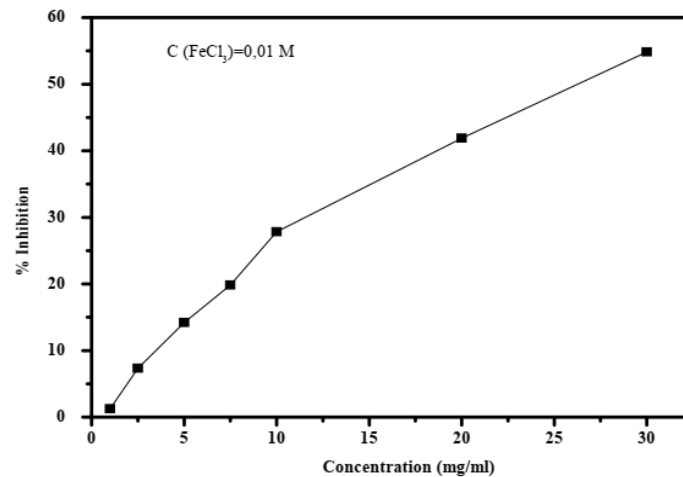


Figure (V.27) : Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de fer de concentration de FeCl₃ 0.01 M

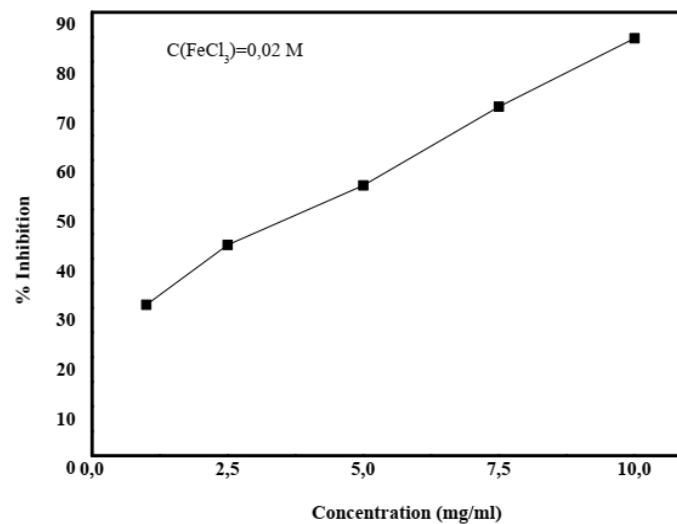


Figure (V.28) : Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de fer de concentration de FeCl₃ 0.02M.

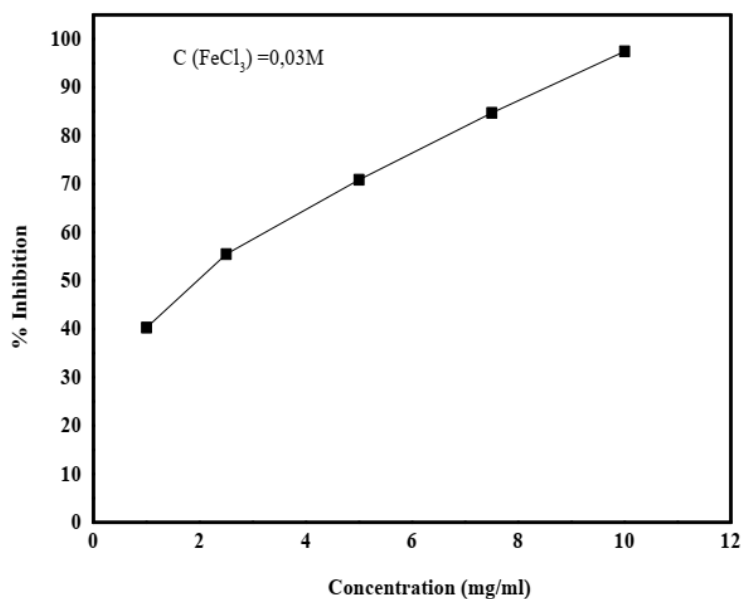


Figure (V.29) : Activité antioxydant (DPPH) des nanoparticules de fer de concentration de FeCl_3 0.03 M.

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

Tableau (V.3) : Valeurs des IC_{50} du DPPH pour les NPs

Nps	A0	Equation	R	IC_{50}
0.03	0.382	$y=6.181x+37.6$	0	1.988
0.02	0.382	$y=5.901x+26.0$	0	4.022
0.01	0.382	$y=1.786x+4.47$	0	26.411
		4	.958	

