



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de La
Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar EL-OUED

Faculté des Technologies

Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat LMD

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés

SUJET DE LA THESE :

*Optimisation de biosynthèse des nanoparticules
d'oxyde de fer par l'utilisation de différents extraits
des plantes et évaluation de leur activité biologique*

Présenté par:

BOUAFIA Abderrhmane

Soutenu publiquement Le : 12/03/2022

Devant le jury composé de :

Mr. OUCIF KHALED Mohammed Tayeb	MCA	Président	Université d'El-Oued
Mme. HEMMAMI Hadia	MCA	Examineur	Université d'El-Oued
Mr. FERHAT Mohammed Fouad	MCA	Examineur	Université d'El-Oued
Mr. CHAOUKI Mourad	MCA	Examineur	Université de Ouargla
Mr. CHENNOUF Nasreddine	Professeur	Examineur	Université de Ouargla
Mr. LAOUINI Salah Eddine	Professeur	Encadreur	Université d'El-Oued

Année universitaire: 2021/2022

Remerciements

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je remercie profondément à Monsieur LAOUINI Salah Eddine, mon directeur de thèse pour m'avoir confié ce thème de recherche, pour ses encouragements continus, sa disponibilité et surtout sa patience.

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :

Monsieur OUCIF KHALED Mohammed Tayeb, université d'El-Oued pour avoir accepté d'être président de mon jury de thèse.

Madame HEMMAMI Hadia, université d'El-Oued pour avoir accepté d'examiner ce présent travail.

Monsieur FERHAT Mohammed Fouad, université d'El-Oued pour avoir accepté de faire partie de notre jury de thèse.

Monsieur CHAOUKI Mourad, Université de Ouargla pour avoir accepté de consacrer une partie de leur temps à évaluer ces travaux en tant qu'examineurs.

Monsieur CHENNOUF Nasreddine, Université de Ouargla pour avoir accepté de consacrer une partie de son temps et de ses efforts à l'évaluation de notre travail d'examineur.

J'exprime ma sincère gratitude à mes collègues doctorants de l'Université d'El Oued, qui m'ont accompagné au début de cette recherche et qui se sont intéressés à ma recherche.

Je n'oublie pas mes parents, mes frères et sœurs, ma chère femme pour ses encouragements dans les moments les plus difficiles.

Enfin, Je remercie également out mes amies et out ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

ملخص

Abstract

Résumé

La synthèse verte de nanoparticules d'oxydes métalliques à partir d'extraits de plantes est une alternative prometteuse à la méthode traditionnelle de synthèse physique ou chimique. Dans ce travail, des nanoparticules d'oxyde de fer ont été synthétisées en utilisant plusieurs d'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) comme agents bioréducteurs d'ions fer pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer. En effet, pour améliorer la taille de ces particules, nous nous sommes appuyés sur l'étude de deux variables : les extraits de plantes et la concentration en chlorure ferrique. Ensuite, les propriétés des nanoparticules d'oxyde de fer synthétiques vertes ont été étudiées par les techniques suivantes : UV-Vis UV, FT-IR infrarouge, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage MEB. Enfin, l'activité antioxydante a été évaluée par des tests : CAT, FRAP et DPPH.

L'analyse ultraviolette (UV-Vis) montre une absorption maximale dans la gamme 301-270 nm appartenant à FeO. Les spectres FT-IR montrent deux pics distincts à 510 et 594 cm^{-1} qui sont attribués à la vibration FeO. De plus, les rayons X ont confirmé la nature cristalline des particules des phases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 avec une taille moyenne comprise entre 21,62 et 34,28 nm. L'image du microscope électronique à balayage (MEB) montre que les nanoparticules obtenues ont généralement une forme cubique et certaines sont irrégulières, cependant, l'évaluation de l'efficacité antioxydante a révélé que tous les échantillons ont une grande pouvoir réducteur et de piégeage des radicaux libres.

Mots clés : Synthèse verte, *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, *Punica Granatum L.*, Nanoparticules d'oxyde de fer, Activité antioxydant.

Abstract

The green synthesis of metal oxide nanoparticles from plant extracts is a promising alternative to the traditional method of physical or chemical synthesis. In this work, iron oxide nanoparticles were synthesized using several plant extracts (The leaves of *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, and the fruit peel of *Punica Granatum L.*) as iron ion bioreducing agents for the synthesis of iron oxide nanoparticles. In fact, to improve the size of these particles, we relied on the study of two variables: plant extracts and the concentration of ferric chloride. Then, the properties of the green synthetic iron oxide nanoparticles were studied by the following techniques: UV-Vis UV, FT-IR infrared, X-ray diffraction and SEM scanning electron microscopy. Finally, the antioxidant activity of NPs was evaluated by the tests, namely: CAT, FRAP, and DPPH.

Ultraviolet (UV-Vis) analysis shows maximum absorption in the range 301-270 nm belonging to FeO. FT-IR spectra show two distinct peaks at 510 and 594 cm^{-1} , which are attributed to the FeO vibration. In addition, X-rays confirmed the crystalline nature of the particles of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 phases with an average size between 21.62 and 34.28 nm. The scanning electron microscope (SEM) image shows that the obtained nanoparticles generally have a cubic shape and some are irregular, however, the evaluation of the antioxidant efficiency revealed that all the samples have great reducing power and Trapping Free Radicals.

Keywords: *Green synthesis, Mentha Pulegium L, Artemisia herba-alba Asso, Punica Granatum L, Iron oxide nanoparticles, Antioxidant activity.*

ملخص

التخليق الأخضر لجزيئات أكاسيد المعادن النانوية باستخدام مستخلصات نباتية هو بديل واعد للطريقة التقليدية للتوليف الفيزيائي أو الكيميائي. في هذا العمل، تم تخليق جسيمات أكسيد الحديد النانوية باستخدام عدة مستخلصات نباتية (مستخلص أوراق نبات النعناع البري أو الفلّيّة وأوراق الشيح الأبيض وقشور فاكهة الرمان) كمرجعات حيوية لأيونات الحديد لتخليق جسيمات أكسيد الحديد النانوية. في الواقع، ولتحسين من حجم هذه الجسيمات، اعتمدنا على دراسة متغيرين: المستخلصات نباتية وتركيز كلوريد الحديد الثلاثي. بعد ذلك، تمت دراسة خصائص جسيمات أكسيد الحديد النانوية المخلقة بطريقة خضراء بالتقنيات التالية: UV-Vis الأشعة فوق البنفسجية ، FT-IR الأشعة تحت الحمراء ،انعراج الأشعة X و مسح المجهر الإلكتروني MEB. وأخيراً، تم تقييم نشاط مضادات الأكسدة من خلال الاختبارات وهي: CAT ، FRAP و DPPH

يُظهر تحليل الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) أقصى امتصاص عند المجال 270-301 نانومتر تعود إلى FeO. أطياف FT-IR تظهر قمتين واضحتين عند 510 و 594 سم⁻¹ تعزى إلى اهتزاز FeO. بالإضافة إلى ذلك، أكدت الأشعة X الطبيعة البلورية للجسيمات لكلا الطورين α -Fe₂O₃ و Fe₃O₄ بمتوسط حجم يتراوح بين 21.62 و 34.28 نانومتر. توضح صورة مسح المجهر الإلكتروني أن الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها بشكل عام لها شكل مكعب وبعضها غير منتظم، ومع ذلك، فإن تقييم فعالية مضادات الأكسدة كشف أن جميع العينات لها قدرة كبيرة.

الكلمات المفتاحية: التخليق الأخضر، أوراق النعناع البري، أوراق الشيح، قشور فاكهة الرمان، جسيمات أكسيد الحديد النانوية، الفعالية المضادة للأكسدة.

Liste des figures

Chapitre I : Étude Ethnobotanique des Plantes Médicinales

Figure (I.1):	Photo de <i>Mentha pulegium</i> L.....	12
Figure (I.2):	Représentation schématique de <i>Mentha pulegium</i> L.....	12
Figure (I.3):	Origine et distribution géographique de <i>Mentha pulegium</i> L.....	14
Figure (I.4):	Photo de <i>Artemisia herba alba</i> Asso.....	18
Figure (I.5):	Morphologie générale de plante d' <i>Artemisia herba-alba</i> Asso.....	19
Figure (I.6):	Distribution géographique d' <i>Artemisia herba-alba</i> dans le bassin méditerranéen.....	20
Figure (I.7):	Répartition géographique d' <i>Artemisia herba-alba</i> en Algérie.....	21
Figure (I.8):	Photo de <i>Punica granatum</i> L.....	26
Figure (I.9):	Photo des feuilles de <i>Punica granatum</i> L.....	27
Figure (I.10):	Photo des fleurs de <i>Punica granatum</i> L.....	28
Figure (I.11):	Photo des fruits de <i>Punica granatum</i> L.....	29
Figure (I.12):	Origine et distribution géographique de <i>Punica granatum</i> L.....	30

Chapitre II : Etat de l'art sur les Nanoparticules

Figure (II.1) :	Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques.....	43
Figure (II.2) :	Efficacité comparative de homogène, hétérogène et nanocatalyseurs.....	45
Figure (II.3) :	Différents mécanismes d'activité antimicrobienne des NPs métalliques.....	47
Figure (II.4) :	Effets de divers paramètres (forme, taille, composition, architecture, par exemple) sur les propriétés magnétiques des MNPs.....	49

Figure (II.5) :	Terrain de divers matériaux photoniques montrant leur énergie de commutation et des vitesses de commutation.....	51
Figure (II.6) :	Types de nanoparticules.....	52
Figure (II.7) :	Nanomatériaux de morphologies différentes: (A) NPs de Pd non poreuses (0D), (B) Nanofeuilles de graphène (2D), (C) Ag nanorodes (1D), (D) nanofibres de poly (oxyde d'éthylène) (1D), (E) Nanofils de ZnO à l'aspect d'oursins (3D), (F) Réseau de nanofils WO ₃ (3D).....	53
Figure (II.8) :	Classification des nanomatériaux (NM).....	55
Figure (II.9) :	Méthodes de synthèse de nanoparticules.....	57
Figure (II.10) :	Illustration schématique de la cellule unitaire hexagonale (a) et (c) de la cellule primitive rhomboédrique de α -Fe ₂ O ₃ . Les octaèdres à partage de visage de (a) et (c) sont représentés en (b) et (d) respectivement. Jeu de couleurs: Fe = gris et O = rouge.....	62
Figure (II.11) :	Structure spinelle cubique de magnétite centrée sur la face. (b) Grossissement d'un tétraèdre et d'un octaèdre adjacent partageant un atome d'oxygène.....	63
Figure (II.12) :	: Structure cristalline de maghémite avec le groupe spatial de réseau cubique Fd3m.....	63
Figure (II.13) :	Cellule de simulation du cristal de goethite. Des atomes de fer sont dépeints en brun, oxygène dans le rouge, et protons dans le blanc. L'alignement des moments magnétiques de Fe pour la configuration (AFM) antiferromagnétique le plus énergétiquement favorable est dénoté comme (+ - + -). Trois voies symétriquement inéquivalent de migration d'électron le long (chemin A), à travers (chemin B), et entre (chemin C) de doubles chaînes du Fe (O, OH) ₆ octaèdres sont montrés.....	64
Figure (II.14) :	Schéma de principe du traitement sol-gel.....	66
Figure (II.15) :	Les procédures de préparation d'oxyde de graphène – ferrite de nickel (RGO – NiFe ₂ O ₄) ont été synthétisées avec succès par la méthode hydrothermale.....	67
Figure (II.16) :	Synthèse verte pour les nanoparticules d'oxyde de fer.....	68
Figure (II.17) :	Applications biomédicales des nanoparticules d'oxyde de fer.....	72

Chapitre III : Synthèse verte et Caractérisation

Figure (III.1):	Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques.....	89
Figure (III.2):	Synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de fer en utilisant extrait des plantes et l'évaluation de leurs activités Antioxydant.....	92
Figure (III.3):	Schéma illustrant le principe de la loi de Bragg.....	94
Figure (III.4):	Représentation schématique des bandes dans un solide : (a) cas d'un métal, (b) cas d'un semiconducteur et (c) cas d'un isolant.....	99
Figure (III.5):	Transition électronique dans le cas d'un semiconducteur (a) à gap indirect et (b) à gap direct.....	100
Figure (III.6):	Changement de couleur lors de la phytoréduction de FeCl ₃ en NPs d'oxyde de fer.....	102
Figure (III.7):	Résumé graphique illustrant le mécanisme de synthétiser des NPs d'oxyde de fer à partir de l'extrait des plantes.....	103
Figure (III.8):	Spectre UV-visible des échantillons synthétisées à différents concentrations en utilisant l'extrait de feuille de <i>Mentha Pulegium L</i>	105
Figure (III.9):	Spectre UV-visible des échantillons synthétisées à différents concentrations en utilisant l'extrait de feuille d' <i>Artemisia herba-alba Asso</i>	105
Figure (III.10):	Spectre UV-visible des échantillons synthétisées à différents concentrations en utilisant l'extrait d'écorce de fruit de <i>Punica Granatum L</i>	106
Figure (III.11):	L'estimation de la bande interdite directe E_{g1}^{opt} (gap direct) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille de <i>Mentha Pulegium L</i>	107
Figure (III.12):	L'estimation de la bande interdite indirecte E_{g2}^{opt} (gap indirect) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille de <i>Mentha Pulegium L</i>	107
Figure (III.13):	L'estimation de la bande interdite directe E_{g1}^{opt} (gap direct) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille d' <i>Artemisia herba-alba Asso</i>	108

Figure (III.14):	L'estimation de la bande interdite indirecte E_{g2}^{opt} (gap indirect) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille d' <i>Artemisia herba-alba Asso</i>	108
Figure (III.15):	L'estimation de la bande interdite directe E_{g1}^{opt} (gap direct) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait d'écorce de fruit de <i>Punica Granatum L</i>	109
Figure (III.16):	L'estimation de la bande interdite inirecte E_{g2}^{opt} (gap indirect) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait d'écorce de fruit de <i>Punica Granatum L</i>	109
Figure (III.17):	L'estimation d'énergie d'Urbach des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille de <i>Mentha Pulegium L</i>	110
Figure (III.18):	L'estimation d'énergie d'Urbach des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille d' <i>Artemisia herba-alba Asso</i>	111
Figure (III.19):	L'estimation d'énergie d'Urbach des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait d'écorce de fruit de <i>Punica Granatum L</i> ...	111
Figure (III.20):	Variation d'un gap directe, gap indirect et de l'énergie d'Urbach avec les concentrations de les échantillons d'oxyde de fer synthétisé par l'extrait de feuille de <i>Mentha Pulegium L</i>	113
Figure (III.21):	Variation d'un gap directe, gap indirect et de l'énergie d'Urbach avec les concentrations des échantillons d'oxyde de fer synthétisé par l'extrait de feuille d' <i>Artemisia herba-alba Asso</i>	113
Figure (III.22):	Variation d'un gap directe, gap indirect et de l'énergie d'Urbach avec les concentrations de les échantillons d'oxyde de fer synthétisé par l'extrait d'écorce de fruit de <i>Punica Granatum L</i>	114
Figure (III.23):	Relation entre les bandes interdites directes et indirectes et l'énergie d'Urbach de les échantillons d'oxyde de fer synthétisé par l'extrait de feuille de <i>Mentha Pulegium L</i>	115
Figure (III.24):	Relation entre les bandes interdites directes et indirectes et l'énergie d'Urbach de les échantillons d'oxyde de fer synthétisé par l'extrait de feuille d' <i>Artemisia herba-alba Asso</i>	115
Figure (III.25):	Relation entre les bandes interdites directes et indirectes et l'énergie d'Urbach de les échantillons d'oxyde de fer synthétisé par l'extrait d'écorce de fruit de <i>Punica Granatum L</i>	116
Figure (III.26):	Spectre FT-IR de l'extrait des feuilles de <i>Mentha Pulegium L</i> et des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à avant et après le recuit.	118

Figure (III.27):	Spectre FT-IR de l'extrait des feuilles d' <i>Artemisia herba-alba</i> Asso. et des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations avant le recuit.....	119
Figure (III.28):	Spectre FT-IR de l'extrait d'écorce de fruit de <i>Punica Granatum</i> L. et des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à avant et après le recuit.....	119
Figure (III.29):	Spectre FT-IR de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations par l'extrait de feuille de <i>Mentha Pulegium</i> L.....	120
Figure (III.30):	Spectre FT-IR de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations par l'extrait d'écorce de feuille d' <i>Artemisia herba-alba</i> Asso.....	121
Figure (III.31):	Spectre FT-IR de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations par l'extrait d'écorce de fruit de <i>Punica Granatum</i> L.....	121
Figure (III.32):	Diffractionogramme XRD de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations par l'extrait de feuille de <i>Mentha Pulegium</i> L.....	123
Figure (III.33):	Diffractionogramme XRD de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations par l'extrait de feuille d' <i>Artemisia herba-alba</i> Asso.....	124
Figure (III.34):	Diffractionogramme XRD de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations par l'extrait d'écorce de fruit de <i>Punica Granatum</i> L.....	125
Figure (III.35):	Variation du coefficient de texture $T_c(hkl)$ des NPs synthétisées à partir de l'extrait de feuille de <i>Mentha Pulegium</i> L avec différentes concentrations de $FeCl_3$	127
Figure (III.36):	Variation du coefficient de texture $T_c(hkl)$ des NPs synthétisées à partir de l'extrait de feuille d' <i>Artemisia herba-alba</i> Asso avec différentes concentrations de $FeCl_3$	127
Figure (III.37):	Variation du coefficient de texture $T_c(hkl)$ des NPs synthétisées à partir de l'extrait d'écorce de fruit de <i>Punica granatum</i> L. avec différentes concentrations de $FeCl_3$	128
Figure (III.38):	Images SEM des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille de <i>Mentha Pulegium</i> L : a) 0,01 M, b) 0,04 M, c) 0,07 M, d) 0,1 M.....	131
Figure (III.39):	Spectres EDX de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille de <i>Mentha Pulegium</i> L.....	132

Figure (III.40):	<i>Images MEB des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille d'Artemisia herba-alba Asso: (a,b) 0.01 M, (c,d) 0.04 M, (e,f) 0.07 M, and (g,h) 0.10M.....</i>	133
Figure (III.41):	Spectres EDX de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille d' <i>Artemisia herba-alba Asso</i>	133
Figure (III.42):	<i>Images MEB des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait d'écorce de fruit de Punica granatum L.: (a,b) 0.01 M, (c,d) 0.04 M, (e,f) 0.07 M, and (g,h) 0.10 M.....</i>	134
Figure (III.43):	Spectres EDX de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait d'écorce de fruit de <i>Punica granatum L.</i>	135

Chapitre IV : Etude de l'activité antioxydant

Figure (IV.1) :	Courbe d'étalonnage d'acide ascorbique pour évaluation de la capacité antioxydant totale.....	150
Figure (IV.2):	Réaction de test FRAP.....	150
Figure (IV.3):	Courbe d'étalonnage du sulfate de fer pour évaluation de le pouvoir réducteur du Fer.....	151
Figure (IV.4):	Réduction du DPPH•.....	152
Figure (IV.5):	La capacité antioxydant totale des différents échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de <i>Mentha Pulegium L.</i> , <i>Artemisia herba-alba Asso.</i> , et l'écorce de fruit de <i>Punica Granatum L.</i>) à différentes concentrations de chlorure ferrique. Chaque barre représente les moyennes \pm DS (déviation standard) de trois tests indépendants ; *,** et *** représentent la signification statistique entre le CAT (mg EAA/g NPs) par rapport à chaque plante et la concentration (M) à *P<=0,05 considérée comme significative et (**P<=0,01 ; ***P<=0,001) niveaux hautement significatifs à l'aide des tests (ANOVA)/Tukey.....	155
Figure (IV.6):	Le pouvoir réducteur du fer (FRAP) des différents échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de <i>Mentha Pulegium L.</i> , <i>Artemisia herba-alba Asso.</i> , et l'écorce de fruit de <i>Punica Granatum L.</i>) à différentes concentrations de chlorure ferrique. Chaque barre représente les moyennes \pm DS (déviation standard) de trois tests indépendants ; *,** et *** représentent la signification statistique entre le FRAP (E FeSO4/g NPs) par rapport à chaque plante et la concentration (M) à *P<=0,05 considérée comme significative et (**P<=0,01 ;	158

	***P<=0,001) niveaux hautement significatifs à l'aide des tests (ANOVA)/Tukey.....	
Figure (IV.7):	Valeurs IC50% des différents échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de <i>Mentha Pulegium L.</i> , <i>Artemisia herba-alba Asso.</i> , et l'écorce de fruit de <i>Punica Granatum L.</i>) à différentes concentrations de chlorure ferrique. Chaque barre représente les moyennes ± DS (déviation standard) de trois tests indépendants ; *,** et *** représentent la signification statistique entre le IC50%(mg/ml) par rapport à chaque plante et la concentration (M) à *P<=0,05 considérée comme significative et (**P<=0,01 ; ***P<=0,001) niveaux hautement significatifs à l'aide des tests (ANOVA)/Tukey.....	161
Figure (IV.8):	Pourcentages d'inhibition du DPPH• en fonction des concentrations des échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de <i>Mentha Pulegium L.</i> à différentes concentrations de chlorure ferrique.....	162
Figure (IV.9):	Pourcentages d'inhibition du DPPH• en fonction des concentrations des échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles d' <i>Artemisia herba-alba Asso.</i> à différentes concentrations de chlorure ferrique.....	163
Figure (IV.10):	Pourcentages d'inhibition du DPPH• en fonction des concentrations des échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait d'écorce de fruit de <i>Punica Granatum L.</i> à différentes concentrations de chlorure ferrique.....	164

Liste des tableaux

Chapitre I : Étude Ethnobotanique des Plantes Médicinales

Tableau (I.1) :	Classification de la plante de <i>Mentha pulegium</i> L.....	10
Tableau (I.2) :	Teneur totale en phénol et flavonoïde de <i>M. pulegium</i> de deux extraits : aqueux et méthanolique.....	14
Tableau (I.3) :	Composants phytochimiques des extraits aqueux et éthanolique pour feuilles de <i>Mentha pulegium</i> L.....	15
Tableau (I.4) :	Classification de la plante d'Artemisia herba alba Asso	17
Tableau (I.5) :	Teneur phénolique total, flavonoïdes et tanins condensés des différentes méthodes Extrait obtenu par EC, ES, EM et EU.....	22
Tableau (I.6) :	Les résultats de criblage phytochimique de différents extraits de parties aériennes d' <i>Artemisia herba-alba</i>	22
Tableau (I.7) :	Classification APG de la plante de <i>Punica granatum</i> L.....	24
Tableau (I.8) :	Classification APG II de la plante de <i>Punica granatum</i> L.....	25
Tableau (I.9) :	Rendements d'extraction, teneurs totales en phénols, flavonoïdes et tanins d'extraits de <i>P. granatum</i>	31
Tableau (I.10) :	Criblage phytochimique d'extraits d'écorces de fruits de <i>Punica granatum</i> L.....	32

Chapitre II : Etat de l'art sur les Nanoparticules

Tableau (II.1) :	Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques.....	59
-------------------------	--	----

Chapitre III : Synthèse verte et Caractérisation

Tableau (III.1) :	Valeurs des paramètres optiques : gap optique pour la transition directe E_{g1}^{opt} et indirect E_{g2}^{opt} , et énergie d'Urbach E_u des NPs d'oxyde de fer synthétisée par les différents extraits de plantes.....	112
--------------------------	---	-----

Tableau (III.2) :	Quantification pour chaque phase et pour toutes les différentes concentrations FeCl ₃	122
Tableau (III.3) :	Valeurs des paramètres : d _{hkl} , taille moyenne des grains, Paramètres de mailles, coefficient de texture (Tc) et densité de dislocation (δ) de NPs synthétisées par l'extrait de feuille de <i>Mentha Pulegium L</i> avec différentes concentrations FeCl ₃	129
Tableau (III.4) :	Valeurs des paramètres : d _{hkl} , taille moyenne des grains, Paramètres de mailles, coefficient de texture (Tc) et densité de dislocation (δ) de NPs synthétisées par l'extrait de feuille d' <i>Artemisia herba-alba Asso</i> avec différentes concentrations FeCl ₃	129
Tableau (III.5) :	Valeurs des paramètres : d _{hkl} , taille moyenne des grains, Paramètres de mailles, coefficient de texture (Tc) et densité de dislocation (δ) de NPs synthétisées par l'extrait d'écorce de fruit de <i>Punica granatum L.</i> avec différentes concentrations de FeCl ₃	130
Tableau (III.6) :	Valeurs des quantification des nanoparticules d'oxydes de fer à différentes concentrations de FeCl ₃	130

Chapitre IV : Etude de l'activité antioxydant

Tableau (IV.1) :	Valeurs de la capacité antioxydante totale (CAT) des différents échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de <i>Mentha Pulegium L.</i> , <i>Artemisia herba-alba Asso.</i> , et l'écorce de fruit de <i>Punica Granatum L.</i>) à différentes concentrations de chlorure ferrique.....	156
Tableau (IV.2) :	Valeurs de le pouvoir réducteur du fer (FRAP) des différents échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de <i>Mentha Pulegium L.</i> , <i>Artemisia herba-alba Asso.</i> , et l'écorce de fruit de <i>Punica Granatum L.</i>) à différentes concentrations de chlorure ferrique.....	159
Tableau (IV.3) :	Valeurs IC _{50%} et ARP du DPPH• des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de <i>Mentha Pulegium L.</i> à différentes concentrations de chlorure ferrique.....	162
Tableau (IV.4) :	Valeurs IC _{50%} et ARP du DPPH• des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles d' <i>Artemisia herba-alba Asso.</i> à différentes concentrations de chlorure ferrique.....	163
Tableau (IV.5) :	Valeurs IC _{50%} et ARP du DPPH• des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait d'écorce de fruit de <i>Punica Granatum L.</i> à différentes concentrations de chlorure ferrique.....	164

Tableau (IV.6) : Résultats des analyses de variance (ANOVA) effectuées sur les facteurs affectant la capacité antioxydante totale (CAT) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations de FeCl ₃	165
Tableau (IV.7) : Résultats des analyses de variance (ANOVA) effectuées sur les facteurs affectant le pouvoir réducteur du fer (FRAP) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations de FeCl ₃	166
Tableau (IV.8) : Résultats des analyses de variance (ANOVA) effectuées sur les facteurs affectant les valeurs d'IC _{50%} des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations de FeCl ₃	166

Liste des Abréviations

NPs :	Nanoparticules
NM :	Nanomatériaux
IONPs :	Iron Oxide Nanoparticles
MNPs :	Nanoparticules Magnétiques
VDOS :	Densité d'états Vibratoires (Vibration Density of States)
Fe	Fer
α-Fe₂O₃ :	Hématite
Fe₃O₄ :	Magnétite
AA :	Acide Ascorbique
APR :	Puissance Anti-Radicalaire
CAT :	Capacité Antioxydante Totale
FRAP :	Feric Reducing Antioxidant Power
DPPH :	1,1- Diphenyl-2-Pierylhydrazyl
TPTZ :	2,4,6-Tris(2-Pyridyl)-1,3,5-S-Triazine
E FeSO₄ :	Équivalent Sulfate de Fer
EAA :	Équivalent Acide Ascorbique
IC₅₀ :	Concentration Inhibitrice
UV-Vis :	Ultraviolet-Visible
DRX :	Difraction des Rayons X
EDX :	Analyse par Rayons X à Dispersion d'énergie
FTIR :	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
MEB :	Microscope Electronique à Balayage
nm :	Nanomètre
OH :	Groupe hydroxyle

TABLE
DES
MATIÈRES

Table des Matières

Remerciements	II
Résumé / ملخص / Abstract	IV
Liste des figures	VII
Liste des tableaux	XIV
Liste des abréviations	XVII
Introduction générale	02

Chapitre I : Étude Ethnobotanique des Plantes Médicinales

I. Monographies de plantes médicinales :.....	10
I.1. L'espèce <i>Mentha pulegium</i> L.	10
I.1.1. Étymologie	10
I.1.2. Position Systématique	10
I.1.3. Description botanique	11
I.1.4. Origine et répartition géographique	13
I.1.4.1. Dans le monde:	13
I.1.4.2. En Algérie:.....	14
I.1.5. Composition phytochimique de <i>Mentha pulegium</i> L.	14
I.2. L'espèce <i>Artemisia herba-alba</i>	16
I.2.1. Étymologie	16
I.2.2. Position Systématique	17
I.2.3. Description botanique	17
I.2.3.1. Partie souterraine	18
I.2.3.2. Partie aérienne	18

I.2.4. Origine et répartition géographique	20
I.2.4.1. Dans le monde:	20
I.2.4.2. En Algérie:.....	20
I.2.5. Composition phytochimique <i>d'Artemisia herba alba</i> Asso.....	21
I.3. L'espèce <i>Punica Granatum</i> L	23
I.3.1. Étymologie	23
I.3.2. Position Systématique	24
I.3.3. Description botanique	25
I.3.3.1. Partie souterraine	26
I.3.3.2 Partie aérienne	26
I.3.4. Origine et répartition géographique	29
I.3.4.1. Dans le monde:	29
I.2.4.2. En Algérie:.....	30
I.3.5. Composition phytochimique <i>de Punica granatum</i> L	30
Références bibliographiques.....	34

Chapitre II : Etat de l'art sur les Nanoparticules

II.1. Généralité sur les nanomatériaux	41
II.1.1. Les nanomatériaux	41
II.1.1.1. Historique	41
II.1.2. Les nanoparticules métalliques.....	43
II.1.3. Propriétés des nanomatériaux.....	44
II.1.3.1. <i>Propriétés catalytiques</i> :	44
II.1.3.2. <i>Propriétés antimicrobiennes</i> :	46
II.1.3.3. <i>Propriétés magnétiques</i> :	47
II.1.3.4. <i>Propriétés optiques</i> :.....	59
II.1.3.5. <i>Propriétés vibrationnelles</i> :	51

II.1.4. Types et classification des nanomatériaux	52
II.1.4.1. Classification des nanomatériaux en fonction de leurs dimensions	54
II.1.4.2. Classification des nanomatériaux en fonction de leur origine	55
II.1.5. Méthodes de synthèse de nanoparticules	56
II.2. Oxyde de fer	58
II.2.1. Atome de fer	60
II.2.2. Complexes de chlorure ferrique en solution aqueuse	60
II.2.3. Structure de l'hématite α -Fe ₂ O ₃	61
II.2.4. Structure de la maghémite γ -Fe ₂ O ₃ et la magnétite Fe ₃ O ₄	62
II.2.5. Structure de la goethite α -FeOOH	64
II.3. Méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques	65
II.3.1. Synthèse des NPs par Sol-Gel	65
II.3.2. Synthèse des NPs par processus hydrothermal	67
II.3.3. Synthèse des NPs par chimie verte	68
II.4. Application des nanoparticules d'oxyde de fer	69
II.4.1. Enregistrement et stockage de données magnétiques	70
II.4.2. Applications optiques	70
II.4.3. Applications biomédicales	71
Références bibliographiques	74

Chapitre III : Synthèse verte et Caractérisation

III.1. Synthèse verte à partir d'extraits des plantes	87
III.1.1. Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes :	88
III.1.2. Effet des métabolites secondaires dans la réaction de bioréduction :	89
III.2. Matériels et méthodes :	90
III.2.1. Matériels végétaux :	90
III.2.2. Méthodologie :	90

III.2.2.1. Préparation de l'extrait de plantes :	90
III.2.2.2. Synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de fer :	91
III.2.3. Techniques de caractérisation :	93
III.2.3.1. Propriétés structurales et morphologiques :	93
III.2.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) :	93
III.2.3.1.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) :	97
III.2.3.2. Propriétés optiques :	98
III.2.3.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible :	98
III.2.3.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :	100
III.3. Résultats et discussion	102
III.3.1. Phytoréduction des ions de fer et mécanisme impliqué :	102
III.3.1.1. Mécanisme :	103
III.3.2. Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de fer:	104
III.3.2.1. Caractérisations optiques:	104
III.3.2.1.1. Spectromètre d'absorption UV-visible:	104
III.3.2.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :	116
III.3.2.2. Caractérisations structurales et morphologiques:	122
III.3.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX):	122
III.3.2.2.2. Microscopie électronique à balayage:	131
III.4. Conclusion	135
Références bibliographiques	137

Chapitre IV : Etude de l'activité antioxydant

IV.1. Radicaux libres et stress oxydatif	144
IV.1.1. Les radicaux libres:	144
IV.1.2. Stress oxydatif:	145
IV.1.3. Les antioxydants:	166

IV.1.3.1. Définition:	146
IV.2. Evaluation de l'activité antioxydant	147
IV.2.1. Analyses statistiques:	147
IV.2.2. Réactifs chimiques:	148
IV.2.3. Préparation des suspensions des nanoparticules d'oxyde de fer :.....	148
IV.2.4. Activité antioxydant totale (CAT) :	149
IV.2.5. Réduction du Fer : FRAP (Ferric reducing antioxidant power) :	150
IV.2.6. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazil) :	152
IV.3. Résultats du test Antioxydant	153
IV.3.1. Capacité antioxydant totale (CAT) :	154
IV.3.2. Le pouvoir réducteur du fer (FRAP) :	156
IV.3.3. Piégeage du radical libre DPPH• (2,2-diphényl-1- picrylhydrazyl):	159
IV.3.4. Analyses statistiques:	165
IV.4. Conclusion	167
Références bibliographiques.....	169
Conclusion générale et perspectives.....	173
Annexes.....	176

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

La nanotechnologie est l'un des défis technologiques les plus importants du XXI^e siècle. La recherche dans ce domaine se développe et se développe rapidement dans le monde entier. Une contribution majeure dans ce domaine est le développement de nouveaux nanomatériaux avec diverses applications [1].

La bionanotechnologie a émergé comme une combinaison de biotechnologie et de nanotechnologie pour développer de nouvelles nanotechnologies respectueuses de l'environnement et peu coûteuses pour la synthèse verte de nanomatériau. Les nanoparticules sont des groupes d'atomes dont la taille est limitée entre [1-100] nm et le mot "nano" est à l'origine un ancien mot grec signifiant nain et signifie très petit. Récemment, les nanoparticules d'oxyde métallique sont courantes en raison de leurs applications variées et de leurs merveilleux avantages [2].

La synthèse verte de nanoparticules (NPs) est une méthode économique. Près de 20000 plantes médicinales dans 91 pays et 12 espèces de ces 91 pays possèdent des plantes diverses [3]. En raison de la présence d'une variété de polyphénols et d'alcaloïdes, on prétend que les plantes contiennent des antioxydants, des médicaments antidiabétiques, des médicaments antidiarrhéiques, des médicaments anticancéreux, des médicaments antimicrobiens et des analgésiques. De tels composés sont également utilisés dans la production de métaux et NPs d'oxydes métalliques [4-7]. Selon la catégorie chimique, la fonction et la source, les composés obtenus à partir des plantes peuvent être classés comme (i) principaux métabolites, y compris les glucides, les protéines, les nucléotides, la chlorophylle, etc., qui sont directement critiques pour la croissance et le développement des plantes importantes rôle; (ii) les métabolites secondaires produits dans le métabolisme secondaire des plantes, tels que les alcaloïdes, les polyphénols, les terpènes, les saponines et les flavonoïdes [8]. Il a été observé que ces composés biosynthétiques sont inégalement répartis - non seulement dans le même pays mais même - dans la même espèce végétale. Des facteurs environnementaux et climatiques peuvent provoquer des changements quantitatifs et qualitatifs dans la distribution de ces composés biosynthétiques [9].

Ces dernières années, la synthèse verte de nanoparticules d'oxyde métallique a suscité une attention considérable. Un protocole très simple, efficace et respectueux de l'environnement a été développé pour synthétiser des nanoparticules vertes à l'aide d'un extrait aqueux de diverses plantes, les composés phénoliques extraits des plantes jouent un rôle majeur en tant qu'agent réducteur et pour le coiffage des ions métalliques lors de la synthèse.

La synthèse verte, la caractérisation et l'application de nanoparticules (NPs) deviennent un défi important en nanotechnologie. Cette technique est très sûre et écologique [10, 11].

Les NPs d'oxyde de fer sont composées de matériaux ferromagnétiques et présentent une forme de magnétisme inimitable [5]. La magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont les trois formes stables des oxydes de fer [12]. La structure cristalline des oxydes de fer peuvent être décrits comme des plans compacts d'anions d'oxygène avec des cations de fer dans des sites interstitiels octaédriques ou tétraédriques. De plus, les structures cristallines de Fe_3O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont identiques, tandis que dans $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, les ions oxygène sont dans un arrangement hexagonal compact et les ions Fe^{3+} occupent des sites octaédriques. De nombreuses méthodes sont décrites pour la préparation des NPs Fe_3O_4 , y compris le spray à la flamme [13], sol-gel [14], et à l'état solide [15]. Par rapport aux méthodes chimiques et physiques longues impliquant des processus complexes, les méthodes vertes sont plus faciles à utiliser et plus sûres [16].

En raison de son application croissante, la synthèse verte de nanoparticules d'oxyde métallique devient importante en tant que choix respectueux de l'environnement par rapport aux méthodes de fabrication conventionnelles. En raison de leurs caractéristiques structurales, optiques, catalytiques, électroniques et magnétiques importantes [17-19], la nanostructure des oxydes de métaux de transition et des semi-conducteurs a suscité un intérêt considérable dans de nombreux domaines de recherche tels que la chimie, la physique, la science des matériaux et la biotechnologie.

Les oxydes de fer sont disponibles dans la nature et peuvent être facilement synthétisés en laboratoire. Il existe environ 16 formes d'oxydes de fer, y compris les hydroxydes, les oxydes et les hydroxydes. Le comportement d'oxydation et de réduction lié au PH est mentionné et met en œuvre les interactions de l'eau entre les minéraux. Les pinces à cristal et la valence sont différentes uniquement, sinon, la constitution générale de Fe, O et/ou OH est similaire. La goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), l'akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$), la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), la magnétite (Fe_3O_4), la bernalite $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont quelques-uns des oxydes de fer importants [20].

L'objectif de ce travail est de développer un protocole de synthèse et la caractérisation de nanoparticules d'oxyde de fer par un procédé de chimie verte en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) à différentes concentrations de chlorure ferrique et étudier leur activité antioxydants.

Notre étude s'articule autour de quatre chapitres :

- ❖ Le premier chapitre traite d'une étude bibliographique menée sur les différentes espèces végétales utilisées dans la synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de fer (*Mentha Pulegium L*, *Artemisia herba-alba Asso* et *Punica Granatum L*)
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographique des nanoparticules, des méthodes de leur synthèse, des types et des propriétés chimiques et physiques.
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous présentons d'abord le protocole expérimental développé, expliquons les techniques d'analyse et de caractérisation adoptées, et discutons les résultats de la caractérisation.
- ❖ Dans le quatrième chapitre, nous avons évalué l'activité antioxydante d'échantillons de nanoparticules d'oxyde de fer.

Enfin, la conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus et les points de vue qu'il convient d'approfondir pour une étude plus approfondie.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- [1] **J. Sivakumar, C. Premkumar, P. Santhanam, N. Saraswathi**, Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using *Calotropis gigantea* Leaf, *African Journal of Basic & Applied Sciences* 3 (2011).
- [2] **A.P. Nikalje**, Nanotechnology and its applications in medicine, *Med chem* 5(2) (2015) 081-089.
- [3] **R.A. Halberstein**, Medicinal plants: historical and cross-cultural usage patterns, *Annals of epidemiology* 15(9) (2005) 686-699.
- [4] **J. Singh, T. Dutta, K.-H. Kim, M. Rawat, P. Samddar, P. Kumar**, 'Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation, *Journal of Nanobiotechnology* 16(1) (2018) 1-24.
- [5] **F.M. Abdel-Haleem, E. Gamal, M.S. Rizk, R.M. El Nashar, B. Anis, H.M. Elnabawy, A.S.G. Khalil, A. Barhoum**, t-Butyl calixarene/Fe₂O₃@MWCNTs composite-based potentiometric sensor for determination of ivabradine hydrochloride in pharmaceutical formulations, *Materials Science and Engineering: C* 116 (2020) 111110.
- [6] **M.M. Said, M. Rehan, S.M. El-Sheikh, M.K. Zahran, M.S. Abdel-Aziz, M. Bechelany, A. Barhoum**, Multifunctional Hydroxyapatite/Silver Nanoparticles/Cotton Gauze for Antimicrobial and Biomedical Applications, *Nanomaterials* 11(2) (2021).
- [7] **A. Rastogi, P. Singh, F.A. Haraz, A. Barhoum**, Chapter 19 - Biological synthesis of nanoparticles: an environmentally benign approach, in: A. Barhoum, A.S. Hamdy Makhoulouf (Eds.), *Fundamentals of Nanoparticles*, Elsevier 2018, pp. 571-604.
- [8] **O.R. Alara, N.H. Abdurahman, C.I. Ukaegbu, N.H. Azhari, N.A. Kabbashi**, Metabolic profiling of flavonoids, saponins, alkaloids, and terpenoids in the extract from *Vernonia cinerea* leaf using LC-Q-TOF-MS, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 41(11) (2018) 722-731.
- [9] **A. Szakiel, C. Pączkowski, M. Henry**, Influence of environmental abiotic factors on the content of saponins in plants, *Phytochemistry Reviews* 10(4) (2011) 471-491.
- [10] **M. Zare, K. Namratha, S. Alghamdi, Y.H.E. Mohammad, A. Hezam, M. Zare, Q.A. Drmosh, K. Byrappa, B.N. Chandrashekar, S. Ramakrishna, X. Zhang**, Novel Green Biomimetic Approach for Synthesis of ZnO-Ag Nanocomposite; Antimicrobial Activity

against Food-borne Pathogen, Biocompatibility and Solar Photocatalysis, Scientific Reports 9(1) (2019) 8303.

[11] **A. Naseer, A. Ali, S. Ali, A. Mahmood, H. Kusuma, A. Nazir, M. Yaseen, M. Khan, A. Ghaffar, M. Abbas**, Biogenic and eco-benign synthesis of platinum nanoparticles (Pt NPs) using plants aqueous extracts and biological derivatives: environmental, biological and catalytic applications, Journal of Materials Research and Technology 9(4) (2020) 9093-9107.

[12] **S.A. Jayanthi, D.M.G.T. Nathan, J. Jayashainy, P. Sagayaraj**, A novel hydrothermal approach for synthesizing α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ mesoporous magnetic nanoparticles, Materials Chemistry and Physics 162 (2015) 316-325.

[13] **B.M. Kumfer, K. Shinoda, B. Jeyadevan, I.M. Kennedy**, Gas-phase flame synthesis and properties of magnetic iron oxide nanoparticles with reduced oxidation state, Journal of Aerosol Science 41(3) (2010) 257-265.

[14] **O.M. Lemine, K. Omri, B. Zhang, L. El Mir, M. Sajieddine, A. Alyamani, M. Bououdina**, Sol-gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles and their magnetic properties, Superlattices and Microstructures 52(4) (2012) 793-799.

[15] **D.L. Paiva, A.L. Andrade, M.C. Pereira, J.D. Fabris, R.Z. Domingues, M.E. Alvarenga**, Novel protocol for the solid-state synthesis of magnetite for medical practices, Hyperfine Interactions 232(1) (2015) 19-27.

[16] **S. Prasad, V. Kumar, S. Kirubanandam, A. Barhoum**, Chapter 11 - Engineered nanomaterials: nanofabrication and surface functionalization, in: A. Barhoum, A.S.H. Makhoulf (Eds.), Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures, Elsevier 2018, pp. 305-340.

[17] **G. Singhal, R. Bhavesh, K. Kasariya, A.R. Sharma, R.P. Singh**, Biosynthesis of silver nanoparticles using Ocimum sanctum (Tulsi) leaf extract and screening its antimicrobial activity, Journal of Nanoparticle Research 13(7) (2011) 2981-2988.

[18] **C. Vidya, S. Hiremath, M. Chandraprabha, M.L. Antonyraj, I.V. Gopal, A. Jain, K. Bansal**, Green synthesis of ZnO nanoparticles by Calotropis gigantea, Int J Curr Eng Technol 1 (2013) 118-120.

[19] **S. Talam, S.R. Karumuri, N. Gunnam**, Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles, ISRN Nanotechnology 2012 (2012) 6.

[20] **P. Karpagavinayagam, C. Vedhi**, Green synthesis of iron oxide nanoparticles using Avicennia marina flower extract, Vacuum 160 (2019) 286-292.

CHAPITRE I

Étude Ethnobotanique des Plantes Médicinales

La *menthe sauvage* ou *menthe pouliot* est une herbe très similaire à la menthe ordinaire, son nom scientifique est (en latin: *Mentha pulegium L.*). Elle est également appelée *flio* en Afrique du Nord-Ouest. C'est une plante herbacée appartenant à la famille des *labies*, car cette herbe pousse dans les zones humides et est originaire d'Europe, du Moyen-Orient et d'Afrique du Nord, et ses utilisations remontent aux anciens *Grecs* et à l'*Empire romain*. L'herbe à chat a traditionnellement été utilisée comme herbe de cuisine et comme remède populaire. La raison pour laquelle le thé à l'herbe à chat est si populaire est ses effets relaxants. Il améliore également la digestion et élimine les douleurs et les irritations d'estomac. Les feuilles de cataire contiennent de grandes quantités de vitamines qui sont également très bénéfiques pour l'homme, contenant de grandes quantités de vitamines E, C, A, et elles contiennent d'excellents antioxydants [1], ainsi que des composés phytochimiques primaires, les isomères de la népétalactone, qui sont des substances sédatives.

L'*Artemisia blanche* (nom scientifique *Artemisia herba-alba*) est une plante herbacée vivace sauvage, d'une hauteur de 20 à 80 cm, de la famille des composés, dont les feuilles ont une odeur aromatique forte et agréable. Les feuilles de plusieurs de ses variétés sont couvertes de duvet blanc. Il est utilisé en médecine, brouté par le bétail et classé comme épice sec. Il pousse dans les climats tempérés du monde entier dans des sols secs et semi-arides. L'absinthe présente de nombreux avantages car elle contient un grand nombre de substances et de composés efficaces, et de nombreuses études et recherches ont montré les avantages de l'absinthe en tant que phytochimique contre le cancer du côlon et ont souligné l'importance de l'extrait d'absinthe blanche en tant que principale source de certains antioxydants naturels [2].

La grenadier (*Punica granatum L.*) est un fruit d'automne très répandu et apprécié de nombreuses personnes, en raison de son goût et de sa forme merveilleuse, qui a toujours été célèbre depuis l'Antiquité, car il est originaire de la région d'Iran et a été amené en Égypte en 1600 avant JC. Il présente de nombreux avantages, car certaines études indiquent que boire du jus de grenade quotidiennement réduit la pression artérielle systolique, et le jus et le zeste de grenade contiennent de puissants antioxydants tels que l'oscalagène, et les dernières études indiquent que l'activité antioxydante du grenadier est trois fois supérieure à celle du thé vert [3]. Effet anti-inflammatoire Il convient de noter que les propriétés antibactériennes et antifongiques de la grenade peuvent jouer un rôle dans la réduction du risque d'infection par certains types d'infections bactériennes et d'inflammations pouvant affecter l'homme [4].

I. Monographies de plantes médicinales :

I.1. L'espèce *Mentha pulegium* L.

I.1.1. Étymologie

Le nom « pouliot » vient du mot latin *pulegium*, qui est dérivé de *pulex*: la puce; C'est une plante qui a une propriété anti-puces [5]. *Mentha pulegium* L. (*Pennyroyal*), populaire auprès des Arabes sous le nom familier de "fliyou", est utilisé depuis l'Antiquité dans la médecine populaire [6].

Scientific name: *Mentha pulegium* L. (*Lamiaceae*)

French vernacular names: *Pennyroyal, Pouliot.*

Vernacular name: Feliou , فليو, Afilgou, Felgou, Moursal, Tamarsa.

I.1.2. Position Systématique

Le **Tableau (I.1)** ci-dessous représente la classification de *Mentha pulegium* L. dans la systématique par les botanistes est la suivante [7, 8]:

Tableau (I.1) : Classification de la plante de Mentha pulegium L.

Règne	Plantes
Sous règne	cormophyte
Embranchement	Phanérogames ou Spermaphytes
Sous-embranchement	Angiospermes
Classe	Eudicots
Sous-classe	Astéridées
Ordre	Lamiales
Famille	Lamiacées
Sous-famille	Saturéinées
Genre	<i>Mentha</i>
Espèce	<i>Mentha pulegium</i> L.
Nom vernaculaire algérien : fliyou.	Français : La menthe pouliot.

I.1.3. Description botanique

La famille des lamiacées, également connue sous le nom de labiées, comprend environ 258 genres pour 6900 espèces à peu près cosmopolites; cependant dont la plus grande partie est amassée dans le bol méditerranéen [9]. Le genre *Mentha* comprend 25 à 30 espèces présentes dans le monde [10].

La menthe poivrée est une plante vivace herbacée et aromatique appartenant à la famille des Labiacées [11]. Depuis l'Antiquité, nos ancêtres l'utilisaient dans de nombreux domaines, notamment en médecine et en repoussant les insectes [12].

Mentha pulegium L. est une plante vivace atteignant 0,4 m (1 pi 4 po) sur 0,6 m (2 pi) [13] **Figure (I.1) et (I.2)** . Il est en fleur d'août à octobre et les graines mûrissent de septembre à octobre. L'espèce est hermaphrodite (à des organes mâles et femelles) et est pollinisée par les abeilles.

Mentha pulegium L. est une plante à tiges dressées, sa saveur est fortement aromatique et son odeur est intense. Les plantes produisent des feuilles vertes éblouissantes avec une saveur de parfum citronné. Les tiges de surface carrée sont à peu près dressées, verdâtres ou grisâtres, exceptionnellement ramifiées. Les feuilles, inversées et petites, sont pratiquement des feuilles ovales ou elliptiques entières utilisées dans les plats de poisson et de poulet, les mélanges de légumes verts, les soupes et les boissons au thé, avec un court pétiole. C'est une plante glabre de 10 à 30 cm avec des inflorescences encadrées par diverses verticilles épaisses [7], verdoyantes et enlevées. Les jeunes feuilles et les pointes peuvent être récoltées 30 jours après le repiquage [14]. C'était une plante médicinale utilisée pour soulager les maux de tête, mais elle contenait également des toxines utilisées pour provoquer une fausse couche.



Figure (I.1): Photo de Mentha pulegium L.



Figure (I.2): Représentation schématique de Mentha pulegium L.

I.1.4. Origine et répartition géographique

I.1.4.1. Dans le monde:

Mentha pulegium a une distribution Europe-sud tempérée [15], avec sa limite nord absolue dans les îles britanniques [16]. Il est répandu en Europe, son aire de répartition s'étendant dans toute la Méditerranée, la Macaronésie, l'Asie et l'Afrique du Nord [17], la limite sud de l'aire de répartition étant atteinte à Madère. *M. pulegium* est naturalisé en Amérique du Nord et du Sud et est considéré comme une espèce exotique envahissante en Australie **Figure (I.3)**.

L'origine de la *Mentha pulegium* L. remonte à l'Europe, à l'Afrique du Nord et au Moyen-Orient [18]. L'utilisation documentée de la plante remonte aux anciennes cultures grecque, romaine et médiévale, et son nom serait lié au mot latin *pulex*, ce qui signifie puce. Il était couramment utilisé dans la cuisine par les Grecs et les Romains. Dans le livre de cuisine romain de *Gavius Apicius*, il mentionne l'utilisation de la plante dans de nombreuses recettes, souvent avec la coriandre et l'origan (marjolaine).

Lorsque nous parlons de l'utilisation de *Mentha pulegium* L. dans les temps anciens, il s'agit de l'herbe en question, car la variété américaine n'a pas été découverte et le terme n'est utilisé que vaguement. Jusqu'à la colonisation des Européens. Et nous parlons de cette herbe dans les temps anciens. En 421 avant JC, Aristophane écrivit dans sa pièce "Peace"[19].

- Principaux pays producteurs: États-Unis, Maroc et Espagne.
- Principaux pays exportateurs: Les États-Unis sont le principal exportateur d'huile essentielle de la *Mentha pulegium* L [20].

Mentha pulegium L. est très répandue dans l'aire méditerranéenne, elle est connue sous le nom de « menthe pouliot ». *M. pulegium* L. est originaire d'une vaste zone couvrant l'Asie centrale, le Moyen-Orient, l'Europe et l'Afrique du Nord. Il a été introduit dans les Amériques, dans certaines régions d'Asie, au Mozambique, en Australie et en Nouvelle-Zélande. Il se répand dans les zones humides et est parfois utilisé comme épice pour ses feuilles très aromatiques. C'est une espèce répandue dans toute l'Europe, l'Asie, l'Amérique et l'Afrique du Nord (du Maroc à l'Égypte) [21].

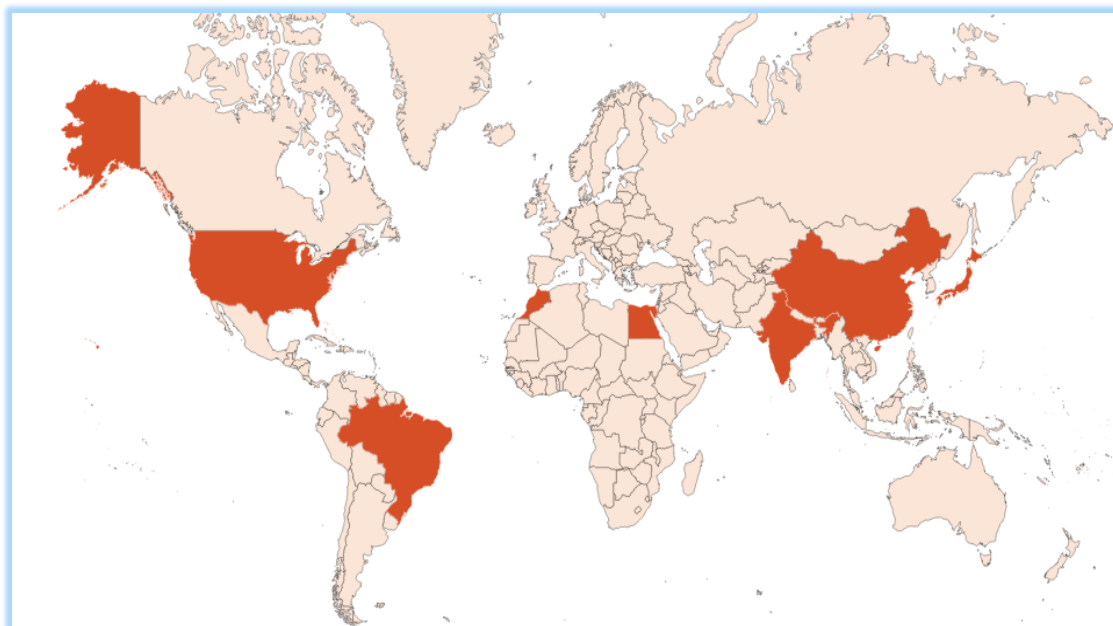


Figure (I.3) : Origine et distribution géographique de *Mentha pulegium L.*

I.1.4.2. En Algérie:

En Algérie, *Mentha pulegium L.* est répandue dans tous les États, où elle pousse spontanément [7]. On le trouve en abondance dans les zones humides et marécageuses, dans les plaines et les montagnes, et est largement cultivé dans les zones désertiques et semi-désertiques.

I.1.5. Composition phytochimique de *Mentha pulegium L.*

L'un des résultats, publié dans la revue faisant autorité "Chemistry and Biodiversity" de la maison d'édition "Wiley" **Tableau (I.2)**, obtenu pour la teneur totale en phénol et la teneur totale en flavonoïdes a indiqué qu'une grande quantité de ces composés était présente dans de deux extraits : aqueux et méthanolique de *M. Pulegium* [22].

Tableau (I.2): Teneur totale en phénol et flavonoïde de *M. pulegium* de deux extraits : aqueux et méthanolique [22].

	Contenu total en phénol mg EAG /g d'extrait	Contenu total en flavonoïdes mg EQ /g d'extrait
EACMP	124.27±0.55	12.70±0.00
EMMP	157.92±1.91	18.58±0.08

EACMP: Extrait aqueux chaude de *M. pulegium*; EMMP: Extrait méthanolique de *M. pulegium*; EAG : Équivalent d'acide gallique; EQ: Equivalent quercétine

Le **Tableau (I.3)** montre les résultats de la détection chimique à l'aide de réactifs que l'extrait aqueux chaude de la plante de *Mentha pulegium L.* contient des tanins, des glycosides, des saponines et des huiles volatiles, comme pour les terpènes, alcaloïdes, phénols et flavones. Et les résines n'ont pas remarqué. Alors que l'extrait éthanolique chaud contient toutes sortes des saponines, tanins, alcaloïdes, stéroïdes, flavones, phénols, huiles volatiles, terpènes, coumarines et glycosides. Aucune résine n'a été trouvée [23].

Tableau (I.3) : Composants phytochimiques des extraits aqueux et éthanolique pour feuilles de *Mentha pulegium L.*[23]

Composants phytochimiques actifs	Extrait de feuilles de <i>Mentha pulegium L.</i>	
	Aqueux	Éthanolique
Température	24	25
Saponines	+	+
Flavonoïdes	+	+
Terpènes	+	+
Stéroïdes	-	+
Coumarines	-	+
Huiles volatiles	+	+
Tanins	+	+
Résines	-	-
Alcaloïdes	+	+
Les glycosides	+	+
Phénols	+	+
Protiens	-	-
Glucides	+	+

(+) = La substance est présente dans l'extrait.

(-) = la substance n'est pas présente dans l'extrait.

I.2. L'espèce *Artemisia herba-alba*

I.2.1. Étymologie

Le genre *Artemisia* L. (Armoises) (Découvert par Tournefort en 1700) a sa place dans la famille des Astéracées, une sous-famille des Corymbifera ou Radiés, sous-tribu d'Anthémidées. avec environ 522 espèces [24]. Le nom latin d'*Artemisia* aurait deux origines potentielles: soit du nom grec de *Diane*, ou est dérivé de la déesse grecque de la chasse *Artémis*, qui dirigeait aux accouchements et aidait les femmes malades, soit du nom de l'époux de *Mausole*, roi de Carie [25].

Artemisia herba-alba Asso, L'armoise blanche, On le trouve en abondance dans les hautes plaines du Maghreb, largement connu en arabe sous le nom de "šših" ("azézéré" en tamâhaq). *Artemisia herba alba* est une espèce d'Afrique du Nord.

Scientific name: *Artemisia herba-alba* (wormwood).

French vernacular names: *Armoise herbe blanche* Asso ou *Seriphidium herba-alba* (Asso.) Soják); Armoise blanche.

Vernacular name: šših, الشيح; ših (Chaouia) [26]; šših, ccih; izri (Mozabite) [27]; Ifsi, azézéré (Tamâhaq) [28].

I.2.2. Position Systématique

Le **Tableau (I.4)** ci-dessous représente la classification de *Artemisia herba-alba* dans la systématique par les botanistes est la suivante [29, 30] :

Tableau (I.4) : Classification de la plante d'*Artemisia herba alba* Asso.

Règne	Plantes
Sous règne	Tracheobionta
Embranchement	Phanérogames ou Spermaphytes
Sous-embranchement	Angiospermes
Classe	Eudicots
Sous-classe	Astéridées
Ordre	Asterales
Famille	Astéracées
Sous-famille	<i>Corymbifera</i>
Genre	<i>Artemisia</i>
Espèce	<i>Artemisia herba alba</i> Asso.
Nom vernaculaire algérien : Chih, šših	Français : Armoise blanche

I.2.3. Description botanique

Artemisia herba alba Asso. est une plante qui se propage dans les climats désertiques et semi-désertiques **Figure (I.4)** . Où il pousse dans les hautes plaines et les déserts du Moyen-Orient et d'Afrique du Nord. C'est une plante herbacée aux tiges ligneuses et ramifiées de 30 à 50 cm de long. Les feuilles sont courtes, très feuillées avec une souche épaisse. Sessiles, pubescentes et argentées. Les capitules sont regroupés en petits paniers allongés et étroits de 1,5 à 3 mm contenant 3 à 6 fleurs jaunâtres par capitule toutes hermaphrodites et ovoïdes [31]. L'involucre est à bractées imbriquées, les externes orbiculaires et pubescentes. Les bractées externes de l'involucre sont orbitales et convexes., La formule florale correspondante est : 5S+5P+5E+2C.



Figure (I.4): Photo de *Artemisia herba alba* Asso.

1.2.3.1. Partie souterraine

L'*Artemisia herba alba* Asso a une racine principale, un bois épais, complètement différent des racines secondaires, qui s'étendent dans le sol comme la racine principale. Le système racinaire est caractérisé par un grand nombre de très nombreuses branches latérales et une extension peu profonde entre 2 et 5 cm de profondeur. Ce plan racinaire se caractérise par une croûte calcaire en surface **Figure (I.5)**. Le système racinaire pénètre dans le sol sur une profondeur de 40 à 50 cm et ne se ramifie qu'à cette profondeur lorsque le manteau pousse dans une zone humide [32].

La biomasse racinaire diminue à mesure que la profondeur augmente, car très peu de racines se trouvent à 50 cm de profondeur [33].

1.2.3.2 Partie aérienne

La partie aérienne est présentée en quatre parties qui sont la tige, les feuilles, les rameaux et les fleurs.

❖ La tige:

La plante *Artemisia herba alba* Asso a une tige principale épaisse, rougeâtre et très ramifiée, à travers laquelle s'étendent de nombreuses tiges secondaires ramifiées qui sont minces par rapport à la tige principale; La taille de la tige varie de 30 à 50 cm [34].

❖ Les feuilles et les rameaux

La plante d'*Artemisia herba alba* Asso est caractérisée par des feuilles courtes et très petites qui sont blanches, laineuses, argentées et pinnatipartites, ce qui réduit considérablement le processus de transpiration et permet ainsi à la plante de stocker de l'eau et donc de résister à la sécheresse [32]. La croissance végétative d'*Artemisia herba alba* Asso se produit à l'automne avec les grandes feuilles, puis à la fin de l'hiver et au printemps les jeunes feuilles [35].

❖ La fleur

La plante d'*Artemisia herba alba* Asso fleurit à l'automne de septembre. Les fleurs sont jaunes et groupées en capitules; Chaque fruit contient une graine. La fleur est constituée d'inflorescences. Il est très petit, étroit (1 à 1,5 mm) et de forme ovale avec 3 à 8 fleurs, toutes hermaphrodites. Généralement, les capitules basiflores hermaphrodites sont insérés directement sur l'axe et sans aucun support [36].



Figure (I.5): Morphologie générale de plante d'*Artemisia herba-alba* Asso [37].

I.2.4. Origine et répartition géographique

I.2.4.1. Dans le monde:

Artemisia herba-alba est l'une des espèces les plus caractéristiques des régions arides en particulier dans le bassin méditerranéen [38] **Figure (I.6)**. On le trouve en abondance dans les plaines marocaines, aux îles Canaries et en Afrique du Sud. Surtout dans le nord de la Méditerranée, et relativement abondant dans la péninsule ibérique, en particulier dans le centre, l'est et le sud-est de l'Espagne [39], et dans le sud de la France, il est rare [38]. En Afrique du Nord, *Artemisia herba-alba* est répandue dans les régions arides et semi-désertiques des pays du Maghreb (comme l'Algérie, le Maroc et la Tunisie) et s'étend vers l'est vers la Libye et l'Égypte [40-43].



Figure (I.6): Distribution géographique d'*Artemisia herba-alba* dans le bassin méditerranéen[44].

I.2.4.2. En Algérie:

En Algérie, il pousse dans les zones steppiques sur une bande longue de 1200 km, et il s'étend de la frontière tunisienne à la frontière marocaine, région d'élevage de moutons nomades **Figure (I.7)**. Il a une bonne valeur nutritive et une composition d'huiles essentielles qui ont des propriétés antiseptiques, anthelminthiques et antispasmodiques. Ces résultats illustrent son utilisation en médecine traditionnelle et en alimentation animale [45].

Elle affectionne les climats secs et chauds et forment des groupes de population importants dans les zones désertiques. Il est le plus répandu dans les hautes terres, mais est rare dans le nord du Sahara.

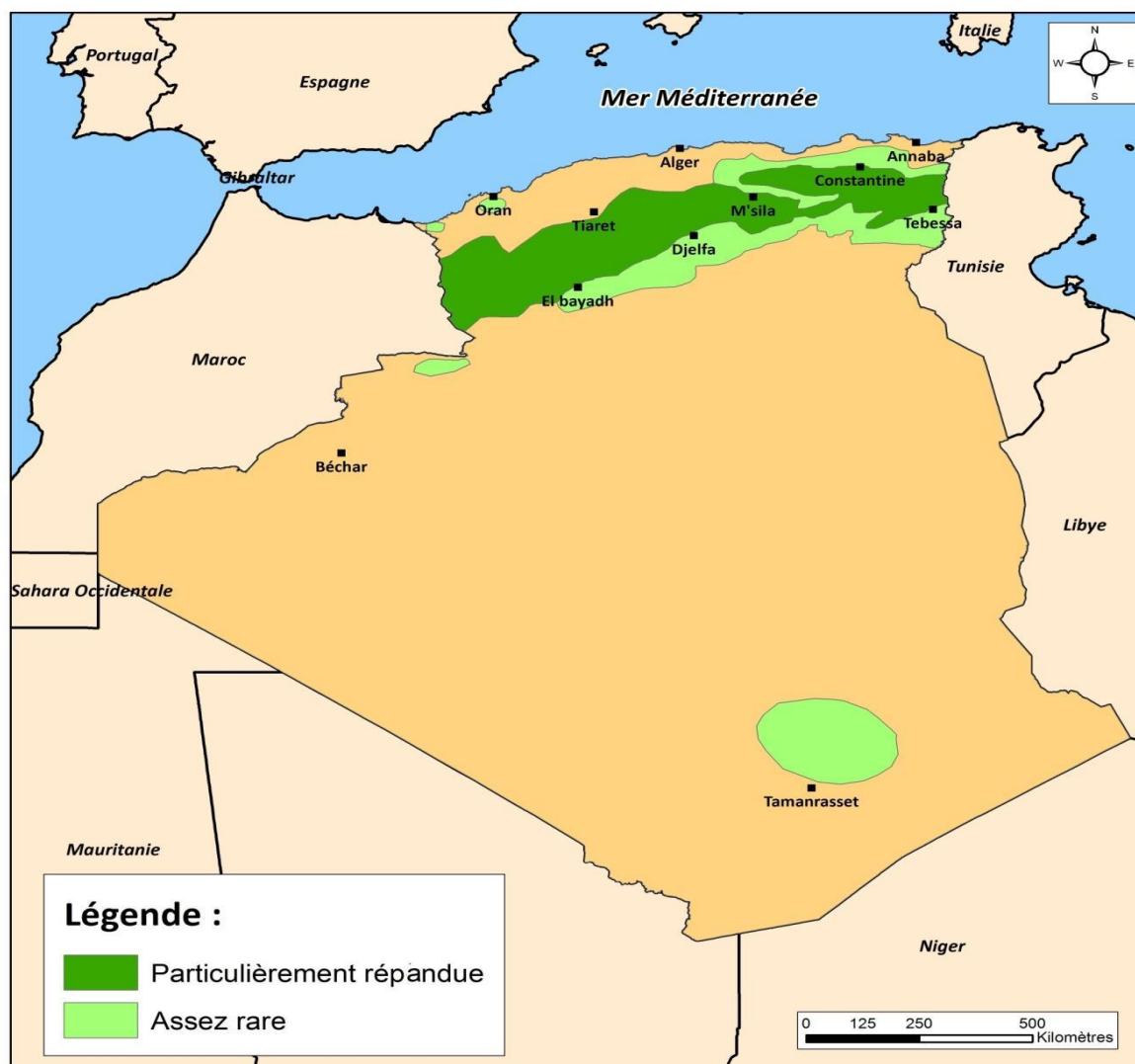


Figure (I.7) : Répartition géographique d'*Artemisia herba-alba* en Algérie [7].

I.2.5. Composition phytochimique d'*Artemisia herba alba* Asso.

Les études phytochimique sur les espèces d'*Artemisia* indiquent que toutes les classes de composés phytochimique sont présentes dans le genre avec une référence particulière aux terpènes et aux flavonoïdes selon Wright (2002) [46]. Différents extraits obtenus par différentes techniques d'*Artemisia Herba-alba* utilisés pour la quantification du contenu phénolique total, des flavonoïdes et des tanins condensés. Les résultats peuvent être vus dans le [Tableau \(I.5\)](#). Le niveau de la teneur phénolique totale dans les différentes techniques d'extraction allait de $(24,27 \pm 0,6)$ mg EAG / g à $(35,7 \pm 0,5)$ mg EAG / g. La teneur en flavonoïdes de l'équivalent

catéchine varie de $(10,8 \pm 0,1)$ mg EC / g à $(16,5 \pm 0,2)$ mg EC / g. Les tanins condensés exprimés en équivalents catéchine varient de $(4,8 \pm 0,1)$ mg EC / g à $(6,5) \pm 0,09$ mg CE / g. Les quantités les plus élevées de composés phénoliques, de flavonoïdes, de tanins condensés et d'anthocyanes apparaissent dans l'extraction classique (EC) et l'extraction par ultrasons (EU) [47].

Tableau (I.5) : Teneur phénolique total, flavonoïdes et tanins condensés des différentes méthodes Extrait obtenu par EC, ES, EM et EU [47].

Extraction technique	Contenu phénolique mg EAG / g	Contenu flavonoïdes mg EC/g	Tanins condensés mg EC/g
EC	0.5±35.7	0.2±16.59	0.09±6.57
EU	14.27±0.5	10.87±0.1	3.89±0.07
ES	24.27±0.3	15.51±0.2	5.42±0.08
EM	17.27±0.4	12.87±0.1	4.18±0.08

EAG : Équivalent d'acide gallique ; EC : Équivalent de catéchine ; EC : Extraction classique ; EU : Extraction par ultrasons ; ES : Extraction au Soxhlet ; EM : Extraction assistée par micro-ondes;

L'étude a été menée sur trois extraits de l'espèce végétale *d'Artemisia Herba-alba* de la région d'Al-Bayad en Algérie. De nombreux composés phytochimique tels que les terpénoïdes, les flavonoïdes, les tanins et les phénols ont été trouvés dans ces plantes. Les résultats sont présentés dans le **Tableau (I.6)** [48].

Tableau (I.6) : Les résultats de criblage phytochimique de différents extraits de parties aériennes d'*Artemisia herba-alba*.

	Extrait méthanolique	Extrait éthanolique	Extrait hexanique
Terpénoïdes	+	-	+++
Phénols	+	+	-
Flavonoïdes	+++	+++	-
proanthocyan	+++	++	-
Tanins	+++	+++	-
Tanins catéchiques	-	-	+++

I.3. L'espèce *Punica Granatum* L

I.3.1. Étymologie

La grenade est un arbre fruitier qui appartient à la famille des *Punicacées* qui comprend trois espèces différentes, *Punica protopunica*, *Punica nana* et *Punica granatum*. Le premier à donner un nom du genre *Punica* fut donné par "Carl von Linné" en référence au nom latin du grenadier attribué par Pline – *Malum punicum* (même si on trouve aussi le nom de *Malum granatum*) signifiant ‘pomme carthaginoise’, c'est le nom romain de la ville de Carthage, où poussent les meilleurs grenadiers [49]. Ce qui signifie aussi pomme à grains et *Malum punicum* qui signifie pomme de Phénicie [50-52].

La grenade s'appelle la pomme punique, c'est *Malumpunicum de Pline*, et on l'appelle aussi la *Pomme de Carthage*. Après cela, il a changé son nom en *Punica granatum*. *Punica* en mémoire des guerres puniques ou peut-être pour *Puniceus* qui signifie rouge écarlate en latin, et *granatum* pour la multiplicité des graines trouvées dans le fruit [53].

La grenade a été mentionnée comme un arbre sacré symbolique dans le Coran (le fruit du paradis), et elle a également été mentionnée dans la Bible et les anciens pharaons et dans les mythologies des Grecs.

Scientific name: *Punica granatum*; pomegranate.

French vernacular names: grenadier commun; grenadier; les grenades

Vernacular name: Romane, الرمان [50]; “Taroumant” des berbères [7].

I.3.2. Position Systématique

Le grenadier, *Punica granatum L.*, a été décrit par "Carl von Linné" et introduit dans sa classification systématique par les botanistes en 1753. La classification "APG" est la suivante dans le **Tableau (I.7)** ci-dessous [54] :

Tableau (I.7) : Classification APG de la plante de *Punica granatum L.*

Règne	Plantes
Sous règne	Viridaeplantae
Embranchement	Spermaphytes
Sous-embranchement	Angiospermes
Classe	Magnoliopsida
Sous-classe	Astéridées
Ordre	Myrtales
Famille	Punicoideae Luerss
Sous-famille	<i>Corymbifera</i>
Genre	<i>Punica</i>
Espèce	<i>Punica granatum L.</i>
Nom vernaculaire algérien : Romane, الرمان	Français : les grenades

En 1998, une classification moderne des angiospermes a été introduite par un groupe de botanistes, l'*Angiosperm Phylogeny Group* ou "APG". Cette nouvelle organisation se compose alors de 462 familles réparties dans 40 ordres [55]. Cette classification phylogénétique réorganise le règne végétal selon des critères moléculaires, et cette classification a été à nouveau révisée en 2003, donnant lieu à la classification phylogénétique "APGII", qui comprend 457 familles réparties en 45 ordres. Au sein de cette classification "APGII", la position du *Punica granatum L.*, est la suivante dans le **Tableau (I.8)** ci-dessous:

Tableau (I.8) : Classification APG II de la plante de *Punica granatum L.*

Règne	Plantes
Sous règne	Tracheophyta
Embranchement	Angiospermes
Sous-embranchement	Dicotylédones vraies
Classe	Magnoliopsida
Sous-classe	Rosidées
Ordre	Myrtales
Famille	Lythracées
Sous-famille	<i>Corymbifera</i>
Genre	<i>Punica</i>
Espèce	<i>Punica granatum L.</i>

Il faut donc toujours rappeler que dans cette nouvelle classification APG II (2003), la famille des *Punicacées* n'existe plus [56]. Parce que la plante de *Punica granatum L.*, est venue appartenir aux *Lythracées*, une famille de 30 genres et 600 espèces [55].

I.3.3. Description botanique

Le grenadier (*Punica granatum L.*) forme naturellement un arbuste ou sous-arbuste [57], brillant, étroit et oblong, plein. Un arbre adulte peut atteindre 5 à 10 m de hauteur, est dense [51], très ramifié à partir de la base du tronc et est un peu piquant **Figure (I.8)**. La tige est sinuose et a une écorce grise qui se ramifie en branches irrégulières légèrement épineuses au sommet. En général, il a une très longue durée de vie [58, 59]. La grenade est domestiquée depuis des milliers d'années. Les fruits produits par le grenadier sont appelés "*grenades*". La grenade ou la grenade sont des fruits comestibles. La grenade est consommée fraîche ou après avoir été transformée en jus de grenadine ou en sirop. Le grenadier et le fruit de la grenade ont des usages différents: les fruits de la grenade ont un rythme respiratoire faible et un rythme respiratoire non climatérique [60].

L'ingrédient principal est la pulpe acidulée. Depuis des milliers d'années, les propriétés médicinales du fruit et de l'écorce d'arbre sont très appréciées en médecine, notamment comme anti-vers et antibactérien. La grenade est plantée dans la plupart des régions au climat relativement chaud et sec et a besoin de températures élevées tout au long de la période de fructification pour faire mûrir les fruits [61].



Figure (I.8): Photo de Punica granatum L.

1.3.3.1. Partie souterraine

Dans Le grenadier (*Punica granatum L.*), la racine est ligneuse, noueuse, dure et très fibreuse. Il a une écorce d'environ un millimètre d'épaisseur, qui apparaît comme des fragments irréguliers. La surface externe de la racine de grenade est grise jaunâtre ou brune, montrant de grandes écailles de liège, des rides ou de grandes fissures. La surface intérieure jaune verdâtre est lisse et striée de manière linéaire.

1.3.3.2 Partie aérienne

La partie aérienne est présentée en quatre parties qui sont le tronc, les feuilles, les fleurs et les fruits.

❖ Tronc

La grenade est un grand arbre fruitier, qui a généralement un arbuste à côté et beaucoup de bourgeons. Selon le type et la région, leur hauteur varie de 3 à 6 mètres. Juste une jambe. Les rameaux sont relativement minces et épineux chez certaines espèces [62].

❖ Feuilles

Les feuilles de grenade sont brillantes, vert foncé, oblongues à ovales et mesurent 2,5 à 3 cm de long. Les feuilles sont disposées opposées et par paires se croisant alternativement à angle droit et regroupées sur de courtes branches **Figure (I.9)**. La face inférieure est vert clair

et montrant une nervure très saillante. Les feuilles du grenadier sont munis d'un court pétiole de 1 à 5 mm de long qui est généralement rougeâtre dessus [51].



Figure (I.9) : Photo des feuilles de Punica granatum L.

❖ Fleurs

La période de floraison normale des différentes variétés de grenade a généralement lieu entre mars, avril, juin et août. Elle dure de 10 à 12 semaines et même plus selon les espèces et les conditions géographiques [60]. L'inflorescence est une orange rouge feu, d'un diamètre de 4 à 6 cm (1,5 à 2,5 pouces) avec des pétales ridés et de nombreuses étamines. Les fleurs sont portées seules ou en petits groupes en biais par rapport à l'extrémité des petites branches **Figure (I.10)**.

La grenade est autofertile; Il porte sur le même arbre les fleurs mâles qui produisent le pollen, les fleurs femelles qui portent les ovules qui portent des fruits, les fleurs hermaphrodites fertiles en forme de "vase", les fleurs mâles stériles avec un style très court et des ovaires atrophiés (en forme de cloche) [63].



Figure (I.10) : Photo des fleurs de Punica granatum L.

❖ Fruits

La grenade est un fruit rouge-brun à rouge-violet. Une grenade a à peu près la taille d'une grosse orange, avec un diamètre de 7 à 12 cm, tandis que son poids varie entre 200 et 650 grammes [51, 64]. Les fruits sont de forme sphérique et sont des baies complexes [65], un peu aplaties, avec une couronne dure en forme de coupe **Figure (I.11)**. La coupe peut mesurer de 1 à 6 cm (1,5 à 2,5 pouces). L'intérieur du fruit est divisé en plusieurs boîtes ou compartiments, séparés par des sections légères. Chaque auberge est pleine d'Ariel. La plupart des graines sont entourées de pulpe rose à rouge pourpre, très juteuse, semi-acide (aryle), qui est la partie comestible. La pulpe est quelque peu astringente. Les grenades cultivées dans le nord de la Floride mûrissent de juillet à novembre, mais peuvent être produites toute l'année dans le sud de la *Floride*. Le fruit dans ses différentes parties contient de nombreux composés phytochimiques de haute valeur biologique: écorce, membranes blanches, arilles et pépins [66].



Figure (I.11) : Photo des fruits de Punica granatum L.

I.3.4. Origine et répartition géographique

I.3.4.1. Dans le monde:

La grenade (*Punica granatum L.*) était considérée comme l'un des premiers fruits domestiques cultivés depuis l'Antiquité. Les origines du grenadier remontent à l'Iran jusqu'à l'Himalaya dans le nord de l'Inde, et il est cultivé depuis l'Antiquité tout au long du Région méditerranéenne en Asie et en Afrique. Et l'Europe **Figure (I.12)**. Elle abrite l'Iran et les pays voisins qui se sont progressivement développés dans les régions d'Asie centrale jusqu'à l'Himalaya, l'ayatollah Anatolie, le Moyen-Orient et la région méditerranéenne, et elle a été transportée par des convois du désert pour son jus qui apaise sa soif. Il a voyagé vers le centre et le sud de l'Inde depuis l'Iran vers le premier siècle après JC, et aurait grandi en Indonésie en 1416. Il prospère également en Arizona et en Californie, et a été cultivé dans les pays méditerranéens, d'Asie du Sud et du Moyen-Orient. Kandahar, en Afghanistan, est célèbre pour sa grenade de haute qualité. Aujourd'hui, la grenade est cultivée dans la plupart des régions du monde, y compris l'Iran, l'Espagne, l'Italie, l'Afghanistan, l'Amérique, l'Inde, la Chine, la Russie, l'Ouzbékistan, le Maroc et la Grèce [67]. Les zones de culture les plus importantes sont l'Égypte, la Chine, l'Afghanistan et le Pakistan. Et le Bangladesh, l'Iran, l'Irak, l'Inde, la Birmanie et l'Arabie saoudite. L'Iran est l'un des plus grands producteurs de grenade au monde. En Iran, les provinces centrales de Yazd, Fars, Khorasan et Kerman ont les taux de production les plus élevés [68].

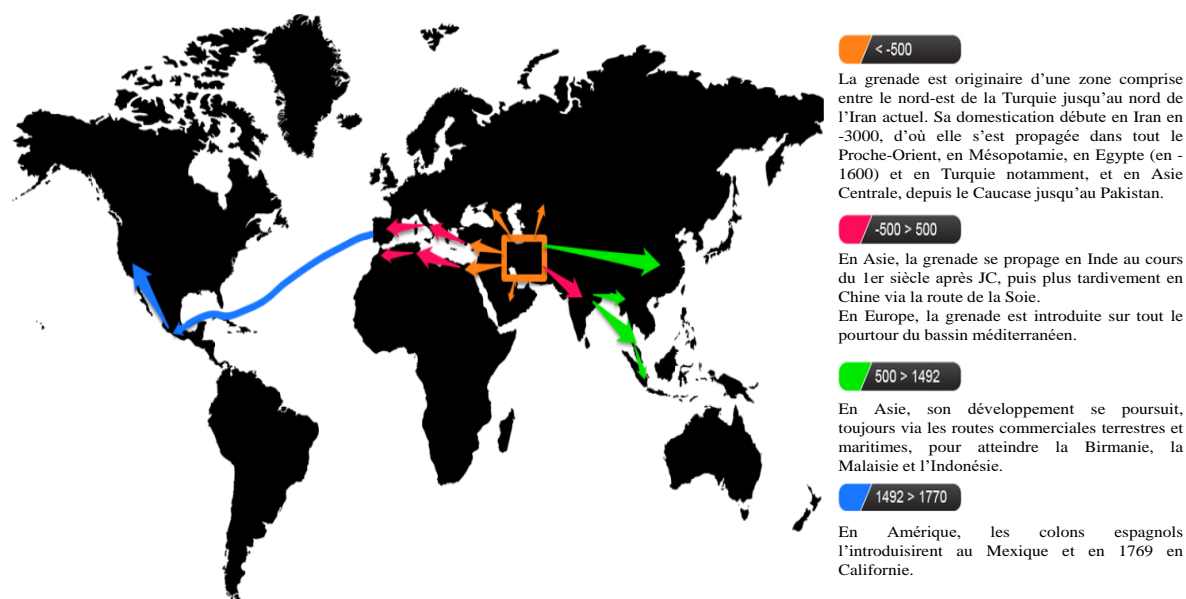


Figure (I.12) : Origine et distribution géographique de *Punica granatum L.*

I.2.4.2. En Algérie:

La grenade est répandue dans toute l'Algérie et est souvent semi-spontanée à Tell Algéroconstantinois [69]. Dans le nord de l'Algérie, différentes variétés de grenade (*Punica granatum L.*) sont produites dans la région de Mitidja. Il existe de nombreuses variétés de grenade aux qualités très différentes. Il existe quatorze variétés actuellement autorisées à la production et à la commercialisation par l'État [70]. Plusieurs types de grenade ont été signalés, en particulier dans le nord de l'Algérie, qui a un climat semi-humide. Dans les petits jardins de la région de Kabylie, la plaine de la Mitidja (Chleif, Tipaza, Blida, Ain Defla) et aussi dans le sud du pays (Ouargla, Adrar, etc.) [71].

I.3.5. Composition phytochimique de *Punica granatum L.*

Dans une étude menée par (Trabelsi A et al. 2020) [72], six extraits de feuilles de *Punica granatum L.* ont été préparés. Plusieurs solvants et méthodes d'extraction ont été utilisés, où le rendement d'extraction a été réduit de 0.5 à 20 % **Tableau (I.9)**. Les rendements les plus élevés ont été obtenus avec un extrait aqueux, et les rendements les plus faibles ont été obtenus avec un extrait d'acétate d'éthyle.

Tableau (I.9) : Rendements d'extraction, teneurs totales en phénols, flavonoïdes et tanins d'extraits de *P. granatum*[72].

Extraits						
	Extrait d'hexane	Extrait de chloroforme	Extrait d'acétate d'éthyle	Extrait d'éthanol	Extrait aqueux	Extrait TOF
Rendement d'extraction (%)	0.50	1.33	0.74	6.36	20.07	2.17
Phénols mg EAG / g MS	ND	49.24 ± 5.65	122.98 ± 1.27	238.63 ± 3.23	262.98 ± 5.11	382.27 ± 6.46
Flavonoïdes mg EQ / g MS	ND	ND	55.11 ± 5.92	231.77 ± 14.81	287.33 ± 15.55	492.88 ± 19.25
Tanins mg EAT / 100 g MS	ND	30.68 ± 0.91	56.13 ± 2.32	96.81 ± 2.27	125.92 ± 3.9	86.46 ± 2.1

EAG : Équivalent d'acide gallique; EAT: équivalents d'acide tannique; EQ: Equivalent quercétine ; FOT : total oligomères flavonoïdes

La production et la consommation de grenade (*Punica granatum L.*) a augmenté depuis le siècle dernier en raison de ses bienfaits pour la santé car elle contient un pourcentage élevé de composés bioactifs, tels que les acides phénoliques, les flavonoïdes et les tanins hydrolysés. Le **Tableau (I.10)** montre les composants phytochimiques des extraits d'écorces de fruits de *Punica granatum*. Tous les composants phytochimiques testés étaient présents dans l'extrait aqueux d'écorces de fruits de *P. granatum*, à l'exception des glycosides et des anthocyanes. Il a été observé que l'extrait éthanolique d'écorces de fruits de *Punica granatum* montrait la présence de tous les composants phytochimiques à l'exception des tanins, des glycosides et des anthocyanes. Tous les composants phytochimiques testés étaient présents dans l'extrait d'acétone d'écorces de fruits de *P. granatum*, à l'exception des alcaloïdes, des saponines et des anthocyanes [73].

Tableau (I.10) : Criblage phytochimique d'extraits d'écorces de fruits de *Punica granatum* L.[73]

phytochimiques testés	Extrait d'écorce de fruit <i>Punica Granatum</i> L		
	Aqueux	Éthanol	Acétone
Tanins	+	-	+
Saponines	+	+	-
Quinones	+	+	+
Terpénoïdes	+	+	+
Stéroïdes	+	+	+
Flavonoïdes	+	+	+
Phénols	+	+	+
Alcaloïdes	+	+	-
Les glycosides	-	-	+
Glycosides cardiaques	+	+	+
Coumarines	+	+	+
Anthocyane	-	-	-
Bétacyanine	+	+	+

(+) = La substance est présente dans l'extrait.

(-) = la substance n'est pas présente dans l'extrait.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- [1] **İ. Gülçin, A.C. Gören, P. Taslimi, S.H. Alwasel, O. Kılıc, E. Bursal**, Anticholinergic, antidiabetic and antioxidant activities of Anatolian pennyroyal (*Mentha pulegium*)-analysis of its polyphenol contents by LC-MS/MS, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 23 (2020) 101441.
- [2] **M.J. Mohammed, U. Anand, A.B. Altemimi, V. Tripathi, Y. Guo, A. Pratap-Singh**, Phenolic Composition, Antioxidant Capacity and Antibacterial Activity of White Wormwood (*Artemisia herba-alba*), *Plants* 10(1) (2021).
- [3] **M.I. Gil, F.A. Tomás-Barberán, B. Hess-Pierce, D.M. Holcroft, A.A. Kader**, Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing, *Journal of agricultural and food chemistry* 48(10) (2000) 4581-9.
- [4] **Z. Kaci-Meziane, L. Boutekrabt, D. Laidoudi, T. Moussaoui, N. Melahi, D. Ait Ouarab, M. Djeghboub, A. Meguetaoui**, Phytochemical assessment and antioxidant, antibacterial potential in three cultivars of pomegranate fruit "*Punica granatum L*" in North East Algeria, *AgroBiologia* 7(2) (2017) 589-602.
- [5] **J. Gamisans, D. Jeanmonod**, Catalogue des plantes vasculaires de la Corse (seconde édition), Conservatoire et Jardin Botaniques de la Ville de Genève, Genève (1993).
- [6] **M. Najem, L. Nassiri, J. Ibijbijen**, Vernacular names of plants between diversity and potential risks of confusion: Case of toxic plants used in medication in the central Middle Atlas, Morocco, *Journal of Pharmacy & Pharmacognosy Research* 9(2) (2021) 222-250.
- [7] **P. Quezel, S. Santa**, Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales, 1963.
- [8] **J.L. Guignard, F. Dupont**, Botanique. Systématique moléculaire. 23ème édition, Masson. 284p, 2004.
- [9] **M. Botineau**, Botanique systématique et appliquée des plantes à fleurs, Tec & doc 2010.
- [10] **H.J.D. Dorman, M. Koşar, K. Kahlos, Y. Holm, R. Hiltunen**, Antioxidant Properties and Composition of Aqueous Extracts from *Mentha* Species, Hybrids, Varieties, and Cultivars, *Journal of agricultural and food chemistry* 51(16) (2003) 4563-4569.
- [11] **E. Jahandiez, R. Maire**, Catalogue des plantes du Maroc:(Spermatophytes et Ptéridophytes). Tome troisième. Dicotylédones Gamopétales et Supplément aux volumes I et II, Minerva 1934.

- [12] **P. Singh, A.K. Pandey**, Prospective of Essential Oils of the Genus *Mentha* as Biopesticides: A Review, *Frontiers in plant science* 9 (2018) 1295-1295.
- [13] **T.S. Elias, P.A. Dykeman**, *Edible wild plants: a North American field guide to over 200 natural foods*, Sterling Publishing Company, Inc. 2009.
- [14] **G. Abdi, M. Shokrpour, S.A. Salami**, Essential Oil Composition at Different Plant Growth Development of Peppermint (*Mentha x piperita* L.) Under Water Deficit Stress, *Journal of Essential Oil Bearing Plants* 22(2) (2019) 431-440.
- [15] **C.D. Preston, M.O. Hill**, The geographical relationships of British and Irish vascular plants, *Botanical Journal of the Linnean Society* 124(1) (1997) 1-120.
- [16] **C.D. Preston**, Which vascular plants are found at the northern or southern edges of their European range in the British Isles?, *Watsonia* 26(3) (2007) 253-270.
- [17] **A. Stewart, D.A. Pearman, C.D. Preston**, *Scarce plants in Britain*, JNCC1994.
- [18] **N. Zekri, S. Amalich, A. Boughdad, M.A. El Belghiti, T. Zair**, Phytochemical study and insecticidal activity of *Mentha pulegium* L. oils from Morocco against *Sitophilus Oryzae*, *Mediterranean Journal of Chemistry* 2(4) (2013) 607-619.
- [19] **E. Panagiotarakou**, Aristophanes' Acharnians: pursuing peace with an iambic Peitho, (2009).
- [20] **N.Z. Mamadalieva, H. Hussain, J. Xiao**, Recent advances in genus *Mentha*: Phytochemistry, antimicrobial effects, and food applications, *Food Frontiers* 1(4) (2020) 435-458.
- [21] **J. Gamisans, D. Jeanmonod**, Complément au Prodrome de la flore corse. Annexe 3. Catalogue des plantes vasculaires de la Corse, Conserv. & Jardin Bot. Genève, 1993.
- [22] **O. Politeo, M. Bektašević, I. Carev, M. Jurin, M. Roje**, Phytochemical Composition, Antioxidant Potential and Cholinesterase Inhibition Potential of Extracts from *Mentha pulegium* L, *Chemistry & Biodiversity* 15(12) (2018) e1800374.
- [23] **N. hussein, Z. Nabeel**, Antimicrobial Effects of *Mentha Pulegium* Extract against *Staphylococcus Aureus* Bacteria, *Al-Mustansiriyah Journal of Science*; Vol 29, No 2 (2018) (2018).
- [24] **R.M. Lo Presti, C. Oberprieler**, Evolutionary history, biogeography and eco-climatological differentiation of the genus *Anthemis* L.(Compositae, Anthemideae) in the circum-Mediterranean area, *Journal of Biogeography* 36(7) (2009) 1313-1332.
- [25] **C. Gardon**, Contribution à l'étude anatomo-histologique du genre *Artemisia*: les *Artemisia* d'Algérie, (1913).

- [26] **M. Gaudry**, La Femme chaouia de l'Aurè Paris, Paul Geuthner (1929).
- [27] **J.-M. Dallet**, Dictionnaire kabyle-français, Société d'Etudes Linguistiques et Anthropologiques de France 1982.
- [28] **R. Maire**, Etudes sur la flore et la végétation du Sahara central, Imprimerie "La Typolitho" 1933.
- [29] **P. Quezel, S. Santa**, New flora of Algeria and southern desert regions, New flora of Algeria and southern desert regions. (1962).
- [30] **F. Dupont, J.-L. Guignard**, Botanique: systématique moléculaire, Elsevier masson 2007.
- [31] **G. Pottier-Alapetite**, Flore de la Tunisie: angiospermes, dicotylédones. Gamopétales, Ministère de l'Enseignement Supérieur de la Recherche Scientifique et le ... 1981.
- [32] **Y. Pourrat**, Comparaison des mécanismes de la résistance à la sécheresse chez deux plantes désertiques: *Artemisia herba alba* Asso et *Carex pachystylis* (J. Gay) Asch. et Graebn, (1974).
- [33] **A. Aidoud**, Les écosystèmes à Armoise blanche (*Artemisia herba-alba* Asso.), II phytomasse et productivité primaire, Biocénoses 4 (1989) 70-90.
- [34] **F.Z. Mouchem**, Contribution à l'étude des huiles essentielles de l'armoise blanche de trois localités de l'ouest algérien (Ras Elma, El Aricha et Mécheria) et leurs effets antimicrobiens, (2015).
- [35] **A. Akrouf**, Étude des huiles essentielles de quelques plantes pastorales de la région de Matmata (Tunisie), Cahiers Options Méditerranéennes 62 (2004) 289-292.
- [36] **P. Ozenda**, Flora and vegetation of the Sahara, CNRS 1991.
- [37] **E.P. Boissier**, Voyage botanique dans le midi de l'Espagne pendant l'anne 1837 : [Tomo de texto]/ par Edmond Boissier, Paris : Gide et C^{pie}, libraires-éditeurs 1845.
- [38] **S. Salido, L.R. Valenzuela, J. Altarejos, M. Nogueras, A. Sánchez, E. Cano**, Composition and infraspecific variability of *Artemisia herba-alba* from southern Spain, Biochemical systematics and ecology 32(3) (2004) 265-277.
- [39] **J. Vallès**, Contribución al estudio de las razas ibéricas de *Artemisia herba-alba* Asso, Boletim da Sociedade Broteriana série 60 (1987) 5-27.
- [40] **P. Quézel, S. Santa**, *Daucus*, Nouvelle Flore de L'Algérie et des Régions Désertiques Méridionales. Paris: Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique (1963) 659-63.
- [41] **A. Ouyahya**, Systématique du genre *Artemisia* au Maroc, (1987).

- [42] **H.N. Le Hourerou, A. de Cooperation Culturelle**, Bioclimatologie et biogéographie des steppes arides du Nord de l'Afrique: diversité biologique, développement durable et désertisation, (1995).
- [43] **A. Ferchichi**, Contribution à l'étude cytotaxonomique et biologique d'*Artemisia herba-alba* Asso en Tunisie présaharienne, *Acta botanica gallica* 144(1) (1997) 145-154.
- [44] **A. Aidoud**, Les écosystèmes steppiques à armoise blanche (*Artemisia herba-alba* Asso): Caractères généraux, *Biocénose: Bulletin d'écologie terrestre* 3 (1988) 12.
- [45] **M. Houmani, Z. Houmani, M. Skoula**, Intérêt de *Artemisia herba alba* Asso dans l'alimentation du bétail des steppes algériennes, *Acta Botanica Gallica* 151(2) (2004) 165-172.
- [46] **C.W. Wright, V. Artemisia**, Taylor & Francis, London and New York (2002).
- [47] **S.E. Laouini, A. Kelef, M.R. Ouahrani**, Free radicals scavenging activity and phytochemical composition of *Artemisia* (*Herba-Alba*) extract growth in Algeria, *Journal of Fundamental and Applied Sciences* 10(1) (2018) 268-280.
- [48] **M.M. Dif, F. Benali Toumi, H. Boukaaza, F. Mokaddem, M. Benyahia, S. Bouazza**, Teneur en composés phénoliques et activité antioxydante d'*Artemisia herba-alba* d'une région aride algérienne, *Phytothérapie* (2016).
- [49] **J. Jurenka**, Therapeutic applications of pomegranate (*Punica granatum* L.): a review, *Alternative medicine review* 13(2) (2008).
- [50] **E.D. Stover, E.W. Mercure**, The pomegranate: a new look at the fruit of paradise, *HortScience* 42(5) (2007) 1088-1092.
- [51] **D. Holland, K. Hatib, I. Bar-Ya'akov**, 2 Pomegranate: botany, Horticulture, Breeding, *Horticultural reviews* 35(2) (2009) 127-191.
- [52] **N. Haque, G. Sofi, W. Ali, M. Rashid, M. Itrat**, A comprehensive review of phytochemical and pharmacological profile of Anar (*Punica granatum* Linn): A heaven's fruit, *Journal of Ayurvedic and Herbal Medicine* 1(1) (2015) 22-26.
- [53] **E. Lemoine**, Guide des fruits du monde, Delachaux et Niestlé 1998.
- [54] **M.A. Ben Abdennebi**, Le grenadier tunisien (*Punica granatum*) stimule le transport de glucose dans les cellules musculaires C2C12 via la voie insulino-dépendante de l'Akt et la voie insulino-indépendante de l'AMPK, (2012).
- [55] **R.-E. Spichiger, M. Figeat-Hug, D. Jeanmonod**, Botanique systématique des plantes à fleurs: une approche phylogénétique nouvelle des angiospermes des régions tempérées et tropicales, PPUR presses polytechniques 2002.

- [56] **E. Wald**, Le grenadier (*punica granatum*) : Plante historique et évolutions thérapeutiques récentes, UHP - Université Henri Poincaré, **2009**, p. non renseigné.
- [57] **A. Faria, C. Calhau**, Pomegranate in human health: An overview, *Bioactive Foods in Promoting Health* (**2010**) 551-563.
- [58] **J.F. Morton**, *Fruits of warm climates* Julia F, Morton Miami, FL (**1987**).
- [59] **O.A. Fawole, U.L. Opara**, Developmental changes in maturity indices of pomegranate fruit: A descriptive review, *Scientia Horticulturae* 159 (**2013**) 152-161.
- [60] **R. Ben-Arie, N. Segal, S. Guelfat-Reich**, The maturation and ripening of the «Wonderful» pomegranate, *Journal of the American Society for Horticultural Science* 109(6) (**1984**) 898-902.
- [61] **P. Melgarejo**, *Selección y tipificación varietal de granado (Punica granatum L.)*[Ph. D. thesis], Valencia. Spain: Univ. Politécnica de Valencia (UPV) (**1993**).
- [62] **E. Wald**, Le grenadier (*Punica granatum*): plante historique et évolutions thérapeutiques récentes, (**2009**).
- [63] **P. Melgarejo, D.M. Salazar**, *Tratado de fruticultura para zonas áridas y semiáridas, Vol. II: Algarrobo, granado y jinjolero*, Mundi-Prensa y AMV Ediciones. Madrid (**2003**).
- [64] **G. Pande, C.C. Akoh**, Pomegranate cultivars (*Punica granatum L.*), *Nutritional composition of fruit cultivars*, Elsevier**2016**, pp. 667-689.
- [65] **M.A. Chakass, M.-C. Carbonnier-Jarreau, A.-M. Verhille, J.-P. Reduron**, Étude palynologique de trois variétés du grenadier (*Punica granatum*) au Liban, *Acta Botanica Gallica* 154(1) (**2007**) 27-42.
- [66] **Calin Sanchez Angel, A. Carboneli Banaching Angel**, La grenade cultivées en Espagne Punicalogine antioxydante du jus de grenade et de l'extrait de grenade dans les l'aliment fonctionnelle du fruit, *Natural ontioxydant granatum+ et université Miguel Hernandez (EDS)*, Murcia Espagne, **2005**, p. 77p.
- [67] **H. Behzadi Shahrabaki**, Genetic diversity of pomegranate genotypes in Iran, *Nashr Amoozesh Keshavarzi* (**1998**) 265.
- [68] **F.A. Al-Said, L.U. Opara, R.A. Al-Yahyai**, Physical, chemical and textural quality attributes of pomegranate cultivars (*Punica granatum L.*) cultivars in Eastern Mediterranean region of Turkey, *Afr J Biotechnol* 7 (**2009**) 1294-1301.
- [69] **D. Sofiane**, *Etude phytochimique de deux plantes steppiennes: Punica Granatum. L et Ampélodesmos mauritanicus*, (**2015**).

- [70] **S. Chouaki, F. Bessedik, A. Chebouti, F. Maamri, S. Oumata, S. Kheldoun, M.F. Hamana, M. Douzene, F. Bellah, A. Kheldoun**, Deuxième rapport national sur l'état des ressources phytogénétiques, INRAA/FAO/Juin (2006).
- [71] **Z.K. Meziane, D. Elothmani, L.B. Benhadja**, Morphological and physicochemical characteristics of three pomegranate cultivars (*Punica granatum* L.) grown in northern Algeria, *Fruits* 71(1) (2016) 17-26.
- [72] **A. Trabelsi, M.A. El Kaibi, A. Abbassi, A. Horchani, L. Chekir-Ghedira, K. Ghedira**, Phytochemical Study and Antibacterial and Antibiotic Modulation Activity of *Punica granatum* (Pomegranate) Leaves, *Scientifica* 2020 (2020) 8271203.
- [73] **J. Arul, R. Sangeetha**, Phytochemical Screening of *Punica granatum* Linn. Peel Extracts, *Journal of academia and industrial research* 4 (2015).

CHAPITRE II
Etat de l'art sur les
Nanoparticules

La synthèse verte de nanoparticules (NPs) est une méthode économique et respectueuse de l'environnement. Dans le monde, il existe environ 20000 plantes médicinales dans 91 pays et 12 de espèces ces 91 pays ont des plantes différentes [1]. Parce qu'elles contiennent une grande variété de polyphénols et d'alcaloïdes, les plantes sont censées contenir des antioxydants, des médicaments antidiabétiques et des médicaments antidiarrhéiques. Sédatifs, antimicrobiens et analgésiques. Ces composés sont également utilisés dans la production de métaux et de NPs.

Les nanoparticules d'oxyde de fer sont constituées de matériaux ferromagnétiques et présentent un type suprême de magnétisme [2]. La magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont les trois types stables d'oxydes de fer [3]. La construction cristalline des oxydes de fer peut être représentés comme des plans compacts d'anions d'oxygène avec des cations de fer dans des sites interstitiels octaédriques ou tétraédriques. De plus, les conceptions cristallines de Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont indiscernables, tandis que dans $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, les particules d'oxygène sont dans un plan de jeu hexagonal compact et les particules Fe^{3+} impliquent des sites octaédriques.