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

Références

- [1] JCPDS. International Tables for Diffraction Data, Powder Diffraction File. Guigue-Millot,
- [2] N. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon. 1998 .
- [3] Belin, T. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon. 2002.
- [4] Tartaj, P.; del Puerto Morales, M.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Gonzalez- Carreno, T.; Serna, C.J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003, 36, R182.
- [5] Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurences and uses.* Wiley, New York, USA, ISBN 3527302743. 2003.
- [6] Cornell, R.M.; Schwertzman, U. *Iron Oxides in the Laboratory-Preparation and Characterisation,* VCH Editions, Weinheim, Germany. 1991.
- [7] Gillot, B. *Vibrational Spectroscopy.* 1994, 6, 127.
- [8] Bruce, I.J.; Taylor, J.; Todd, M.; Davies, M.J.; Borioni, E.; Sangregorio, C.; Sen, T. *J Magn. Magn. Mater.* 2004, 284, 145.
- [9] Waldron, R.D. *Phys. Rev.* 1955, 99, 1727.
- [10] White, W.B.; DeAngelis, B.A. *Spectrochimica Acta.* 1967, 23A, 985.
- [11] Belin, T.; Guigue-Millot, N.; Caillot, T.; Aymes, D.; Niepce, J.C. *J. Solid. State. Chem.* 2002, 163, 459
- [12] Yang, J. B.; Zhou, X. D.; Yelon, W. B.; James, W. J.; Cai, Q.; Gopalakrishnan, K. V.; Malik, S. K.; Sun, X. C.; Nikles, D. E., *Magnetic and structural studies of the Verwey transition in Fe₃O₄ nanoparticles.* *J. Appl. Phys.* 2004, 95, 7540-7542.
- [13] Demortière, A.; Panissod, P.; Pichon, B.; Pourroy, G.; Guillon, D.; Donnio, B.; Bégin-Colin, S., *Size- Dependent Properties of Magnetic Iron Oxide Nanocrystals.* submitted.
- [14] Santoyo Salazar, J.; Perez, L.; de Abril, O.; TruoncPhuoc, L.; Ihiawakrim, D.; Vazquez, M.; Greneche, J.- M.; Begin-Colin, S.; Pourroy, G., *Uniform Magnetic Iron oxide*

nanoparticles in 10-40 nm range: composition in terms of magnetite/maghemite ratio, and effect on the magnetic properties. *Chem. Mater.*, in press 2010.

[15] Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hwang, N.-M.; Hyeon, T., Ultra- large-scale syntheses of monodispersenanocrystals. *Nat Mater* 2004, 3 (12), 891.

[16] Rodríguez-Carvajal, J., Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B: Cond. Mat.* 1993, 192 (1-2), 55-69.

[17] Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L., Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. *Mater. Res. Bull.* 1988, 23 (3), 447-452.

[18] Tartaj, P.; Morales, M. D.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Gonzalez-Carreno, T.; Serna, C. J., The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D-Appl. Phys.* 2003, 36 (13), R182-R197.

[19] Daou, T. J.; Grenèche, J. M.; Pourroy, G.; Buathong, S.; Derory, A.; Ulhaq-Bouillet, C.; Donnio, B.; Guillon, D.; Begin-Colin, S., Coupling Agent Effect on Magnetic Properties of Functionalized Magnetite-Based Nanoparticles. *Chem. Mater.* 2008, 20 (18), 5869.

[20] Basavegowda N, Magar KBS, Mishra K, Lee YR (2014) Green fabrication of ferromagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and their novel catalytic applications for the synthesis of biologically interesting benzoxazinone and benzthioxazinone derivatives. *New J Chem* 38(11):5415–5420.

[21] Basavegowda N, Mishra K, Lee YR (2014) Sonochemically synthesized ferromagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as a recyclable catalyst for the preparation of pyrrolo [3, 4-c] quinoline-1,3-dione derivatives. *RSC Adv* 4(106):61660–61666

[22] F.G. Aliev, M.A. Correa-Duarte, A. Mamedov, J.W. Ostrander, M. Giersig, L.M. Liz-Marzán, N.A. Kotov, *Adv. Mater.*, 11(12), (1999), p.1006.

[23] V. G. Belikov, A. G. Kuregyan, G. K. Ismailova, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 36(6), (2002), p.333.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Nanosciences et nanotechnologies forment des domaines de recherche d'un très grand intérêt fondamental, susceptibles de donner lieu à de nombreuses applications. Elles représentent aussi des thèmes fédérateurs où se retrouvent et s'unissent la physique, la chimie et la biologie. Elles jettent des défis de structure, de fonction et de mise en œuvre pour lesquels la chimie est tout particulièrement sollicitée.

Les nanoparticules et la nanobiotechnologie sont de nouveaux domaines axés sur la création et l'utilisation de matériaux nanométriques. En chimie verte, les nanosciences ouvrent de nouvelles perspectives dans les transformations chimiques, physiques, biochimiques et biophysiques. Les nanoparticules métalliques sont largement utilisées dans plusieurs domaines d'application à cause de leurs propriétés exceptionnelles. Ces propriétés dépendent surtout de leur taille et de leur forme.

Nous avons démontré une approche verte pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer en utilisant les extraits des plantes comme un bioréducteur. En appliquant cette méthode, on a préparé des nanoparticules d'oxyde de fer hautement cristallins, de forme sphérique, sans utiliser d'agents de réduction ou de coiffage nocifs.

Les résultats ont montré que les nanoparticules d'oxyde de fer pourraient être synthétisées en accordant des paramètres significatifs. Ces nanoparticules biosynthétisées ont été caractérisées à l'aide du spectrophotomètre UV-vis, de la diffraction des rayons X (XRD) et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'équilibre des nanoparticules d'oxyde de fer bioréduites a été analysé à l'aide de spectres d'absorption UV-vis.

Le protocole présenté ici pour la synthèse d'oxyde de fer peut être étendu à d'autres NPs métalliques en raison du fait que les extraits des plantes sont fortement oxydés dans la nature. De plus, son abondance et son faible coût rendent également les extraits des plantes potentiellement attrayant pour la mise à l'échelle de nanomatériaux métalliques pour explorer diverses applications catalytiques.