II.1. Généralité sur les nanomatériaux

II.1.1. Les nanomatériaux

II.1.1.1. Historique

L'homme déjà exploité le renforcement de matrices céramiques en incluant l'amiante naturelles les nanofibres plus de 4500 ans [4]. La chimie à base de plomb a été lancée dans l'Égypte ancienne pour la préparation cosmétique il y a plus de 4000 ans. Ici, nous étudions une recette de teinture capillaire utilisant des sels de plomb décrits dans le texte depuis l'époque gréco-romaine. Nous rapportons des preuves directes de la forme et de la distribution des nanocristaux de de sulfure de plomb « PbS » qui se forment dans les cheveux pendant le noircissement [5]. De même, "bleu égyptien" a été le premier pigment synthétique qui a été préparée et utilisée par les égyptiens à l'aide d'un mélange fritté verre à l'échelle du nanomètre et de quartz autour de IIIe siècle avant Jésus-Christ [6]. Bleu Égyptien représente un mélange complexe de $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ et de SiO_2 (les deux verre et quartz). Dans les anciennes régions géographiques de l'Empire romain, y compris des pays comme l'Égypte, de Mésopotamie, et la Grèce, l'utilisation de bleu égyptien à des fins décoratives a été observée au cours de fouilles archéologiques.

La synthèse de NPs métalliques par des méthodes chimiques remonte aux XIV^e et XIII^e siècles avant notre ère, lorsque les Egyptiens et les Mésopotamiens ont commencé à fabriquer du verre en utilisant des métaux, ce qui peut être cité comme le début de l'ère des nanoparticules métalliques [7]. Ces matériaux peuvent être les exemples les plus anciens de NM synthétiques dans une application pratique. Depuis l'âge du bronze (1200–1000 av. J.-C.), un verre rouge a été découvert à Frattesina di Rovigo (Italie), coloré par l'excitation des plasmons de surface par des plasmons de surface [8]. De même, il a été rapporté que les émaux rouges celtiques datant de la période 400-100 av. J.-C. contiennent des NPs de Cu et de l'oxyde cuivreux (cuprite Cu₂O) [9]. Néanmoins, une pièce en verre romaine est l'exemple le plus célèbre de l'utilisation d'anciens NPs métalliques. Les coupes de Lycurgus sont des coupes en verre romaines du IV^e siècle, constituées d'un verre dichroïque de couleurs différentes: rouge lorsqu'une lumière passe de l'arrière et vert lorsqu'une lumière passe de l'avant [10]. La British Standards Institution [11] a récemment proposé les définitions suivantes pour les termes scientifiques utilisés:

- Échelle nanométrique: taille d'environ 1 à 1000 nm.
- Nanoscience: science et étude de la matière à l'échelle nanométrique qui consistent à comprendre leurs propriétés dépendantes de la taille et de la structure et à comparer l'émergence d'atomes ou de molécules individuels ou de différences liées à un matériau en vrac.
- Nanotechnologie: Manipulation et contrôle de la matière à l'échelle nanométrique en utilisant les connaissances scientifiques de diverses applications industrielles et biomédicales.
- Nanomatériau: matériau comportant des structures internes ou externes de dimension nanométrique.
- Nano-objet: matériau possédant une ou plusieurs dimensions périphériques à l'échelle nanométrique.
- Nanoparticule: nano-objet à trois échelles nanométriques externes dimensions. Les termes nanorod ou nanoplate sont utilisés au lieu de nanoparticule (NP) lorsque les longueurs d'axes les plus longues et les plus courtes d'un nano-objet sont différentes.
- Nanofibre: lorsque deux dimensions nanométriques extérieures similaires et une troisième dimension plus grande sont présentes dans un nanomatériau, on parle de nanofibre.
- Nanocomposite: structure multiphase comportant au moins une phase de dimension nanométrique.
- Nanostructure: composition de composants constitutifs interconnectés dans la région nanométrique.

- Matériaux nanostructurés: Matériaux contenant une nanostructure interne ou de surface.

II.1.2. Les nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques sont des nanomatériaux de dimension zéro compris entre 1 et 100 nm [12] **Figure (II.1)**. L'application de nanoparticules métalliques dans l'administration du médicament est due à l'augmentation du rapport surface / volume, à la taille, à la perfusion contrôlée de médicaments à travers les cellules endothéliales, à l'amélioration de la biodisponibilité, de la perméation et de la rétention [13]. Un certain nombre de chercheurs ont travaillé avec les nanoparticules infectées par le paludisme, à savoir Jacob Inbaneson et Ravikumar [14] qui ont rapporté l'activité antiplasmodique in vitro avec les nanoparticules d'oxydes métalliques enrobées de PDDS-Fe₃O₄ contre P. falciparum 3D. Mishra et al. [15] ont rapporté les propriétés antiplasmodiques de nanoparticules d'argent synthétisées en vert à l'aide de l'extrait aqueux de Saraca asoca. En outre, les nanoparticules sont également utilisées pour lutter contre les moustiques [15]. *Kanayairam et Ravichandran, 2016* [16] ont rapporté les activités larvicides des nanoparticules d'argent d'Annona squamosa en utilisant l'extrait de solvant.

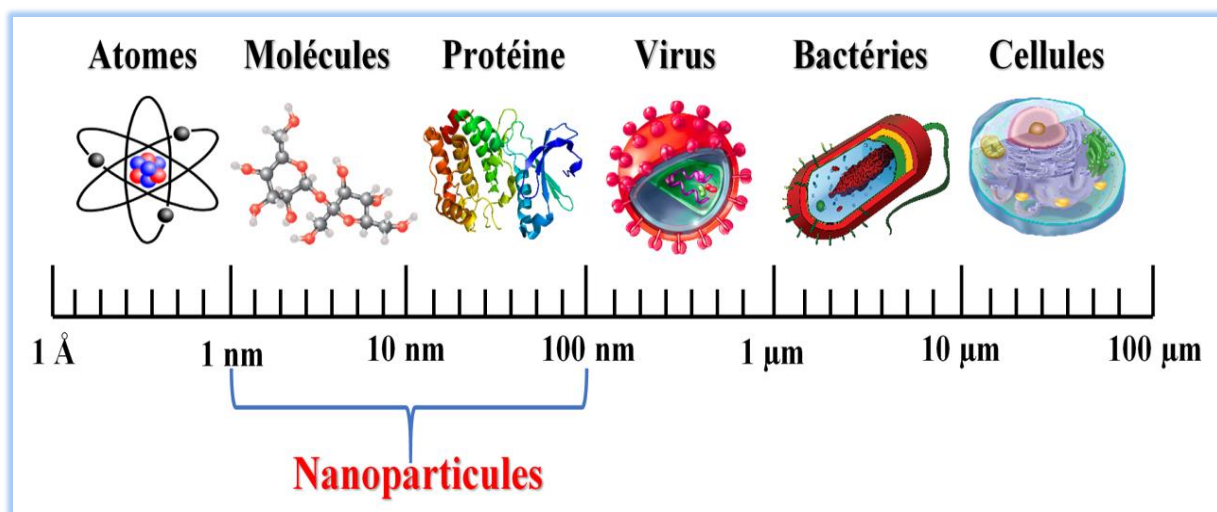


Figure (II.1) : Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques [17].

II.1.3. Propriétés des nanomatériaux

Le passage de l'état massif vers le nano-objet conduit à l'apparition de nouvelles caractéristiques spécifiques et de nouvelles propriétés. Nous avons choisi de faire une rapide présentation des propriétés catalytiques, antimicrobiennes, magnétiques, optiques et vibrationnelles des nanoparticules en les illustrant par quelques résultats choisis dans la littérature.

II.1.3.1. Propriétés catalytiques :

La catalyse est l'une des applications pionnières des nanoparticules. Divers éléments et matériaux tels que l'aluminium, le fer, le dioxyde de titane, les argiles et la silice ont tous été utilisés comme catalyseurs à l'échelle nanométrique depuis de nombreuses années. Mais l'explication appropriée de son formidable comportement catalytique manifesté par les NPs n'a toujours pas été entièrement comprise. La grande surface de nanoparticules a un effet positif direct sur la vitesse de réaction et peut également constituer une explication raisonnable de son activité catalytique. La structure et les propriétés de forme de tous les matériaux à l'échelle nanométrique peuvent également affecter l'activité catalytique d'un matériau. Le réglage fin des nanocatalyseurs, en termes de composition (bimétallique, type noyau-coquille ou utilisation de supports), forme et taille a permis une plus grande sélectivité. La question est donc de savoir comment les propriétés physiques des nanoparticules affectent leurs propriétés catalytiques et comment les paramètres de fabrication peuvent également affecter ces propriétés physiques. En les comprenant mieux, un scientifique peut concevoir des nanocatalyseurs hautement actifs, très sélectifs et très résistants. Tous ces avantages permettront aux réactions chimiques industrielles d'utiliser plus efficacement les ressources, de consommer moins d'énergie et de produire moins de déchets, ce qui contribuera à contrer l'impact de notre processus chimique sur l'environnement [18-22]. Les nanoparticules sont reconnues comme le catalyseur industriel le plus important et ont une application plus large allant de la fabrication de produits chimiques à la conversion et au stockage de l'énergie. L'activité catalytique variable et spécifique aux particules des nanoparticules est due à son hétérogénéité et à leurs différences individuelles de taille et de forme. La **Figure (II.2)** représente la différence fondamentale entre la catalyse en masse et la catalyse illustrée par des matériaux à l'échelle nanométrique.

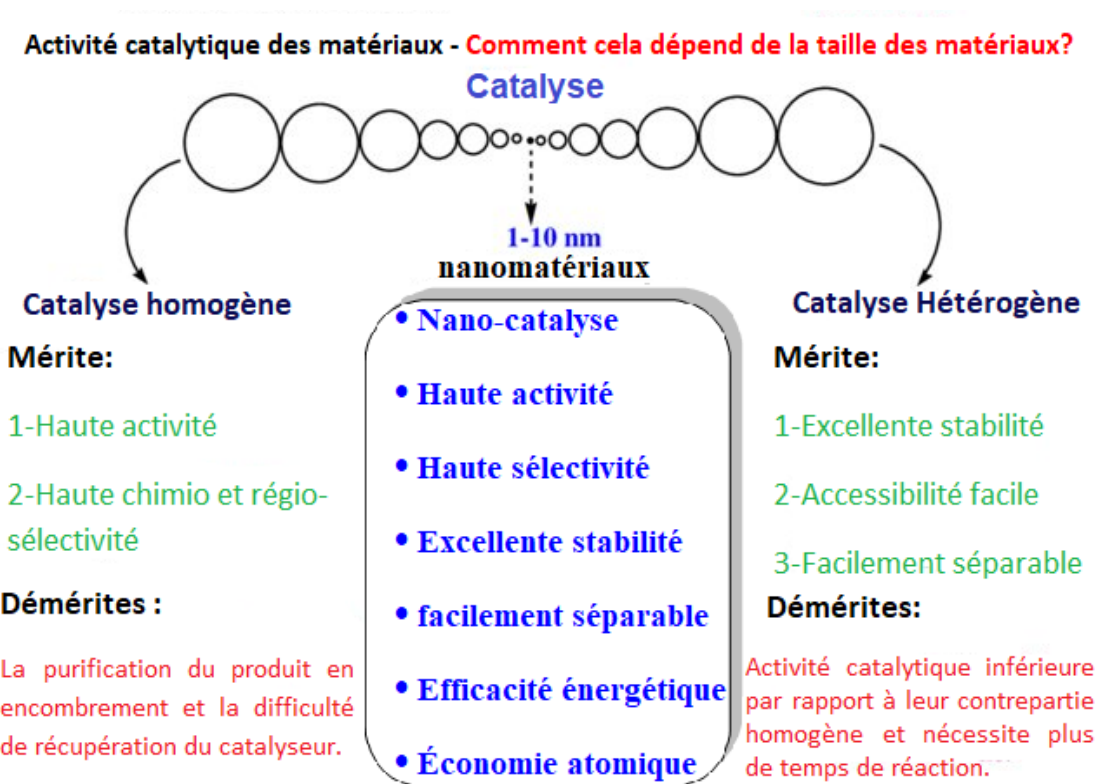


Figure (II.2) :Efficacité comparative de homogène, hétérogène et nano-catalyseurs [23].

II.1.3.2. Propriétés antimicrobiennes:

Les métaux et les oxydes métalliques sont connus depuis des siècles pour leur mécanisme antibactérien, car les pots en argent étaient utilisés pour l'eau potable à partir de 4000 ans notre ère [24, 25]. Des recherches récentes en nanophysique ont permis au scientifique d'étudier les propriétés antibactériennes de divers NP métalliques [26, 27]. Le mécanisme antibactérien toxique de base des NPs métalliques est toujours en discussion, mais trois mécanismes principaux sont supposés, à savoir, premièrement, la formation espèces réactives de l'oxygène (ERO); deuxièmement, le processus de libération des ions; et, enfin, interaction des NPs avec la membrane cellulaire **Figure (II.3)**. Les NPs métalliques par rapport à leurs sels ont un potentiel accru de lutte contre les infections bactériennes [28-31]. La taille des NPs influence principalement le mécanisme antibactérien [32-36].

Dans des recherches récentes, **G. Jagathesan et P. Rajiv** [37]. Ont travaillé sur le mécanisme antibactérien des NPs d'oxyde de fer à l'aide d'extrait de feuilles *d'Eichhornia crassipes* de différentes tailles et ont examiné ces IONPs contre les bactéries à Gram positif (+) (*Staphylococcus aureus*) et les bactéries à Gram négatif (-) (*Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Roteus vulgaris* et *Escherichia coli*) par la méthode de la turbidité et par la méthode de diffusion dans les puits. Ce test confirme que les IONPs ont montré une bonne activité antibactérienne pour *S. aureus*, *P. fluorescens* et *E.coli*.

Effets bactéricides probables à base de nanomatériaux. Les nanomatériaux déclenchent la libération d'ions de métaux lourds qui s'intercalent entre des bases, endommagent les protéines cellulaires, perturbent la signalisation cellulaire, génèrent des radicaux libres et empêchent la formation de biofilm [38].

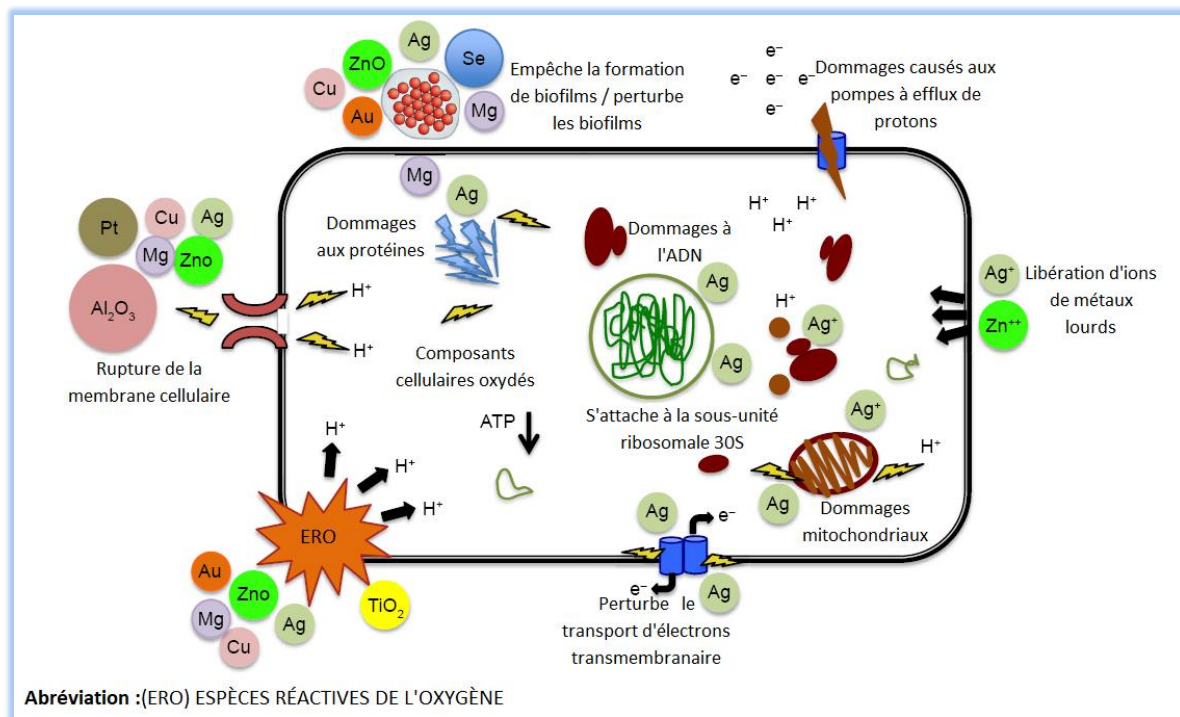


Figure (II.3) : Différents mécanismes d'activité antimicrobienne des NPs métalliques [38].

II.1.3.3. Propriétés magnétiques:

Les nanoparticules magnétiques (MNPs) ont fait l'objet de nombreuses études au cours des cinquante dernières années et continuent de susciter l'intérêt en raison de leur utilisation potentielle dans des domaines allant du stockage de données haute densité [39] aux applications biomédicales [40, 41]. Les propriétés uniques des MNPs proviennent du fait que ces aimants nanométriques diffèrent des matériaux en vrac en raison de leurs rapports surface / volume élevés. En raison du vif intérêt suscité par leurs applications possibles, plusieurs revues de MNPs ont été publiées [40, 42], notamment celles portant sur la détection [39, 43], la délivrance de médicaments [44-46] et l'hyperthermie [47]. Bien qu'il existe une pléthore d'informations publiées, une analyse qui met l'accent sur l'optimisation des propriétés de MNPs afin de cibler efficacement des applications spécifiques fait défaut. Le but de l'établissement de ce rapport était de fournir une matrice de paramètres permettant de moduler et d'ajuster les propriétés des MNPs pour une utilisation finale particulière. Récemment, la synthèse de MNPs de différentes tailles, formes, compositions et conceptions shell-core [48, 49] a considérablement progressé. Cette revue ciblera les différents facteurs qui contribuent au contrôle et à l'optimisation des propriétés magnétiques clés des MNPs : magnétisation à saturation (M_s), coercivité (H_c), température de blocage (T_B) et temps de relaxation (t_N et t_B).

Les MNP ont déjà été utilisés dans plusieurs applications biomédicales [44, 45, 50-52]. Pour démontrer comment la structure de MNPs et les propriétés résultantes sont étroitement liées, nous pouvons utiliser une application spécifique pour identifier les paramètres qui ajustent les propriétés magnétiques cruciales. Dans le cadre de la biodétection, par exemple, les nanoparticules présentant une magnétisation plus élevée à saturation sont préférées car elles offrent une sensibilité et une efficacité supérieures [40]. Plusieurs études (vide infra) [53] ont démontré que la magnétisation de saturation augmente linéairement avec la taille jusqu'à atteindre la valeur globale. Bien que la corrélation entre l'aimantation et la forme ne soit pas aussi directe, l'effet de la géométrie sur les propriétés magnétiques continue d'être évalué pour les applications de biocaptage [54, 55]. Un rapport récent a souligné la sensibilité accrue des MNP cubiques pour une plate-forme de biocapteurs en raison de l'augmentation de la surface de contact d'un cube par rapport à une sphère [56]. La composition joue également un rôle important dans l'influence des propriétés magnétiques. Toutefois, en raison de préoccupations concernant la toxicité des éléments ou des composés en cause, l'effet de la variation de composition n'a généralement été examiné que pour les applications ex vivo; par conséquent, les données relatives aux applications impliquant un contact biologique reflètent ces limitations. Pour les biocapteurs implantables tels que les systèmes de surveillance de la glycémie, la biocompatibilité représente un défi majeur. Ces préoccupations concernent également les différents matériaux magnétiques utilisés dans la recherche et ont souvent été abordées en encapsulant le MNPs dans un revêtement approprié [57]. La nature du revêtement est une considération importante dans de telles conceptions MNPs shell-core car le revêtement pourrait améliorer ou réduire de manière significative les propriétés magnétiques du noyau en fonction de l'interaction entre le ligand et la surface de la nanoparticule [45], l'épaisseur relative du noyau, l'enveloppe et la taille de la nanoparticule enrobée [58, 59].

Afin de maintenir l'utilité pratique de cette revue, nous nous sommes concentrés sur les paramètres suivants qui peuvent être facilement manipulés pour ajuster les propriétés magnétiques des MNPs **Figure (II.4)** à l'aide de méthodes de synthèse appropriées: (1) taille; (2) forme; (3) composition; et (4) la conception shell-core. Cependant, pour donner un contexte, la section qui suit décrit brièvement les principes fondamentaux du nanomagnétisme.

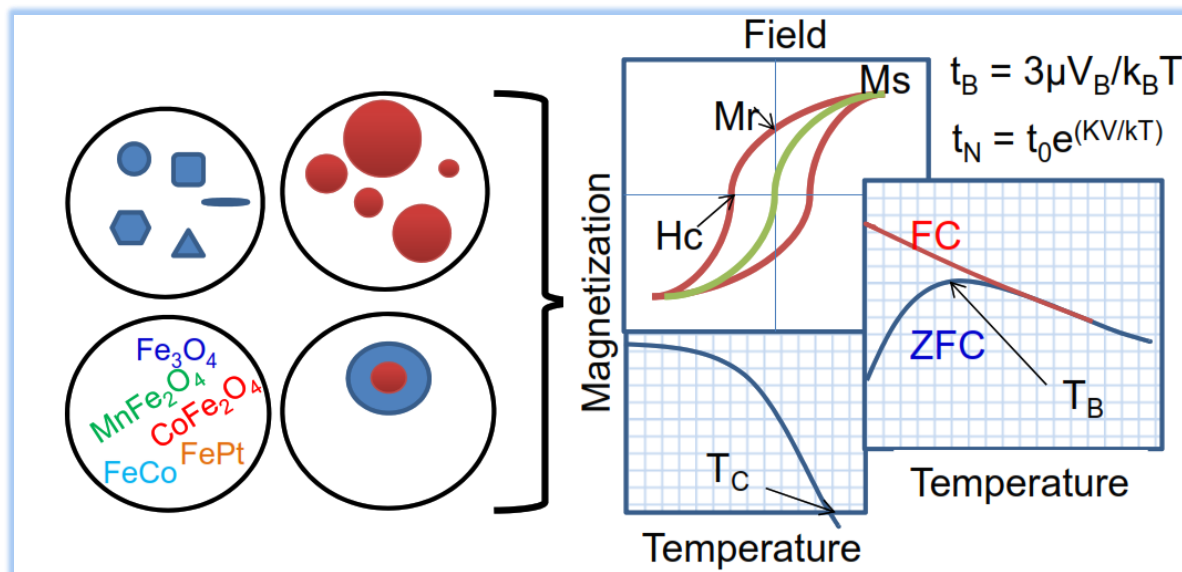


Figure (II.4) : Effets de divers paramètres (forme, taille, composition, architecture, par exemple) sur les propriétés magnétiques des MNPs [60].

II.1.3.4. Propriétés optiques:

Les nanomatériaux sont la pierre angulaire des nanosciences et des nanotechnologies. La taille pertinente des composants de nanomatériaux est de l'ordre de quelques centaines à quelques centaines de nm. Au niveau fondamental, il existe un réel besoin de mieux comprendre les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique. Sur le plan technologique, il existe une forte demande pour développer de nouvelles techniques permettant de fabriquer et de mesurer les propriétés des nanomatériaux et des dispositifs correspondants. Des progrès importants ont été accomplis au cours des dernières décennies sur les deux fronts. Il a été démontré que les matériaux à l'échelle nanométrique ont des propriétés physiques et chimiques uniques par rapport à leurs équivalents en vrac et que ces propriétés sont très prometteuses pour diverses applications technologiques. L'un des aspects les plus fascinants et les plus utiles des nanomatériaux est leurs propriétés optiques. Les applications basées sur les propriétés optiques des nanomatériaux comprennent les détecteurs optiques, le laser, le capteur, l'imagerie, l'affichage, les cellules solaires, la photocatalyse, la photoélectrochimie et la biomédecine [61]. Parmi les nanomatériaux, les plus fascinants sont les matériaux composites contenant des nanoparticules métalliques (MNPs), qui sont désormais considérés comme une base pour la conception de nouveaux supports photoniques pour l'optoélectronique et l'optique non linéaire [62]. Simultanément, avec la recherche et le développement de technologies modernes destinées à la synthèse de nanoparticules, une attention particulière a été consacrée à la conception de techniques permettant de contrôler la taille des MNPs. Ceci est dû au fait que les

propriétés des MNPs, telles que l'effet de la taille quantique, la conduction monoélectronique, etc., nécessaires pour diverses applications, ont lieu jusqu'à une certaine taille. Un exemple d'application en optoélectronique est un prototype de circuit électronique intégré - une puce combinant des fils métalliques en tant que conducteurs de signaux électriques et des fibres en tant que guides de signaux optiques.

La petite taille modifie la structure électronique des MNPs. Ceci fournit une plus grande efficacité de pompage et un seuil global plus bas pour les applications en commutation optique. Les avantages potentiels des composites MNPs en tant que matériaux photoniques sont une amélioration substantielle de la vitesse de commutation du signal jusqu'à des fréquences de répétition jusqu'à 100 GHz attendues dans les systèmes de communication et d'informatique du XXIe siècle [63]. La **Figure (II.5)** compare sous forme graphique les vitesses de commutation et les énergies de commutation de plusieurs matériaux et dispositifs électroniques et optiques (adapté de [63]). Dans la large gamme de paramètres couverts par la « microélectronique à semi-conducteurs conventionnelle », les dispositifs à transistors à effet de champ métal-oxyde-semiconducteur actuels fabriqués en Si ont de faibles énergies de commutation, mais un temps de commutation de l'ordre de la nanoseconde. Les dispositifs photoniques basés sur des structures à puits quantiques multiples (SEQ et GaAs MQW) et des cavités Fabry-Perot (FP) à base de ferroélectrique comme le niobate de lithium ont des énergies de commutation extrêmement basses par rapport aux MNPs, mais une vitesse de commutation relativement lente. Comme on peut le constater, les MNPs s'inscrivent dans le domaine de l'électronique des semi-conducteurs: ils ont des temps de commutation très rapides, aussi bas que les picosecondes et les femtosecondes. Malheureusement, jusqu'à présent, les problèmes pratiques liés à la réalisation de structures de dispositifs électro-optiques sur plate-forme de silicium, l'analyse de la construction de structures à transistors (sources, grilles, électrodes) pour des applications microélectroniques, sont encore relativement peu pris en compte.

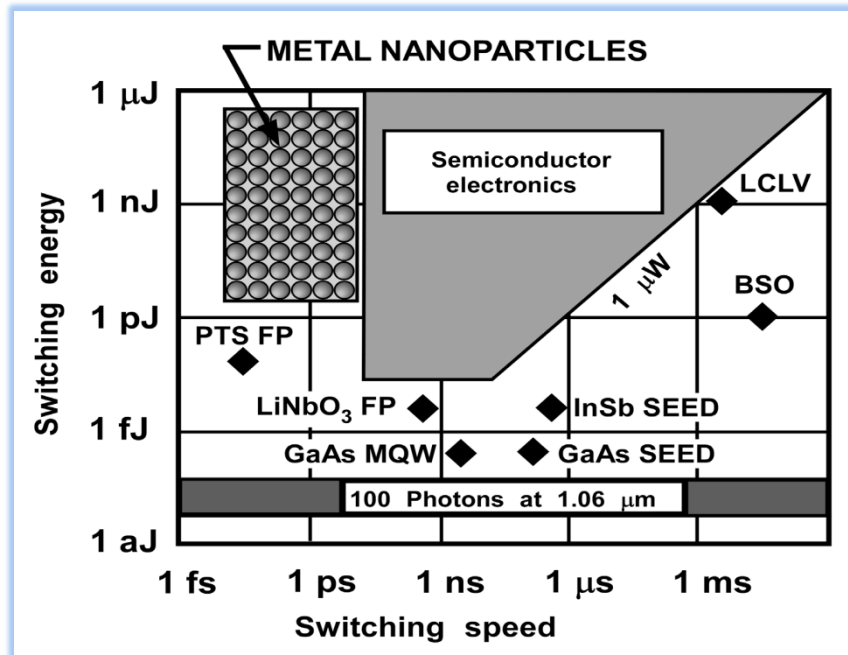


Figure (II.5) : Terrain de divers matériaux photoniques montrant leur énergie de commutation et des vitesses de commutation [64].

II.1.3.5. Propriétés vibrationnelles :

L'étude des propriétés physiques des nanoparticules est un sujet important de la recherche actuelle, car les nanoparticules sont les éléments constitutifs des matériaux dits assemblés en grappes. Une compréhension détaillée des propriétés des nanoparticules est donc une étape importante sur la voie de la fabrication contrôlée de matériaux nanostructurés (pour une introduction aux nanomatériaux, voir [65]). La densité d'états vibrationnels (VDOS) est un élément clé pour la compréhension d'un certain nombre de propriétés physiques des systèmes à l'état solide. Le VDOS caractérise non seulement la dynamique de réseau du système, mais il détermine également de nombreuses autres propriétés telles que la vitesse du son, la capacité calorifique, le facteur de *Debye-Waller*, etc. C'est également l'un des éléments clés qui déterminent via des contributions entropiques les transformations structurelles (martensitiques) des nanoparticules métalliques. Alors que les VDOS des matériaux nanocristallins - des matériaux polycristallins de granulométrie inférieure à 100 nm - ont été étudiés de manière approfondie à la fois expérimentalement [66-70] et théoriquement [71-73], les VDOS de nanoclusters isolés ont été étudiés exclusivement par théoriciens [73-77] jusqu'à présent. Dans ce travail, nous présentons les résultats de la densité vibratoire d'états de nanoparticules de cuivre de diamètres compris entre 4 et 20 nm. En particulier, nous considérons la dépendance en taille du VDOS de ces particules. De plus, nous montrons comment l'analyse du voisin

commun (ANC) [78] peut être utilisée comme une méthode efficace pour classer les atomes d'une configuration donnée en atomes du noyau, de la surface et de la subsurface.

II.1.4. Types et classification des nanomatériaux

La plupart des NPs et des MNs actuels peuvent être organisés en quatre catégories basées sur le matériel (les références renvoient à des revues récentes de ces différentes catégories de NM) [79]. La **Figure (II.6)** suivante résume les types connus de nanoparticules.

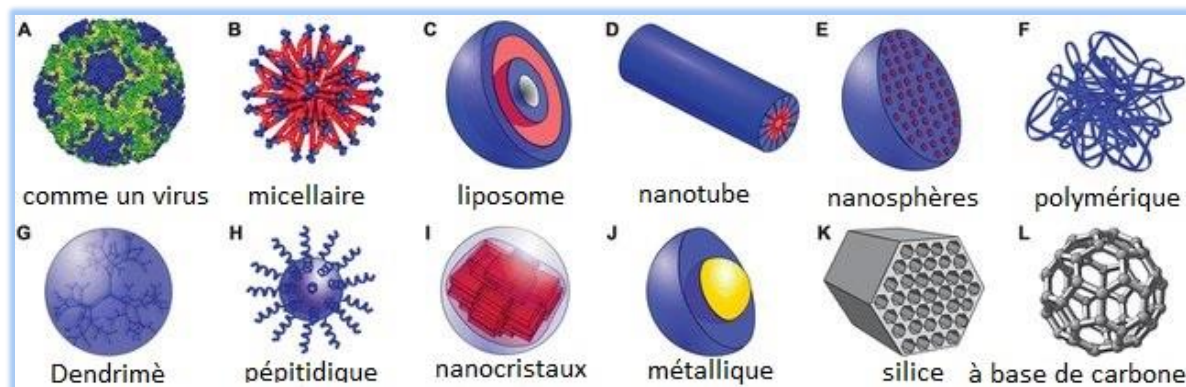


Figure (II.6) : Types de nanoparticules [80]

A. Nanomatériaux à base de carbone:

Ces nanomatériaux contiennent généralement du carbone et se retrouvent dans des morphologies telles que les tubes creux, les ellipsoïdes ou les sphères. Les fullerènes (C60), les nanotubes de carbone (NTC), les nanofibres de carbone, le noir de carbone, le graphène (Gr) et les oignons de carbone sont inclus dans la catégorie des NM à base de carbone. L'ablation au laser, la décharge en arc et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont des méthodes de production importantes pour la fabrication de ces matériaux à base de carbone (sauf le noir de carbone) [81].

B. Nanomatériaux à base inorganique:

Ces NM comprennent les NP et MNs de métaux et d'oxydes de métaux. Ces NM peuvent être synthétisés en métaux tels que les NPs Au ou Ag, en oxydes métalliques tels que les NP TiO₂ et ZnO et en semi-conducteurs tels que le silicium et la céramique.

C. Nanomatériaux à base organique:

Ceux-ci incluent les NM fabriqués principalement à partir de matière organique, à l'exclusion des NM à base de carbone ou à base inorganique. L'utilisation d'interactions non covalentes (faibles) pour l'auto-assemblage et la conception de molécules contribue à

transformer les NM organiques en structures souhaitées telles que les dendrimères, les micelles, les liposomes et les NPs polymères.

D. Nanomatériaux composites:

Les Nanomatériaux composites sont des NPs et des MNs polyphasés avec une phase sur la dimension nanométrique pouvant combiner des nanoparticules avec d'autres nanoparticules ou des nanoparticules combinées avec des matériaux plus gros ou de type en vrac (par exemple, des nanofibres hybrides) ou des structures plus complexes, telles qu'un cadre organométallique. Les composites peuvent être toute combinaison de NM à base de carbone, de métal ou de matière organique avec toute forme de matériaux en vrac en métal, en céramique ou en polymère. Les NM sont synthétisés selon différentes morphologies, comme indiqué sur la *Figure (II.7)*, en fonction des propriétés requises pour l'application souhaitée.

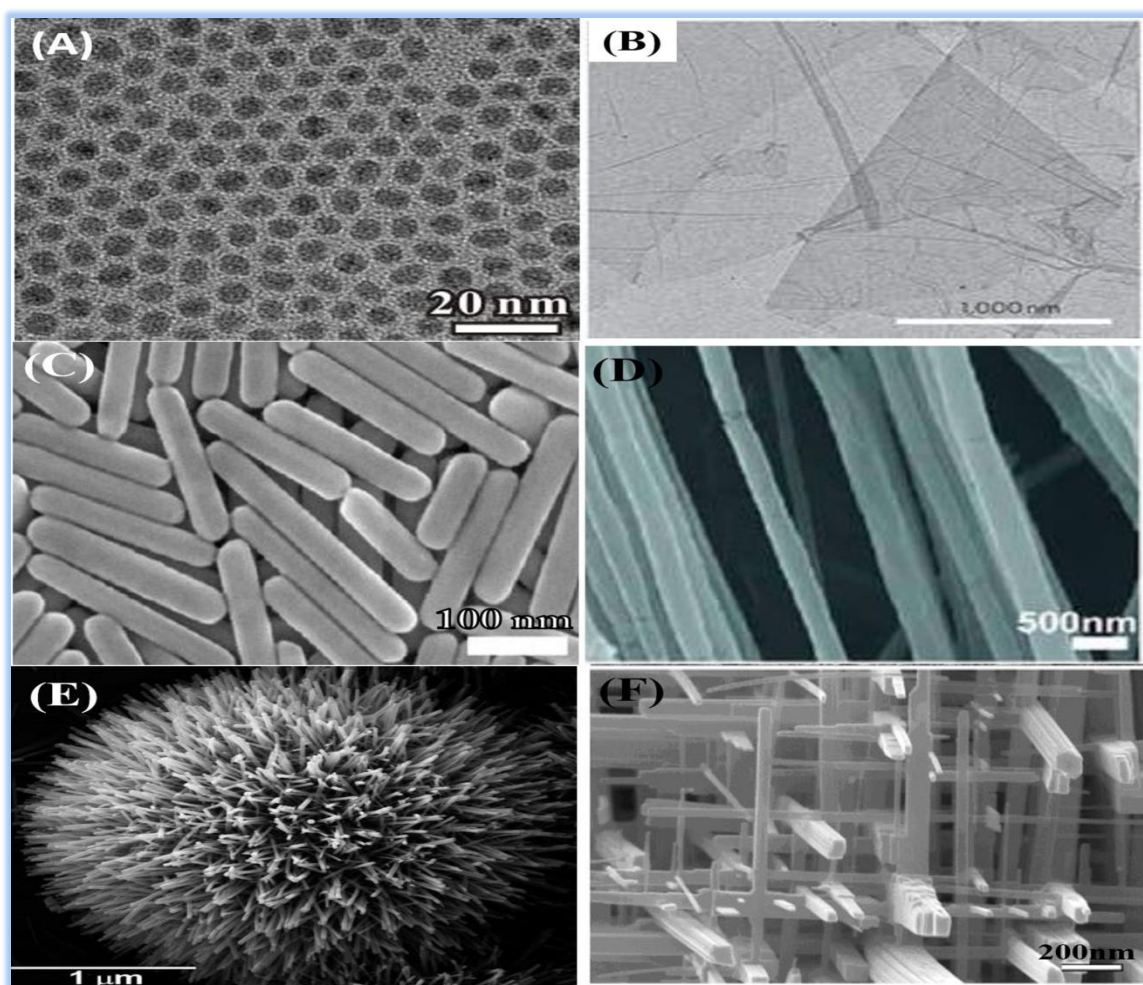


Figure (II.7): Nanomatériaux de morphologies différentes: (A) NPs de Pd non poreuses (0D) [82, 83], (B) Nanofeuilles de graphène (2D) [84], (C) Ag nanorodes (1D) [85], (D) nanofibres de poly (oxyde d'éthylène) (1D) [86], (E) Nanofils de ZnO à l'aspect d'oursins (3D) [87], (F) Réseau de nanofils WO_3 (3D) [88].

II.1.4.1. Classification des nanomatériaux en fonction de leurs dimensions

La production de produits conventionnels à l'échelle nanométrique aide actuellement et continuera d'aider au progrès économique de nombreux pays. De nombreux types de NPs et de MNs ont été rapportés et de nombreuses autres variétés devraient apparaître à l'avenir. Par conséquent, la nécessité de leur classification a mûri. La première idée de classification NM a été donnée par Gleiter et al. [16] Ici, les NM ont été classés en fonction de leurs formes cristallines et de leur composition chimique. Cependant, le schéma de *Gleiter* n'était pas encore complet car la dimension des NPs et des MNs n'a pas été prise en compte [17]. En 2007, Pokropivny et Skorokhod ont élaboré un nouveau schéma de classification des MN comprenant les composites récemment développés, tels que les NM 0D, 1D, 2D et 3D, comme le montre la **Figure (II.7)** [18]. Cette classification dépend fortement du mouvement des électrons le long des dimensions dans les NM. Par exemple, les électrons des NM 0D sont piégés dans un espace sans dimension, car les NM 1D possèdent des électrons qui peuvent se déplacer le long de l'axe des x, ce qui est inférieur à 100 nm. De même, les NM 2D et 3D ont un mouvement d'électrons le long des axes x – y et x, y et z respectivement.

La capacité de prédire les propriétés des NM détermine la valeur de classification des NM. Les propriétés des NM dépendent fortement des joints de grains, comme indiqué dans le concept « d'ingénierie des joints de grains » de la classification de Gleiter. Par conséquent, les effets de taille interne classiques, tels que la réduction du point de fusion et l'amélioration de la diffusion, seront renforcés par l'ingénierie des limites de grains. Selon la classification de Pokropivny et Skorokhod, les caractéristiques des NM sont attribuées à la forme et à la dimensionnalité des particules, conformément au concept de « génie de surface », et donc à la classe de NM. Ainsi, ces raisons se concentrent sur l'ingénierie de la forme et de la dimensionnalité des particules ainsi que sur l'ingénierie des limites de grains afin d'étendre l'application des MNs [18]. Le **Figure (II.8)** montre avec précision les Classification des nanomatériaux (NM)

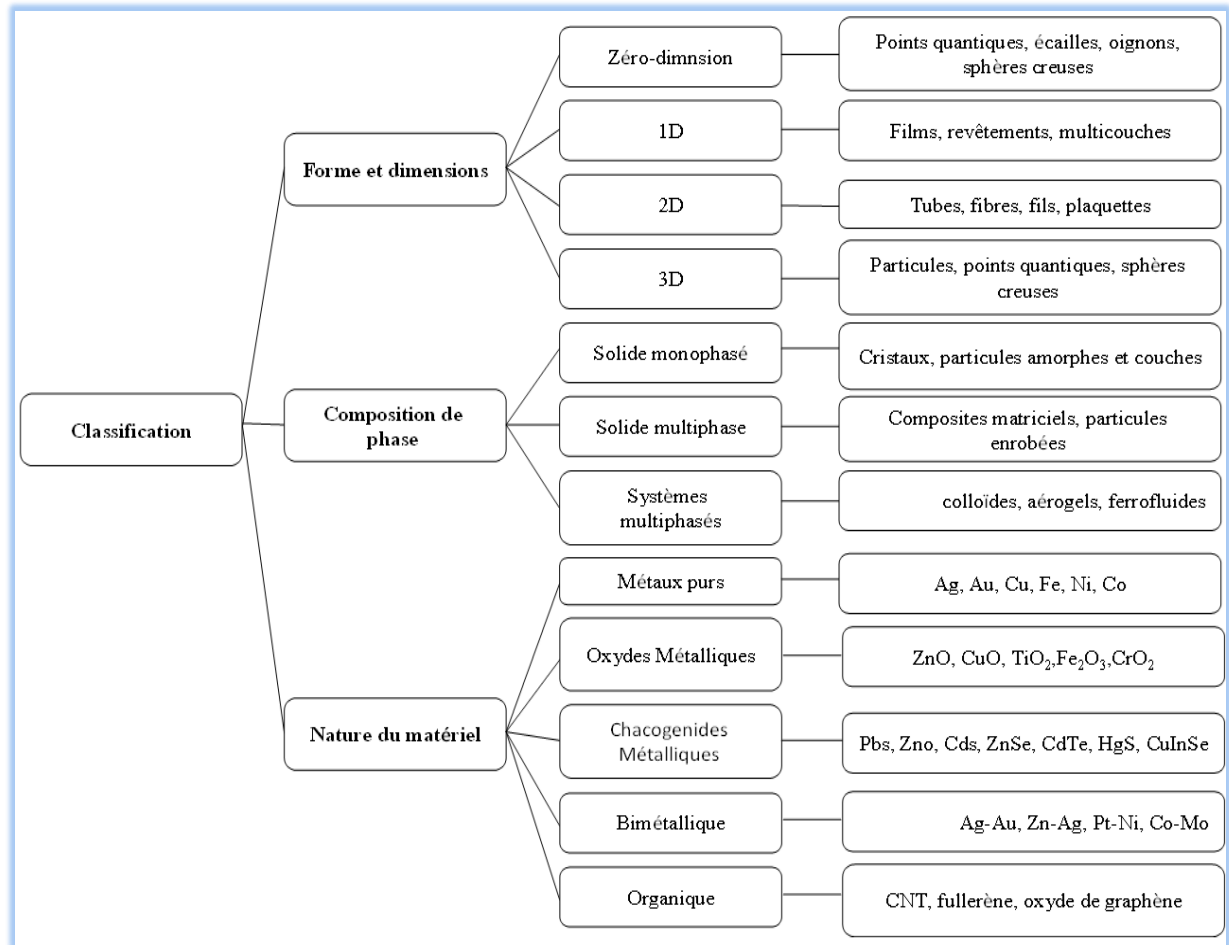


Figure (II.8) : Classification des nanomatériaux (NM)

II.1.4.2. Classification des nanomatériaux en fonction de leur origine

Outre les classifications basées sur les dimensions et les matériaux, les NPs et MNs peuvent également être classés comme naturels ou synthétiques, en fonction de leur origine.

✓ Les nanomatériaux naturels sont produits dans la nature, soit par des espèces biologiques, soit par des activités anthropiques. La production de surfaces artificielles avec des gabarits micro et nanométriques exclusifs et des propriétés pour des applications technologiques est facilement disponible à partir de sources naturelles. Les NM naturels sont présents dans les sphères de la Terre (c'est-à-dire dans l'hydrosphère, l'atmosphère, la lithosphère et même dans la biosphère), quelles que soient les actions humaines. La Terre est composée de NM formés naturellement et présents dans ses sphères, telles que l'atmosphère, qui comprend l'ensemble de la troposphère, l'hydrosphère, qui comprend les océans, les lacs, les rivières, les nappes phréatiques et les sources hydrothermales, la lithosphère, qui est composé de roches, de sols, de magma ou de lave à des stades particuliers de l'évolution et de

la biosphère, qui couvre des micro-organismes et des organismes supérieurs, y compris l'homme [89, 90].

✓ Les nanomatériaux synthétiques (fabriqués) sont produits par broyage mécanique, dégagement de gaz d'échappement et fumée, ou sont synthétisés par des méthodes physiques, chimiques, biologiques ou hybrides. La question des stratégies d'évaluation des risques s'est posée récemment à la suite de la fabrication et de la libération subséquentes de NM modifiés, ainsi que de leur utilisation dans les produits de consommation et les applications industrielles. Ces stratégies d'évaluation des risques sont très utiles pour prévoir le comportement et le devenir des nouveaux NM dans divers milieux environnementaux. Le principal défi des NM d'ingénierie est de savoir si les connaissances existantes sont suffisantes pour prévoir leur comportement ou si elles présentent un comportement lié à l'environnement distinct, différent de celui des NM naturelles. Actuellement, différentes sources liées à des applications potentielles sont utilisées pour la production de NM d'ingénierie [91].

II.1.5. Méthodes de synthèse de nanoparticules

Dans la synthèse de nanoparticules, qui peuvent être d'origine naturelle ou synthétique et présenter des propriétés uniques à l'échelle nanométrique, deux approches de base incluant différentes méthodes de préparation et connues depuis les débuts sont utilisées.

La première approche est la méthode " de haut en bas " qui consiste à décomposer des matériaux solides en petits morceaux en appliquant une force externe. Dans cette approche, de nombreuses techniques physiques, chimiques et thermiques sont utilisées pour fournir l'énergie nécessaire à la formation de nanoparticules.

La seconde approche, dite " de bas en haut ", consiste à rassembler et à combiner des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides. Ces deux approches présentent des avantages et des inconvénients l'un par rapport à l'autre.

Dans l'approche haut en bas, qui est plus coûteuse à mettre en œuvre, il est impossible d'obtenir des surfaces et des bords parfaits en raison des cavités et de la rugosité pouvant survenir dans les nanoparticules; alors que d'excellents résultats de synthèse de nanoparticules peuvent être obtenus par une approche ascendante. De plus, avec l'approche ascendante, il ne se forme plus aucun déchet à éliminer et les nanoparticules de plus petite taille peuvent être obtenues grâce au meilleur contrôle des tailles des nanoparticules. La classification des méthodes de synthèse des nanoparticules est donnée à la **Figure (II.9)** [92-94].

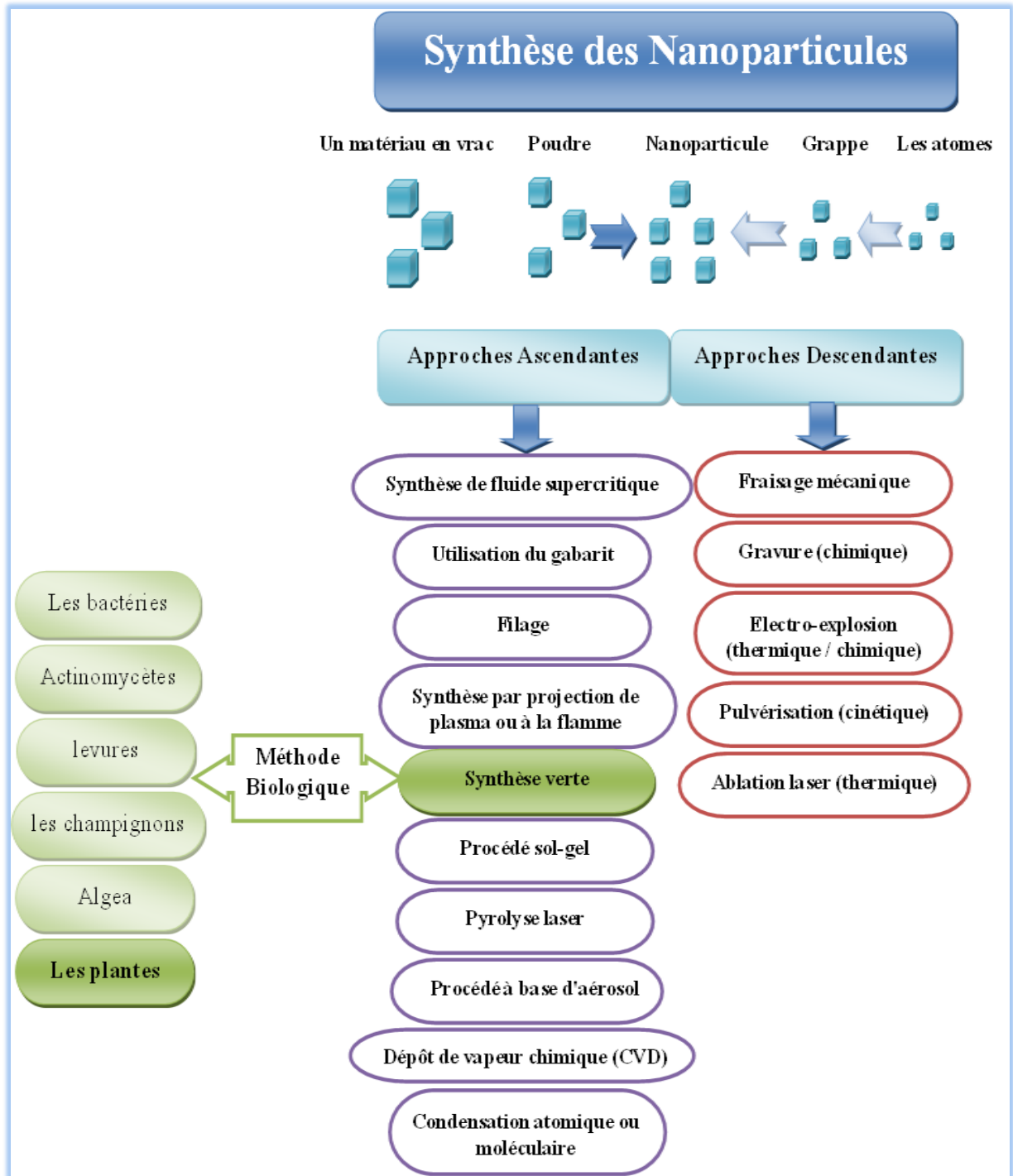


Figure (II.9) : Méthodes de synthèse de nanoparticules

II.2. Oxyde de fer

Les oxydes de fer sont des composés minéraux abondamment trouvés dans la nature, mais ils peuvent également être synthétisés en laboratoire. Ils sont composés de fer et d'oxygène, présentant plus d'une structure cristalline et différentes propriétés structurales et magnétiques. La magnétite (Fe_3O_4) est l'une des phases cristallographiques les plus intéressantes de l'oxyde de fer, en raison de son polymorphisme et de ses propriétés magnétiques. De plus, l'oxyde de fer (III) (oxyde de fer, Fe_2O_3) présente quatre polymorphes cristallins différents (α , β , γ et ε) dotés de propriétés biochimiques, magnétiques, catalytiques et autres uniques. Le α - Fe_2O_3 (hématite) et le γ - Fe_2O_3 (maghémite), hautement cristallins, sont présents dans la nature, tandis que les formes β - Fe_2O_3 et ε - Fe_2O_3 sont généralement synthétisées. De plus, le Fe_2O_3 amorphe est caractérisé en ce que les ions Fe (III) sont entourés d'un octaèdre oxygéné, les axes de symétrie étant orientés de manière aléatoire dans un réseau non périodique [95].

La magnétite, l'hématite et la maghémite sont les principales formes d'oxyde de fer et leurs structures peuvent être définies en fonction des plans très serrés des anions oxygène et des cations de fer dans les sites interstitiels tétraédriques ou octaédriques. L'hématite est bien connue parmi les oxydes de fer et présente un faible comportement ferromagnétique ou antiferromagnétique à la température ambiante, mais elle est paramagnétique supérieure à 956 K. La maghémite (γ - Fe_2O_3) est thermiquement instable et peut se transformer en hématite à des températures plus élevées. De plus, la maghémite et la magnétite (Fe_3O_4) sont facilement magnétisées et présentent une réponse magnétique élevée lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique externe. Ce sont des oxydes métastables dans une atmosphère oxydante et sont donc oxydés en hématite (α - Fe_2O_3) lorsqu'ils sont chauffés à une température supérieure à 673 K [96]. La forme ε - Fe_2O_3 présente une structure cristalline orthorhombique et peut être considérée comme un intermédiaire polymorphe présentant une similarité à la fois avec α - Fe_2O_3 et γ - Fe_2O_3 . De plus, son comportement magnétique n'est pas complètement compris. Nous avons fait une revue de littérature sur la synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de fer pour la comparer avec nos travaux. Indiqué dans le **Tableau (II.1)** ci-dessous [97].

Tableau (II.1) : Etude comparative sur la synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de fer avec leur taille, forme et références

Ressources naturelles	Pièce utilisée	Composant	Comp /Extr (v/v)	Chauffage	Taille	Forme	Réfs
<i>Pomegranate</i>	<i>Graines</i>	FeCl ₃	1(1M)/2	70 °C for 15 min	25–55nm	Semi-Sphérique	[98]
<i>Eucalyptus</i>	<i>Feuilles</i>	(Fe(NO ₃) ₃ ·9HO)	10:50, 25:50, 50:50, 50:25, 50:10, 50:5	25°C	--	Sphérique	[99]
<i>Pimenta Dioica</i>	<i>Feuilles</i>	(FeCl ₂ ·4H ₂ O)	1/2	60 °C for 15 min	15 nm	Sphérique	[100]
<i>Carob</i>	<i>Feuilles</i>	(FeCl ₂ ·4H ₂ O) and (FeCl ₃ ·6H ₂ O)	1/2	80 °C	4-8 nm	--	[101]
<i>Tea</i>	<i>Feuilles</i>	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	5g/80ml	80 °C	3–15 nm	Sphérique	[102]
<i>Ficus Carica</i>	<i>Fruit Sec</i>	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1(0.14M)/1	60 °C for 2h min	9 ± 4 nm	Sphérique	[103]
<i>Daphne Mezereum</i>	<i>Feuilles</i>	(FeCl ₃ ·6H ₂ O)	1(0.1M)/9	Température ambiante 24 h	6.5 - 14.9 nm	Sphérique	[104]
<i>Maltose</i>	--	(FeCl ₃ ·6H ₂ O)	8:7 in 25 mL water	30 min	10±3 nm	Sphérique	[105]
<i>Platanus Orientalis</i>	<i>Feuilles</i>	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1g/10ml	1 h at 25°C.	38 nm	Sphérique	[106]
<i>Two Brown P. (Seaweeds Pavonica And S. Acinarium)</i>	--	FeCl ₃	1(0.1M)/1	60 °C for 30 min	21.6 to 27.4 nm	Sphérique	[107]
<i>Mimosa Pudica</i>	<i>Root</i>	FeSO ₄ ·7H ₂ O	3ml(20mM)/50ml	60 °C for 20 min	67 nm	Sphérique	[108]
<i>Sunlight Irradiation</i>	--	Fe(CH ₃ CO ₂) ₂	1g in 50 ml H ₂ O ₂ dilute	Photochimique pour 10h	55 nm	Sphérique	[109]
<i>Lagenaria Siceraria</i>	<i>Feuilles</i>	(FeCl ₃ ·6H ₂ O)	1(0.01M)/1	stirred for 60 min	30 nm - 100 nm	Sphérique	[110]

<i>Artemisia Vulgaris</i>	Feuilles	(FeCl ₃ .6H ₂ O)	1(0.1M)/9	Température ambiante 24 h	30 nm	Sphérique	[111]
<i>Eichhornia Crassipes</i>	Feuilles	FeSO ₄ .7H ₂ O	1(0.1M)/1	55°C for 2 h	--	Sphérique	[37]
<i>Teucrium Polium</i>	Feuilles	(FeCl ₃ .6H ₂ O)	1(0.1M)/9	room temperature for 24 h	5.68 to 30.29 nm	Sphérique	[112]
<i>Seaweed (Sargassum Muticum)</i>	--	FeCl ₃	--	room temperature	18 ± 4 nm	Cubique	[113]
<i>Hordeum Vulgare And Rumex Acetosa</i>	Feuilles	(FeCl ₃ .6H ₂ O)	1(0.1M)/1	room temperature for 30 min	10–40 nm	Sphérique	[114]
<i>Murraya Koenigii</i>	Feuilles	FeSO ₄	7ml(1mM)/3ml	stirred for 5	~59 nm	Sphérique	[115]
<i>Mentha Pulegium L</i>	Feuilles	FeCl ₃	10(0.1M)/1	75°C for 1 hour	22-34 nm	Cubique	[116]
<i>Psoralea Corylifolia</i>	Graines	FeCl ₃	9 (1mM)/1	stirred for 30 min at 60	39 nm	Sphérique, Hexagonal e Et Cubique	[117]

II.2.1. Atome de fer

Le fer est un élément de transition de numéro atomique $Z = 26$. Sa structure électronique est $[Ar]3d^6 4s^2$ caractérisé par deux degrés d'oxydation stables II et III.

Le fer est un élément important de l'environnement, car il est abondant dans la croûte terrestre. Il est présent dans les sols, essentiellement sous forme d'oxydes [118], et se mobilise facilement dans les eaux naturelles sous forme de complexes moléculaires et de colloïdes. La dissolution des oxydes ferriques dans des conditions naturelles (y compris les phénomènes acido-basiques et rédox, la médiation microbienne et la photochimie) revêt une importance majeure dans le cycle du fer [119].

II.2.2. Complexes de chlorure ferrique en solution aqueuse

Le chlorure ferrique, ou chlorure de fer (III), est un produit chimique très important utilisé dans plusieurs secteurs industriels [120-123]. Le chlorure de fer (III) est produit sous forme de solution aqueuse par oxydation du chlorure ferreux avec du chlore. Le chlorure

ferrique est principalement utilisé pour éliminer les impuretés de l'eau et pour le traitement des eaux usées. En incluant les applications de traitement des eaux industrielles et son utilisation dans le prétraitement de l'eau de mer avant le dessalement, le traitement total de l'eau représente environ 80% de la demande totale de chlorure ferrique dans le monde [120]. La deuxième application la plus importante concerne la production de cartes de circuit imprimé, ce qui représente env. 10% de la demande [120]. Le chlorure ferrique est également utilisé en tant qu'agent de lixiviation dans l'hydrométallurgie des chlorures [121], par exemple dans la production de silicium à partir de FeSi (procédé Silgrain) [122], et comme catalyseur pour la réaction de l'éthylène avec du chlore formant du dichlorure d'éthylène (1,2-dichloroéthane) [123], un produit chimique de base important principalement utilisé pour la production industrielle de chlorure de vinyle. Le chlorure ferrique a la particularité d'être l'une des formes de fer les plus pures et les plus concentrées du marché. Cependant, ce qui est vraiment inhabituel, c'est que le chlorure ferrique fonctionne non seulement comme réactif pour éliminer les impuretés de l'eau, mais aussi à la fois comme coagulant et comme floculant.

II.2.3. Structure de l'hématite α -Fe₂O₃

Parmi les oxydes de fer, l' α -Fe₂O₃ (hématite) de type corindon est la forme d'oxyde de fer la plus stable thermodynamiquement dans les conditions ambiantes et, en tant que telle, la forme la plus courante d'oxyde de fer cristallin [124]. L'hématite est isostructurale avec du corindon (α -Al₂O₃) et de la cromia (α -Cr₂O₃), qui ont fait l'objet d'études approfondies, à l'aide de techniques de simulation atomistiques et expérimentalement. La structure de l'hématite contient des atomes de fer et d'oxygène disposés en une structure scalénoèdre trigonal-hexagonale (classe) avec le groupe d'espace R-3c et des paramètres de réseau $a = b = 5,0356 \text{ \AA}$, $c = 13,7489 \text{ \AA}$, avec six unités de formule par unité de cellule [124]. Les cellules rhomboédriques trigonales-hexagonales et primitives sont illustrées à la **Figure (II.10)**.

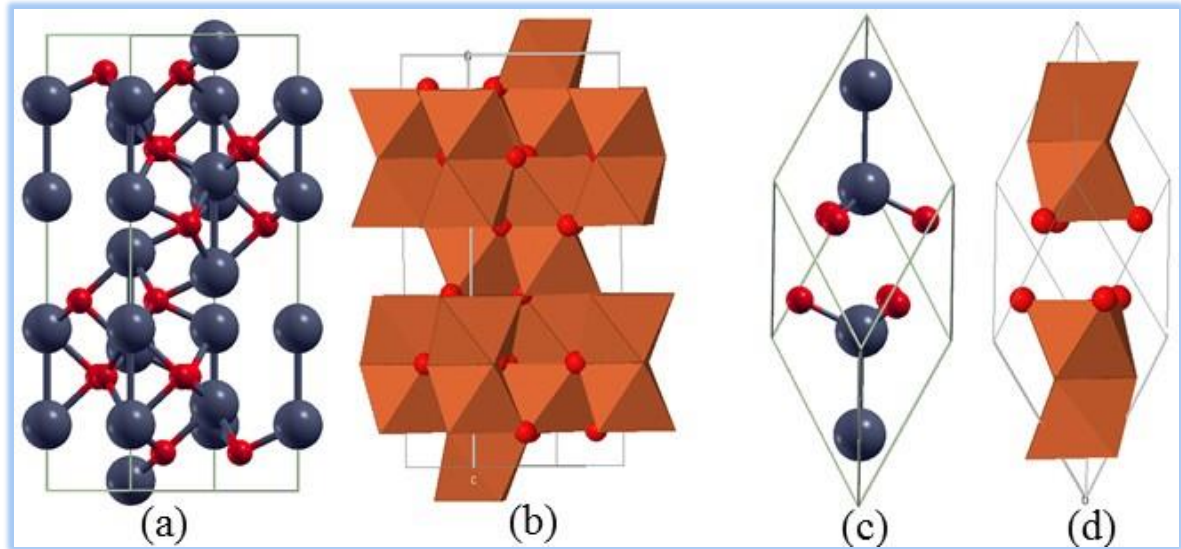


Figure (II.10) : Illustration schématique de la cellule unitaire hexagonale (a) et (c) de la cellule primitive rhomboédrique de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les octaèdres à partage de visage de (a) et (c) sont représentés en (b) et (d) respectivement. Jeu de couleurs: Fe = gris et O = rouge.

II.2.4. Structure de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la magnétite Fe_3O_4

Les structures des oxydes de Fe, Fe_{1-d}O (wüstite), Fe_3O_4 (magnétite) et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite) sont étroitement liées et ont un nombre différent de cations dans l'assemblage de compression cubique le plus proche des atomes d'oxygène. Fe_{1-d}O a une structure de type NaCl. Du point de vue des cristaux ioniques, Fe_3O_4 a une structure spinelle inverse dans laquelle la moitié des ions Fe^{3+} occupent des sites de cations tétraédriques et un nombre égal d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} partagent des sites de cations octaédriques comme représenté sur la **Figure (II.11)**. $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ ($\text{Fe}_{3-0.333}\text{O}_4 = \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), en tant que composé de Berthollide, présente généralement un déficit en cations sans diminution de symétrie comme représenté sur la **Figure (II.12)**. Dans $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la formation sélective de lacunes de cations au niveau de sites de cations octaédriques et leur classement entraînent un abaissement de la symétrie de $\text{Fd}\bar{3}m$ à P4_132 ou P4_32_12 [125]. La symétrie de site sur le site de cation octaédrique est également réduite de $\bar{3}m$ ($\text{Fd}\bar{3}m$) à $\bar{3}2$ (en 4b) ou $\bar{2}$ (en 12d) dans P4_132 . Une oxydation soignée de Fe_3O_4 donne $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, et l'inverse est également possible en chauffant sous vide à environ 200°C . De plus, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se convertit en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite) lors du chauffage à l'air. Un autre oxyde de Fe, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, présente une structure de type corindon avec un assemblage de garnissage hexagonal le plus proche d'atomes d'oxygène.

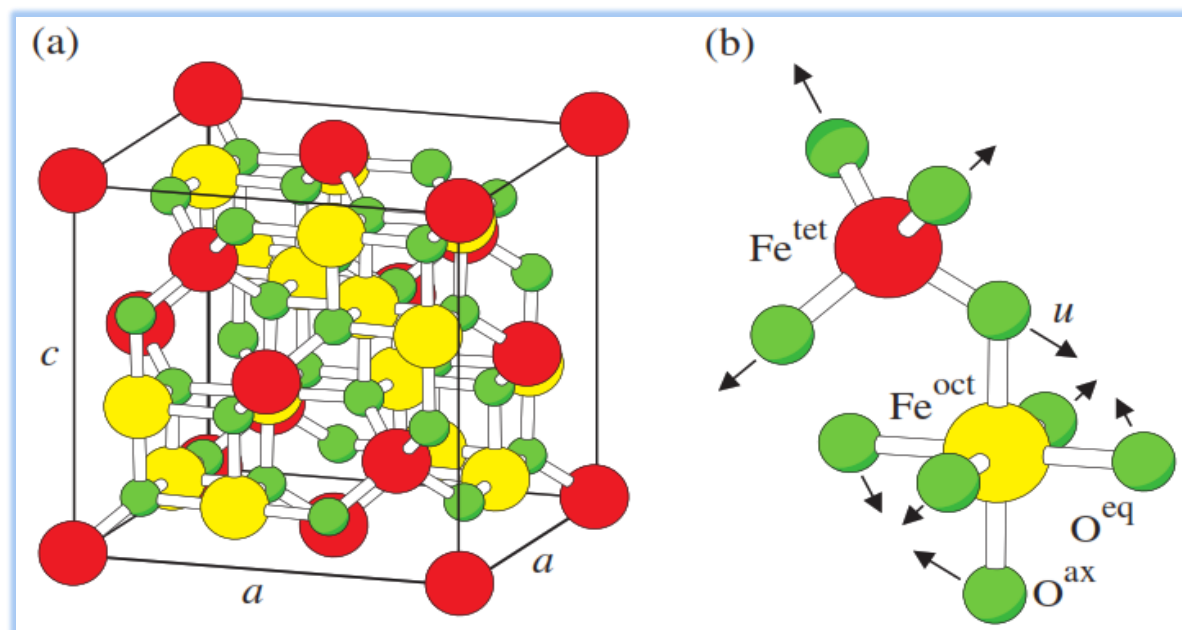


Figure (II.11) : Structure spinelle cubique de magnétite centrée sur la face. (b) Grossissement d'un tétraèdre et d'un octaèdre adjacent partageant un atome d'oxygène.

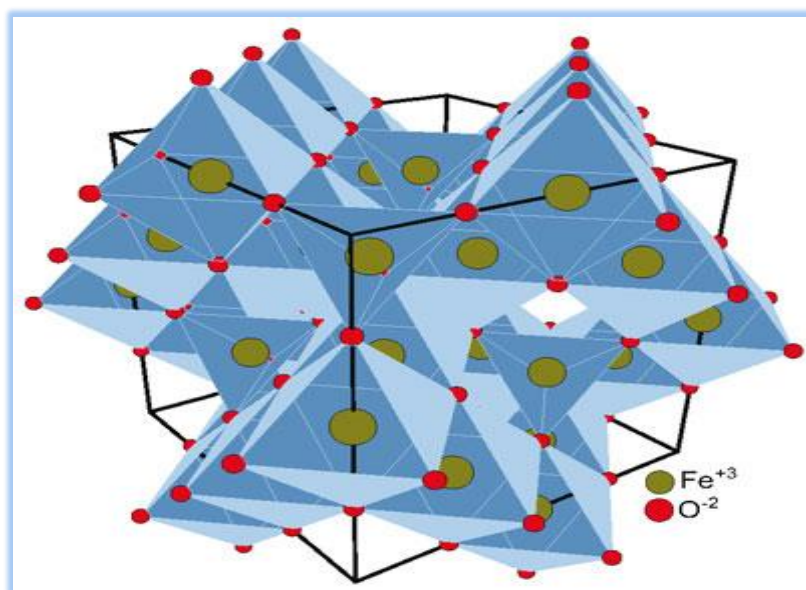


Figure (II.12) : Structure cristalline de maghémite avec le groupe spatial de réseau cubique Fd3m.

II.2.5. Structure de la goethite α -FeOOH

La structure en vrac de la goethite (α -FeOOH) peut être décrite comme un tassement hexagonal étroit et déformé de groupes O et OH, Fe^{3+} occupant la moitié des interstices octaédriques. Chacun des six sites de fer coordonnés possède trois liaisons Fe-O courtes ($1,96 \text{ \AA}$) et trois liaisons longues Fe-OH ($2,10 \text{ \AA}$) et il y a quatre unités de formule répétée (FeOOH) présentes dans chaque cellule unitaire **Figure (II.13)** [118]. La structure a une symétrie de groupe d'espace de Pnma et les paramètres de la cellule unitaire sont définis dans un paramètre orthorhombique avec des constantes de réseau $a = 9,9629 \text{ \AA}$, $b = 3,0231 \text{ \AA}$ et $c = 4,6088 \text{ \AA}$ (raffiné de la mesure en bloc de XRD à l'université de Chicago en utilisant un des cristaux du même spécimen à partir duquel le fragment en cristal de CTR a été obtenu). La surface de la goethite (1 0 0) peut être indexée dans un paramètre orthorhombique avec le vecteur de réseau c_s défini parallèlement à la normale à la surface.

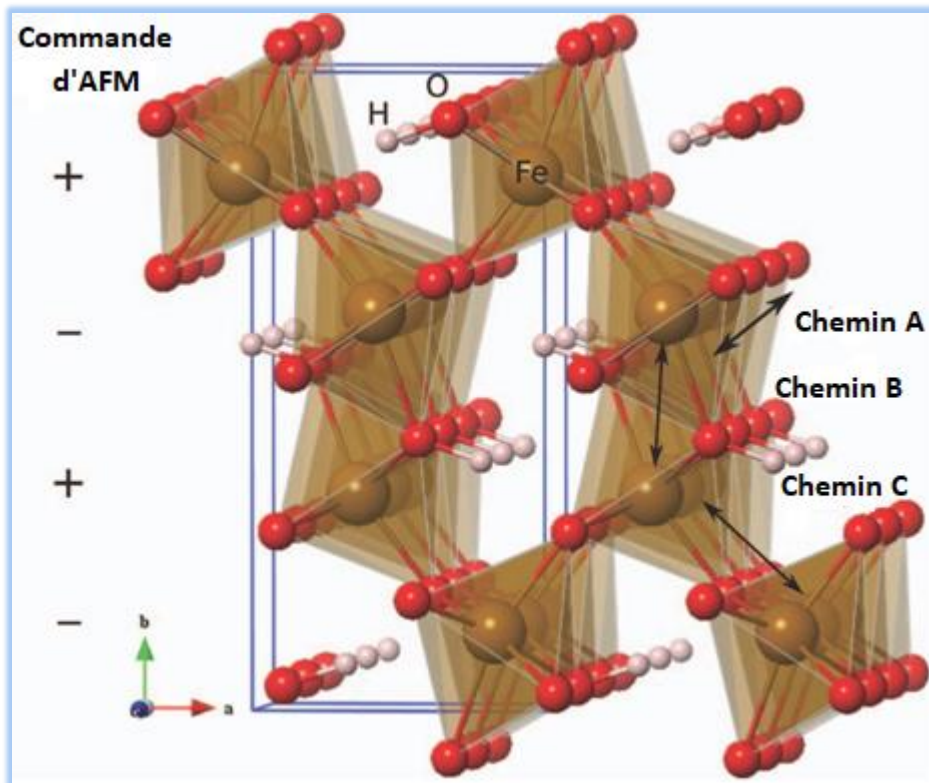


Figure (II.13) : Cellule de simulation du cristal de goethite. Des atomes de fer sont dépeints en brun, oxygène dans le rouge, et protons dans le blanc. L'alignement des moments magnétiques de Fe pour la configuration (AFM) antiferromagnétique le plus énergétiquement favorable est dénoté comme (+ - + -). Trois voies symétriquement inéquivalent de migration d'électron le long (chemin A), à travers (chemin B), et entre (chemin C) de doubles chaînes du $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ octaèdres sont montrés.

II.3. Méthodes de synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques

Il existe deux techniques principales permettant de synthétiser l'ensemble des nanoparticules d'oxydes métalliques: l'approche physique, ou approche descendante, et l'approche chimique, ou approche ascendante. Dans l'approche descendante, on part d'un matériau en vrac et on tente de le décomposer en objets à l'échelle nanométrique par des méthodes physiques. L'approche ascendante fait référence à la constitution d'une structure à partir du bas, c'est-à-dire atome par atome, molécule à molécule ou groupe à cluster, se développant à partir d'une solution. Cette technique a séduit les chercheurs, principalement à cause de la simplicité avec laquelle des expériences peuvent être menées en laboratoire. Adapter le processus à la production de quantités de poudres à l'échelle industrielle n'est toutefois pas aussi simple. Un avantage majeur du traitement en solution est la possibilité de générer des nanoparticules encapsulées en utilisant des surfactants comme coque protectrice, ce qui permet d'obtenir des nanoparticules très homogènes et bien dispersées [126]. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles composées d'un groupe de tête polaire et d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées à caractère hydrophobe. Les plus couramment utilisés dans les synthèses colloïdales comprennent les alkylthiols, les amines à longue chaîne, les acides carboxyliques et phosphoniques, les oxydes de phosphine, la phosphine, les phosphates, les phosphonates et divers solvants de coordination (par exemple, éthers, THF, DMF) ou non (par exemple, alcanes, alcènes).

II.3.1. Synthèse des NPs par Sol-Gel

Les procédés sol-gel ont été largement explorés pour la production de nanostructures en oxyde de métal dans le domaine des applications techniques et technologiques, probablement en raison de la forme et de la taille contrôlées des produits obtenus. Depuis la synthèse du gel de silice par Ebelman en 1846, cette méthode a été développée progressivement et des matériaux synthétisés sol-gel ont été mis en œuvre dans plusieurs applications présentant d'excellentes propriétés optiques, magnétiques, électriques, thermiques et mécaniques [127].

La synthèse de matériaux solides implique souvent des réactions de chimie humide et une chimie sol-gel basées sur la transformation de précurseurs moléculaires en un réseau d'oxydes par réaction d'hydrolyse et de condensation [128-130]. La morphologie joue un rôle essentiel dans l'amélioration des propriétés de tout matériau en améliorant le rapport surface / volume élevé. Le contrôle de la forme, de la taille et de la structure d'emballage des particules dans les matériaux joue un rôle crucial dans la construction de dispositifs et de matériaux

thérapeutiques de nouvelle génération [127]. La méthode sol-gel est un excellent outil pour déployer une architecture contrôlée en chimie des matériaux afin de fabriquer des nanostructures d'oxydes métalliques (NSOM). Les oxydes métalliques préparés en solution sol-gel ont montré d'excellentes propriétés optiques et électriques. L'examen d'importants NSOM dérivés de la méthode sol-gel nous aide à comprendre les facteurs qui pourraient être pris en compte pour contrôler la forme et la taille des particules. En général, les solvants, les additifs, la durée de vieillissement et le post-traitement thermique sont quelques facteurs importants qui déterminent la forme et la taille des blocs de construction des matériaux synthétisés [131, 132].

La **Figure (II.14)** montre le schéma de principe de la méthode sol-gel. La configuration expérimentale est très simple. Le sol est obtenu par des réactions d'hydrolyse ou de polymérisation en ajoutant des réactifs appropriés à la solution de précurseur. Le sol peut être déposé sur des substrats préférés sous forme de films minces en utilisant deux techniques, à savoir. (1) revêtement par centrifugation et (2) revêtement par immersion. Le processus de gélification effectué par condensation du sol ou addition de polymères convertit ce sol en gel. Ce gel peut être utilisé pour former des matériaux de différents types tels que des nanoparticules, du xérogel, du verre ou des céramiques, en fonction des étapes de traitement ultérieures impliquées. Les nanoparticules et les xérogels peuvent être obtenus par simple évaporation du solvant. Le xérogel obtenu peut être formé sous forme de céramique par traitement thermique et la nature vitreuse peut être induite par des techniques de fusion. Ainsi, le procédé sol-gel peut être utilisé pour obtenir différentes formes de matériaux, une phase contrôlée ainsi que la forme et la taille des matériaux dérivés [131].

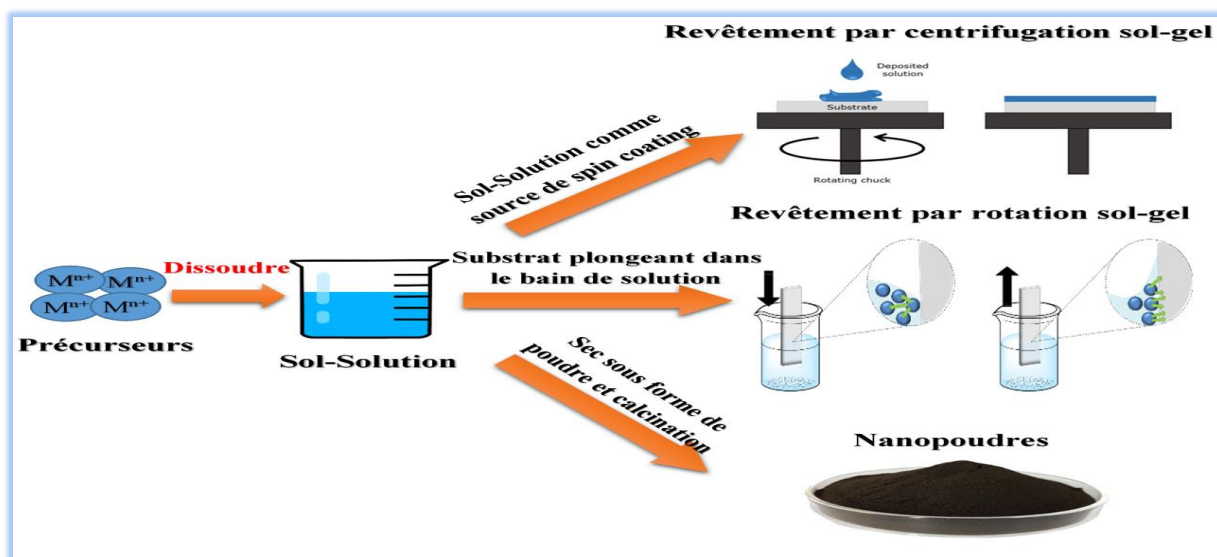


Figure (II.14) : Schéma de principe du traitement sol-gel [133].

II.3.2. Synthèse des NPs par processus hydrothermal

La synthèse hydrothermale est une approche basée sur la réaction en solution comme représenté sur la **Figure (II.15)**. Dans un sens plus large, il peut être défini comme le procédé de fabrication de matériaux allant de la température ambiante aux solutions à haute température. Pour contrôler la morphologie des matériaux à préparer, des conditions de basse pression ou de haute pression peuvent être utilisées en fonction de la pression de vapeur de la composition principale dans la réaction. De nombreux types de nanomatériaux ont été synthétisés avec succès grâce à cette approche. La méthode de synthèse hydrothermale présente des avantages significatifs par rapport aux autres. La synthèse hydrothermale peut générer des nanomatériaux qui ne sont pas stables à des températures élevées. Les nanomatériaux à haute pression de vapeur peuvent être produits par la méthode hydrothermale avec une perte minimale de matériaux. Les compositions de nanomatériaux à synthétiser peuvent être bien contrôlées en synthèse hydrothermale par des réactions chimiques en phase liquide ou multiphasées.

Ce numéro spécial sert de forum pour présenter les résultats de recherche récents sur la synthèse hydrothermale de nanomatériaux. Les articles de recherche et de synthèse sur la synthèse hydrothermale de nanoparticules, de nanofibres / tubes / rubans / fils et de nanoplatelets entrent dans le cadre de ce numéro spécial. Les travaux de recherche sur la synthèse à faible coût et évolutive de nouveaux nanomatériaux pour les défis énergétiques et de durabilité environnementale sont particulièrement bienvenus. Applications de nanomatériaux de synthèse hydrothermale pour la résolution de problèmes énergétiques, environnementaux et biomédicaux.

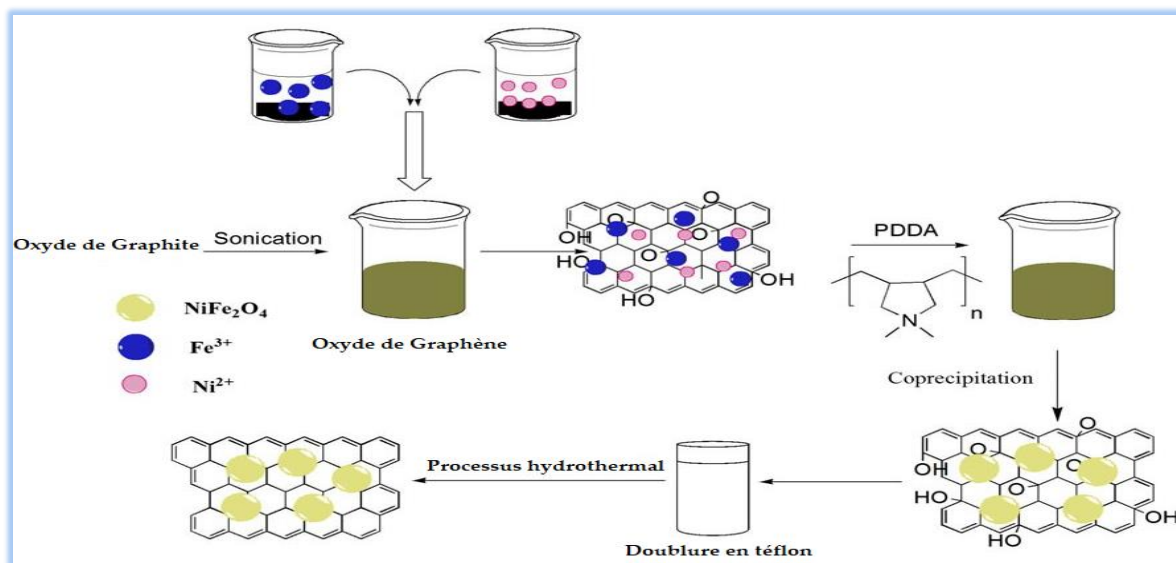


Figure (II.15) : Les procédures de préparation d'oxyde de graphène – ferrite de nickel (RGO – NiFe₂O₄) ont été synthétisées avec succès par la méthode hydrothermale [134].

II.3.3. Synthèse des NPs par chimie verte

Pour contrer ces limitations, une nouvelle ère d'approches / méthodes de « synthèse verte » attire de plus en plus l'attention dans la recherche et le développement en cours sur la science et la technologie des matériaux comme représenté sur la **Figure (II.16)**. Fondamentalement, la synthèse verte de nanomatériaux, produite par le processus de réglementation, de contrôle, de nettoyage et de remédiation, contribuera directement à améliorer leur respect de l'environnement. Certains principes de base de la « synthèse verte » peuvent donc être expliqués par plusieurs composants tels que la minimisation des déchets, la réduction des pollution et l'utilisation de solvants plus sûrs (ou non toxiques) ainsi que de matières premières renouvelables.

Des « synthèses vertes » sont nécessaires pour éviter la production de sous-produits indésirables ou nuisibles grâce à la mise en place de procédures de synthèse fiables, durables et respectueuses de l'environnement. L'utilisation de systèmes de solvants et de ressources naturelles idéaux (tels que les systèmes organiques) est essentielle pour atteindre cet objectif. La synthèse verte de nanoparticules métalliques a été adoptée pour accueillir divers matériaux biologiques (par exemple des bactéries, des champignons, des algues et des extraits de plantes). Parmi les méthodes écologiques disponibles pour la synthèse de nanoparticules oxyde de métal, l'utilisation d'extraits de plantes est un processus assez simple et facile permettant de produire des nanoparticules à grande échelle par rapport à la synthèse médiée par des bactéries et / ou des champignons. Ces produits sont appelés collectivement nanoparticules biogéniques .

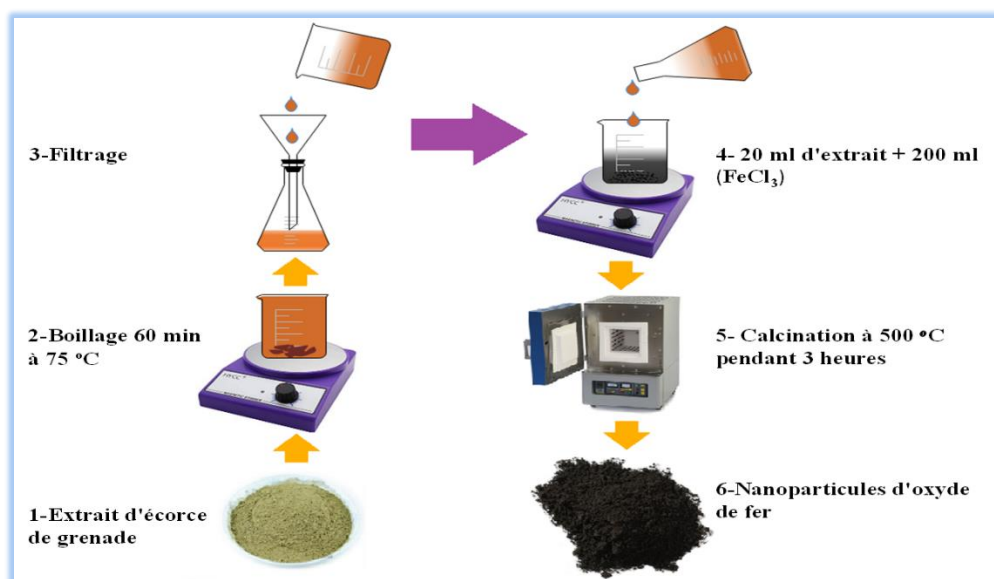


Figure (II.16) : Synthèse verte pour les nanoparticules d'oxyde de fer.

II.4. Application des nanoparticules d'oxyde de fer

Les nanoparticules d'oxyde de fer sont constituées d'un noyau minéral d'oxyde de fer biodégradable, qui est biocompatible et pourrait ainsi être recyclé par des cellules utilisant des voies biochimiques ordinaires pour le métabolisme du fer [135]. De même, leur revêtement de surface permet la liaison composée de groupes fonctionnels et de particules de vectorisation qui les rendent prêts à se concentrer sur un organe ou une infection spécifique [136, 137].

L'application de nanostructures et de nanoparticules de nature biologique est un domaine émergent. Ces nanoparticules de nature biologique ou produites par des systèmes biologiques sont généralement classées dans les bionanoparticules (BNP) [138]. Plusieurs chercheurs ont également classé les nanomatériaux hybrides composés à la fois de bionanoparticules et de nanoparticules synthétiques dans les bionanoparticules [139, 140]. Dans le dernier cas, ces bionanoparticules sont utilisées avec des nanoparticules non biologiques pour améliorer leurs propriétés. L'intérêt des BNP a augmenté ces dernières années car ils présentent des propriétés et des fonctions très différentes de celles des nanoparticules synthétiques et ils ont tendance à être plus biocompatibles que leurs homologues inorganiques non biologiques. L'utilisation de BNP au lieu de nanoparticules synthétiques dans différents domaines présente toutefois des avantages et des inconvénients.

Les propriétés magnétiques des matériaux à base de fer ont été utilisées dans de nombreuses applications : enregistrement magnétique, catalyse, ferrofluide... Ils sont souvent utilisés aussi dans le domaine de l'imagerie par résonance magnétique et des agents thérapeutiques pour le traitement de cancer [140].

Au cours des dernières décennies, l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de fer présentant des propriétés magnétiques a suscité un vif intérêt dans de nombreux domaines d'application, des supports d'enregistrement magnétiques aux applications pharmaceutiques telles que la thérapie et l'administration de médicaments. Chaque application de ces nanoparticules nécessite des propriétés spécifiques et parfois différentes. Par exemple, le contrôle de la température est très important dans certaines applications. Les particules doivent être stables et avoir un état magnétique commutable pour représenter des bits d'information, indépendamment des fluctuations de température.

De plus, l'environnement biologique est très important lorsque des nanoparticules magnétiques sont appliquées à la biologie, au diagnostic médical et à la thérapie. Les assemblages dynamiques de nanoparticules peuvent également être conçus pour répondre à l'environnement, tels que la température, le pH, le champ magnétique, la lumière, les ultrasons,

les impulsions électriques, les gradients rédox ou l'activité enzymatique. De cette manière, des matériaux « intelligents » peuvent être créés par synthèse et assemblage de nanoparticules. Leur surface peut recevoir des ligands et la structure finale peut afficher des réponses programmées à des stimuli externes pour des applications pharmaceutiques. Il s'agit d'une stratégie importante à appliquer aux biocapteurs, à l'imagerie moléculaire, aux nouveaux théranostiques et aux systèmes d'administration de médicaments [95].

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

II.4.1. Enregistrement et stockage de données magnétiques

Dans les applications de stockage de données, les particules doivent présenter un état magnétique stable et commutable, qui ne soit pas affecté par les fluctuations de température. Pour obtenir des performances d'enregistrement optimales, les particules doivent présenter une coercivité et une rémanence élevées. Elles doivent être uniformément petites et résister à la corrosion, au frottement et aux variations de température. La maghémite est utile dans les applications d'enregistrement et de stockage de données en raison de sa stabilité chimique et physique. Elle est souvent dopée ou recouverte de 1 à 5% de cobalt afin d'améliorer sa coercivité et sa capacité de stockage. Les nanoparticules enrobées ont une plus grande stabilité thermique que leurs homologues dopées et présentent une anisotropie magnétique uniaxiale. En conséquence, les particules de maghémite modifiées par le cobalt constituent le matériau prédominant pour les bandes vidéo, les bandes sonores à forte polarisation et les disques magnétiques. Les nanoparticules de maghémite incluses dans une matrice non magnétique présentent également une magnéto-résistance géante, qui est une diminution de la résistance due à un champ magnétique appliqué, et est utile dans les têtes d'enregistrement magnétiques et les éléments de détection dans les magnétomètres [141].

II.4.2. Applications optiques

Les applications optiques nécessitent des connaissances sur les propriétés optiques du matériau. Ceux-ci comprennent l'indice de réfraction (n), le coefficient d'extinction (k), le coefficient d'absorption (α) et la bande interdite (E_g). Les propriétés optiques des films minces dépendent fortement des conditions de préparation et des modèles utilisés pour extraire les constantes optiques des quantités mesurées. Il est souhaitable de déterminer ces propriétés en fonction de

la longueur d'onde de la lumière (ou de l'énergie des photons). Dans le cas de l'indice de réfraction, une telle relation constitue les propriétés de dispersion du matériau. Les relations de dispersion ont été déterminées pour les films minces de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ déposés par pulvérisation cathodique, sol-gel et pyrolyse par pulvérisation. Les propriétés optiques du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopé au titane, déposé par dépôt au laser pulsé, ont été rapportées. De plus, les constantes optiques des films ultra minces $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont été rapportées pour des films préparés par oxydation de fer en vrac. Malgré leurs applications optiques potentielles et le grand nombre de rapports sur la préparation de films minces de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par évaporation réactive, les propriétés optiques de ces films n'ont pas fait l'objet d'une étude approfondie. Dans une étude antérieure, l'indice de réfraction avait été signalé à une seule position spectrale. Il est à noter que seules quelques études ont montré que les films obtenus étaient transparents, avec une transmittance supérieure à 80% dans les domaines visible et proche infrarouge [142].

II.4.3. Applications biomédicales

Les nanoparticules d'oxyde de fer sont constituées d'un noyau minéral d'oxyde de fer biodégradable, qui est biocompatible et pourrait ainsi être recyclé par des cellules utilisant des voies biochimiques ordinaires pour le métabolisme du fer [135]. De même, leur revêtement de surface permet la liaison composée de groupes fonctionnels et de particules de vectorisation qui les rendent prêts à se concentrer sur un organe ou une infection spécifique [136, 137].

Les nanoparticules d'oxyde de fer fonctionnels peuvent être chargés de différents médicaments. Ce processus s'appelle l'administration des médicaments (Drug delivery :En) **Figure (II.17)**, qui sont administrés à l'homme par injection dans des capillaires et libérés dans une zone spécifique (cellules tumorales ou tumeur), ce qui augmente l'efficacité du traitement des cellules cancéreuses sans endommager les cellules saines voisines [143].

L'hyperthermie magnétique consiste à générer de la chaleur en appliquant un champ magnétique alternatif ou externe à des nanoparticules magnétiques. Dans les matériaux ferromagnétiques ou ferromagnétiques à champs multiples, la production de chaleur se produit par hystérésis de la perte de soudure magnétique [144]. L'hystérésis dépend de la force dans un champ magnétique appliqué. En outre, la taille et la nature de l'effet des nanoparticules magnétiques sur les propriétés hyperthermiques [145].

Les médicaments de conduction peuvent être associés à l'hyperthermie et constituent le meilleur moyen de réduire la température. Les formulations pharmaceutiques thermosensibles ont été largement examinées et explorées en oncologie [146, 147].

Les nanoparticules d'oxyde de fer sont utilisées dans les domaines médical et pharmaceutique comme agents d'administration de médicaments et comme hyperthermie pour tuer les bactéries depuis la fin des années 1970 [148]. Diverses nanostructures de NPs ont été signalées comme agents antibactériens pour tuer un large éventail d'espèces bactériennes, y compris des bactéries multirésistantes et des biofilms bactériens avec moins de dommages aux cellules hôtes humaines [148].

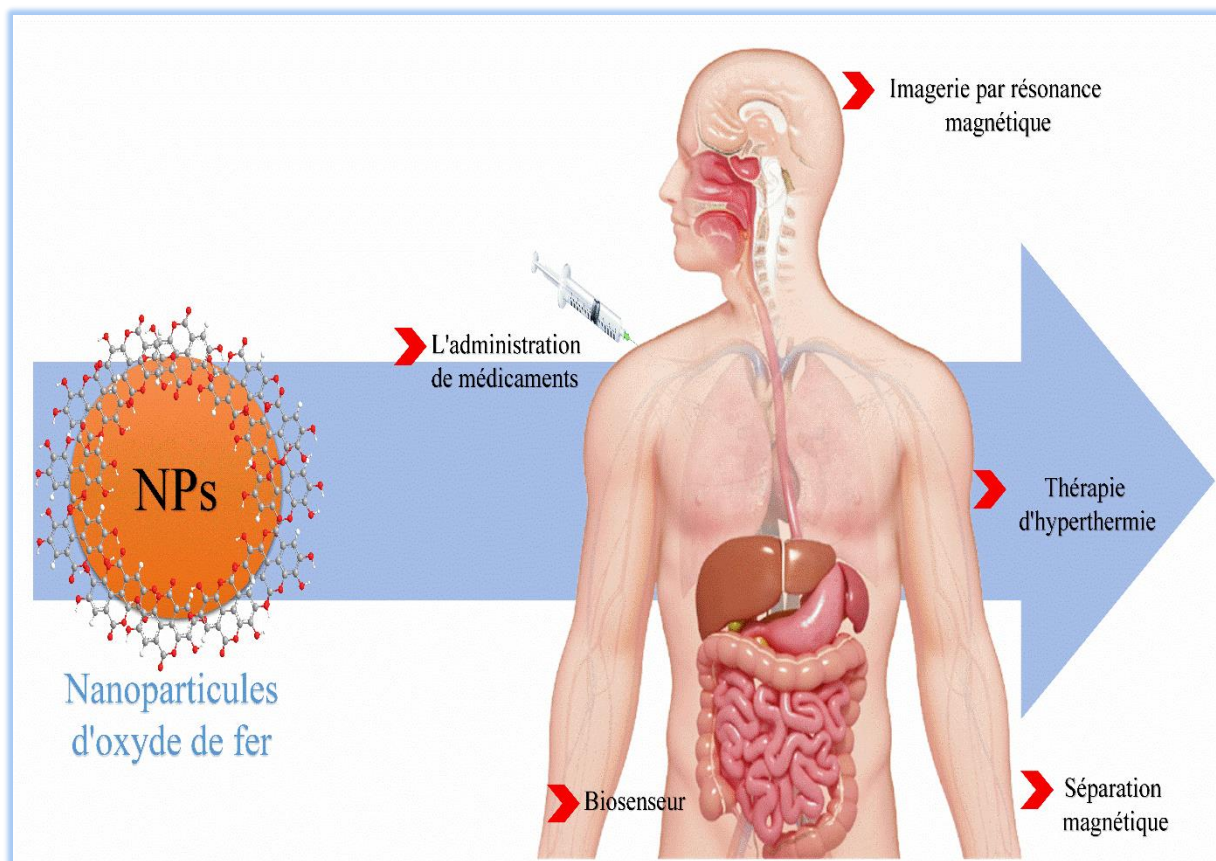


Figure (II.17) : Applications biomédicales des nanoparticules d'oxyde de fer.

Adapté/réimprimé de [149].

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- [1] **R.A. Halberstein**, Medicinal plants: historical and cross-cultural usage patterns, *Annals of epidemiology* 15(9) (2005) 686-699.
- [2] **F.M. Abdel-Haleem, E. Gamal, M.S. Rizk, R.M. El Nashar, B. Anis, H.M. Elnabawy, A.S.G. Khalil, A. Barhoum**, t-Butyl calixarene/Fe₂O₃@ MWCNTs composite-based potentiometric sensor for determination of ivabradine hydrochloride in pharmaceutical formulations, *Materials Science and Engineering: C* 116 (2020) 111110.
- [3] **S.A. Jayanthi, D.M.G.T. Nathan, J. Jayashainy, P. Sagayaraj**, A novel hydrothermal approach for synthesizing α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ mesoporous magnetic nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics* 162 (2015) 316-325.
- [4] **F.J. Heiligtag, M. Niederberger**, The fascinating world of nanoparticle research, *Materials Today* 16(7-8) (2013) 262-271.
- [5] **P. Walter, E. Welcomme, P. Hallégot, N.J. Zaluzec, C. Deeb, J. Castaing, P. Veysi re, R. Br niaux, J.-L. L v que, G. Tsoucaris**, Early use of PbS nanotechnology for an ancient hair dyeing formula, *Nano letters* 6(10) (2006) 2215-2219.
- [6] **D. Johnson-McDaniel, C.A. Barrett, A. Sharafi, T.T. Salguero**, Nanoscience of an ancient pigment, *Journal of the American Chemical Society* 135(5) (2013) 1677-1679.
- [7] **D. Schaming, H. Remita**, Nanotechnology: from the ancient time to nowadays, *Foundations of Chemistry* 17(3) (2015) 187-205.
- [8] **G. Artioli, I. Angelini, A. Polla**, Crystals and phase transitions in protohistoric glass materials, *Phase Transitions* 81(2-3) (2008) 233-252.
- [9] **N. Brun, L. Mazerolles, M. Pernot**, Microstructure of opaque red glass containing copper, *Journal of Materials Science Letters* 10(23) (1991) 1418-1420.
- [10] **U. Leonhardt**, Optical metamaterials: Invisibility cup, *Nature photonics* 1(4) (2007) 207.
- [11] **J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y.S. Chan, A. Dufresne, M.K. Danquah**, Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations, *Beilstein journal of nanotechnology* 9(1) (2018) 1050-1074.
- [12] **F.S. Rosarin, S. Mirunalini**, Nobel metallic nanoparticles with novel biomedical properties, *J. Bioanal. Biomed* 3(4) (2011) 85-91.
- [13] **M. Athar, A.J. Das**, Therapeutic nanoparticles: State-of-the-art of nanomedicine, *Adv. Mater. Rev* 1(1) (2014) 25-37.

- [14] **S.J. Inbaneson, S. Ravikumar**, In vitro antiplasmodial activity of PDDS-coated metal oxide nanoparticles against Plasmodium falciparum, *Applied Nanoscience* 3(3) (2013) 197-201.
- [15] **A. Mishra, N.K. Kaushik, M. Sardar, D. Sahal**, Evaluation of antiplasmodial activity of green synthesized silver nanoparticles, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 111 (2013) 713-718.
- [16] **K. Velayutham, R. Ramanibai**, Larvicidal activity of synthesized silver nanoparticles using isoamyl acetate identified in Annona squamosa leaves against Aedes aegypti and Culex quinquefasciatus, *The Journal of Basic & Applied Zoology* 74 (2016) 16-22.
- [17] **J. Li, X. Lin**, Electrocatalytic oxidation of hydrazine and hydroxylamine at gold nanoparticle—polypyrrole nanowire modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical* 126(2) (2007) 527-535.
- [18] **K. Yan, T. Lafleur, J. Liao**, Facile synthesis of palladium nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotube for efficient hydrogenation of biomass-derived levulinic acid, *Journal of nanoparticle research* 15(9) (2013) 1906.
- [19] **Y. Qiao, H. Li, L. Hua, L. Orzechowski, K. Yan, B. Feng, Z. Pan, N. Theysen, W. Leitner, Z. Hou**, Peroxometalates immobilized on magnetically recoverable catalysts for epoxidation, *ChemPlusChem* 77(12) (2012) 1128-1138.
- [20] **K. Yan, C. Jarvis, T. Lafleur, Y. Qiao, X. Xie**, Novel synthesis of Pd nanoparticles for hydrogenation of biomass-derived platform chemicals showing enhanced catalytic performance, *RSC Advances* 3(48) (2013) 25865-25871.
- [21] **Z. Cao, H. Jiang, H. Luo, S. Baumann, W.A. Meulenbergh, H. Voss, J. Caro**, Simultaneous overcome of the equilibrium limitations in BSCF oxygen-permeable membrane reactors: Water splitting and methane coupling, *Catalysis today* 193(1) (2012) 2-7.
- [22] **K. Yan, T. Lafleur, G. Wu, J. Liao, C. Ceng, X. Xie**, Highly selective production of value-added γ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid using the robust Pd nanoparticles, *Applied Catalysis A: General* 468 (2013) 52-58.
- [23] **S. Singh, P. Tandon**, Catalysis: A brief review on Nano-Catalyst, *Journal of Energy and Chemical Engineering(JECE)* 2 (2014) 106-115.
- [24] **A. Ivask, A. ElBadawy, C. Kaweeteerawat, D. Boren, H. Fischer, Z. Ji, C.H. Chang, R. Liu, T. Tolaymat, D. Telesca**, Toxicity mechanisms in Escherichia coli vary for silver nanoparticles and differ from ionic silver, *Acs Nano* 8(1) (2013) 374-386.

- [25] **J.W. Alexander**, History of the medical use of silver, *Surgical infections* 10(3) (2009) 289-292.
- [26] **G. Grass, C. Rensing, M. Solioz**, Metallic copper as an antimicrobial surface, *Appl. Environ. Microbiol.* 77(5) (2011) 1541-1547.
- [27] **J.P. Ruparelia, A.K. Chatterjee, S.P. Duttagupta, S. Mukherji**, Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles, *Acta biomaterialia* 4(3) (2008) 707-716.
- [28] **S.M. Dizaj, F. Lotfipour, M. Barzegar-Jalali, M.H. Zarrintan, K. Adibkia**, Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles, *Materials Science and Engineering: C* 44 (2014) 278-284.
- [29] **L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, N. Daskalakis, L. Jeuken, M. Povey, A.J. O'Neill, D.W. York**, Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against *E. coli*, *Journal of Nanoparticle Research* 12(5) (2010) 1625-1636.
- [30] **R.Y. Pelgrift, A.J. Friedman**, Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance, *Advanced drug delivery reviews* 65(13-14) (2013) 1803-1815.
- [31] **C.A. Arias, B.E. Murray**, A new antibiotic and the evolution of resistance, *New England Journal of Medicine* 372(12) (2015) 1168-1170.
- [32] **A. Ivask, I. Kurvet, K. Kasemets, I. Blinova, V. Aruoja, S. Suppi, H. Vija, A. Käkinen, T. Titma, M. Heinlaan**, Size-dependent toxicity of silver nanoparticles to bacteria, yeast, algae, crustaceans and mammalian cells in vitro, *PloS one* 9(7) (2014) e102108.
- [33] **M. Guzman, J. Dille, S. Godet**, Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 8(1) (2012) 37-45.
- [34] **T.H. Kim, M. Kim, H.S. Park, U.S. Shin, M.S. Gong, H.W. Kim**, Size-dependent cellular toxicity of silver nanoparticles, *Journal of biomedical materials research Part A* 100(4) (2012) 1033-1043.
- [35] **K.R. Raghupathi, R.T. Koodali, A.C. Manna**, Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles, *Langmuir* 27(7) (2011) 4020-4028.
- [36] **C. You, C. Han, X. Wang, Y. Zheng, Q. Li, X. Hu, H. Sun**, The progress of silver nanoparticles in the antibacterial mechanism, clinical application and cytotoxicity, *Molecular biology reports* 39(9) (2012) 9193-9201.

- [37] **G. Jagathesan, P. Rajiv**, Biosynthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using *Eichhornia crassipes* leaf extract and assessing their antibacterial activity, *Biocatalysis and agricultural biotechnology* 13 (2018) 90-94.
- [38] **H.A. Hemeg**, Nanomaterials for alternative antibacterial therapy, *International journal of nanomedicine* 12 (2017) 8211.
- [39] **N.A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun**, Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage, *Chemical Society Reviews* 38(9) (2009) 2532-2542.
- [40] **M. Colombo, S. Carregal-Romero, M.F. Casula, L. Gutiérrez, M.P. Morales, I.B. Böhm, J.T. Heverhagen, D. Prospero, W.J. Parak**, Biological applications of magnetic nanoparticles, *Chemical Society Reviews* 41(11) (2012) 4306-4334.
- [41] **S. Singamaneni, V.N. Bliznyuk, C. Binek, E.Y. Tsybal**, Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications, *Journal of Materials Chemistry* 21(42) (2011) 16819-16845.
- [42] **A.H. Lu, E.e.L. Salabas, F. Schüth**, Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application, *Angewandte Chemie International Edition* 46(8) (2007) 1222-1244.
- [43] **I. Koh, L. Josephson**, Magnetic nanoparticle sensors, *sensors* 9(10) (2009) 8130-8145.
- [44] **M. Arruebo, R. Fernández-Pacheco, M.R. Ibarra, J. Santamaría**, Magnetic nanoparticles for drug delivery, *Nano today* 2(3) (2007) 22-32.
- [45] **D. Kami, S. Takeda, Y. Itakura, S. Gojo, M. Watanabe, M. Toyoda**, Application of magnetic nanoparticles to gene delivery, *International journal of molecular sciences* 12(6) (2011) 3705-3722.
- [46] **J. Dobson**, Magnetic nanoparticles for drug delivery, *Drug development research* 67(1) (2006) 55-60.
- [47] **F. Gazeau, M. Lévy, C. Wilhelm**, Optimizing magnetic nanoparticle design for nanothermotherapy, (2008).
- [48] **A.K. Gupta, M. Gupta**, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *biomaterials* 26(18) (2005) 3995-4021.
- [49] **M. Willard, L. Kurihara, E. Carpenter, S. Calvin, V. Harris**, Chemically prepared magnetic nanoparticles, *International materials reviews* 49(3-4) (2004) 125-170.
- [50] **T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. Von Rechenberg**, Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a

new drug delivery system, *Journal of Magnetism and Magnetic materials* 293(1) (2005) 483-496.

[51] **B. Thiesen, A. Jordan**, Clinical applications of magnetic nanoparticles for hyperthermia, *International journal of hyperthermia* 24(6) (2008) 467-474.

[52] **S.-H. Huang, R.-S. Juang**, Biochemical and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles: a review, *Journal of Nanoparticle Research* 13(10) (2011) 4411.

[53] **C.-R. Lin, R.-K. Chiang, J.-S. Wang, T.-W. Sung**, Magnetic properties of monodisperse iron oxide nanoparticles, *Journal of applied physics* 99(8) (2006) 08N710.

[54] **P. Decuzzi, M. Ferrari**, The adhesive strength of non-spherical particles mediated by specific interactions, *Biomaterials* 27(30) (2006) 5307-5314.

[55] **P. Decuzzi, R. Pasqualini, W. Arap, M. Ferrari**, Intravascular delivery of particulate systems: does geometry really matter?, *Pharmaceutical research* 26(1) (2009) 235.

[56] **A.G. Kolhatkar, I. Nekrashevich, D. Litvinov, R.C. Willson, T.R. Lee**, Cubic silica-coated and amine-functionalized FeCo nanoparticles with high saturation magnetization, *Chemistry of Materials* 25(7) (2013) 1092-1097.

[57] **S. Rittikulsittichai, B. Singhana, W.W. Bryan, S. Sarangi, A.C. Jamison, A. Brazdeikis, T.R. Lee**, Preparation, characterization, and utilization of multi-functional magnetic-fluorescent composites for bio-imaging and magnetic hyperthermia therapy, *RSC Advances* 3(21) (2013) 7838-7849.

[58] **L.T. Kuhn, A. Bojesen, L. Timmermann, K. Fauth, E. Goering, E. Johnson, M.M. Nielsen, S. Mørup**, Core-shell iron-iron oxide nanoparticles: Magnetic properties and interactions, *Journal of magnetism and magnetic materials* 272 (2004) 1485-1486.

[59] **S. Larumbe, C. Gomez-Polo, J. Pérez-Landazábal, J. Pastor**, Effect of a SiO₂ coating on the magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles, *Journal of Physics: Condensed Matter* 24(26) (2012) 266007.

[60] **A. Kolhatkar, A. Jamison, D. Litvinov, R. Willson, T. Lee**, Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles, *International journal of molecular sciences* 14 (2013) 15977-6009.

[61] **Z.J. Zhong**, *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*, World Scientific 2009.

[62] **A.K. Sarychev, V.M. Shalaev**, *Electrodynamics of metamaterials*, World Scientific 2007.

[63] **R. Haglund Jr**, *Handbook of optical properties, Vol. II. Optics of small particles, interfaces, and surfaces* (1997) 198-231.

[64] **A. Stepanov, V. Nuzhdin, V. Valeev, U. Kreibig**, Optical properties of metal nanoparticles, *Proc SPIE* 7993 (2010) 69.

- [65] **A.S. Edelstein, R. Cammaratra**, Nanomaterials: synthesis, properties and applications, CRC press **1998**.
- [66] **J. Trampenau, K. Bauszus, W. Petry, U. Herr**, Vibrational behaviour of nanocrystalline Ni, Nanostructured materials 6(5-8) (**1995**) 551-554.
- [67] **B. Fultz, J. Robertson, T. Stephens, L. Nagel, S. Spooner**, Phonon density of states of nanocrystalline Fe prepared by high-energy ball milling, Journal of applied physics 79(11) (**1996**) 8318-8322.
- [68] **H. Frase, B. Fultz, J. Robertson**, Phonons in nanocrystalline Ni₃Fe, Physical Review B 57(2) (**1998**) 898.
- [69] **U. Stuhr, H. Wipf, K. Andersen, H. Hahn**, Low-frequency modes in nanocrystalline Pd, Physical review letters 81(7) (**1998**) 1449.
- [70] **E. Bonetti, L. Pasquini, E. Sampaolesi, A. Deriu, G. Cicognani**, Vibrational density of states of nanocrystalline iron and nickel, Journal of Applied Physics 88(8) (**2000**) 4571-4575.
- [71] **D. Wolf, J. Wang, S. Phillpot, H. Gleiter**, Phonon-induced anomalous specific heat of a nanocrystalline model material by computer simulation, Physical review letters 74(23) (**1995**) 4686.
- [72] **P. Derlet, R. Meyer, L. Lewis, U. Stuhr, H. Van Swygenhoven**, Low-frequency vibrational properties of nanocrystalline materials, Physical review letters 87(20) (**2001**) 205501.
- [73] **R. Meyer, L.J. Lewis, S. Prakash, P. Entel**, Vibrational properties of nanoscale materials: From nanoparticles to nanocrystalline materials, Physical Review B 68(10) (**2003**) 104303.
- [74] **A. Kara, T.S. Rahman**, Vibrational properties of metallic nanocrystals, Physical review letters 81(7) (**1998**) 1453.
- [75] **D. Sun, X. Gong, X.-Q. Wang**, Soft and hard shells in metallic nanocrystals, Physical Review B 63(19) (**2001**) 193412.
- [76] **R. Meyer, S. Prakash, P. Entel**, Capillary pressure and phonons in Ag, Au, Cu and Ni nanoparticles, Phase transitions 75(1-2) (**2002**) 51-58.
- [77] **A. Kara, T.S. Rahman**, Vibrational dynamics and thermodynamics of surfaces and nanostructures, Surface science reports 56(5) (**2005**) 159-187.
- [78] **J.D. Honeycutt, H.C. Andersen**, Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters, Journal of Physical Chemistry 91(19) (**1987**) 4950-4963.

- [79] **J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y.S. Chan, A. Dufresne, M.K. Danquah**, Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations, *Beilstein journal of nanotechnology* 9 (2018) 1050-1074.
- [80] **X. Li, H. Xu, Z.-S. Chen, G. Chen**, Biosynthesis of nanoparticles by microorganisms and their applications, *Journal of Nanomaterials* 2011 (2011).
- [81] **N. Kumar, S. Kumbhat**, *Essentials in nanoscience and nanotechnology*, (2016).
- [82] **L. Zhang, L. Wang, Z. Jiang, Z. Xie**, Synthesis of size-controlled monodisperse Pd nanoparticles via a non-aqueous seed-mediated growth, *Nanoscale research letters* 7(1) (2012) 312.
- [83] **D. Pan, Q. Wang, L. An**, Controlled synthesis of monodisperse nanocrystals by a two-phase approach without the separation of nucleation and growth processes, *Journal of Materials Chemistry* 19(8) (2009) 1063-1073.
- [84] **C. Li, J. Adamcik, R. Mezzenga**, Biodegradable nanocomposites of amyloid fibrils and graphene with shape-memory and enzyme-sensing properties, *Nature nanotechnology* 7(7) (2012) 421.
- [85] **J. Zhang, M.R. Langille, C.A. Mirkin**, Synthesis of silver nanorods by low energy excitation of spherical plasmonic seeds, *Nano letters* 11(6) (2011) 2495-2498.
- [86] **M.R. Badrossamay, H.A. McIlwee, J.A. Goss, K.K. Parker**, Nanofiber assembly by rotary jet-spinning, *Nano letters* 10(6) (2010) 2257-2261.
- [87] **A. Gokarna, R. Parize, H. Kadiri, K. Nomenyo, G. Patriarche, P. Miska, G. Lerondel**, Highly crystalline urchin-like structures made of ultra-thin zinc oxide nanowires, *RSC Advances* 4(88) (2014) 47234-47239.
- [88] **J. Zhou, Y. Ding, S.Z. Deng, L. Gong, N.S. Xu, Z.L. Wang**, Three-dimensional tungsten oxide nanowire networks, *Advanced Materials* 17(17) (2005) 2107-2110.
- [89] **M.F. Hochella, M.G. Spencer, K.L. Jones**, Nanotechnology: nature's gift or scientists' brainchild?, *Environmental Science: Nano* 2(2) (2015) 114-119.
- [90] **V.K. Sharma, J. Filip, R. Zboril, R.S. Varma**, Natural inorganic nanoparticles—formation, fate, and toxicity in the environment, *Chemical Society Reviews* 44(23) (2015) 8410-8423.
- [91] **S. Wagner, A. Gondikas, E. Neubauer, T. Hofmann, F. von der Kammer**, Spot the difference: engineered and natural nanoparticles in the environment—release, behavior, and fate, *Angewandte Chemie International Edition* 53(46) (2014) 12398-12419.

- [92] **S. Iravani**, Green synthesis of metal nanoparticles using plants, *Green Chemistry* 13(10) (2011) 2638-2650.
- [93] **H. Cerjak**, Book note: introductions to nanoparticles and nanomaterials, MANEY PUBLISHING STE 1C, JOSEPHS WELL, HANOVER WALK, LEEDS LS3 1AB, W YORKS ..., 2014.
- [94] **V. Makarov, A. Love, O. Sinitsyna, S. Makarova, I. Yaminsky, M. Taliansky, N. Kalinina**, “Green” nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants, *Acta Naturae (англоязычная версия)* 6(1 (20)) (2014).
- [95] **M.L. Bruschi, L.d.A.S. de Toledo**, Pharmaceutical Applications of Iron-Oxide Magnetic Nanoparticles, *Magnetochemistry* 5(3) (2019) 50.
- [96] **H. Xu, X. Wang, L. Zhang**, Selective preparation of nanorods and micro-octahedrons of Fe₂O₃ and their catalytic performances for thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Powder Technology* 185(2) (2008) 176-180.
- [97] **B. Abderrhmane, L. Salah Eddine**, Plant-Mediated Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles and Evaluation of the Antimicrobial Activity: A Review, *Mini-Reviews in Organic Chemistry* 17 (2020) 1-10.
- [98] **I. Bibi, N. Nazar, S. Ata, M. Sultan, A. Ali, A. Abbas, K. Jilani, S. Kamal, F.M. Sarim, M.I. Khan**, Green synthesis of iron oxide nanoparticles using pomegranate seeds extract and photocatalytic activity evaluation for the degradation of textile dye, *Journal of Materials Research and Technology* 8(6) (2019) 6115-6124.
- [99] **M. Martínez-Cabanas, M. López-García, J.L. Barriada, R. Herrero, M.E.S. de Vicente**, Green synthesis of iron oxide nanoparticles. Development of magnetic hybrid materials for efficient As (V) removal, *Chemical Engineering Journal* 301 (2016) 83-91.
- [100] **P. Kharey, S.B. Dutta, M. Manikandan, I. Palani, S. Majumder, S. Gupta**, Green synthesis of near-infrared absorbing eugenate capped iron oxide nanoparticles for photothermal application, *Nanotechnology* 31(9) (2019) 095705.
- [101] **A.M. Awwad, N.M. Salem**, A green and facile approach for synthesis of magnetite nanoparticles, *Nanoscience and Nanotechnology* 2(6) (2012) 208-213.
- [102] **B. Ahmmad, K. Leonard, M.S. Islam, J. Kurawaki, M. Muruganandham, T. Ohkubo, Y. Kuroda**, Green synthesis of mesoporous hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles and their photocatalytic activity, *Advanced Powder Technology* 24(1) (2013) 160-167.

- [103] **D.A. Demirezen, Y.Ş. Yıldız, Ş. Yılmaz, D.D. Yılmaz**, Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using *Ficus carica* (common fig) dried fruit extract, *Journal of bioscience and bioengineering* 127(2) (2019) 241-245.
- [104] **N. Beheshtkhoo, M.A.J. Kouhbanani, A. Savardashtaki, A.M. Amani, S. Taghizadeh**, Green synthesis of iron oxide nanoparticles by aqueous leaf extract of *Daphne mezereum* as a novel dye removing material, *Applied Physics A* 124(5) (2018) 363.
- [105] **A. Demir, R. Topkaya, A. Baykal**, Green synthesis of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles with maltose: its magnetic investigation, *Polyhedron* 65 (2013) 282-287.
- [106] **H.S. Devi, M.A. Boda, M.A. Shah, S. Parveen, A.H. Wani**, Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Platanus orientalis* leaf extract for antifungal activity, *Green Processing and Synthesis* 8(1) (2019) 38-45.
- [107] **H.Y. El-Kassas, M.A. Aly-Eldeen, S.M. Gharib**, Green synthesis of iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles using two selected brown seaweeds: characterization and application for lead bioremediation, *Acta Oceanologica Sinica* 35(8) (2016) 89-98.
- [108] **V. Niraimathee, V. Subha, R.E. Ravindran, S. Renganathan**, Green synthesis of iron oxide nanoparticles from *Mimosa pudica* root extract, *International Journal of Environment and Sustainable Development* 15(3) (2016) 227-240.
- [109] **R. Gupta, K. Ghosh, L. Dong, P.K. Kahol**, Green synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) submicron particles, *Materials Letters* 64(19) (2010) 2132-2134.
- [110] **S. Kanagasubbulakshmi, K. Kadirvelu**, Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Lagenaria siceraria* and evaluation of its antimicrobial activity, *Def Life Sci J* 2(4) (2017) 422-427.
- [111] **M.A.J. Kouhbanani, N. Beheshtkhoo, A.M. Amani, S. Taghizadeh, V. Beigi, A.Z. Bazmandeh, N. Khalaf**, Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Artemisia vulgaris* leaf extract and their application as a heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of methyl orange, *Materials Research Express* 5(11) (2018) 115013.
- [112] **M.A.J. Kouhbanani, N. Beheshtkhoo, S. Taghizadeh, A.M. Amani, V. Alimardani**, One-step green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using aqueous leaf extract of *Teucrium polium* and their catalytic application in dye degradation, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 10(1) (2019) 015007.
- [113] **M. Mahdavi, F. Namvar, M.B. Ahmad, R. Mohamad**, Green biosynthesis and characterization of magnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles using seaweed (*Sargassum muticum*) aqueous extract, *Molecules* 18(5) (2013) 5954-5964.

- [114] **V.V. Makarov, S.S. Makarova, A.J. Love, O.V. Sinitsyna, A.O. Dudnik, I.V. Yaminsky, M.E. Taliansky, N.O. Kalinina**, Biosynthesis of stable iron oxide nanoparticles in aqueous extracts of *Hordeum vulgare* and *Rumex acetosa* plants, *Langmuir* 30(20) (2014) 5982-5988.
- [115] **S. Mohanraj, S. Kodhaiyolii, M. Rengasamy, V. Pugalenti**, Green synthesized iron oxide nanoparticles effect on fermentative hydrogen production by *Clostridium acetobutylicum*, *Applied biochemistry and biotechnology* 173(1) (2014) 318-331.
- [116] **A. Bouafia, S.E. Laouini**, Green synthesis of iron oxide nanoparticles by aqueous leaves extract of *Mentha Pulegium* L.: Effect of ferric chloride concentration on the type of product, *Materials Letters* 265 (2020) 127364.
- [117] **P. Nagajyothi, M. Pandurangan, D.H. Kim, T. Sreekanth, J. Shim**, Green synthesis of iron oxide nanoparticles and their catalytic and in vitro anticancer activities, *Journal of Cluster Science* 28(1) (2017) 245-257.
- [118] **R.M. Cornell, U. Schwertmann**, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, John Wiley & Sons 2003.
- [119] **W. Stumm, B. Sulzberger**, The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(8) (1992) 3233-3257.
- [120] **R. Khandanlou, M.B. Ahmad, K. Shamel, E. Saki, K. Kalantari**, Studies on properties of rice straw/polymer nanocomposites based on polycaprolactone and Fe₃O₄ nanoparticles and evaluation of antibacterial activity, *International journal of molecular sciences* 15(10) (2014) 18466-18483.
- [121] **K.H. Park, D. Mohapatra, B.R. Reddy**, A study on the acidified ferric chloride leaching of a complex (Cu–Ni–Co–Fe) matte, *Separation and purification technology* 51(3) (2006) 332-337.
- [122] **M.D. Díez, M. Fjeld, E. Andersen, B. Lie**, Validation of a compartmental population balance model of an industrial leaching process: The Silgrain® process, *Chemical engineering science* 61(1) (2006) 229-245.
- [123] **R. Smith**, *Chemical process: design and integration*, John Wiley & Sons 2005.
- [124] **U. Schwertmann, R.M. Cornell**, *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*, John Wiley & Sons 2008.

- [125] **C. Pecharromán, T. Gonzalez-Carreno, J.E. Iglesias**, The infrared dielectric properties of maghemite, γ -Fe₂O₃, from reflectance measurement on pressed powders, *Physics and Chemistry of Minerals* 22(1) (1995) 21-29.
- [126] **G. Cao, Y. Wang**, Nanostructures and nanomaterials: synthesis, Properties and Applications 2 (2004).
- [127] **A.C. Pierre**, Introduction to sol-gel processing, Springer Science & Business Media 2013.
- [128] **M.A. Aegerter, M. Mennig**, Sol-gel technologies for glass producers and users, Springer Science & Business Media 2013.
- [129] **J. Livage**, Sol-gel processes, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2(2) (1997) 132-138.
- [130] **M. Guglielmi, G. Carturan**, Precursors for sol-gel preparations, *Journal of Non-Crystalline Solids* 100(1-3) (1988) 16-30.
- [131] **D. Levy, M. Zayat**, The Sol-Gel Handbook, 3 Volume Set: Synthesis, Characterization, and Applications, John Wiley & Sons 2015.
- [132] **M. Guglielmi, G. Kickelbick, A. Martucci**, Sol-gel nanocomposites, Springer 2014.
- [133] **S. Thiagarajan, A. Sanmugam, D. Vikraman**, Facile methodology of sol-gel synthesis for metal oxide nanostructures, recent applications in sol-gel synthesis (2017) 1-17.
- [134] **J. Shen, X. Li, W. Huang, N. Li, M. Ye**, One-pot polyelectrolyte assisted hydrothermal synthesis of NiFe₂O₄-reduced graphene oxide nanocomposites with improved electrochemical and photocatalytic properties, *Journal of Materials Research* 29(18) (2014) 2211-2219.
- [135] **J.W.M. Bulte, D.L. Kraitchman**, Iron oxide MR contrast agents for molecular and cellular imaging, *NMR in Biomedicine: An International Journal Devoted to the Development and Application of Magnetic Resonance In Vivo* 17(7) (2004) 484-499.
- [136] **D.L.J. Thorek, A.K. Chen, J. Czupryna, A. Tsourkas**, Superparamagnetic iron oxide nanoparticle probes for molecular imaging, *Annals of biomedical engineering* 34(1) (2006) 23-38.
- [137] **H. Diameters**, Magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications.
- [138] **K.N. Thakkar, S.S. Mhatre, R.Y. Parikh**, Biological synthesis of metallic nanoparticles, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 6(2) (2010) 257-262.
- [139] **P. van Rijn, A. Böker**, Bionanoparticles and hybrid materials: tailored structural properties, self-assembly, materials and developments in the field, *Journal of Materials Chemistry* 21(42) (2011) 16735-16747.

- [140] **J. Yang, J. Yu, J. Fan, D. Sun, W. Tang, X. Yang**, Biotemplated preparation of CdS nanoparticles/bacterial cellulose hybrid nanofibers for photocatalysis application, *Journal of Hazardous Materials* 189(1) (2011) 377-383.
- [141] **A. Teja, P.Y. Koh**, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 55 (2009) 22-45.
- [142] **M.F. Al-Kuhaili, M. Saleem, S.M.A. Durrani**, Optical properties of iron oxide (α -Fe₂O₃) thin films deposited by the reactive evaporation of iron, *Journal of Alloys and Compounds* 521 (2012) 178-182.
- [143] **I.I. Lungu, A.M. Grumezescu, A. Volceanov, E. Andronescu**, Nanobiomaterials used in cancer therapy: An up-to-date overview, *Molecules* 24(19) (2019) 3547.
- [144] **J. Carrey, B. Mehdaoui, M. Respaud**, Magnetic memory effect of nanocomposites, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 083921.
- [145] **R. Hergt, S. Dutz, M. Röder**, Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20(38) (2008) 385214.
- [146] **N. MuraS, CouvreurP**, Stimuli-responsivenanocarriersfor drugdelivery 12(11) (2013) 991.
- [147] **T. Tagami, M.J. Ernsting, S.-D. Li**, Optimization of a novel and improved thermosensitive liposome formulated with DPPC and a Brij surfactant using a robust in vitro system, *Journal of controlled release* 154(3) (2011) 290-297.
- [148] **L.d.A.S. de Toledo, H.C. Rosseto, M.L. Bruschi**, Iron oxide magnetic nanoparticles as antimicrobials for therapeutics, *Pharmaceutical development and technology* 23(4) (2018) 316-323.
- [149] **A.A. Hernández-Hernández, G. Aguirre-Álvarez, R. Cariño-Cortés, L.H. Mendoza-Huizar, R. Jiménez-Alvarado**, Iron oxide nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in diagnosis and treatment of cancer, *Chemical Papers* 74(11) (2020) 3809-3824.

CHAPITRE III
Synthèse verte et
Caractérisation

Ces dernières années, la synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques a attiré une attention considérable. Un protocole très simple, efficace et respectueux de l'environnement a été développé pour synthétiser les nanoparticules vertes en utilisant un extrait aqueux de diverses plantes, les composés phénoliques extraits des plantes jouent un rôle majeur en tant qu'agent réducteur et de coiffage des ions métalliques pendant la synthèse. La synthèse verte, la caractérisation et l'application des nanoparticules (NPs) deviennent un défi important en nanotechnologie. Cette technique est très sûre et écologique.

Ce chapitre a pour but de présenter un protocole simple pour la synthèse verte des nanoparticules d'oxydes de fer en utilisant l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*, ainsi que les conditions expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Pour enquête, Les caractérisations des nanoparticules obtenues ont été analysées en utilisant des techniques standard telles que UV-Vis, FT-IR, DRX, MEB et EDX à confirmer la nature des produits finaux obtenus par la synthèse verte.

III.1. Synthèse verte à partir d'extraits des plantes

La synthèse verte des nanoparticules représente une avancée par rapport aux autres méthodes car elle est simple, rentable et relativement reproductible, et donne souvent des matériaux plus stables. Les micro-organismes peuvent également être utilisés pour produire des nanoparticules, mais le taux de synthèse est lent et seul un nombre limité de tailles et de formes se prêtent à la méthode par rapport aux voies impliquant des matériaux à base de plantes. Dans la méthode de synthèse verte, il n'y a aucune exigence de haute pression, d'énergie, de température ou de produits chimiques toxiques. Par conséquent, de nos jours, de nombreux chercheurs se détournent de l'utilisation de méthodes synthétiques. Les plantes produisent des nanoparticules plus stables par rapport à d'autres moyens et il est très simple de les développer. Le risque de contamination est également plus faible [1].

Les pratiques actuelles de green synthèse verte impliquent souvent l'utilisation de sources naturelles comme d'extrait des feuilles de plant, de solvants non-dangereux (Ex : d'eau et éthanol), de matériaux biodégradables et biocompatibles et de procédés éconergétiques dans la préparation de nanoparticules [2].

Pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde métallique à l'aide d'agents biologiques, nous n'avons pas encore imaginé, mais il est suggéré que différentes biomolécules sont responsables de la synthèse des nanoparticules. Mais dans la biosynthèse intracellulaire et extracellulaire des nanoparticules, ainsi que l'effet des agents bio-réducteurs sur la taille et la forme des nanoparticules [3].

La présence de composés phénoliques comme les tanins, les flavonoïdes et les acides phénoliques dans l'extrait de plante pourraient être responsable de la réduction des ions métalliques et de la création des nanoparticules métalliques d'oxyde respectives [4].

Le prochain défi pour les chercheurs est de trouver des nouveaux protocoles de bio-réduction des ions métalliques pour la synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques en utilisant d'extraits de plantes en particulier des parties de plantes non utilisées telles que les feuilles et les écorces de fruits, tout en garantissant des mécanismes faciles, faible coût et respectueux de l'environnement.

III.1.1. Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes :

En général, le mécanisme de bio-réduction des ions métal en utilisant les extraits de plantes peut être classé en trois phases principales : phase d'activation, phase de croissance et phase de terminaison **Figure (III.1)**.

a) La phase d'activation : au cours dans laquelle se produisent la bio-réduction des ions métalliques sont récupérés de leurs précurseurs de sel par l'action des métabolites végétaux, biomolécules ayant des capacités de réduction. De plus, les ions métalliques sont passés de leurs états d'oxydation mono ou divalents à des états de valence nulle et la nucléation des atomes métalliques réduits à lieu [5].

b) La phase de croissance : au cours de laquelle les petites nanoparticules adjacentes fusionnent spontanément en particules de plus grande taille (formation directe de nanoparticules par nucléation et croissance hétérogènes et réduction supplémentaire des ions métalliques ; un processus appelé mûrissement d'Ostwald), qui s'accompagne par une augmentation de la stabilité thermodynamique des nanoparticules [6].

c) La phase de terminaison : au cours de laquelle les nanoparticules atteignent finalement leur activité maximale possible et une morphologie constante est couverte par les métabolites végétaux secondaires [7].

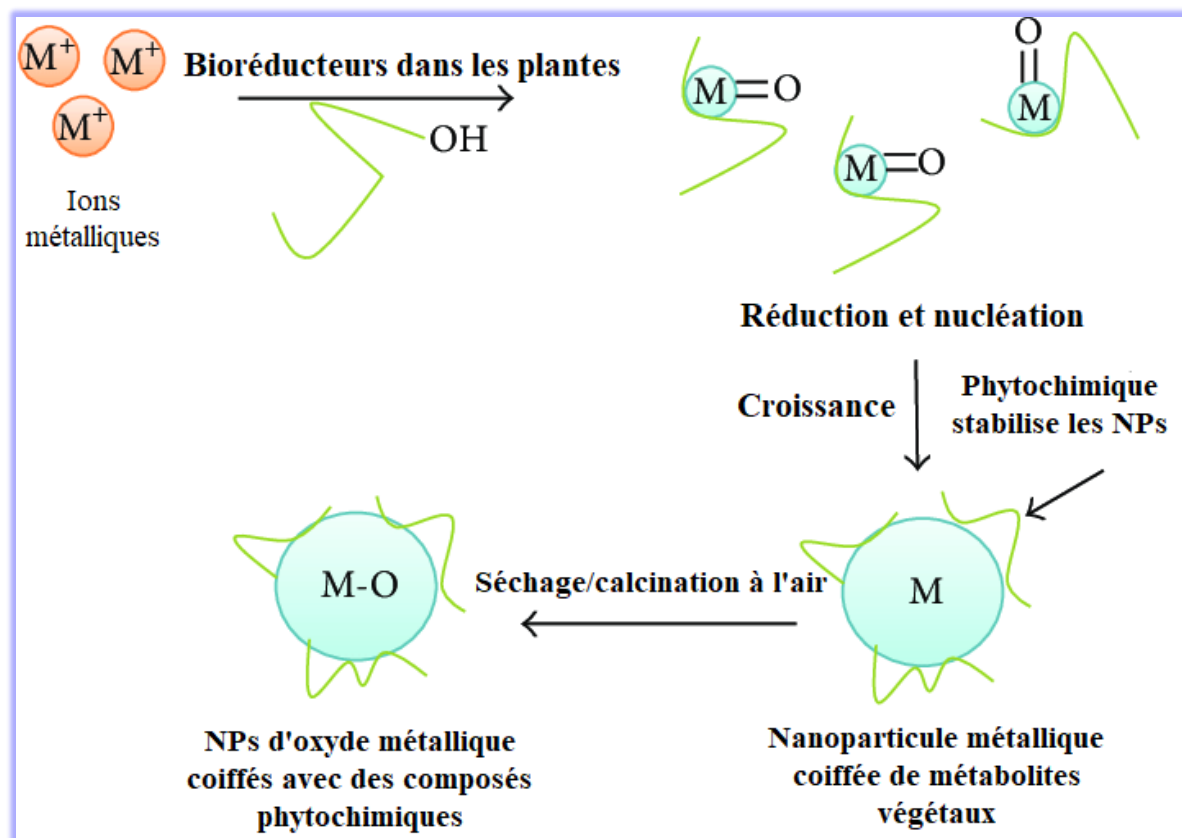


Figure (III.1): Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques. Adapté/réimprimé de [8].

III.1.2. Effet des métabolites secondaires dans la réaction de bioréduction :

Le mécanisme de réaction de la réduction concerne principalement les biomolécules végétales (métabolites secondaires) telles que les composés organiques. Ces métabolites secondaires sont bien connus comme étant des sources clés pour contrôler les diverses maladies aiguës. Ainsi, cette réaction de réduction proposée a prouvé que les métabolites secondaires sont des facteurs essentiels à la biosynthèse des nanoparticules métalliques [9].

Biosynthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques. Les extraits de plantes contiennent plusieurs groupes fonctionnels, dont $C-H$, $C=C$ (alcényle), $C=N$ (amide), $O=H$ (phénolique et alcool), $N-H$ (amine) et COO^- (groupe carboxylique). Ils sont principalement symbolisés comme métabolites secondaires des plantes et peuvent être des micro- ou macro-biomolécules ou les deux [10]. Ces substances et composés chimiques participent pleinement à la production de nanoparticules. Les composés phénoliques sont les plus utilisés en synthèse verte. Ce dernier est caractérisé par la présence d'un noyau benzénique ayant un ou plusieurs hydroxy substitués.

III.2. Matériels et méthodes :

Ce travail a été fait au niveau de laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (VTRS), Université Echahide Hamma Lakhdar d'El Oued. Ce travail est intitulé "Optimisation de biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de fer par l'utilisation de différents extraits de plantes et évaluation de leur activité biologique".

III.2.1. Matériels végétaux :

Pour la synthèse verte de l'oxyde de fer en utilisant l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.* Il a été récolté au niveau de la wilaya d'El oued (33° 07' 00" N 7° 11' 00" E). Cette sélection s'appuie sur des études menées sur cette plante dans le laboratoire VTRS et plusieurs laboratoires internationaux. Toutes ces études ont confirmé la présence des composés phytochimiques (agents bio-réducteurs ou phyto-réducteur), notamment : les alcaloïdes, les polyphénols (flavonoïdes, tanins condensés) et les saponines.

III.2.2. Méthodologie :

III.2.2.1. Préparation de l'extrait de plantes :

Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.* ont été récoltées pendant le mois de mars 2019, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.* récolté en septembre 2019 dans les Fermes locales de la région d'El Oued (Sud-Est de l'Algérie). Les feuilles et l'écorce de fruit, fraîches ont été lavées et séchées à l'ombre à température ambiante pendant 7-12 jours et à l'abri de la lumière solaire, afin de préserver au maximum l'intégrité de sa composition chimique, puis broyées pour obtenir une poudre fine.

❖ Extraction des composés phénoliques :

Pour la séparation des composés phytochimiques de la matière végétal solide en utilisation de solvants organiques, dans ce cas on applique l'extraction solide-liquide. Le principe de cette méthode consiste en ce que le solvant doit traverser la barrière d'interface solide-liquide, dissoudre le composant actif à l'intérieur du solide et l'entraîner à l'extérieur.

Dans notre étude, pour l'extraction des composés phytochimiques nous avons choisi la technique de l'extraction par macération dans un l'eau au cours de lequel le solide est mis durant une durée plus ou moins longue dans un liquide.

❖ Mode opératoire :

L'extrait a été préparé en mettant 10 g de poudre de matière végétal solide (feuilles ou l'écorce de fruit) avec 100 ml d'eau distillée dans un bécher en verre de 250 ml. Le mélange a été agité régulièrement pendant 24 heures à température ambiante. L'extrait a été filtré en utilisant un papier filtre (Whatman No : 42) et stocké dans un récipient en verre hermétique à 4 ° C pour une utilisation ultérieure.

III.2.2.2. Synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de fer :

Les nanoparticules d'oxyde de fer ont été synthétisées par une réduction des ions de fer en solution de chlorure ferrique (FeCl_3) par les composés phénoliques de l'extrait des plantes (**Figure (III.2)**).

En ajoutant avec quatre concentrations différentes (0,01, 0,04, 0,07 et 0,1 M) de la solution de chlorure ferrique (FeCl_3) à l'extrait dans un rapport volumique de 1:10 v/v entre l'extrait et la solution de chlorure ferrique, on a pris 20 ml / 200 ml dans un bécher de 250 ml. Les nanoparticules d'oxyde de fer ont été immédiatement obtenues avec le processus de réduction. Le mélange est agité en continu à 75 ° C pendant 1 heure. La formation de NPs d'oxyde de fer est indiquée par un changement de couleur de la solution de mélange du brun clair au noir foncé. Le mécanisme raisonnable de formation de nanoparticules d'oxyde de fer peut être dû à la réduction des ions fer qui a lieu en même temps que les composés phénoliques dans l'extrait de plantes.

Une petite quantité de la solution NPs d'oxyde de fer synthétisée a été conservée pour les mesures UV-visibles.

Le produit solide a été recueilli par centrifugation à 3000 rpm pendant 15 min. Les échantillons de NPs synthétisés ont été lavés plusieurs fois bien avec de l'eau distillée et séchés dans une étuve de séchage à 100 °C pendant 24 h. La poudre sèche a été recuite à 500 °C pendant 3 h dans un four. Pour cristalliser complètement les NPs et éliminer les composés organiques restants de l'extrait végétal. Les poudres résultantes ont été stockées dans des conteneurs pour différentes caractérisations.

❖ Conditions de synthèse :

La taille et la morphologie des nanoparticules dépendent généralement de plusieurs facteurs tels que l'espèce végétale, la quantité d'extrait ajoutée, la concentration de sel métallique, la température et le temps de réaction.

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'effet des paramètres suivants :

a) L'espèce végétale :

Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*

b) La concentration de sel métallique :

Quatre concentrations différentes (0,01, 0,04, 0,07 et 0,1 M) de la solution de chlorure ferrique (FeCl_3).

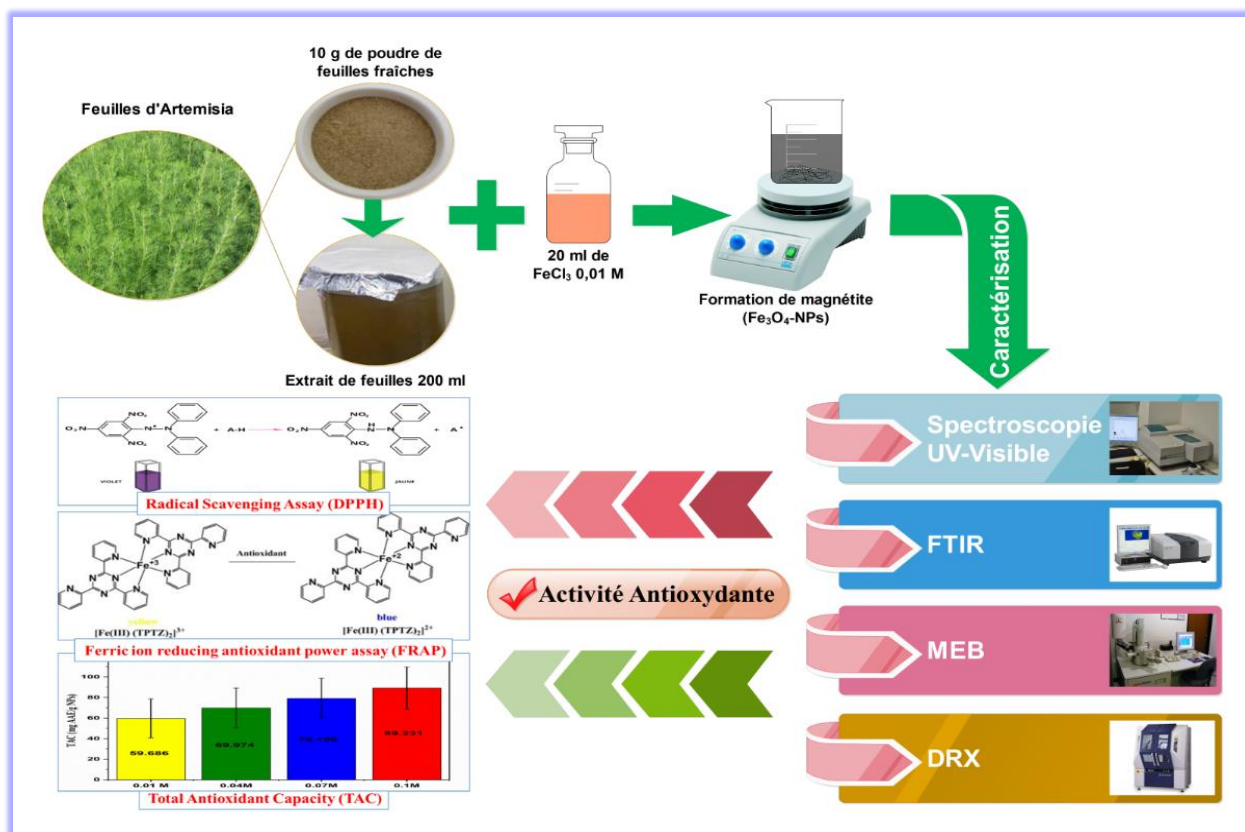


Figure (III.2) : Synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de fer en utilisant extrait des plantes et l'évaluation de leurs activités Antioxydant.

III.2.3. Techniques de caractérisation :

Les techniques suivantes ont été utilisées pour la caractérisation des nanoparticules d'oxyde de fer : UV-Vis, FT-IR, DRX, MEB et EDX.

III.2.3.1. Propriétés structurales et morphologiques :

III.2.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La découverte des rayons X était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide.

❖ *Principe :*

Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des rayonnements monochromatiques de courte longueur d'onde.

Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, dans ce cas les faisceaux des rayons X sont réfléchis partiellement par le premier plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchis. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires).

Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg [11].

❖ *Loi de Bragg :*

Lorsqu'on irradie une espèce cristalline par un rayonnement X de longueur d'onde λ sous une incidence θ le rayonnement est diffracté si la loi de Bragg est vérifiée (**Figure (III.3)**).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III.1})$$

Avec :

n est un ordre de diffraction (nombre entier).

λ est longueur d'onde des rayons X.

d_{hkl} est la distance interréticulaire.

θ est l'angle d'incidence des rayons X

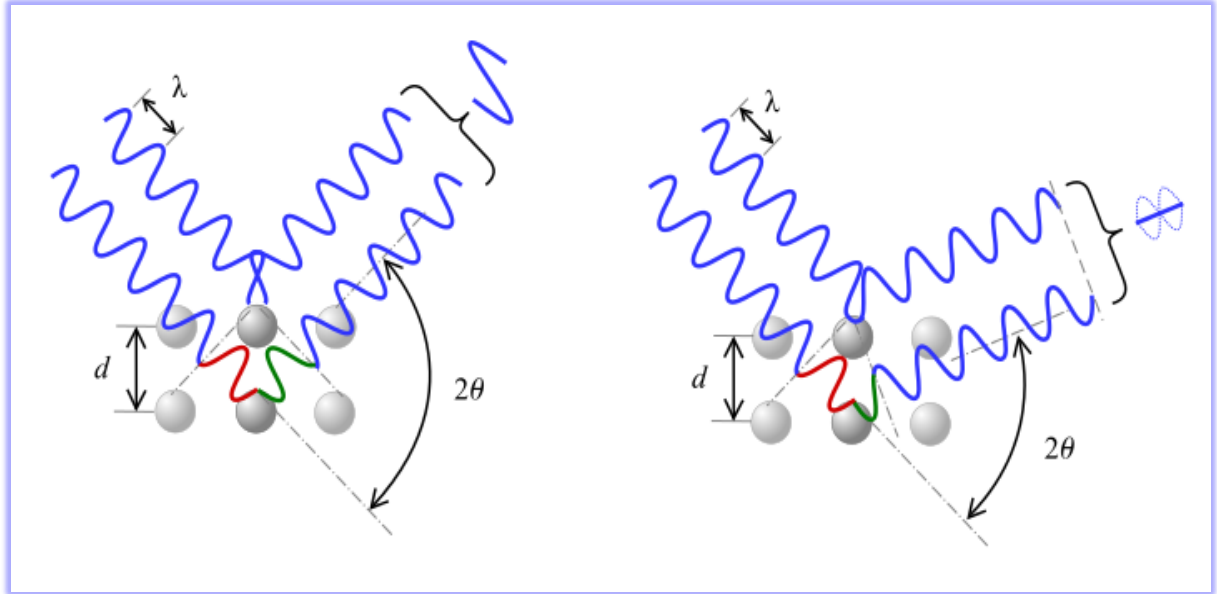


Figure (III.3) : Schéma illustrant le principe de la loi de Bragg.

Dans notre étude, une bonne analyse du diffractogramme nous permet de connaître les propriétés structurales, coefficient de texture (CT), densité de dislocations (δ), la taille et la morphologie des NPs d'oxyde de fer.

❖ **Détermination de la taille des grains :**

La taille moyenne des cristallites a été estimée à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer [12]:

$$D_{DRX} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III. 2})$$

Où : D_{DRX} est la taille des grains en nm.

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ est l'angle de Bragg de diffraction.

β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

❖ **Densité de dislocation (δ) :**

La densité de dislocation est définie comme étant le nombre de dislocations lignes passent à travers une unité de surface du matériau cristallin (a) et il peut être représenté par le rapport de la longueur totale des dislocations dans le volume du cristal et peut être calculer en utilisant la formule donné par *Williamson et Smallmans* [13]:

$$\delta = \frac{1}{(D_{XRD})^2} \quad (\text{III. 3})$$

❖ **Paramètres des mailles cristallines :**

On désigne par les paramètres de maille, l'ensemble des valeurs a , b et c et α , β et γ dont les paramètres des différents systèmes cristallographiques ainsi que les distances réticulaires.

À partir de ces diagrammes DRX, les distances spécifiques entre les couches atomiques (valeurs $d_{(hkl)}$) peuvent être calculées en utilisant l'équation de Bragg **Eq (III. 4)**[14], et à partir de l'ensemble des valeurs $d_{(hkl)}$, l'oxyde métallique peut être identifié **Eq (III. 5)** :

$$d_{(hkl)} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{III. 4})$$

Avec :

Pour un réseau cubique [15]:
$$\alpha = d_{(hkl)} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III. 5})$$

Les constantes de réseau ($a = b$ et c), pour le système cristallin rhomboédrique (ou trigonal), sont déterminées par la relation **Eq (III. 6)** [15] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III. 6})$$

Où : λ 1,5406 Å (longueur d'onde des rayons X incidents)

θ Position maximale (en radians)

$n = 1$ (Ordre de diffraction)

d_{hkl} Espacement interplaneur ou espacement d (en Å)

a est le paramètre de réseau cubique

hkl sont les indices de Miller

❖ **Coefficient de texture (CT) :**

Différents coefficients de texture CT (hkl) qui mesurent le degré relatif d'orientation préférée parmi les plans cristallins, ont été calculés à partir des données de rayons X en utilisant la formule suivante [16] :

$$CT(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_{n=1}^N (I(hkl)/I_0(hkl))} \quad (\text{III. 7})$$

Où : $I(hkl)$ est l'intensité mesurée.

$I_0(hkl)$ est les valeurs d'intensité tirées des données JCPDS.

N est le nombre de réflexion.

hkl sont des indices de Miller.

❖ **Quantification des nanoparticules d'oxydes de fer**

La concentration des nanoparticules d'oxydes de fer a été estimée à partir des différentes concentrations de solution de chlorure ferrique FeCl_3 (0,01 M-0.1M, 500 ml) en utilisant une procédure décrite par *Kalishwaralal et al. (2010)* comme suit [17]:

Étape 1: Nombre moyen d'atomes par nanoparticule (N) :

Note: nous avons supposé que 100% des atomes de fer étaient convertis en nanoparticules d'oxyde de fer.

$$N = \frac{\pi \rho D^3}{6M} N_A \quad (\text{III. 8})$$

Où: $\pi = 3.14$

ρ est la densité de la structure cristalline cubique à faces centrées (cfc) du fer (7,874 g/cm³)

D est le diamètre moyen

M est la masse atomique du fer (55,845 g)

N_A est le nombre d'atomes par mole (nombre d'Avogadro = $6,023 \times 10^{23}$)

Étape 2: Concentration molaire de la solution de NPs d'oxyde de fer (C) :

$$C = \frac{N_T}{NVN_A} \quad (\text{III. 9})$$

Où: N_T est le nombre total d'atomes d'argent, qui est égal à la molarité du chlorure ferrique (0,01 M-0,1M) \times atomes présents dans une mole ($6,023 \times 10^{23}$)

N est le nombre d'atomes par nanoparticule (calculé à l'étape 1)

V est le volume de solution (L).

III.2.3.1.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un processus de test qui balaye un échantillon avec un faisceau d'électrons pour produire une image agrandie pour l'analyse. La méthode est également connue sous le nom d'analyse MEB et de microscopie MEB, et est utilisée très efficacement dans la microanalyse et l'analyse des défaillances de matériaux inorganiques solides. La microscopie électronique est effectuée à des grossissements élevés, génère des images haute résolution et mesure avec précision de très petits objets et objets.

❖ Principe :

Un MEB va permettre d'observer la topographie de surface d'échantillons massifs en balayant cette surface à l'aide d'une sonde (ici un faisceau électronique) et en analysant les informations obtenues. Il permet de visualiser les échantillons en 3 dimensions.

Il donne des informations sur les relations entre les différentes structures du tissu On peut également obtenir une image de composition du matériel étudié. Il permet l'observation d'objet macro et microscopique. Le détail minimum obtenu dépend de la taille de la sonde. La taille de cette sonde est conditionnée par les aberrations optiques du microscope.

Ce n'est pas proprement dit un microscope conventionnel dans le sens optique du terme :

- Il n'y a pas formation d'une image par une lentille objective (comme cela est le cas en microscopie optique et en microscopie électronique en transmission).
- Ici, l'image est formée de façon séquentielle en balayant la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons et en recueillant :
 - Soit les électrons secondaires.
 - Soit les électrons rétrodiffusés [18].
 -

III.2.3.2. Propriétés optiques :

III.2.3.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible :

La spectroscopie ultraviolette-visible (UV-vis) est utilisée pour obtenir les spectres d'absorbance d'un composé en solution ou sous forme solide. Ce qui est réellement observé spectroscopiquement est l'absorbance de l'énergie lumineuse ou du rayonnement électromagnétique, qui excite les électrons de l'état fondamental au premier état excité singulet du composé ou du matériau. La région d'énergie UV-vis pour le spectre électromagnétique couvre 1,5 à 6,2 eV, ce qui correspond à une gamme de longueurs d'onde de 800 à 200 nm.

❖ Principe :

La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition des électrons de valence qui passent d'un état fondamental à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV-visible.

Le principe du spectrophotomètre UV suit la loi de Beer-Lambert. Cette loi stipule que chaque fois qu'un faisceau de lumière monochromatique passe à travers une solution avec une substance absorbante, la vitesse décroissante de l'intensité du rayonnement ainsi que l'épaisseur de la solution absorbante sont en fait proportionnelle à la concentration de la solution et du rayonnement incident.

Cette loi s'exprime à travers cette équation **Eq (III. 10)**:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cl \quad \text{(III. 10)}$$

Où I_0 : Intensité de la lumière incidente.

I : Intensité de la lumière transmise par la solution d'échantillon.

c : Représente la concentration du soluté.

l : Représente la longueur de la cellule d'échantillon.

ε : Représente le coefficient d'absorption molaire.

Le rapport (I/I_0) est connu sous le nom de transmittance (T) et le logarithme du rapport inverse (I_0/I) est connu comme l'absorbance (A). Par conséquent

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T = \varepsilon cl$$

Ou $A = -\log T$

Donc $A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$ (III.11)

❖ *Détermination la théorie des bandes d'énergie de transition indirecte et directe :*

La théorie des bandes d'énergie optique (Figure III.4) estimée (E_g) des nanoparticules d'oxyde de fer peut être déterminée par extrapolation à partir du bord d'absorption qui est donnée en utilisant la relation de Tauc [19]:

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g^{opt})^n \quad (III.12)$$

Où α est le coefficient d'absorption, A est constant, hv est l'énergie de la lumière et n est une constante en fonction de la nature de la transition électronique, E_g^{opt} est l'énergie de la bande interdite (gap) optique et l'exposant $n = 1/2$ pour le direct autorisé transition (Figure III.5), tandis que $n = 2$ pour la transition indirecte autorisée. Nous avons obtenu l'écart d'énergie à partir de l'intersection du bord de la partie linéaire d'absorption avec l'axe d'énergie.

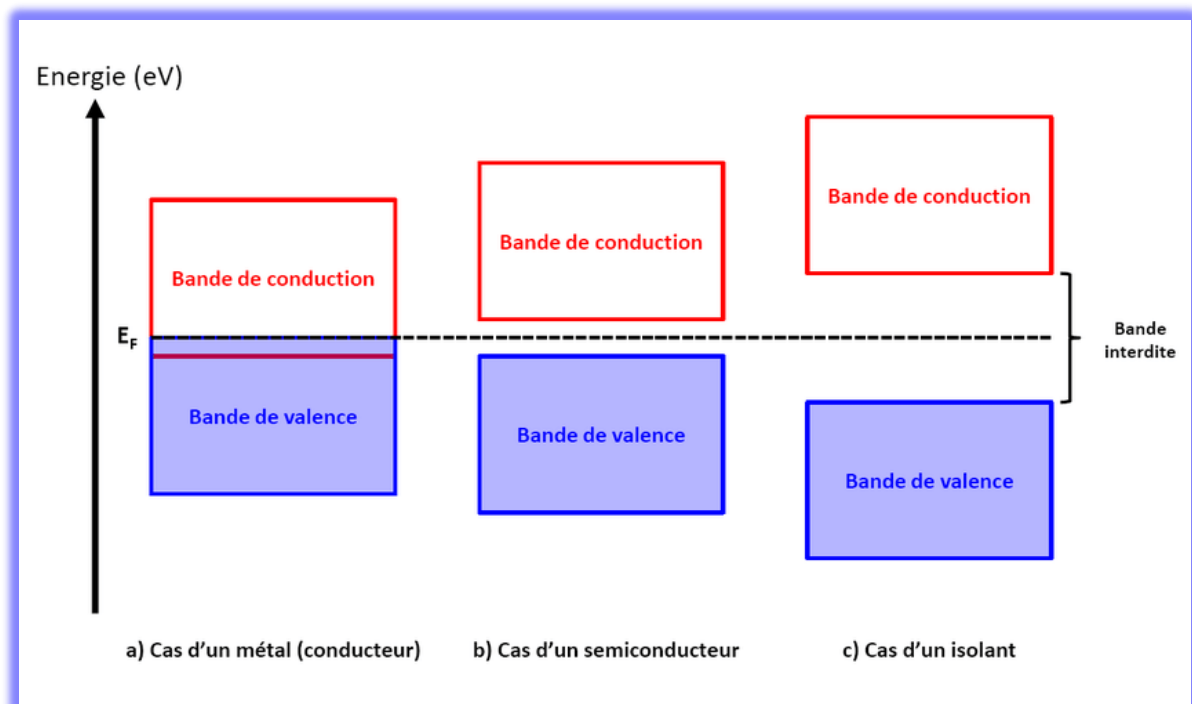


Figure III.4 : Représentation schématique des bandes dans un solide : (a) cas d'un métal, (b) cas d'un semiconducteur et (c) cas d'un isolant.

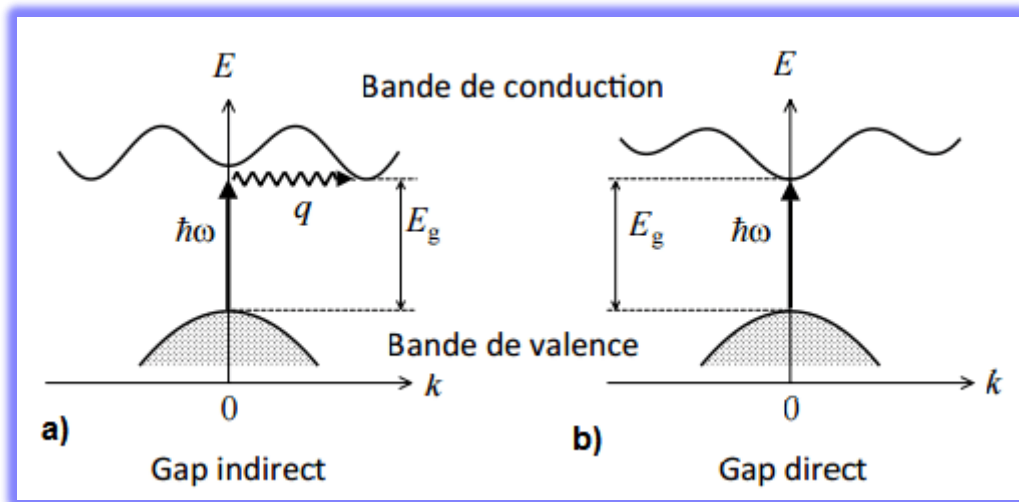


Figure (III.5) : Transition électronique dans le cas d'un semiconducteur (a) à gap indirect et (b) à gap direct.

❖ Détermination de l'énergie d'Urbach (E_u):

L'énergie d'Urbach caractérise l'étendue de la queue exponentielle du bord d'absorption et dépend de la température, des vibrations thermiques dans le réseau, du trouble induit, du trouble statique, des liaisons ioniques fortes et des énergies photoniques moyennes. Le principal facteur contribuant à l'élargissement des bords dans les matériaux cristallins est le couplage exciton-phonon (désordre dynamique) [20]. L'énergie d'Urbach a été calculée. Selon la loi d'Urbach [21], l'expression du coefficient d'absorption (α) est donnée par la formule :

$$\alpha(\nu) = \beta \exp(h\nu/E_u) \quad (\text{III. 13})$$

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + h\nu/E_u \quad (\text{III. 14})$$

Où β est constant, E_u est l'énergie d'Urbach, qui indique la largeur des queues de bande de l'état localisé et $h\nu$ l'énergie du photon en eV.

III.2.3.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

FTIR signifie infrarouge à transformée de Fourier, la méthode préférée de spectroscopie infrarouge. Lorsque le rayonnement IR passe à travers un échantillon, une partie du rayonnement est absorbée par l'échantillon et une partie passe (est transmise). Le signal résultant au niveau du détecteur est un spectre représentant une « empreinte digitale » moléculaire de l'échantillon. L'utilité de la spectroscopie infrarouge vient du fait que différentes structures chimiques (molécules) produisent différentes empreintes spectrales.

❖ Principe :

La spectroscopie infrarouge est l'analyse de la lumière infrarouge interagissant avec une molécule.

La partie de la région infrarouge la plus utile pour l'analyse des composés organiques a une plage de longueurs d'onde de 2 500 à 16 000 nm, avec une plage de fréquences correspondante de $1,9 \cdot 10^{13}$ à $1,2 \cdot 10^{14}$ Hz.

Les énergies des photons associées à cette partie de l'infrarouge (de 1 à 15 kcal / mole) ne sont pas suffisamment importantes pour exciter les électrons, mais peuvent induire une excitation vibrationnelle d'atomes et de groupes liés par covalence.

On sait qu'en plus de la rotation facile des groupes autour des liaisons simples, les molécules subissent une grande variété de mouvements vibratoires, caractéristiques de leurs atomes composants.

Par conséquent, pratiquement tous les composés organiques absorberont le rayonnement infrarouge qui correspond en énergie à ces vibrations.

Les spectromètres infrarouges, similaires en principe à d'autres spectromètres, permettent aux chimistes d'obtenir des spectres d'absorption de composés qui sont le reflet unique de leur structure moléculaire.

La mesure fondamentale obtenue en spectroscopie infrarouge est un spectre infrarouge, qui est un tracé de l'intensité infrarouge mesurée en fonction de la longueur d'onde (ou fréquence) de la lumière.

La spectroscopie IR mesure les vibrations des atomes, et sur cette base, il est possible de déterminer les groupes fonctionnels.

Généralement, les liaisons plus fortes et les atomes légers vibrent à une fréquence d'étirement élevée (nombre d'onde) [22].

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Phytoréduction des ions de fer et mécanisme impliqué :

Une étude sur la synthèse verte des nanoparticules d'oxydes de fer en utilisant l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*, comme des agents phyto-réducteurs des ions du fer.

Au cours de l'observation visuelle du processus de synthèse, on constate immédiatement un changement de couleur de la solution de chlorure ferrique (FeCl_3) avec l'extrait végétal du brun au noir foncé (**Figure III.6**).

Nous considérons le changement de couleur comme une indication claire du début du bioréduction des ions fer et de la formation conséquente de nanoparticules d'oxyde de fer [23].

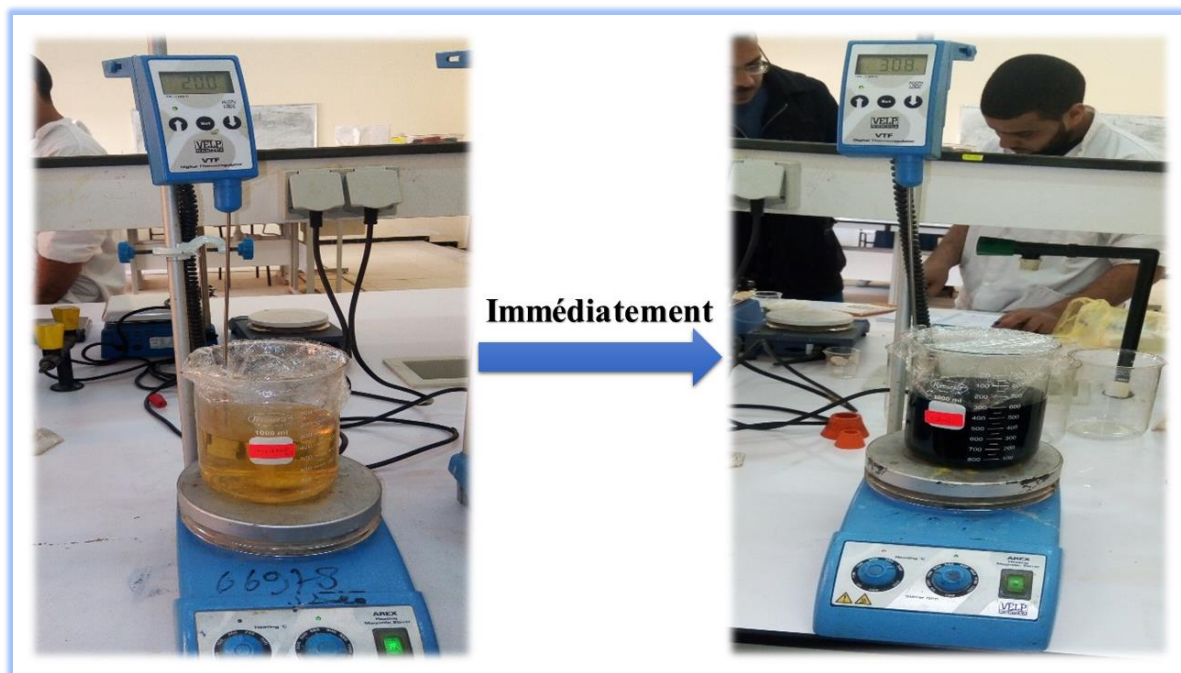


Figure III.6 : Changement de couleur lors de la phytoréduction de FeCl_3 en NPs d'oxyde de fer.

III.3.1.1. Mécanisme :

Le mécanisme de formation des nanoparticules est tiré de la littérature, tandis que l'extrait de la plante est très riche en substances phytochimiques telles que les phénols, alcaloïdes, flavonoïdes, tanins condensés, flavanols, etc. Ces phytochimiques dans l'extrait des plantes jouent un rôle important dans la synthèse verte où ils sont considérés comme des agents (bioréducteurs ou phytoréducteurs).

Des études antérieures pour les analyses phytochimiques préliminaires ont montré que l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.*[24], *Artemisia herba-alba Asso.*[25], et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*[26] est très riche en des métabolites secondaires (polyphénols, saponines, flavonoïdes et tanins condensés, etc.) dans l'extrait des plantes est responsable de la réduction des ions du fer (III) en NPs d'oxyde de fer.

La **Figure (III.7)** montre une possibilité de mécanisme pour la formation des nanoparticules d'oxydes de fer (Fe_3O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) à partir de la phytoréduction des ions du fer (III) en utilisant différents extraits de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*)

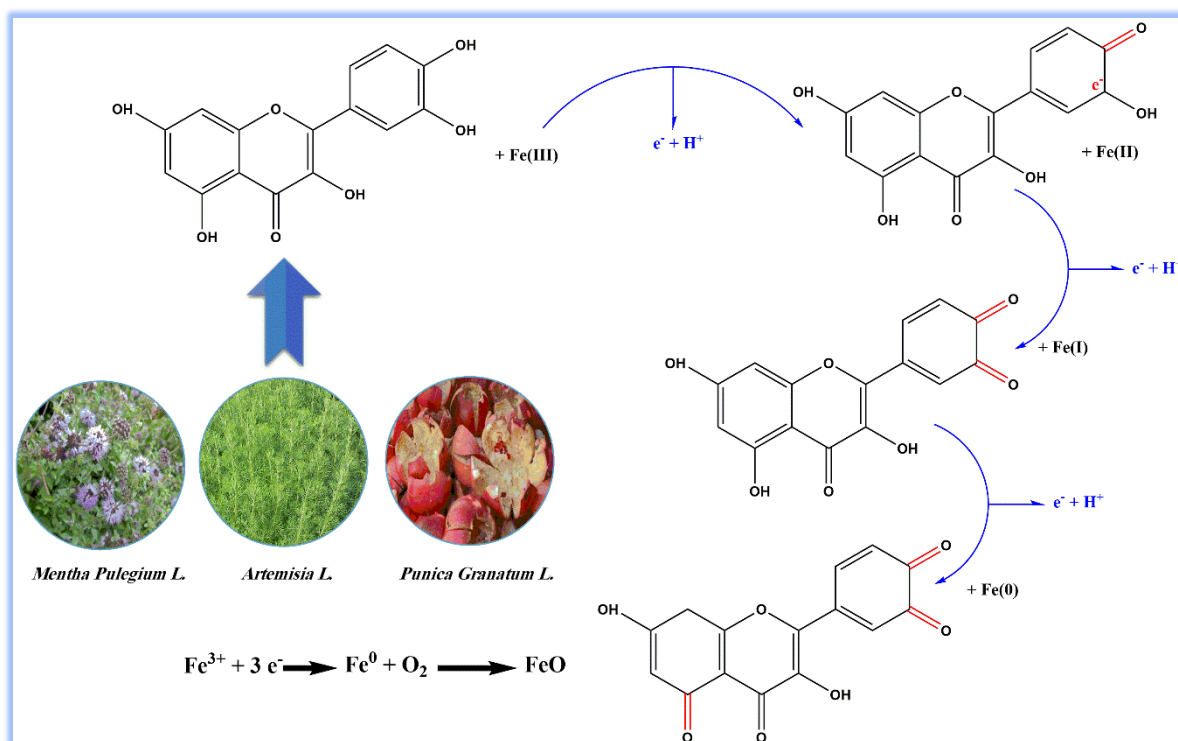


Figure (III.7) : Résumé graphique illustrant le mécanisme de synthétiser des NPs d'oxyde de fer à partir de l'extrait des plantes.

III.3.2. Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de fer:

III.3.2.1. Caractérisations optiques:

III.3.2.1.1. Spectromètre d'absorption UV-visible:

La propriété optique des nanoparticules d'oxyde de fer a été analysée par le spectre UV-visible (Shimadzu-1800 fonctionnant dans la gamme de longueurs d'onde 200-900 nm). A été utilisé la cellule de quartz, en utilisant de l'eau distillée comme solvant de référence.

Les spectres UV-Vis des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à l'aide différents extraits de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) sont présentés sur les **Figures (III.8)**, **(III.9)** et **(III.10)** respectivement. Comme on peut le voir sur cette figure, un pic d'absorption maximale est présenté. Le pic d'absorption à 270-301 nm donne un indice que des nanoparticules d'oxyde de fer peuvent être formées [27, 28].

Une augmentation de l'intensité des pics a été observée avec une concentration accrue de chlorure ferrique. Cela peut être dû au nombre croissant de nanoparticules formées en raison de bioréduction des ions fer(III), qui peuvent être causées par leur enlacement complet (ions fer) par l'extrait. Comme mentionné dans la partie expérience, le changement de couleur du brun au noir foncé est présentée dans le **Figure (III.6)**. Ce changement de couleur peut être dû à l'excitation de l'absorption plasmonique de surface de l'oxyde de fer [29], qui a été généré par un couplage entre les modes d'oscillation des électrons de conduction et le rayonnement électromagnétique incident [30].

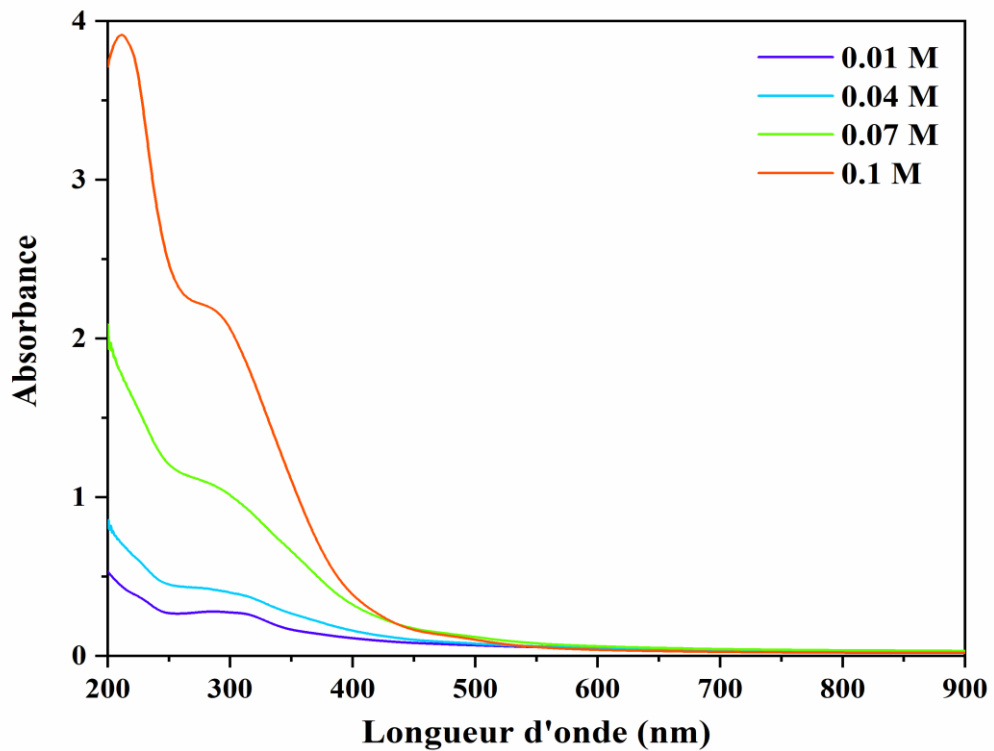


Figure (III.8) : Spectre UV-visible des échantillons synthétisés à différentes concentrations en utilisant l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.*

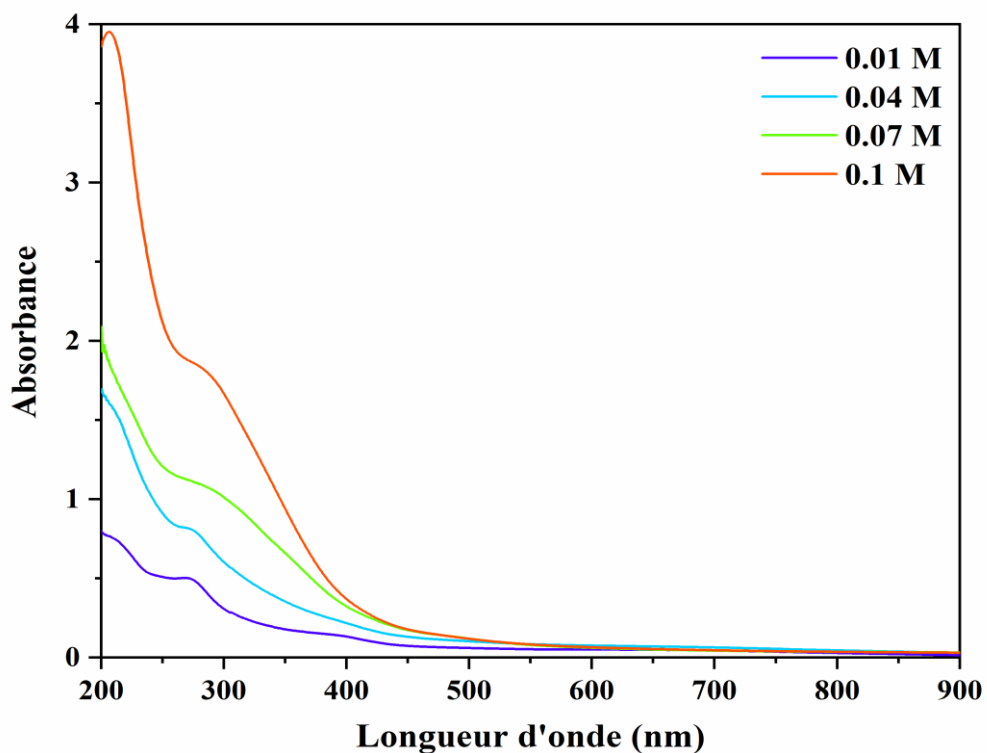


Figure (III.9) : Spectre UV-visible des échantillons synthétisés à différentes concentrations en utilisant l'extrait de feuille d'*Artemisia herba-alba Asso.*

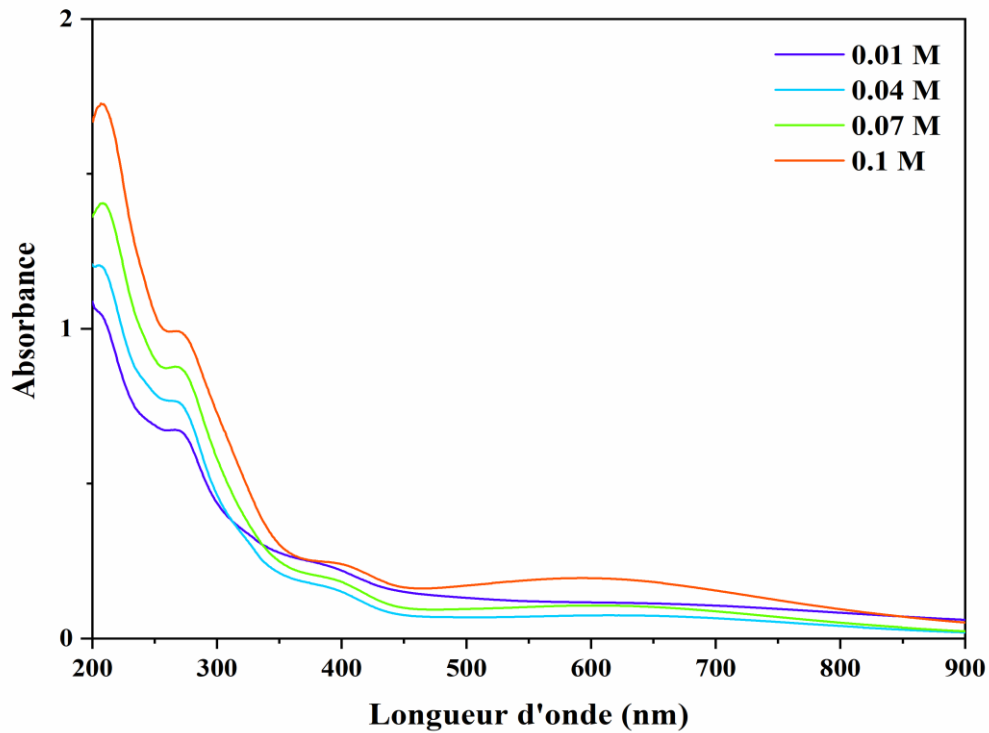


Figure (III.10) : Spectre UV-visible des échantillons synthétisés à différentes concentrations en utilisant l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*

✚ Bande interdite d'énergie optique

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ et $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$), la bande interdite d'énergie optique pour la transition directe E_{g1}^{opt} et indirecte E_{g2}^{opt} peut être déterminée [31], respectivement, comme le montrent les **Figures (III.11), (III.13) et (III.15)** pour de gap direct E_{g1}^{opt} et les **Figures (III.12), (III.14) et (III.16)** pour de gap indirect E_{g2}^{opt} , respectivement.

Les valeurs respectives de E_{g1}^{opt} sont obtenues en extrapolant à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ pour la transition directe et $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ pour la transition indirecte. Les résultats sont répertoriés dans le (**Tableau (III.1)**).

Les valeurs de la bande interdite d'énergie (gap) directe et indirecte de l'échantillon des NPs d'oxyde de fer sont classées dans cet échantillon comme une bande interdite d'énergie (gap) semi-conducteur (0 - 3 eV) [32].

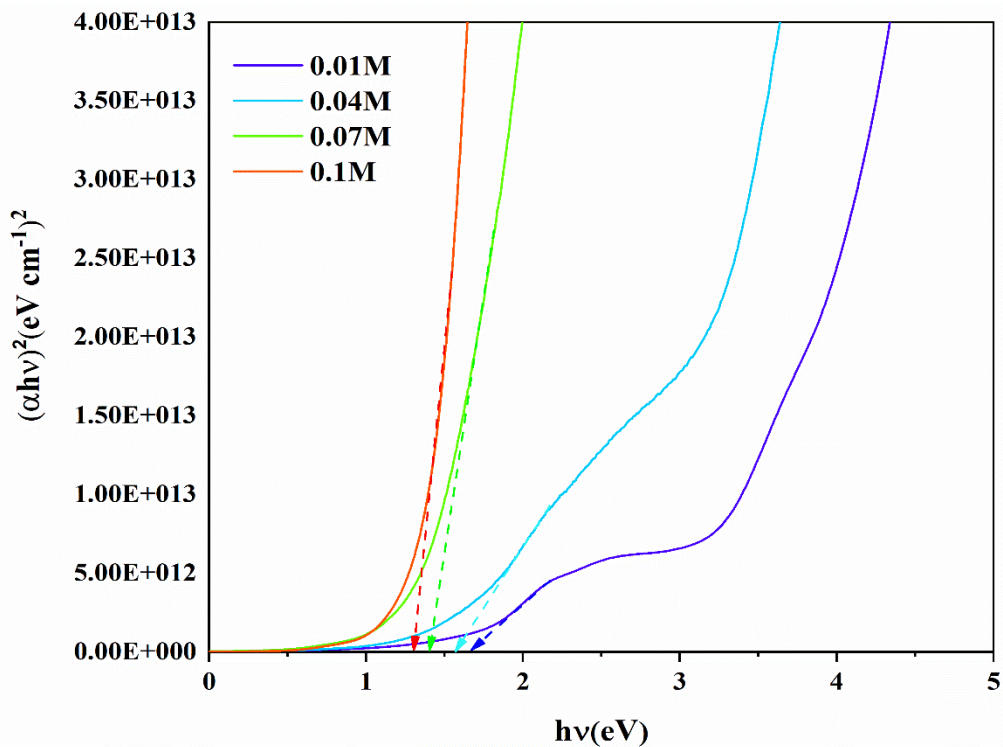


Figure (III.11) : L'estimation de la bande interdite directe E_{g1}^{opt} (gap direct) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.*

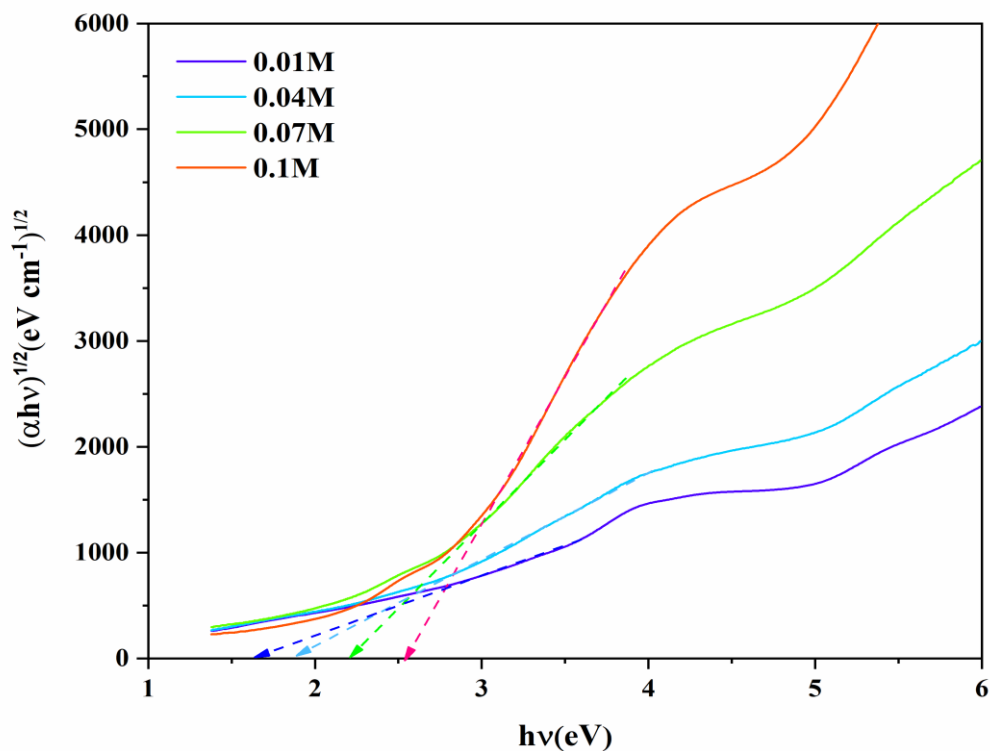


Figure (III.12) : L'estimation de la bande interdite indirecte E_{g2}^{opt} (gap indirect) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.*

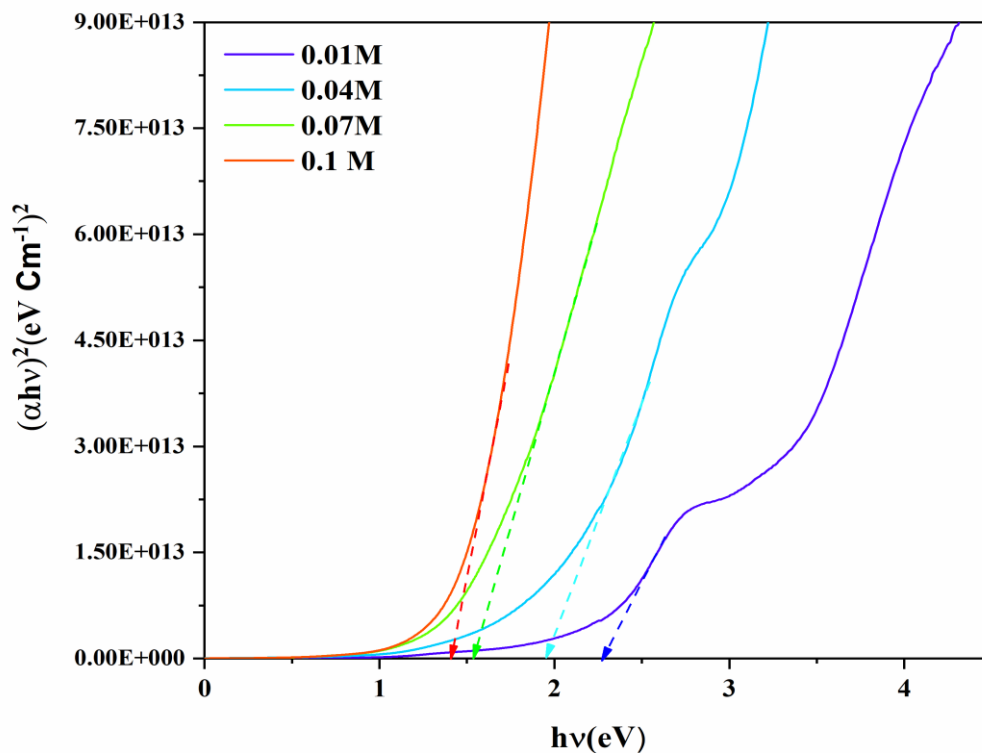


Figure (III.13) : L'estimation de la bande interdite directe E_{g1}^{opt} (gap direct) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille d'*Artemisia herba-alba* Asso.

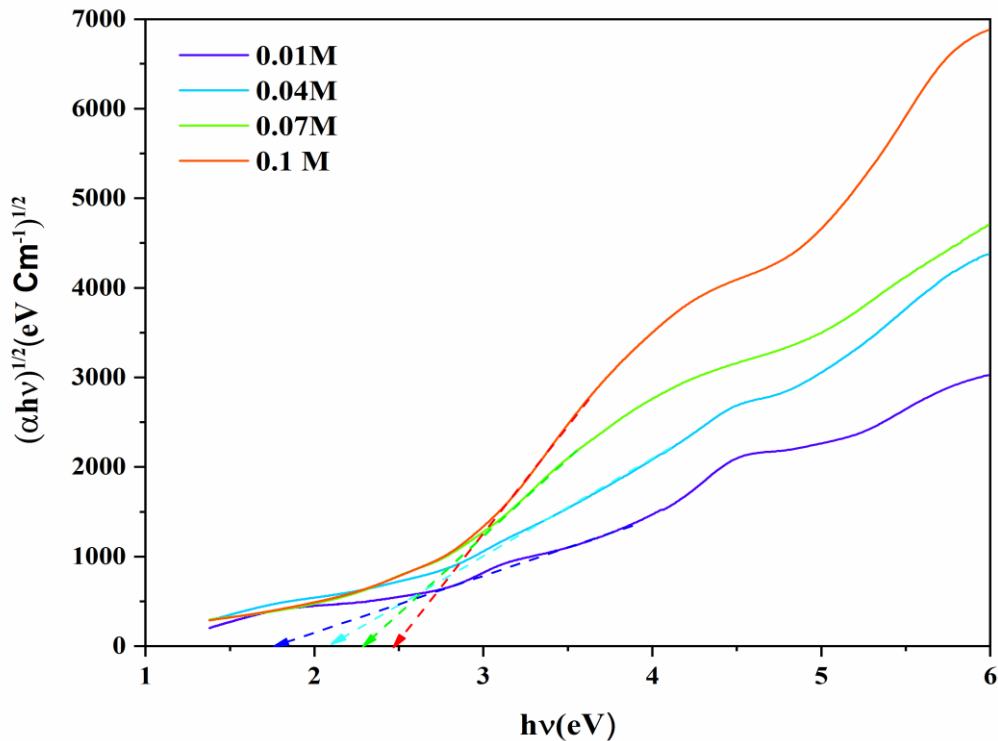


Figure (III.14) : L'estimation de la bande interdite indirecte E_{g2}^{opt} (gap indirect) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille d'*Artemisia herba-alba* Asso.

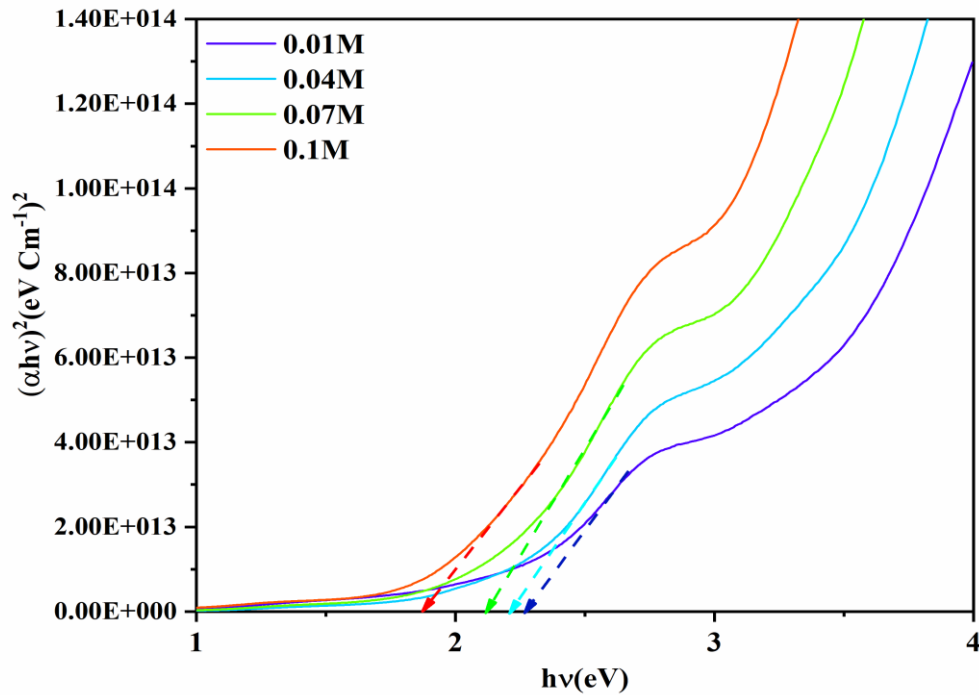


Figure (III.15) : L'estimation de la bande interdite directe E_{g1}^{opt} (gap direct) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum* L.

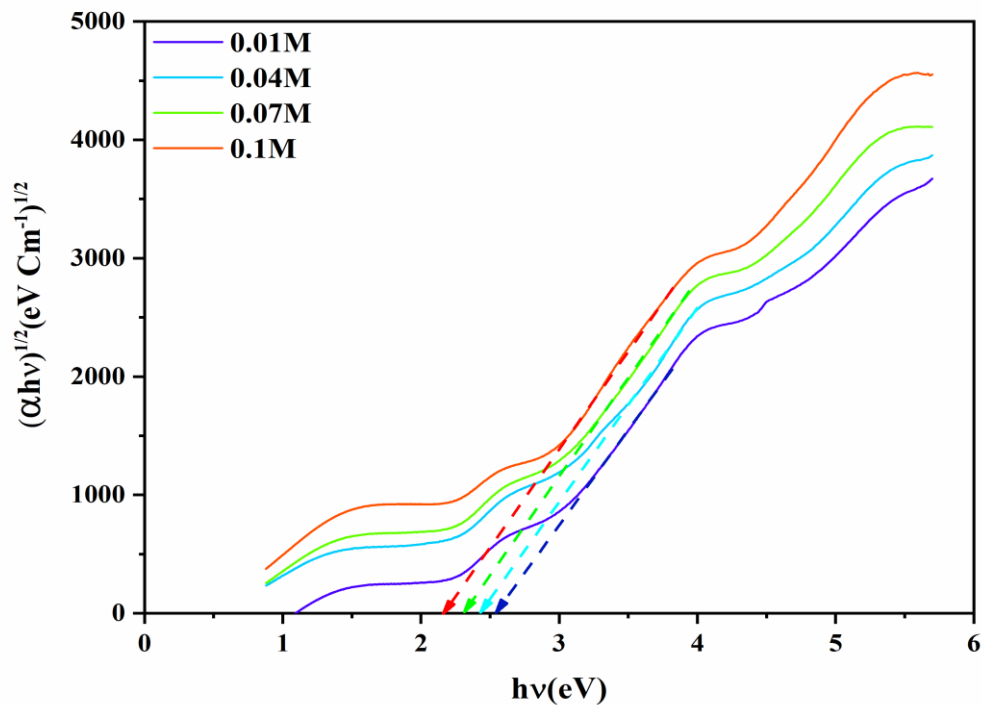


Figure (III.16) : L'estimation de la bande interdite indirecte E_{g2}^{opt} (gap indirect) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum* L.

✚ Détermination de l'énergie d'Urbach

En traçant le logarithme du coefficient d'absorption $\ln(\alpha)$ Eq (III.14), par rapport à l'énergie des photons ($h\nu$), pour réaliser l'estimation d'énergie d'Urbach, des NPs d'oxyde de fer, comme le montrent les Figures (III.17), (III.18) et (III.19). L'énergie d'Urbach de l'échantillon d'oxyde de fer est calculée en collant les inverses de la pente de la portion de liner dans la partie inférieure énergie photonique de cette courbe. Puisque le désordre structural gouverne l'énergie d'Urbach, une imperfection de la stoechiométrie et une passivation en surface indiquent également le désordre des états des phonons. Il caractérise le maculage des bords d'absorption dû au désordre du réseau cristallin causé par des particularités structurales et induit par des facteurs externes. Le Tableau (III.1) montre que l'énergie d'Urbach E_u des NPs d'oxyde de fer de l'échantillon diminue avec l'augmentation de la concentration du FeCl_3 de 0,01 à 0,1 M. Ce comportement de l'énergie d'Urbach a été expliqué sur la base des perturbations thermiques et structurales qui causent le système.

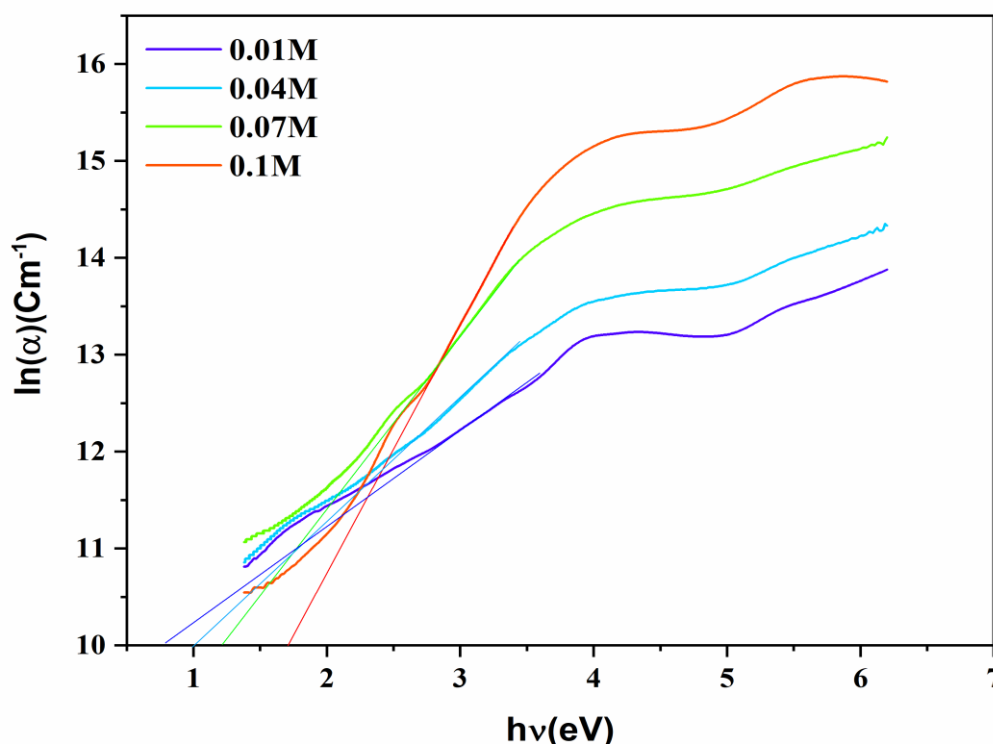


Figure (III.17) : L'estimation d'énergie d'Urbach des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.*

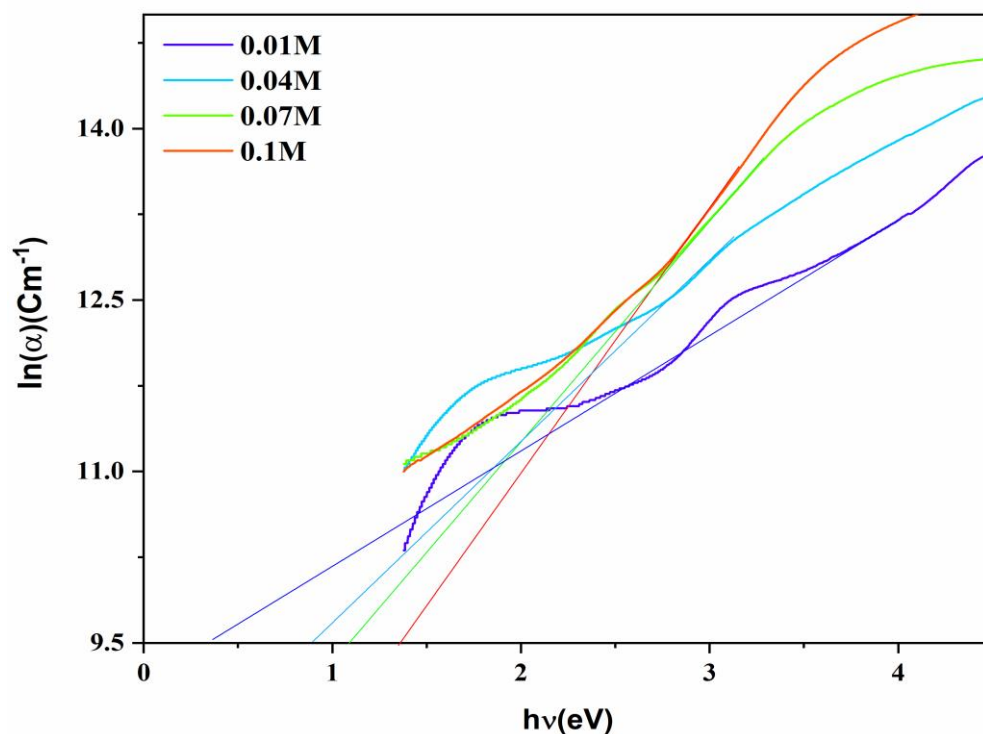


Figure (III.18) : L'estimation d'énergie d'Urbach des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille d'Artemisia herba-alba Asso.

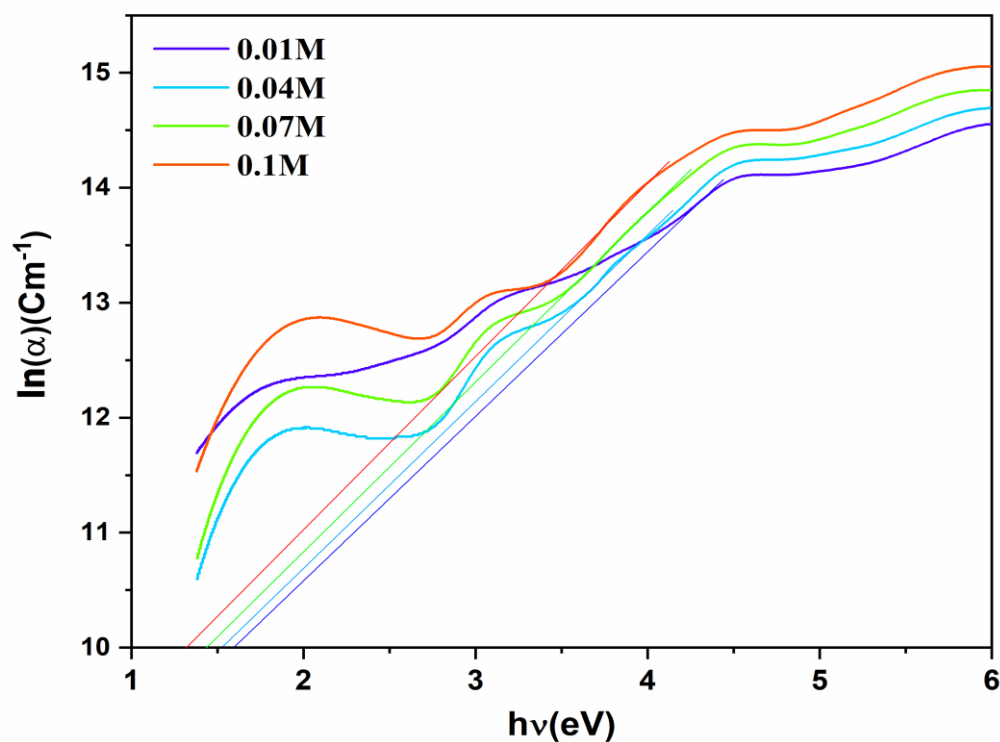


Figure (III.19) : L'estimation d'énergie d'Urbach des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait d'écorce de fruit de Punica Granatum L.

Tableau (III.1) : Valeurs des paramètres optiques : gap optique pour la transition directe E_{g1}^{opt} et indirect E_{g2}^{opt} , et énergie d'Urbach E_u des NPs d'oxyde de fer synthétisée par les différents extraits de plantes.

Echantillon	Gap direct E_{g1}^{opt} (eV)	Gap indirect E_{g2}^{opt} (eV)	Energie d'Urbach E_u (eV)
<i>Mentha Pulegium L.</i>			
0.01 M	1.67	1.63	0.900
0.04 M	1.51	1.89	0.761
0.07 M	1.38	2.21	0.539
0.1 M	1.30	2.54	0.388
<i>Artemisia herba-alba Asso.</i>			
0.01 M	2.27	1.85	0.988
0.04 M	2.03	2.03	0.604
0.07 M	1.51	2.29	0.489
0.1 M	1.4	2.51	0.428
<i>Punica Granatum L.</i>			
0.01 M	2.26	2.48	0.696
0.04 M	2.20	2.35	0.689
0.07 M	2.14	2.30	0.669
0.1 M	1.87	2.16	0.646

Les **Figure (III.20), (III.21) et (III.22)** nous permettent de confirmer la relation entre les concentrations de chlorure ferrique ($FeCl_3$) et gap optique (direct E_{g1}^{opt} et indirect E_{g2}^{opt}) et l'énergie d'Urbach E_u . Tandis que les échantillons d'oxyde de fer synthétisé par l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.* et d'*Artemisia herba-alba Asso.*, plus il y a de concentration, on remarque augmentation de la valeur de gap indirect suivi par une diminution de la valeur de gap direct et l'énergie d'Urbach. Mais les échantillons d'oxydes de fer synthétisé par l'extrait l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*, Plus il y a de concentration, on remarque tomber de gap direct suivi par une diminution de la valeur de gap indirect et l'énergie d'Urbach.

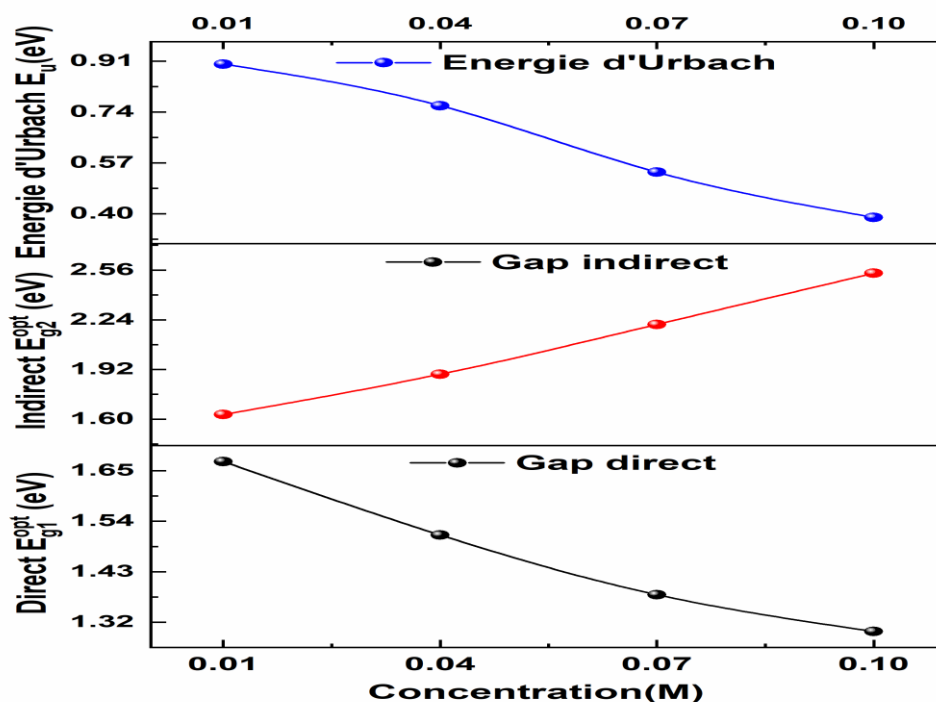


Figure (III.20) : Variation d'un gap directe, gap indirect et de l'énergie d'Urbach avec les concentrations de les échantillons d'oxyde de fer synthétisé par l'extrait de feuille de Mentha Pulegium L.

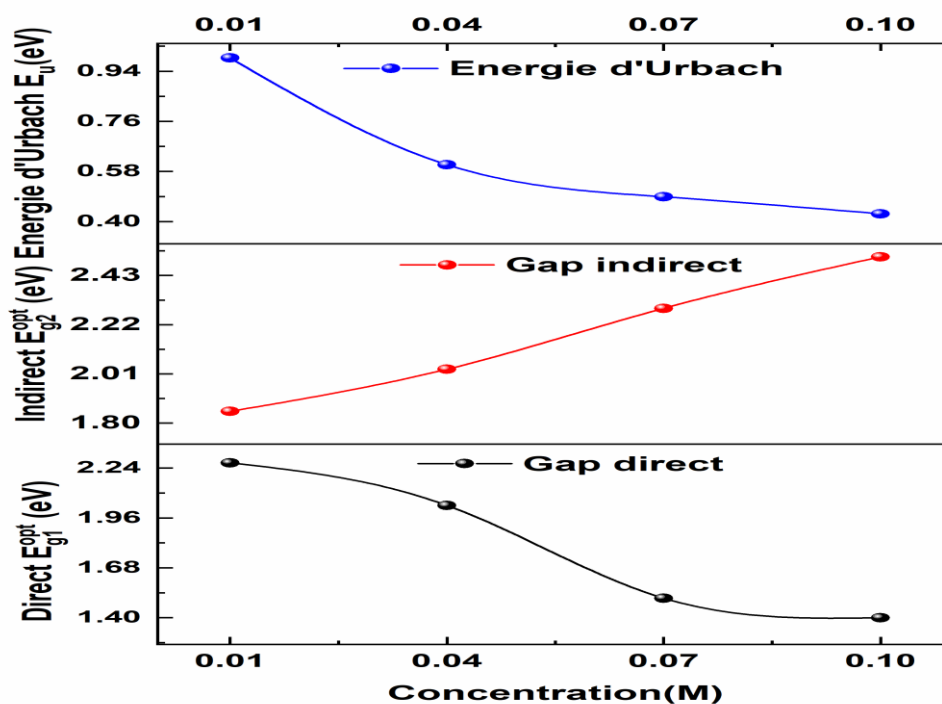


Figure (III.21): Variation d'un gap directe, gap indirect et de l'énergie d'Urbach avec les concentrations des échantillons d'oxyde de fer synthétisé par l'extrait de feuille d'Artemisia herba-alba Asso.

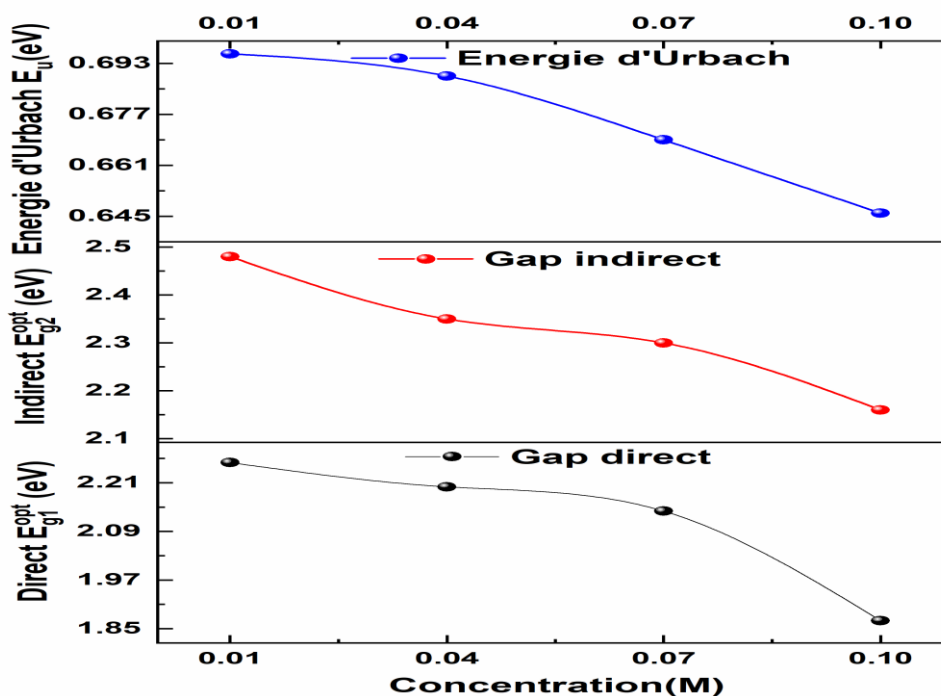


Figure (III.22): Variation d'un gap directe, gap indirect et de l'énergie d'Urbach avec les concentrations de les échantillons d'oxyde de fer synthétisé par l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*

Les **Figure (III.23), (III.24) et (III.25)** nous permettent de confirmer la relation entre l'énergie d'Urbach E_u et gap optique (direct E_{g1}^{opt} et indirect E_{g2}^{opt}). Tandis que les échantillons d'oxyde de fer synthétisé par l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.* et d'*Artemisia herba-alba* Asso. nous avons remarqué que plus il y a d'énergie d'Urbach, on remarque augmentation de la valeur de gap direct suivi par une diminution de la valeur de gap indirect. Mais les échantillons d'oxydes de fer synthétisé par l'extrait l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*, Plus il y a d'énergie d'Urbach, on remarque augmentation de gap direct suivi par une augmentation de la valeur de gap indirect. On peut comprendre que les interrelations entre eux peuvent être ajustées pour obtenir une relation linéaire [33]. La ligne droite résultante a une valeur de pente positive, qui montre le comportement positif entre l'énergie d'Urbach E_u et gap optique (direct E_{g1}^{opt} et indirect E_{g2}^{opt}). L'équation de la formule empirique pour la régression linéaire des échantillons de NPs d'oxyde de fer est donnée comme suit dans Les **Figure (III.23), (III.24) et (III.25)**.

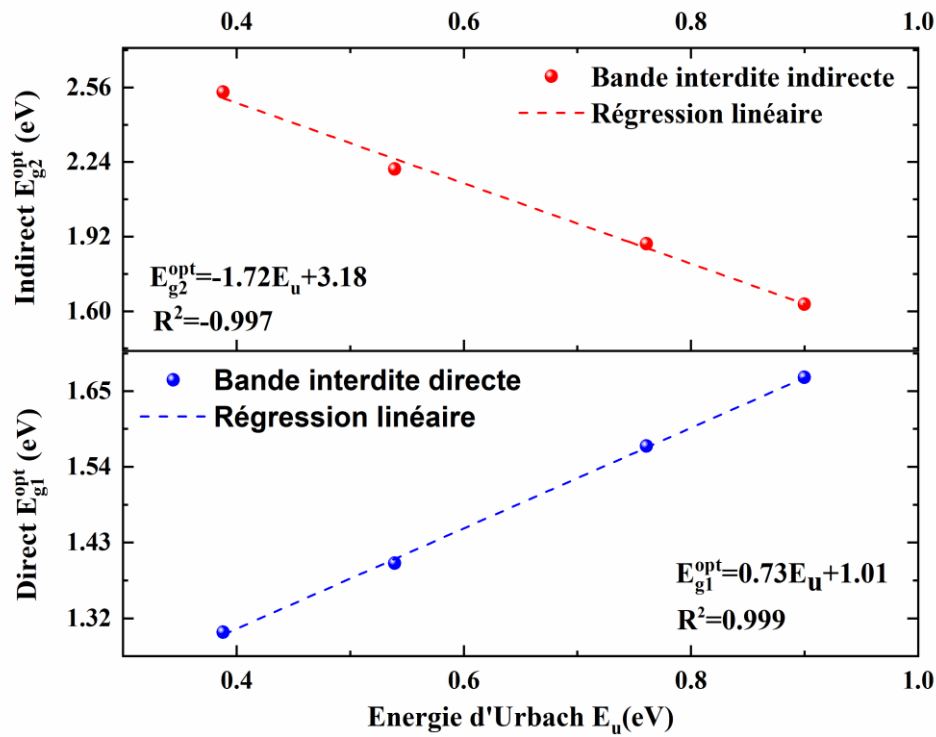


Figure (III.23) : Relation entre les bandes interdites directes et indirectes et l'énergie d'Urbach de les échantillons d'oxyde de fer synthétisé par l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.*

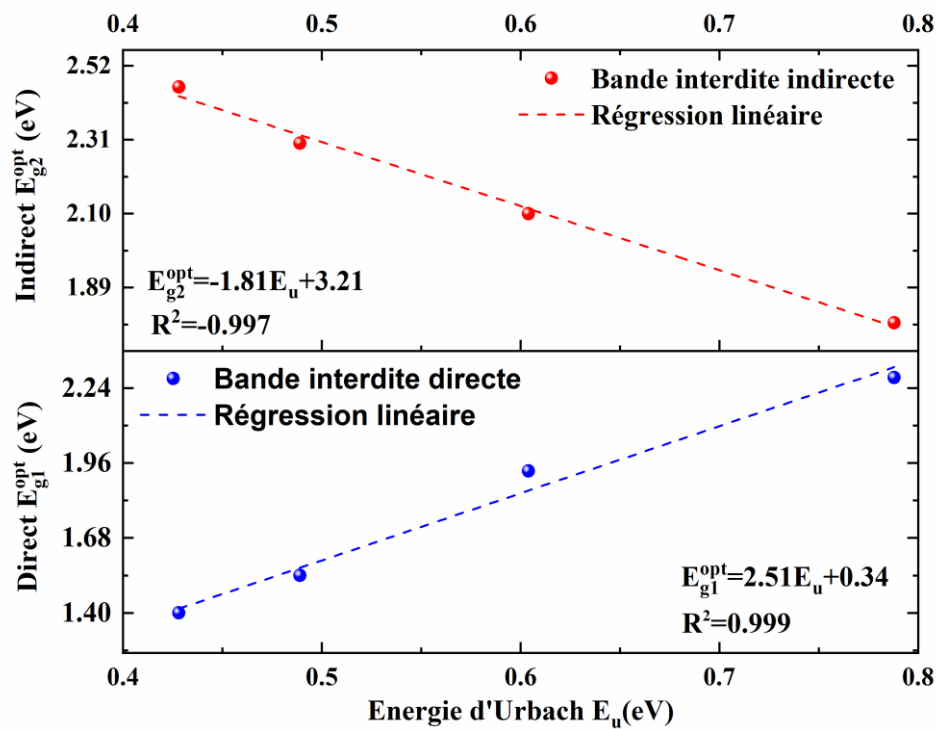


Figure (III.24) : Relation entre les bandes interdites directes et indirectes et l'énergie d'Urbach de les échantillons d'oxyde de fer synthétisé par l'extrait de feuille d'*Artemisia herba-alba Asso.*

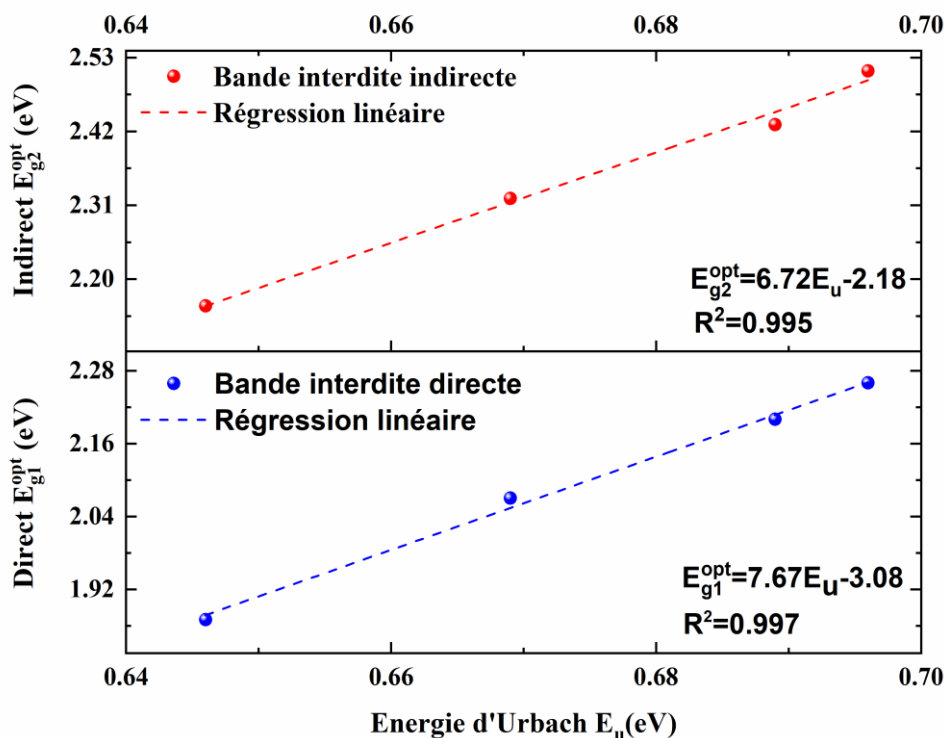


Figure (III.25) : Relation entre les bandes interdites directes et indirectes et l'énergie d'Urbach de les échantillons d'oxyde de fer synthétisé par l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*

III.3.2.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :

L'analyse FT-IR a été utilisée à la fois pour l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) et les poudres de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées afin d'identifier les biomolécules possibles responsables de la synthèse de la nanoparticule d'oxyde de fer.

L'étude FTIR a été effectuée par spectrophotomètre FTIR (Nicolet iS5, Thermo Fisher Scientific) dans la gamme de fréquence 4000- 500 cm^{-1} .

La **Figure (III.26)** rassemble le spectre FT-IR de l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.* avec spectres de nanoparticules d'oxyde de fer préparées à avant et après recuit [34]. Montre le spectre FT-IR de l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.* ce spectre de l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.* dépeint certains pics à 3455, 3264, 2971, 2947, 1744, 1364, 1218, 1088 et 700 cm^{-1} [35]. La large bande, à 3455 et 3264 cm^{-1} , est due à la vibration d'étirement du groupe O–H. Des pics significatifs ont été trouvés à (2971, 2947) cm^{-1} attribués au groupe méthyle, Les pics d'absorption situés vers 1744 et 1364 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement de C=C, C–C et C–O des cycles aromatiques .La forte bande à 700 cm^{-1} correspond

au groupement (C-H) aromatique. Des bandes faibles à 1218 et 1088 cm^{-1} indiquent la présence d'étirements C-H et C-O d'alcools, d'acides carboxyliques, de groupes ester et éther respectivement. En comparant le spectre des nanoparticules d'oxyde de fer avant et après recuit.

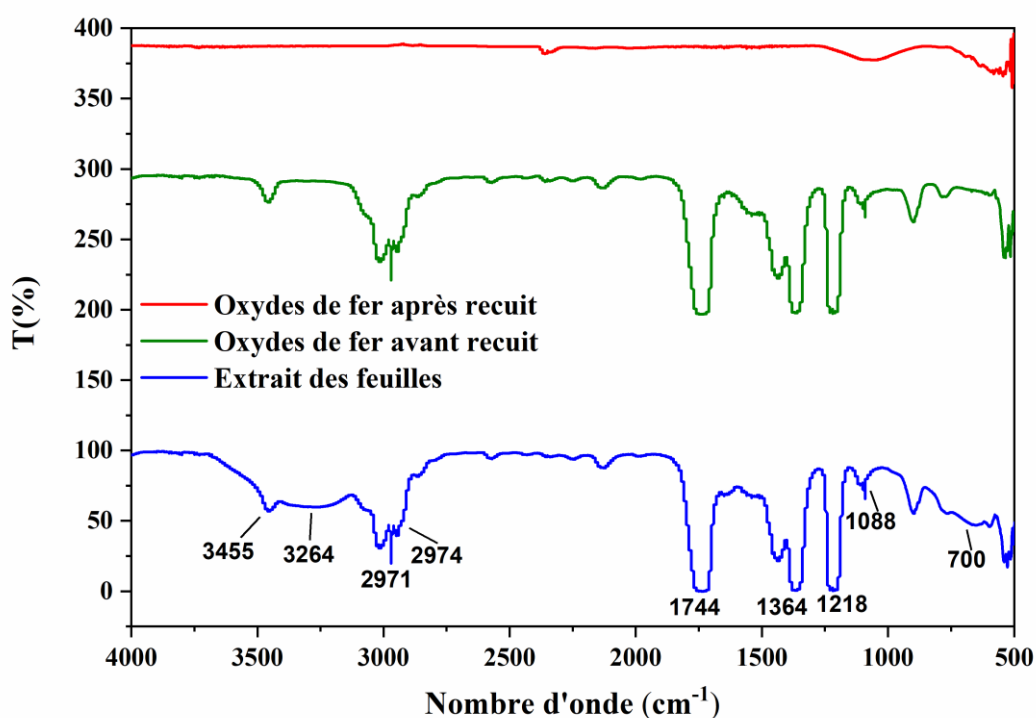
La **Figure (III.27)** rassemble le spectre FT-IR de l'extrait de feuille d'*Artemisia herba-alba* Asso avec différents spectres de nanoparticules préparées à une différentes concentrations avant l'étape de calcination [36]. Le spectre FT-IR de l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium* L., ce spectre représente plusieurs bandes d'absorption à 3455, 3264, 2971, 2947, 1744, 1364, 1218, 1088 et 700 cm^{-1} . Le fort pic à 3455 cm^{-1} attribué aux vibrations d'étirement -OH et large bande à 3264 cm^{-1} attribué aux groupes O-H stretching liés à l'hydrogène des alcools et phénols [31]. Des pics significatifs ont été trouvés à (2971, 2947) cm^{-1} attribués au groupe méthyle [37], les bandes d'absorption situés autour de 1744 et 1364 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement de C = C, C - C et C - O des cycles aromatiques [38]. Des bandes faibles à 1218 et 1088 cm^{-1} indiquent la présence d'étirages C-H et C-O d'alcools, d'acides carboxyliques, d'ester et d'éther respectivement [39]. La forte bande à 700 cm^{-1} correspond au groupement (C-H) aromatique [35].

En comparant les spectres des nanoparticules d'oxyde de fer et le spectre des l'extraits de plante, nous observons une diminution significative de l'intensité des bandes à 3455 et 3264 cm^{-1} . Le spectre révèle la présence de dérivés du phénol dans les extraits de plantes en raison de la présence des groupes fonctionnels mentionnés dans la structure des polyphénols une liaison spéciale -OH [40]. Cela confirme notre hypothèse selon laquelle les polyphénols jouent un rôle clé dans la bioréduction des ions fer et la stabilisation des NPs des oxydes de fer.

La **Figure (III.28)** rassemble le spectre FT-IR de l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum* L. avec spectres de nanoparticules d'oxyde de fer préparées à avant et après recuit [41]. Ce spectre de l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum* L. montre plusieurs pics à 3397, 2923, 2877, 1650, 1450, 1078 et 796 cm^{-1} . La large bande, à 3397 cm^{-1} , est due à la vibration d'étirement du groupe O-H [42]. Les pics d'absorption situés vers 1650 et 1450 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement de C=C, C-C et C-O des cycles aromatiques [43]. La bande faible à 1078 cm^{-1} indique un étirement C-O des groupes alcools, acides carboxyliques, esters et éthers [44]. Notamment, l'absorption à 796 cm^{-1} attribuée au basculement -CH₃ [45]. Pics significatifs ont été trouvés à (2923, 2877) cm^{-1} attribués aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques C-H du groupe méthyle, respectivement [46]. Tous les pics ci-dessus confirment la présence de divers composés polyphénoliques dans l'extrait de peau de

fruit de *Punica granatum L.* [47]. Il agit comme un agent réducteur et un agent de coiffage précurseur de métal efficace [48].

En comparaison des spectres FTIR d'oxyde de fer préparées à avant et après recuit illustrée dans La **Figure (III.28)**. La diminution observée des bandes d'absorbance représente la structure polyphénolique, ce qui indique des molécules bioactives avec des précurseurs du fer (III) [49]. De plus, le spectre révèle la présence de dérivés phénoliques dans les extraits végétaux en raison de la présence de groupes fonctionnels mentionnés au sein de la structure des polyphénols. une liaison spéciale –OH [50].



Figures (III.26) : Spectre FT-IR de l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.* et des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à avant et après le recuit.

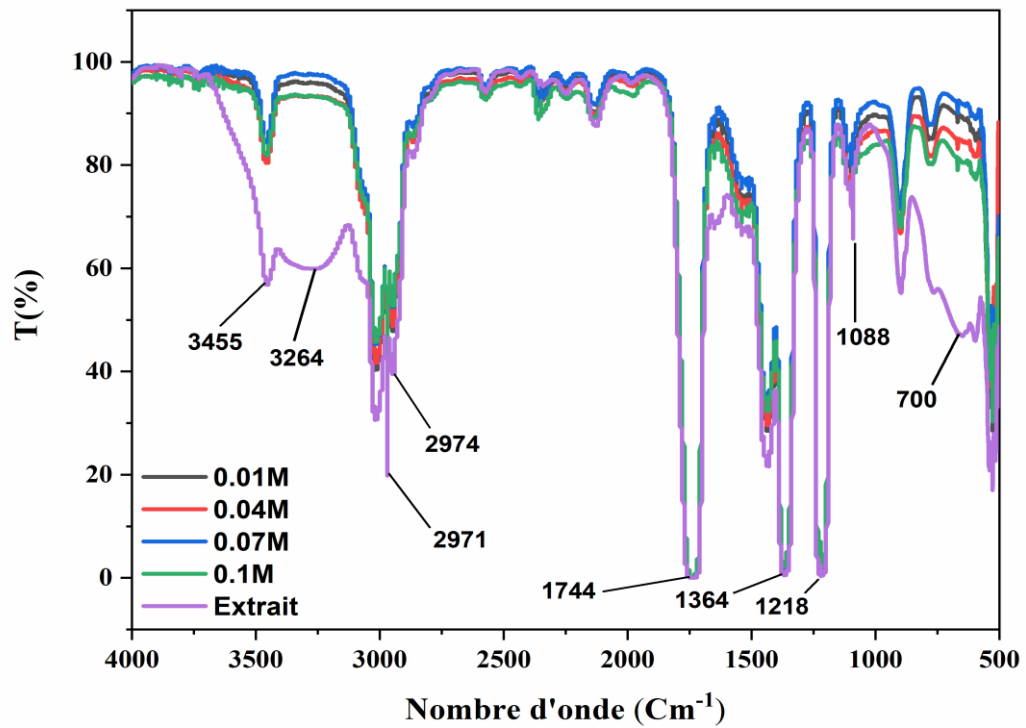
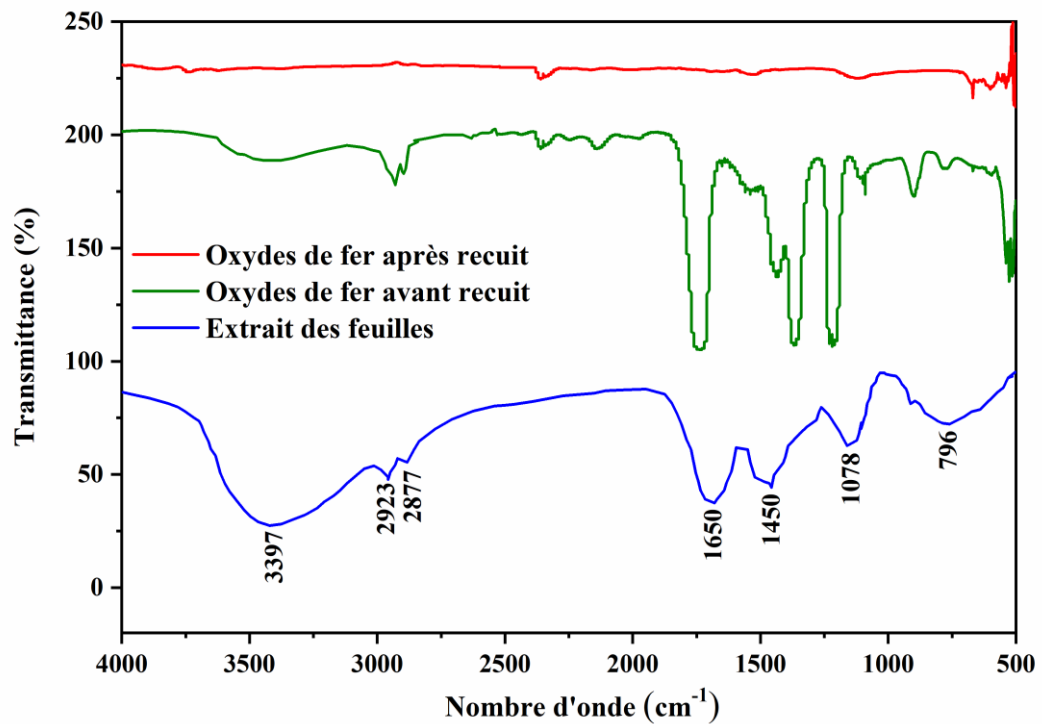


Figure (III.27) : Spectre FT-IR de l'extrait des feuilles d'*Artemisia herba-alba* Asso. et des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations avant le recuit.



Figures (III.28) : Spectre FT-IR de l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum* L. et des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à avant et après le recuit.

Les spectres des FTIR des échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différents concentrations en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) après le recuit à 500 °C pendant 3h , sont illustrés dans les **Figures (III.29), (III.30) et (III.31)** respectivement.

En comparant le spectre des nanoparticules d'oxyde de fer, la **Figure (III.29), (III.30)** montre des pics à 510 et 594 cm^{-1} , ce qui, correspondant à la bande d'étirement Fe-O d'oxyde de fer [51-53]. La **Figure (III.31)** montre des pics à 515 et 567 cm^{-1} appartient au mode de vibration d'étirement des liaisons Fe-O d'oxyde de fer dans magnétite Fe_3O_4 -NPs [54, 55]. La formation de NP d'oxyde de fer a été confirmée avec ces pics distinctifs dans la région entre [400 - 600] cm^{-1} où ces pics étendus correspondaient à la magnétite d'oxyde de fer Fe_3O_4 -NPs [56]. La bande de 2360 cm^{-1} est due au CO_2 atmosphérique [57]. De plus, une disparition des bandes d'absorbance 3455, 2971, 2947, 1744, 1364, 1218 et 1088 cm^{-1} de composés phénoliques de la solution après avoir synthétisé la magnétite d'oxyde de fer Fe_3O_4 -NP, nous amène à proclamer que l'extrait de plantes au rôle principal dans la réduction des ions fer, puis la synthèse de Nanoparticule d'oxyde de fer.

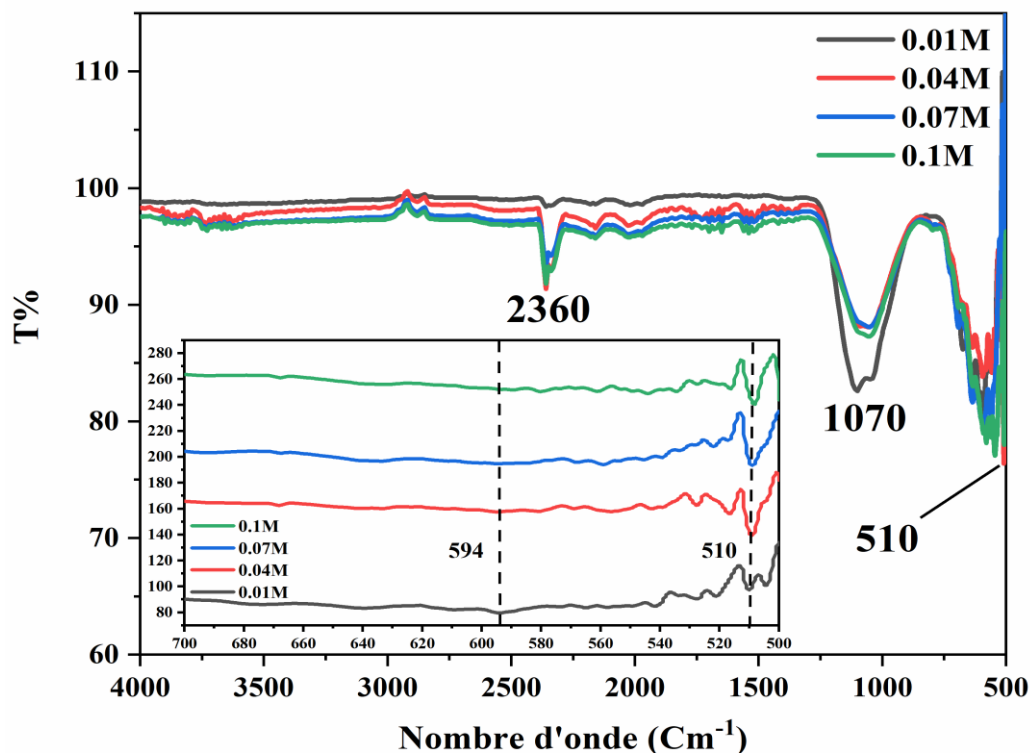


Figure (III.29) : Spectre FT-IR de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations par l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.*

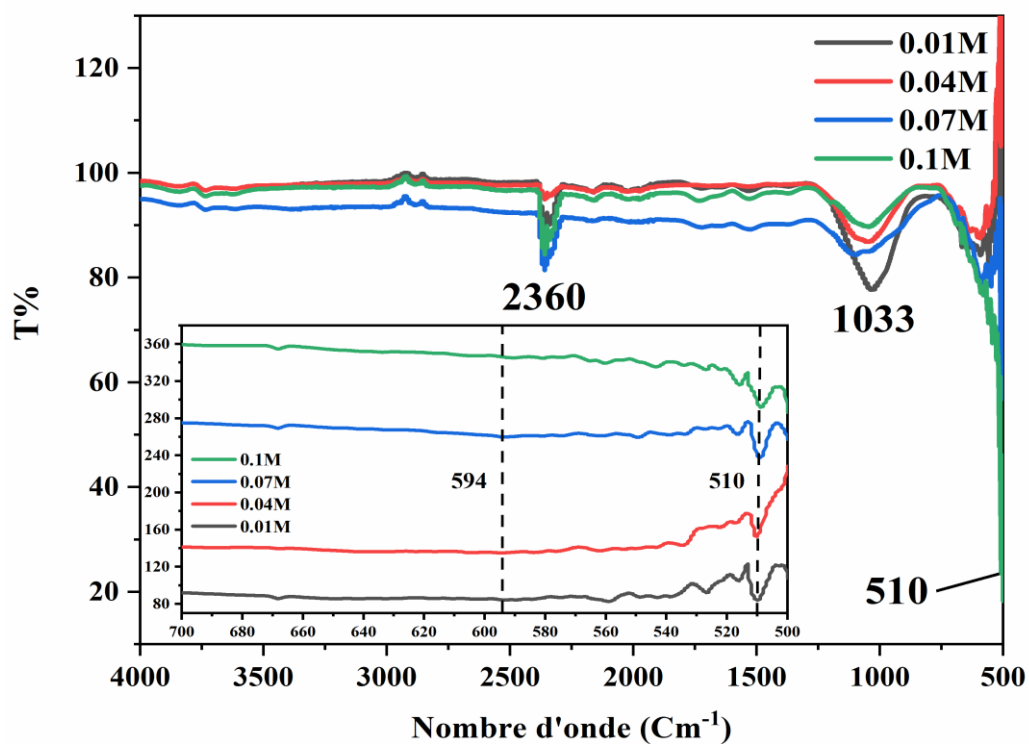


Figure (III.30) : Spectre FT-IR de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations par l'extrait d'écorce de feuille d'*Artemisia herba-alba* Asso.

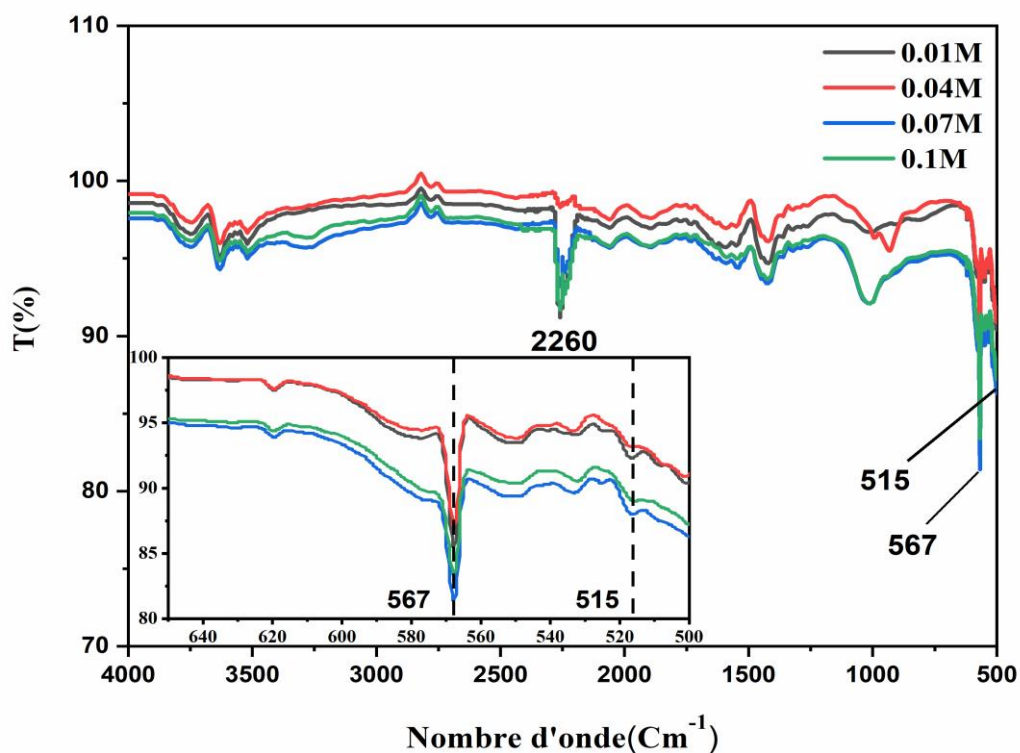


Figure (III.31) : Spectre FT-IR de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations par l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum* L.

III.3.2.2. Caractérisations structurales et morphologiques:

III.3.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX):

La structure et la taille des grains des oxydes de fer ont été examinées par des techniques XRD à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (*Rigaku Miniflex 600*) avec un Cu-K α ($\lambda = 1,5406$) dans les angles 2θ angles de 20-70°, tandis que les rayons X ont été générés avec 30 kilovolts et à 20 mA.

La **Figure (III.32)** présente des modèles XRD typiques de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par de l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.* et recuites à 500°C avec différentes concentrations de chlorure ferrique. Montrer dans la **Figure (III.32)** le spectre indique la présence d'un mélange d'Hématite α -Fe₂O₃ et de Magnétite Fe₃O₄. Comme illustré par les pics à 2θ des valeurs de 24,13°, 33,15°, 35,45°, 40,70°, 49,47°, 54,04°, 57,50°, 62,90° et 63,98° qui correspondent aux plans cristallins de (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214) et (300) de la phase hématite α -Fe₂O₃ [58]. Tous les pics de réflexion correspondent bien à la structure rhomboédrique attendue de α -Fe₂O₃, respectivement. Ces avions s'accordent bien avec le (Carte JCPDS N°. 01-079-0007). Alors que les pics à la valeur 2θ de 30,25°, 35,45°, 43,20°, 53,60°, 57,26° et 62,90° correspondent aux plans de (220), (311), (400), (422), (511), et (440) des structures cristallines cubique de la magnétite Fe₃O₄ bien avec le (Carte JCPDS N°. 01-075-0449) [59]. Dans notre étude deux phases d'oxyde de fer ont été obtenues, à savoir la magnétite et l'hématite, qui sont les meilleures de la famille des oxydes de fer, selon les études précédentes. Dans le **Tableau (III.2)**, nous mettons à une quantification pour deux phase et pour toutes les différentes concentrations.

Tableau (III.2) : Quantification pour chaque phase et pour toutes les différentes concentrations FeCl₃.

Différentes concentrations FeCl ₃	Quantification	
	Hématite α -Fe ₂ O ₃	Magnétite Fe ₃ O ₄
0.01M	42%	58%
0.04M	50%	50%
0.07M	55%	45%
0.1M	49%	51%

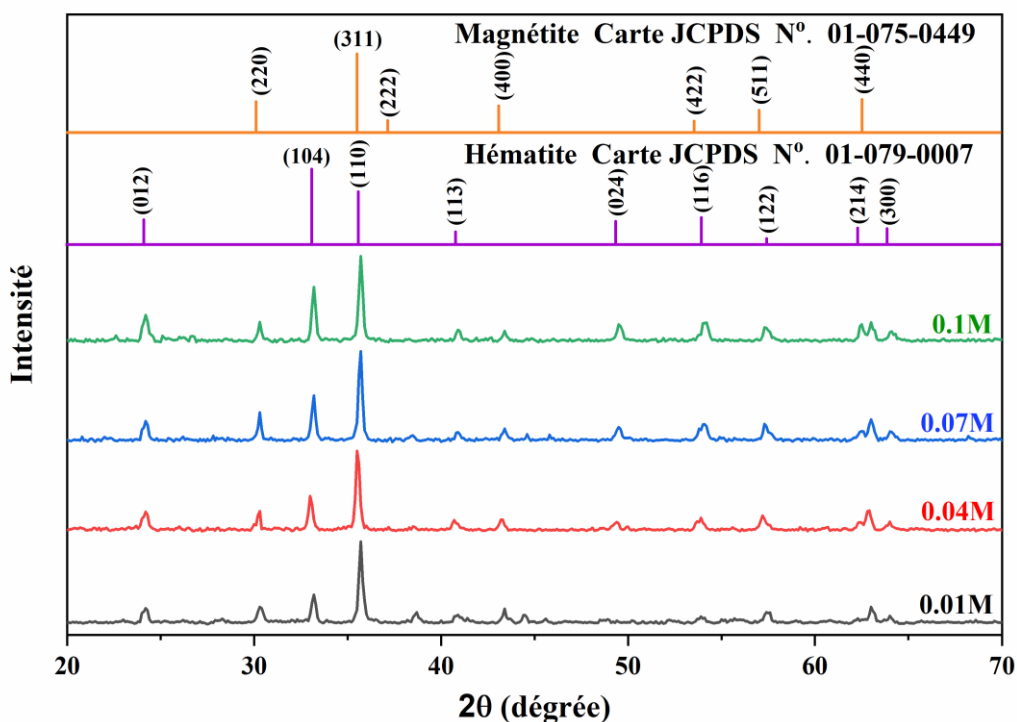


Figure (III.32) : Diffractogramme XRD de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations par l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.*

La **Figure (III.33)** présente des motifs XRD typiques de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille *d'Artemisia herba-alba Asso.* et recuites à 500 °C avec différentes concentrations de chlorure ferrique, l'échantillon montre des pics très minces, indiquant la nature fine et la petite taille des cristallites des particules [60]. Montrer dans la **Figure (III.33)** le spectre indique la présence de magnétite Fe_3O_4 -NPs. Comme illustré par les pics à 2θ , les valeurs de 30,25°, 35,45°, 43,20°, 53,39°, 57,26° et 62,90° correspondent aux plans de (220), (311), (400), (422), (511), et (440) de la phase magnétite Fe_3O_4 -NPs. Tous les pics de réflexion correspondent bien à la structure cubique attendue de la magnétite Fe_3O_4 -NPs (groupe spatial : Fd-3m), respectivement. Ces avions s'accordent bien avec le (Carte JCPDS N°. 01-075-0449) [53]. Comme observé augmenter progressivement, la hauteur du pic lié à toutes les phases produites, indiquant l'effet de promotion de la concentration de chlorure ferrique dans le degré de cristallisation d'amélioration de la magnétite Fe_3O_4 -NPs.

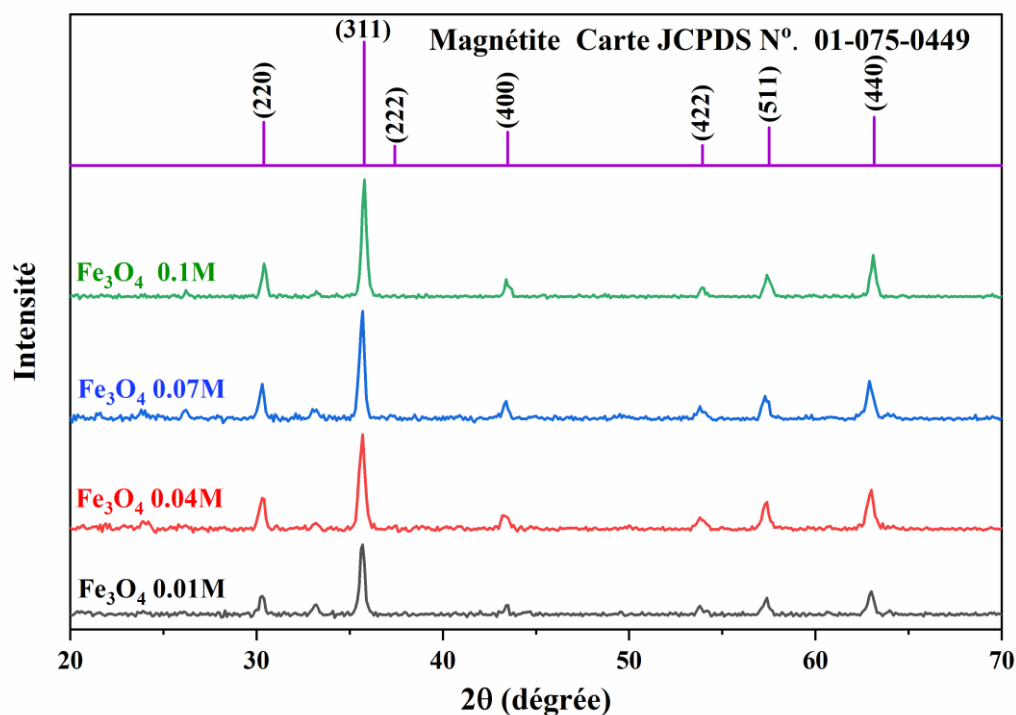


Figure (III.33) : Diffractogramme XRD de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations par l'extrait de feuille d'*Artemisia herba-alba* Asso.

Les XRD typiques des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés par l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum L.* en utilisant différentes concentrations de FeCl₃ (0,01-0,1 M) et après recuit à 500 °C sont illustrés à la **Figure (III.34)**. Les pics à 2θ de 30,2°, 35,4°, 43,2°, 53,34°, 57,3°, et 62,9° sont attribués aux diffractions des plans (220), (311), (400), (422), (511) et (440) de la phase de magnétite Fe₃O₄. Tous les pics réfléchis correspondent à la structure cristalline cubique (Carte JCPDS N°. 01-075-0449) de la magnétite Fe₃O₄ NPs. Les paramètres de maille sont a = b = c = 8,32 Å, (groupe d'espace : Fd-3m) [61]. Comme observé, l'augmentation progressive des hauteurs de pics liées à toutes les phases produites indique que l'augmentation des concentrations de FeCl₃ de 0,01 à 0,1 M qui renforcent l'amélioration de la cristallinité de la magnétite Fe₃O₄.

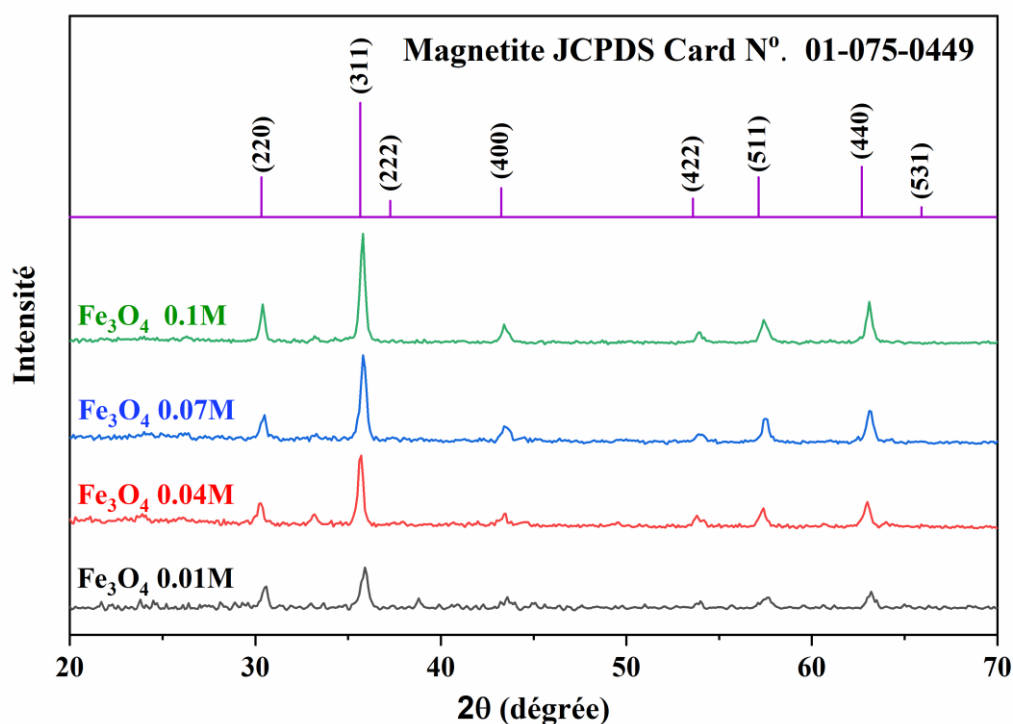


Figure (III.34) : Diffractogramme XRD de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations par l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*

La comparaison des paramètres de maille (a, b, c) et des distances interartculaires d_{hkl} calculé et les données standard du fichier JCPDS pour les pics les plus intenses (**Tableaux (III.3), (III.4) et (III.5)**), montre que les poudres obtenues ne sont que de l'oxyde de fer synthétisés par de l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.* à structure rhomboédrique pour hématite et cubique pour magnétite, et à structure magnétite cubique pour les poudres de l'oxyde de fer synthétisés par de l'extrait de feuille d'*Artemisia herba-alba Asso.*, et d'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*

✚ La taille des grains :

La taille moyenne des cristallites a été estimée à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer **Eq (III.2)**, la taille des grains des échantillons nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés par l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.* à différentes concentrations de FeCl₃ (0.01-0.1 M), Les résultats obtenus sont regroupés dans les **Tableaux (III.3), (III.4) et (III.5)**.

D'après ces résultats, on observe que la taille des cristallites des oxydes de fer augmente avec l'augmentation des concentrations de FeCl₃ à partir 0.01 jusqu'à 0.07 M, et diminuée la

taille cristallites à concentration 0.1 M. La taille la plus petite est enregistrée à une concentration de 0.01M, pour toutes les nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés avec trois plantes et les deux phases.

✚ **Densité de dislocation (δ)**

La densité de dislocation (δ) peut être calculée en utilisant la formule donnée par **Williamson et Smithman Eq (III.4)** [13]. Où nous notons que la densité de dislocation diminue avec l'augmentation de la concentration de FeCl_3 et diminue avec l'augmentation de la taille des cristallites, comme le montre les **Tableaux (III.3),(III.4) et (III.5)** et diminue avec l'augmentation de la taille des cristallites en raison de la relation inverse entre elles et cela signifie l'amélioration de la structure cristalline.

✚ **Coefficient de texture (CT) :**

Différents coefficients de texture TC (hkl) peuvent être calculés à l'aide de la formule **Eq (III.7)** à partir des données X-ray des échantillons nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés par l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.* à différentes concentrations de FeCl_3 (0.01-0.1 M), seules les valeurs Tc (hkl) de (220), (311), (440) pour Magnétite Fe_3O_4 et (012), (104), (110) pour hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui sont les intensités de pics les plus élevées sont illustrées à les **Figures (III.35), (III.36) et (III.37)** et aux **Tableaux (III.3),(III.4) et (III.5)**. Tc (311) montre une valeur maximale de 3.577 (0.1M) pour les NPs de phase magnétite et Tc (110) valeur 5.83 (0.04M) pour les NPs de phase Hématite synthétisés par l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.*, aussi Tc (220) valeur 3.49 (0.04M) pour les NPs de magnétite pure Fe_3O_4 synthétisés par l'extrait d'*Artemisia herba-alba Asso.*, et Tc (311) valeur 1,992 (0.1M) pour les NPs de magnétite pure Fe_3O_4 synthétisés par l'extrait l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*

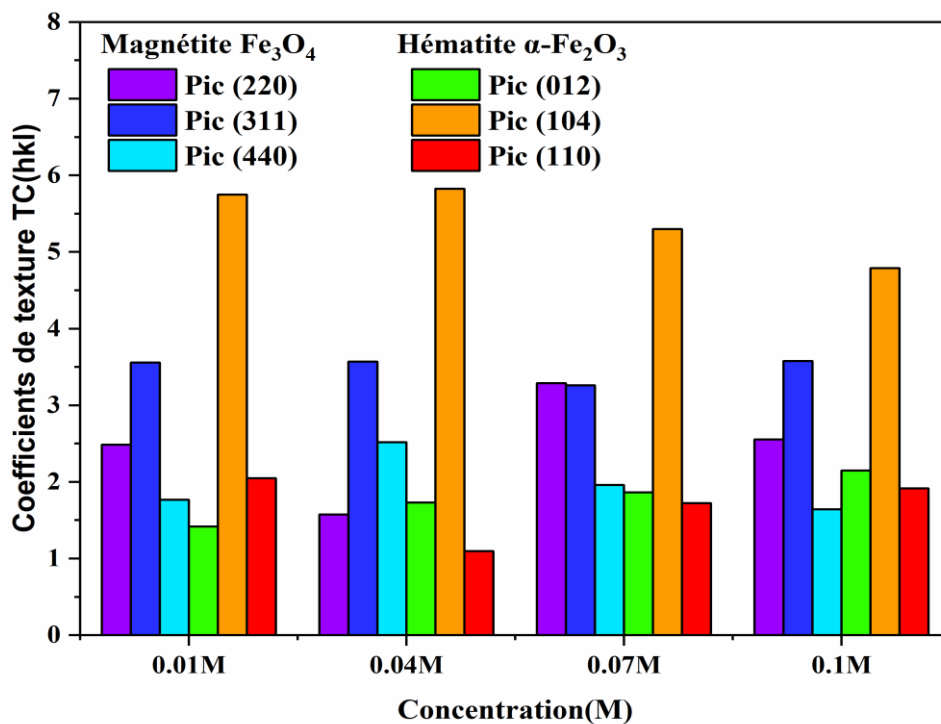


Figure (III.35) : Variation du coefficient de texture $T_c(hkl)$ des NPs synthétisées à partir de l'extrait de feuille de Mentha Pulegium L avec différentes concentrations de $FeCl_3$

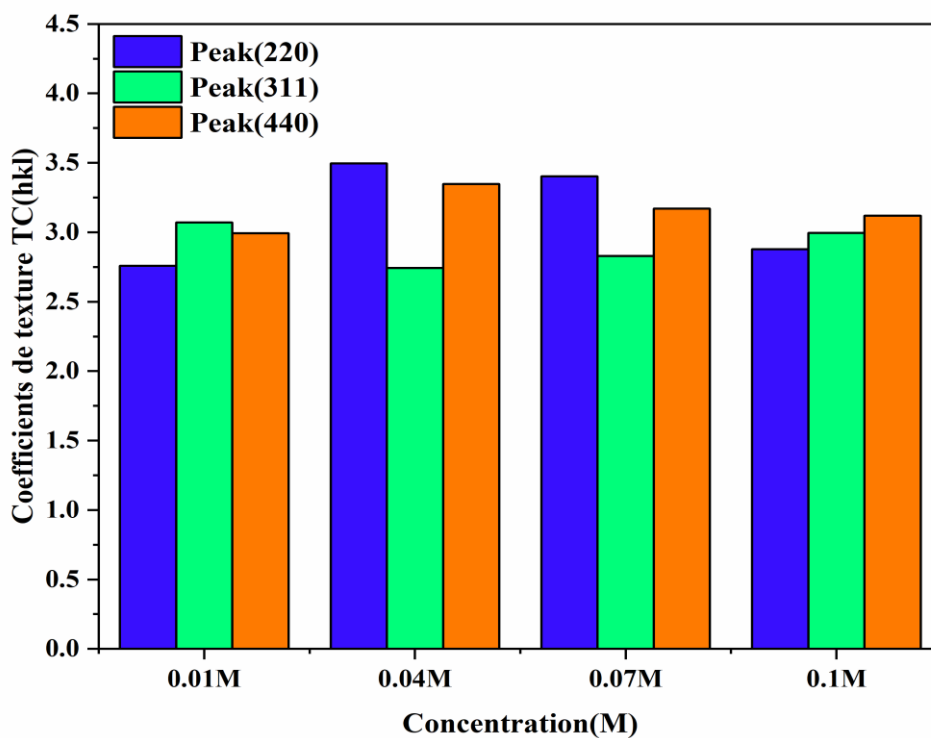
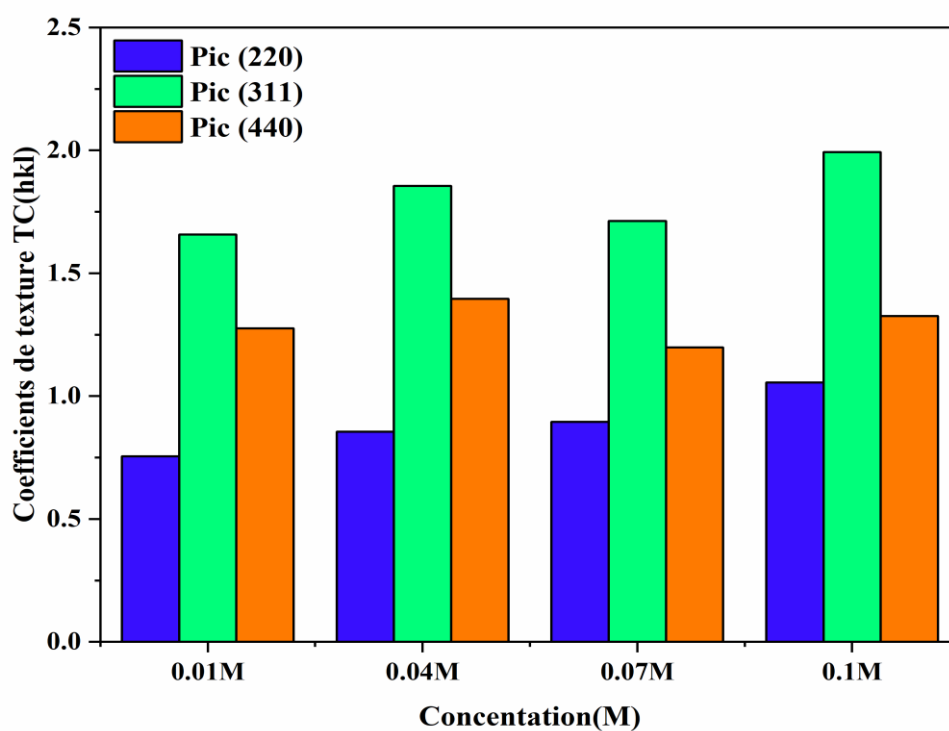


Figure (III.36) : Variation du coefficient de texture $T_c(hkl)$ des NPs synthétisées à partir de l'extrait de feuille d'Artemisia herba-alba Asso avec différentes concentrations de $FeCl_3$



*Figure (III.37) : Variation du coefficient de texture $T_c(hkl)$ des NPs synthétisées à partir de l'extrait d'écorce de fruit de *Punica granatum L.* avec différentes concentrations de $FeCl_3$.*

Tableau (III.3) : Valeurs des paramètres : d_{hkl} , taille moyenne des grains, Paramètres de mailles, coefficient de texture (T_c) et densité de dislocation (δ) de NPs synthétisées par l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L* avec différentes concentrations $FeCl_3$.

Conc (M)	hkl	2θ (deg)	Paramètres de mailles (Å) $\Delta a = a - a_0$ $\Delta c = c - c_0$	d_{hkl} (Å) standard	d_{hkl} (Å) calculée	D_{XRD} (nm)	$\delta * 10^{11}$ cm ⁻²	TC(hkl)	
0.01M	α - Fe_2O_3	012	33.200	a= 5.0326	2.70300	2.69850	24.45±1.71	1.67	1.4181
		104	35.712	c=13.7557	2.51900	2.51425			3.7461
		110	53.896	$\Delta a = -0.0016$ $\Delta c = 0.0097$	1.69660	1.70116			2.0493
	Fe_3O_4	220	30.322	a=8.3373	2.94156	2.94770	24.67 ±1.07	1.64	2.4850
		311	35.712	$\Delta a = 0.0173$	2.50857	2.51425			3.5554
		440	63.054		1.47078	1.47433			1.7647
0.04M	α - Fe_2O_3	012	33.020	a= 5.0306	2.70300	2.71282	25.38 ±1.22	1.55	1.7306
		104	35.547	c=13.7760	2.51900	2.52553			2.8258
		110	53.737	$\Delta a = -0.0036$ $\Delta c = 0.0300$	1.69660	1.70580			1.0955
	Fe_3O_4	220	30.234	a=8.3574	2.94156	2.95610	27.63±1.45	1.31	1.5742
		311	35.547	$\Delta a = 0.0374$	2.50857	2.52553			3.5687
		440	62.909		1.47078	1.47740			2.5165
0.07M	α - Fe_2O_3	012	33.179	a= 5.0549	2.70300	2.70018	28.83±3.17	1.2	1.8635
		104	35.675	c=13.7552	2.51900	2.51677			3.2971
		110	54.072	$\Delta a = 0.0207$ $\Delta c = 0.0092$	1.69660	1.69602			1.7220
	Fe_3O_4	220	30.269	a=8.3400	2.94156	2.95276	34.28±2.36	0.85	3.2893
		311	35.675	$\Delta a = 0.0200$	2.50857	2.51677			3.2609
		440	63.055		1.47078	1.47433			1.9575
0.1M	α - Fe_2O_3	012	33.191	a= 5.0529	2.70300	2.69923	27.82±2.45	1.29	2.1483
		104	35.701	c=13.7550	2.51900	2.51496			2.7902
		110	54.165	$\Delta a = 0.0187$ $\Delta c = 0.009$	1.69660	1.69335			1.9158
	Fe_3O_4	220	30.271	a=8.3382	2.94156	2.95262	33.46±3.15	0.89	2.5524
		311	35.701	$\Delta a = 0.0182$	2.50857	2.51496			3.5769
		440	63.069		1.47078	1.47401			1.6410

Tableau (III.4) : Valeurs des paramètres : d_{hkl} , taille moyenne des grains, Paramètres de mailles, coefficient de texture (T_c) et densité de dislocation (δ) de NPs synthétisées par l'extrait de feuille d'*Artemisia herba-alba* Asso avec différentes concentrations $FeCl_3$.

Conc (M)	hkl Fe_3O_4	2θ (deg)	Paramètres de mailles (Å) $\Delta a = a - a_0$	d_{hkl} (Å) standard	d_{hkl} (Å) calculée	D_{XRD} (nm)	$\delta * 10^{11}$ cm ⁻²	TC(hkl)
0.01M	220	30.299	a=8.3480	2.94156	2.94987	22.93±5.58	1.902	2.7591
	311	35.671	$\Delta a = 0.0280$	2.50857	2.51702			3.0716
	440	62.998		1.47078	1.47551			2.9924
0.04M	220	30.296	a=8.3443	2.94156	2.95016	19.72±3.62	2.571	3.4957
	311	35.644	$\Delta a = 0.0243$	2.50857	2.51886			2.7426
	440	62.915		1.47078	1.47726			3.3485
0.07M	220	30.272	a=8.3508	2.94156	2.95248	24.19±4.46	1.709	3.4019
	311	35.640	$\Delta a = 0.0308$	2.50857	2.51912			2.8284
	440	62.933		1.47078	1.47687			3.1703
0.1M	220	30.393	a=8.3251	2.94156	2.94100	24.66±3.62	1.644	2.8782
	311	35.772	$\Delta a = 0.0051$	2.50857	2.51012			2.9951
	440	63.08		1.47078	1.47380			3.1204

Tableau (III.5) : Valeurs des paramètres : d_{hkl} , taille moyenne des grains, Paramètres de mailles, coefficient de texture (T_c) et densité de dislocation (δ) de NPs synthétisées par l'extrait d'écorce de fruit de *Punica granatum L.* avec différentes concentrations de $FeCl_3$.

Conc (M)	hkl Fe_3O_4	2θ (dég)	Paramètres de mailles (Å) $\Delta a = a - a_0$	d_{hkl} (Å) standard	d_{hkl} (Å) calculée	D_{XRD} (nm)	$\delta \cdot 10^{11}$ cm^{-2}	TC(hkl)
0.01M	220	30.229	a=8.3437	2.94156	2.94995	21.62±4.04	2.14	0.7544
	311	35.671	$\Delta a = 0.0237$	2.50857	2.51703			1.6575
	440	62.999		1.47078	1.47550			1.2754
0.04M	220	30.291	a=8.3458	2.94156	2.95072	21.63±4.04	2.14	0.8554
	311	35.669	$\Delta a = 0.0258$	2.50857	2.51717			1.8545
	440	63.000		1.47078	1.47547			1.3957
0.07M	220	30.416	a=8.3122	2.94156	2.93883	22.89±4	1.91	0.8957
	311	35.850	$\Delta a = -0.0077$	2.50857	2.50489			1.7125
	440	63.136		1.47078	1.47263			1.1974
0.1M	220	30.391	a=8.3248	2.94156	2.94121	22.2±3.62	2.03	1.0554
	311	35.774	$\Delta a = 0.0048$	2.50857	2.51004			1.9924
	440	63.085		1.47078	1.47369			1.3257

Quantification des nanoparticules d'oxydes de fer :

Quantification des nanoparticules d'oxydes de fer peut être calculée en utilisant la formule donnée par *Kalishwaralal et al. (2010)* Eq (III.9) [17]. Où l'on note que la mesure quantitative des nanoparticules d'oxyde de fer augmente avec l'augmentation de la concentration de $FeCl_3$, et la plus grande concentration de nanoparticules d'oxyde de fer est spécifique à la concentration 0.1M de nanoparticule d'oxyde de fer synthétisées par *Punica Granatum L* comme indiqué dans le **Tableau (III.6)**.

Tableau (III.6) : Valeurs des quantification des nanoparticules d'oxydes de fer à différentes concentrations de $FeCl_3$

Conc (M)	α - Fe_2O_3 et Fe_3O_4 NPs synthétisées par <i>Mentha Pulegium L.</i>		Fe_3O_4 NPs synthétisées par <i>Artemisia herba-alba Asso.</i>		Fe_3O_4 NPs synthétisées par <i>Punica Granatum L.</i>	
	N	C(nM)	N	C(nM)	N	C(nM)
0.01M	658396.424	30.376	535814.596	37.326	449127.290	44.530
0.04M	827533.915	96.672	340818.4585	234.729	449750.789	177.876
0.07M	1396390.642	100.258	629085.943	222.545	533015.396	262.656
0.1M	1278405.584	156.444	666471.515	300.087	486251.886	411.309

III.3.2.2.2. Microscopie électronique à balayage:

La forme et la morphologie des nanoparticules de Fe_3O_4 ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB-TESCAN VEGA 3) soutenue par une spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

III.3.2.2.2.1. Analyse de MEB pour les échantillons à différentes concentrations:

La formation des NPs d'oxyde de fer et leurs dimensions morphologiques ont été étudiées à l'aide du MEB. La **Figure (III.38)** présente des images MEB des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.* On observe que la plupart d'entre eux sont de nature cubique et certains d'entre eux de forme irrégulière. Notez qu'il est exempt d'agglomération Pour le mélange de nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 (**Figure (III.38) (c-d)**); en outre, les particules sont agglomérées pour former une mousse comme un tas de particules. Cela montre également la formation d'une forme cubique de nanoparticules ferreuses comme le montre la **Figure (III.38) (a-b)**.

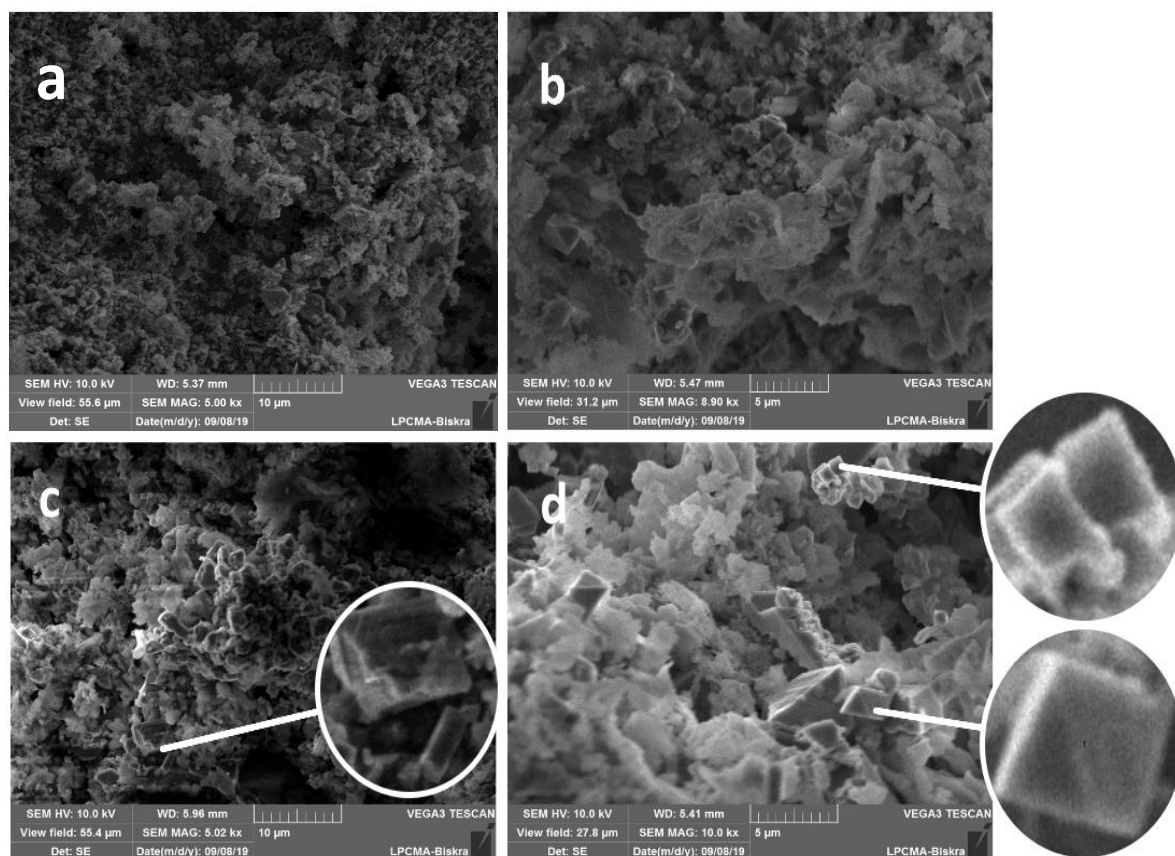


Figure (III.38) : Images MEB des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.* : a) 0,01 M, b) 0,04 M, c) 0,07 M, d) 0,1 M.

Une analyse plus poussée des nanoparticules d'oxyde de fer, par EDAX, comme le montre dans la **Figure (III.39)** ses données associées, confirme la présence de fer et d'oxygène, avec le pourcentage en poids d'environ 45,57 % Fe et 54,40 % O.

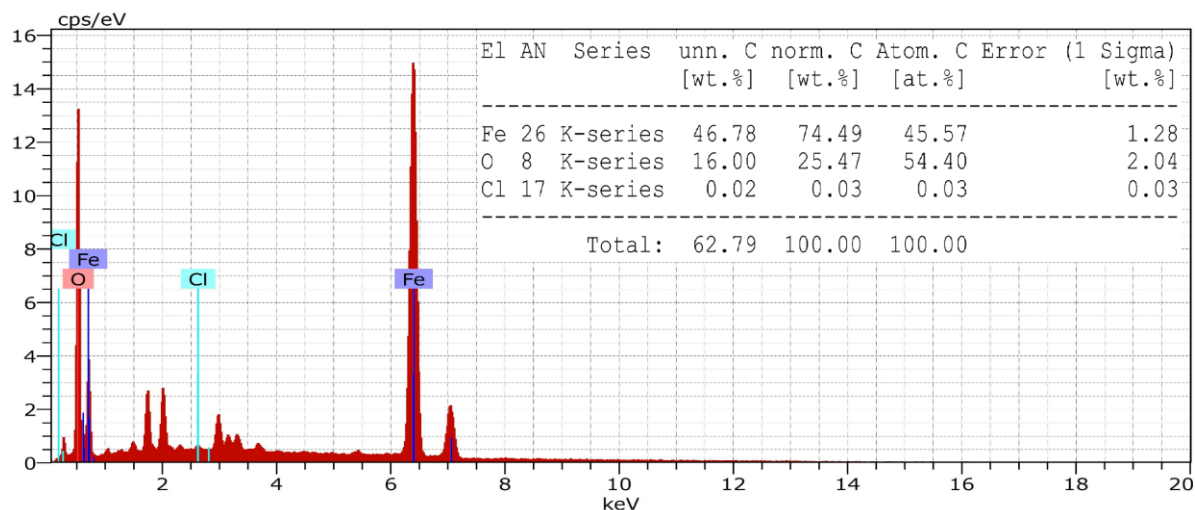


Figure (III.39) : Spectres EDX de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L*

La **Figure (III.40) (a, c, e, g)** présente des images SEM de la magnétite d'oxyde de fer Fe_3O_4 -NPs synthétisée. Les NPs d'oxyde de fer avaient une tendance majoritaire de formes sphériques et ovales. La plupart des NPs de Fe_3O_4 ont été placées sous une forme agrégée avec une minorité de particules séparées dispersées. Les histogrammes de distribution granulométrique de la **Figure (III.40) (b, d, f, h)** indiquent que la distribution granulométrique moyenne des NPs d'oxyde de fer bio-synthétisées est principalement d'environ 70 nm.

Une analyse plus poussée des nanoparticules d'oxyde de fer magnétite Fe_3O_4 , par EDAX, comme le montre la **Figure (III.41)** ses données associées, confirme la présence de fer et d'oxygène, avec un pourcentage en poids d'environ 64,35 % Fe et 27,16 % O.

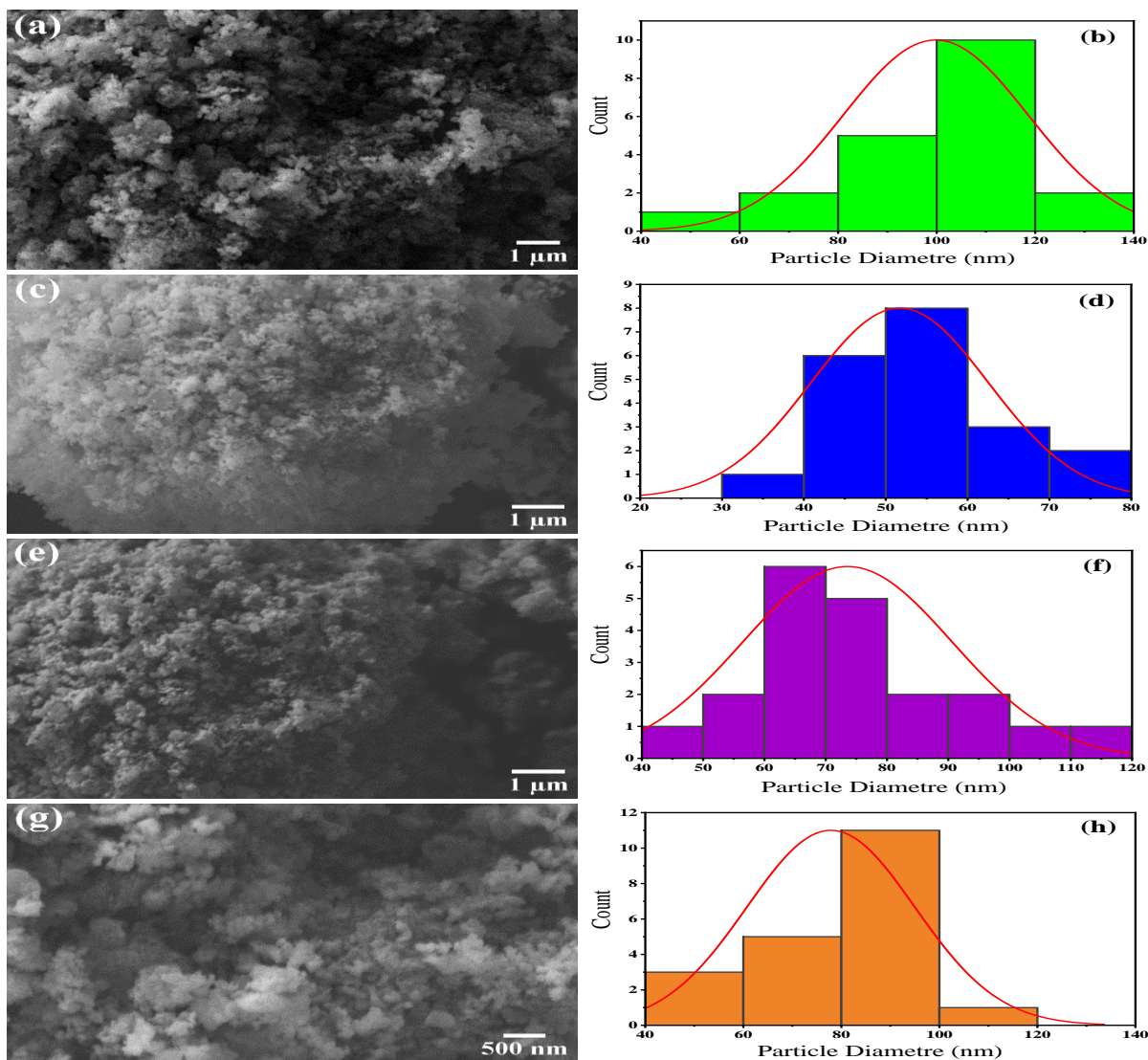


Figure (III.40) : Images MEB des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille d'Artemisia herba-alba Asso: (a,b) 0.01 M, (c,d) 0.04 M, (e,f) 0.07 M, and (g,h) 0.10M.

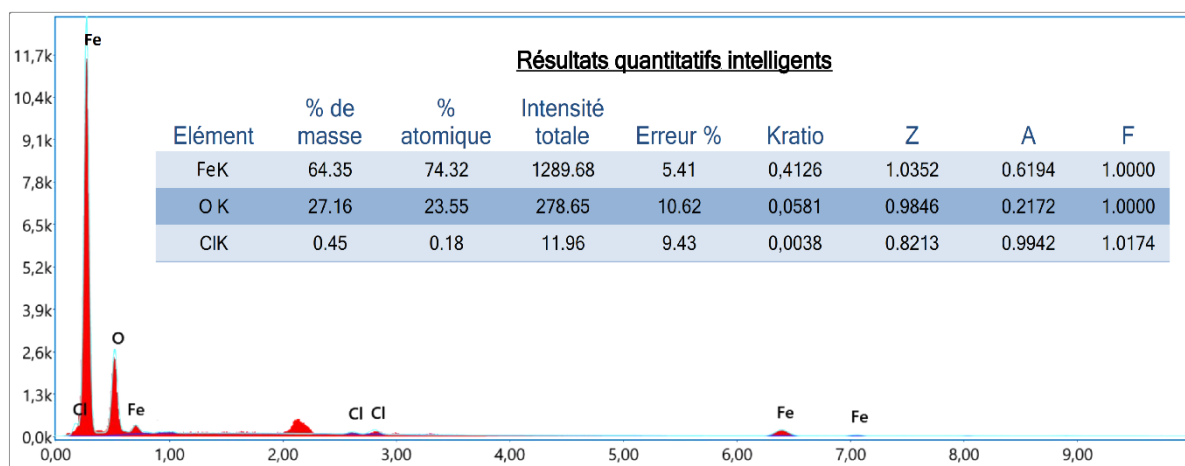


Figure (III.41) : Spectres EDX de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait de feuille d'Artemisia herba-alba Asso

Les images SEM **Figure (III.42)** montrent que les NPs Fe_3O_4 ont des morphologies sphériques et cubiques. Les particules ont une distribution de taille étroite avec une taille moyenne de 50-200 nm. La distribution de la taille des particules augmente avec la diminution avec l'augmentation du FeCl_3 de 0,01 à 0,1 M. La rugosité de la surface des particules est due à l'interaction du moment dipolaire magnétique. La stabilité et les dispersions des NPs Fe_3O_4 sont le résultat de leur énergie libre de surface élevée. La forme cubique des NPs Fe_3O_4 en raison du taux de croissance équivalent ainsi que de toutes les directions de nucléation où la sphère a la plus petite surface par unité de volume par rapport aux autres formes [62].

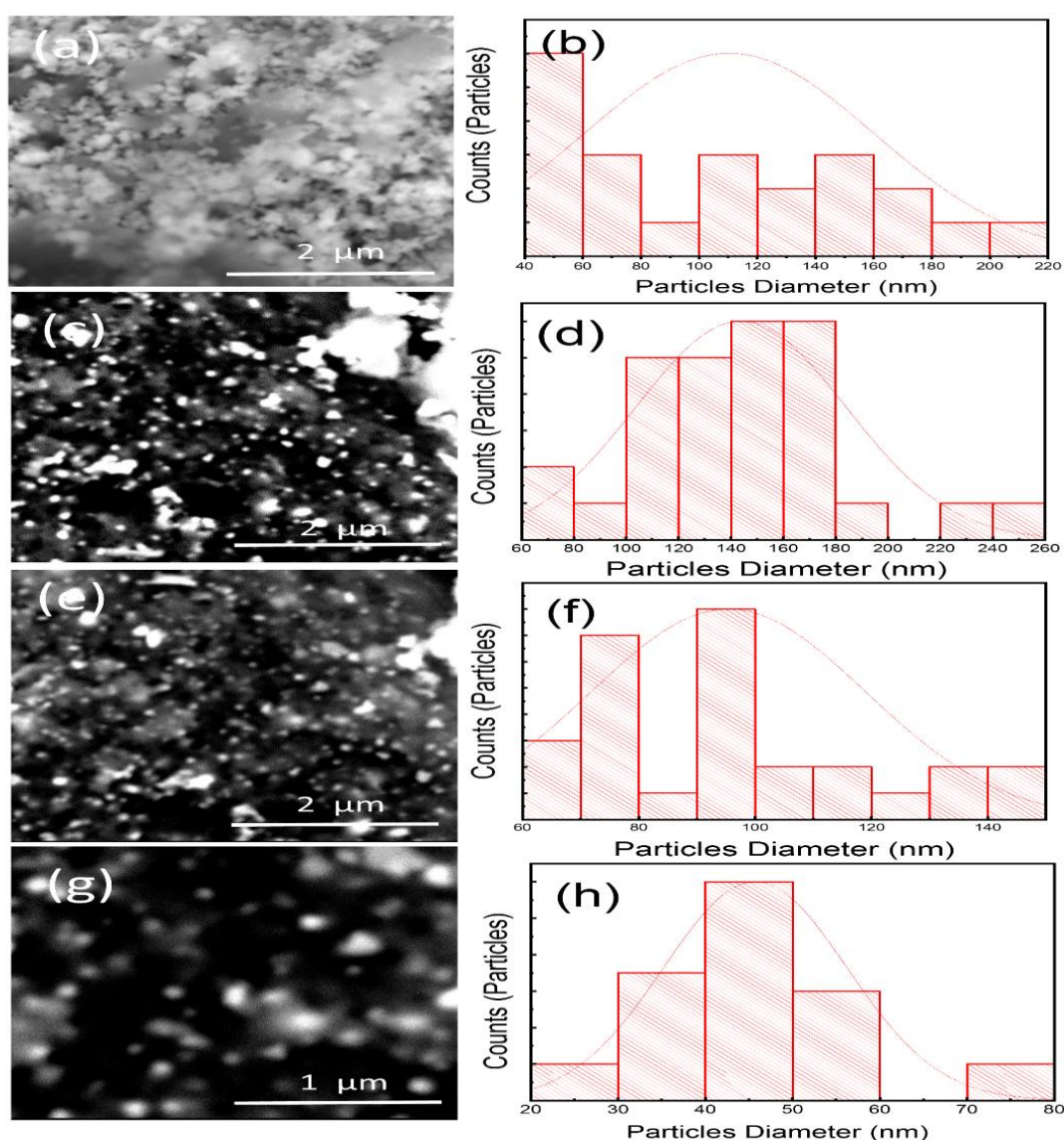


Figure (III.42) : Images MEB des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait d'écorce de fruit de *Punica granatum L.*: (a,b) 0.01 M, (c,d) 0.04 M, (e,f) 0.07 M, and (g,h) 0.10 M.

Le spectre d'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des nanoparticules d'oxyde de fer magnétite Fe_3O_4 dans les conditions optimales est illustré à la **Figure (III.43)**. Le spectre EDX a révélé que l'échantillon se compose à la fois de fer et d'oxygène, avec des pourcentages en poids de 35,64 % et 48,03 % pour le fer et l'oxygène respectivement. Cependant, la présence d'un faible pourcentage de chlore pourrait être due au précurseur utilisé.

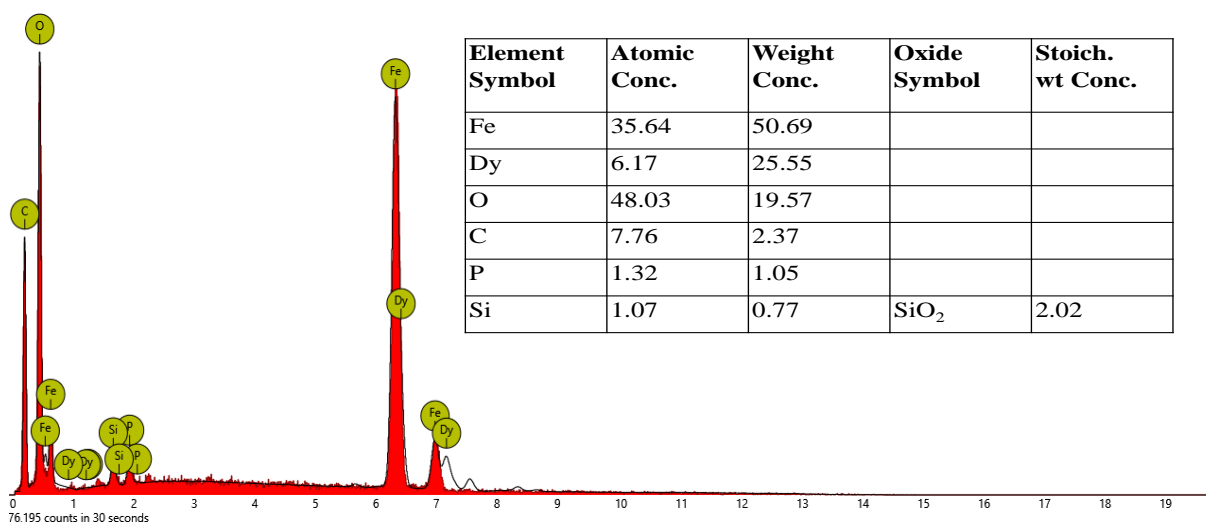


Figure (III.43) : Spectres EDX de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait d'écorce de fruit de *Punica granatum L.*

III.4. Conclusion

Dans cette thèse, l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.* sont l'une des sources végétales les plus importantes utilisées en synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de fer. La réduction des ions de fer (III) est un signe de la formation de nanoparticules d'oxyde de fer par le changement de la couleur du mélange réactionnel du brun au noir foncé. En se basant sur la disparition des bandes d'absorbance de polyphénols, il nous semble que ce dernier contribue de manière significative à la réduction des ions de cuivre et donc à la stabilisation des NPs d'oxyde de fer. La variation de la concentration en FeCl_3 peut affecter de manière significative la taille des cristallites et la bande interdite optique des nanoparticules d'oxyde de fer. Par rapport à d'autres méthodes, l'utilisation de l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.* constitue une méthode verte et réalisable car elle est rapide, peu coûteuse, écologique et simple. De plus, le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules d'oxyde de fer pourrait être réalisé en contrôlant la concentration de FeCl_3 .

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- [1] **C.P. Devatha, A.K. Thalla**, Green synthesis of nanomaterials, Synthesis of Inorganic Nanomaterials, Elsevier **2018**, pp. 169-184.
- [2] **V.V.T. Padil, S. Waclawek, M. Černík**, Green synthesis: nanoparticles and nanofibres based on tree gums for environmental applications, Ecological Chemistry and Engineering S **23(4) (2016) 533-557**.
- [3] **S. Magdassi, M. Grouchko, A. Kamyshny**, Copper nanoparticles for printed electronics: routes towards achieving oxidation stability, Materials **3(9) (2010) 4626-4638**.
- [4] **M. Nasrollahzadeh, S.M. Sajadi**, Green synthesis of copper nanoparticles using Ginkgo biloba L. leaf extract and their catalytic activity for the Huisgen [3+ 2] cycloaddition of azides and alkynes at room temperature, Journal of colloid and interface science **457 (2015) 141-147**.
- [5] **R. Chokkareddy, G.G. Redhi, S. Kanchi, S. Ahmed**, Green synthesis of metal nanoparticles and its reaction mechanisms, Green Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Their Application; Kanchi, S., Ahmed, S., Eds **(2018) 113-139**.
- [6] **C.L. Keat, A. Aziz, A.M. Eid, N.A. Elmarzugi**, Biosynthesis of nanoparticles and silver nanoparticles, Bioresources and Bioprocessing **2(1) (2015) 1-11**.
- [7] **V. Makarov, A. Love, O. Sinitsyna, S. Makarova, I. Yaminsky, M. Taliansky, N. Kalinina**, “Green” nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants, Acta Naturae (англоязычная версия) **6(1 (20)) (2014)**.
- [8] **M. Din, A. Rani**, Recent Advances in the Synthesis and Stabilization of Nickel and Nickel Oxide Nanoparticles: A Green Adeptness, International Journal of Analytical Chemistry **2016 (2016) 1-14**.
- [9] **S. Kanchi, S. Ahmed**, Green metal nanoparticles: synthesis, characterization and their applications, John Wiley & Sons **2018**.
- [10] **S.J.P. Jacob, J. Finub, A. Narayanan**, Synthesis of silver nanoparticles using Piper longum leaf extracts and its cytotoxic activity against Hep-2 cell line, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **91 (2012) 212-214**.
- [11] **F. Serna, J. Lagneau, J.-M. Carpentier**, La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques, Chim. Nouv **(2014) 1-12**.
- [12] **P. Scherrer**, Göttinger nachrichten math, Phys **2 (1918) 98-100**.

- [13] **G. Williamson, R. Smallman**, III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, *Philosophical Magazine* 1(1) (1956) 34-46.
- [14] **C.G. Pope**, X-Ray Diffraction and the Bragg Equation, *Journal of Chemical Education* 74(1) (1997) 129.
- [15] **P. Gravereau**, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, 3rd cycle, *Diffraction des rayons X par les poudres*. France: Université Bordeaux 1 (2011).
- [16] **J. Gao, W. Jie, Y. Yuan, T. Wang, G. Zha, J. Tong**, Dependence of film texture on substrate and growth conditions for CdTe films deposited by close-spaced sublimation, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 29(5) (2011) 051507.
- [17] **K. Kalishwaralal, S. BarathManiKanth, S.R.K. Pandian, V. Deepak, S. Gurunathan**, Silver nanoparticles impede the biofilm formation by *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus epidermidis*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 79(2) (2010) 340-344.
- [18] **O. Ben Mya**, Synthèse et caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-7x}\text{NiO}_{3-3x}$, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [19] **J. Tauc, A. Menth**, States in the gap, *Journal of non-crystalline solids* 8 (1972) 569-585.
- [20] **M. Abdel-Baki, F. El-Diasty, F.A.A. Wahab**, Optical characterization of $x\text{TiO}_2-(60-x)\text{SiO}_2-40\text{Na}_2\text{O}$ glasses: II. Absorption edge, Fermi level, electronic polarizability and optical basicity, *Optics communications* 261(1) (2006) 65-70.
- [21] **F. Urbach**, The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids, *Physical Review* 92(5) (1953) 1324.
- [22] **M. Gueye**, Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés: cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), Université de Lorraine, 2016.
- [23] **D. Berra**, Synthèse verte et caractérisation de nanoparticules métalliques par l'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera L* et leur activités biologiques, (2020).
- [24] **I. SAKER**, ETUDE PHYTOCHIMIQUE ET ACTIVITES BIOLOGIQUES D'UNE PLANTE DE LA REGION DE M'SILA *Mentha pulegium L*, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2012.
- [25] **D. Bilal, T. Abdelali**, Etude de certaines activités biologiques des composés phénoliques extraits à partir d'*Artemisia herba halba* de la région de Tébessa, 2016.
- [26] **N.-e. Douaouri**, Contribution à une étude phytothérapeutique, anti-inflammatoire et antioxydante du grenadier (*Punica granatum L.*)@ Etude in vivo, 2018.

- [27] **S. Groiss, R. Selvaraj, T. Varadavenkatesan, R. Vinayagam**, Structural characterization, antibacterial and catalytic effect of iron oxide nanoparticles synthesised using the leaf extract of *Cynometra ramiflora*, *Journal of Molecular Structure* 1128 (2017) 572-578.
- [28] **P. Karpagavinayagam, C. Vedhi**, Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Avicennia marina* flower extract, *Vacuum* 160 (2019) 286-292.
- [29] **G. Jayakumarai, C. Gokulpriya, R. Sudhapriya, G. Sharmila, C. Muthukumaran**, Phytofabrication and characterization of monodisperse copper oxide nanoparticles using *Albizia lebbek* leaf extract, *Applied Nanoscience* 5(8) (2015) 1017-1021.
- [30] **A.K. Shukla, S. Iravani**, Green synthesis and spectroscopic characterization of nanoparticles, *Nanoscience in Food and Agriculture* 1, Springer 2016, pp. 65-99.
- [31] **H. El Ghandoor, H. Zidan, M.M. Khalil, M. Ismail**, Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles, *Int. J. Electrochem. Sci* 7(6) (2012) 5734-5745.
- [32] **W. Strehlow, E.L. Cook**, Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 2(1) (1973) 163-200.
- [33] **A.S. Hassani, A.A. Akl**, Optical characteristics of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique at different substrate temperatures, *Applied Physics A* 124(11) (2018) 752.
- [34] **A. Bouafia, S.E. Laouini**, Green synthesis of iron oxide nanoparticles by aqueous leaves extract of *Mentha Pulegium* L.: Effect of ferric chloride concentration on the type of product, *Materials Letters* 265 (2020) 127364.
- [35] **F. TAŞKIRAN, D. UZUNOĞLU, Ö. Ayla**, Biosynthesis, characterisation and determination of adsorbent properties of silver nanoparticles with *Cyprus acacia* (*Acacia cyanophylla*) leaf extract, *Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik* 18(3) (2017) 733-745.
- [36] **A. Bouafia, S.E. Laouini, A. Khelef, M.L. Tedjani, F. Guemari**, Effect of Ferric Chloride Concentration on the Type of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles Biosynthesized by Aqueous Leaves Extract of *Artemisia* and Assessment of Their Antioxidant Activities, *Journal of Cluster Science* (2020).
- [37] **F.A. Al-Bayati**, Isolation and identification of antimicrobial compound from *Mentha longifolia* L. leaves grown wild in Iraq, *Annals of clinical microbiology and antimicrobials* 8(1) (2009) 20.

- [38] **M. Ismail, M. Khan, K. Akhtar, M.A. Khan, A.M. Asiri, S.B. Khan**, Biosynthesis of silver nanoparticles: a colorimetric optical sensor for detection of hexavalent chromium and ammonia in aqueous solution, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 103 (2018) 367-376.
- [39] **M. Khan, M. Khan, S.F. Adil, M.N. Tahir, W. Tremel, H.Z. Alkhatlan, A. Al-Warthan, M.R.H. Siddiqui**, Green synthesis of silver nanoparticles mediated by *Pulicaria glutinosa* extract, *International journal of nanomedicine* 8 (2013) 1507.
- [40] **M. Nasrollahzadeh, M. Maham, S.M. Sajadi**, Green synthesis of CuO nanoparticles by aqueous extract of *Gundelia tournefortii* and evaluation of their catalytic activity for the synthesis of N-monosubstituted ureas and reduction of 4-nitrophenol, *Journal of colloid and interface science* 455 (2015) 245-253.
- [41] **A. Bouafia, S.E. Laouini, M.L. Tedjani, G.A.M. Ali, A. Barhoum**, Green biosynthesis and physicochemical characterization of Fe₃O₄ nanoparticles using *Punica granatum* L. fruit peel extract for optoelectronic applications, *Textile Research Journal* (2021) 00405175211006671.
- [42] **D. Rehana, D. Mahendiran, R.S. Kumar, A.K. Rahiman**, In vitro antioxidant and antidiabetic activities of zinc oxide nanoparticles synthesized using different plant extracts, *Bioprocess and Biosystems Engineering* 40(6) (2017) 943-957.
- [43] **M. Ismail, M.I. Khan, K. Akhtar, M.A. Khan, A.M. Asiri, S.B. Khan**, Biosynthesis of silver nanoparticles: A colorimetric optical sensor for detection of hexavalent chromium and ammonia in aqueous solution, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 103 (2018) 367-376.
- [44] **M.R. Siddiqui, M. Khan, Khan, Adil, Tahir, W. Tremel, Khathlan, Warthan**, Green synthesis of silver nanoparticles mediated by *Pulicaria glutinosa* extract, *International Journal of Nanomedicine* 8 (2013) 1507-1507.
- [45] **L.M. Johnson, L. Gao, C.W. Shields Iv, M. Smith, K. Efimenko, K. Cushing, J. Genzer, G.P. López**, Elastomeric microparticles for acoustic mediated bioseparations, *Journal of Nanobiotechnology* 11(1) (2013) 22.
- [46] **C.S.T. Araújo, E.I. Melo, V.N. Alves, N.M.M. Coelho**, *Moringa oleifera* Lam. seeds as a natural solid adsorbent for removal of AgI in aqueous solutions, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21(9) (2010) 1727-1732.
- [47] **N.M. Izza, S.R. Dewi, A. Setyanda, A. Sukoyo, P. Utoro, D.F. Al Riza, Y. Wibisono**, Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from *Moringa oleifera* seed as anti-

biofouling agents in membrane processes, MATEC Web of Conferences 204 (2018) 03003-03003.

[48] **S. Kanagasubbulakshmi, K. Kadirvelu**, Green synthesis of Iron oxide nanoparticles using *Lagenaria siceraria* and evaluation of its Antimicrobial activity, Defence Life Science Journal 2(4) (2017).

[49] **N. Marooufpour, M. Alizadeh, M. Hatami, B. Asgari Lajayer**, Biological Synthesis of Nanoparticles by Different Groups of Bacteria, Microbial Nanobionics, Springer 2019, pp. 63-85.

[50] **M. Nasrollahzadeh, M. Maham, S. Mohammad Sajadi**, Green synthesis of CuO nanoparticles by aqueous extract of *Gundelia tournefortii* and evaluation of their catalytic activity for the synthesis of N-monosubstituted ureas and reduction of 4-nitrophenol, Journal of Colloid and Interface Science 455 (2015) 245-253.

[51] **M. Masikini**, The use of cyclodextrin template-based metal oxide nanomaterials in the development of electrochemical sensors for phenolic endocrine disruptor compounds, University of the Western Cape, 2010.

[52] **D. Yufanyi, A. Ondoh, J. Foba-Tendo, K. Mbadcam**, Effect of decomposition temperature on the crystallinity of α -Fe₂O₃ (Hematite) obtained from an Iron (III)-Hexamethylenetetramine Precursor, Am. J. Chem 5(1) (2015) 1-9.

[53] **S. Karlapudi, C. Prasad, S. Himagirish Kumar, N. Jyothi, P. Venkateswarlu**, Bio Inspired Green Synthesis of Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles Using Cassia Occidentalis Leaves Extract and Efficient Catalytic Activity for Degradation of 4-Nitro Phenol.

[54] **M. Chirita, R. Banica, A. Ieta, I. Grozescu**, Superparamagnetic Unusual Behavior of Micrometric Magnetite Monodisperse Monocrystals Synthesized by Fe-EDTA Thermal Decomposition, Particulate Science and Technology 30(4) (2012) 354-363.

[55] **C.A. Silva, R.L. Silva, A.T.d. Figueiredo, V.N. Alves**, Magnetic Solid-Phase Microextraction for Lead Detection in Aqueous Samples Using Magnetite Nanoparticles, Journal of the Brazilian Chemical Society 31(1) (2020) 109-115.

[56] **R. Yuvakkumar, S. Hong**, Green synthesis of spinel magnetite iron oxide nanoparticles, Advanced Materials Research, Trans Tech Publ, 2014, pp. 39-42.

[57] **Y. Kebukawa, S. Nakashima, T. Otsuka, K. NAKAMURA-MESSENGER, M.E. Zolensky**, Rapid contamination during storage of carbonaceous chondrites prepared for micro FTIR measurements, Meteoritics & Planetary Science 44(4) (2009) 545-557.

- [58] **M. Hashemzadeh, A. Nilchi, A.H. Hassani**, Synthesis of novel surface-modified hematite nanoparticles for lead ions removal from aqueous solution, *Materials Chemistry and Physics* 227 (2019) 279-290.
- [59] **G. Barrera, P. Tiberto, C. Sciancalepore, M. Messori, F. Bondioli, P. Allia**, Verwey transition temperature distribution in magnetic nanocomposites containing polydisperse magnetite nanoparticles, *Journal of Materials Science* 54(11) (2019) 8346-8360.
- [60] **S.F. Basante-Delgado, D. González-Vidal, J.A. Morales-Morales, W.A. Aperador-Chaparro, J.A. Gómez-Cuaspud**, A preliminary study of oxides of Fe doped with Ba, Co, Cu and synthesized by the citrate sol-gel combustion route, *Journal of Physics: Conference Series* 1541 (2020) 012013.
- [61] **C. Prasad, K. Sreenivasulu, S. Gangadhara, P. Venkateswarlu**, Bio inspired green synthesis of Ni/Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using *Moringa oleifera* leaves extract: A magnetically recoverable catalyst for organic dye degradation in aqueous solution, *Journal of Alloys and Compounds* 700 (2017) 252-258.
- [62] **S.E. Laouini, A. Bouafia, A.V. Soldatov, H. Algarni, M.L. Tedjani, G.A.M. Ali, A. Barhoum**, Green Synthesized of Ag/Ag₂O Nanoparticles Using Aqueous Leaves Extracts of *Phoenix dactylifera* L. and Their Azo Dye Photodegradation, *Membranes* 11(7) (2021).

CHAPITRE IV
Etude de l'activité
antioxydant

Des recherches approfondies sur la capacité antioxydante des nanoparticules d'oxyde métallique sont d'un grand intérêt scientifique. La capacité d'étudier les propriétés biologiques des particules d'oxyde de fer synthétisées en vert a été largement rapportée à l'aide de plusieurs extraits de plantes. Dans ce chapitre, nous mettrons en évidence les molécules responsables de l'oxydation et les techniques les plus couramment utilisées pour la combattre.

IV.1. Radicaux libres et stress oxydatif

Les radicaux libres et les antioxydants sont des termes très utilisés dans les dernières recherches et connus surtout des médecins et de tout le monde. L'intérêt pour ce que l'on appelle les antioxydants s'est accru, et il y a eu des appels pour la nécessité de les contenir dans les régimes alimentaires ; Cela s'explique par les nombreux avantages que le corps gagne en éliminant les radicaux libres. Un équilibre entre les radicaux libres et les antioxydants est essentiel au bon fonctionnement physiologique. Si les radicaux libres dépassent la capacité de l'organisme à les réguler, ce qu'on appelle le stress oxydatif se produit.

Le corps humain est soumis à un processus appelé "stress oxydatif", au cours duquel l'oxygène est divisé en atomes uniques contenant des électrons indépendants, c'est-à-dire un seul électron et non une paire. Et à cause de son mouvement, il raye le corps, provoquant un certain nombre de dommages à l'intérieur.

IV.1.1. Les radicaux libres:

Les radicaux libres (FR) sont des substances qui dérivent de composés incomplètement oxydés qui ont subi une combustion partielle et qui présentent, dans leur structure, des groupements oxygène capables d'initier, à la surface des membranes cellulaires ou même à l'intérieur des cellules, des réactions d'oxydation agressives [1]. Un radical libre peut être défini comme toute espèce moléculaire capable d'existence indépendante qui contient un électron non apparié dans une orbitale atomique. La présence d'un électron non apparié entraîne certaines propriétés communes qui sont partagées par la plupart des radicaux. De nombreux radicaux sont instables et hautement réactifs [2]. Les radicaux libres sont produits naturellement dans le corps humain à la suite du processus métabolique, mais plusieurs facteurs liés au mode de vie peuvent accélérer la production de ces radicaux libres, notamment le tabagisme, l'exposition à des produits chimiques toxiques et l'air pollué, l'alcool consommation et exposition aux rayons X.

Les radicaux libres et autres espèces réactives de l'oxygène (ERO) sont dérivés soit de processus métaboliques basiques et normaux dans le corps humain, soit de sources externes telles que l'exposition aux rayons X, à l'ozone, au tabagisme, aux polluants atmosphériques et aux produits chimiques industriels [3]. La formation de radicaux libres se produit en continu dans les cellules à la suite de réactions enzymatiques et non enzymatiques. Les réactions enzymatiques, qui agissent comme source de radicaux libres, incluent celles impliquées dans la chaîne respiratoire, dans la phagocytose, dans la synthèse des prostaglandines et dans le système du cytochrome P-450 [4]. Des radicaux libres peuvent également se former lors de réactions non enzymatiques de l'oxygène avec des composés organiques ainsi que lors de réactions ionisantes.

Les principales actions des FR dans le système biologique sont l'oxydation des AGPI (Acides Gras Polyinsaturés) au niveau de la membrane cellulaire, et l'oxydation des acides aminés jusqu'à l'homéostasie oxydative. En présence de stress oxydatif, c'est-à-dire d'un équilibre oxydatif positif, le système nerveux central est le système le plus vulnérable de l'organisme. Ainsi, l'analyse de la santé est passée du niveau cellulaire au niveau moléculaire (biologie moléculaire - FR) et au niveau atomique (physique atomique - électrons). C'est dans ce contexte biochimique et biophysique que l'action des composés antioxydants entre en jeu, considérant que le stress oxydatif est responsable d'environ 80 à 90 % des maladies dégénératives chroniques associées au vieillissement [5].

IV.1.2. Stress oxydatif:

Le stress oxydatif est un trouble ou un déséquilibre entre l'activité des radicaux libres et des antioxydants dans le corps humain [6]; Ce déséquilibre peut endommager les cellules et les tissus. Le stress oxydatif est naturel et joue un rôle dans le processus de vieillissement.

En fait, un grand nombre de preuves scientifiques indiquent que le stress oxydatif à long terme contribue au développement d'une gamme de maladies chroniques [7]; Ils peuvent inclure le cancer, le diabète et les maladies cardiaques [8].

Lorsqu'une cellule devient cancérigène, les mitochondries, l'organe de la respiration aérobie, sont perturbées en même temps que les processus métaboliques s'accélèrent au-dessus des niveaux normaux. À son tour, la cellule cancéreuse développe des voies chimiques anaérobies anormales pour produire de l'énergie à partir du sucre glucose, comme l'utilisation de la voie chimique PPP (La voie des pentoses phosphates) pentose phosphate pour sa

glycolyse, qui produit des composés de lactate et d'acide lactique. À la suite de ces réactions en dehors des mitochondries, les radicaux ROS toxiques et hautement réactifs des espèces réactives de l'oxygène s'accumulent dans le gel, accélérant les dommages et la carcinogénèse des composants cellulaires. Ce phénomène est appelé stress oxydatif car il exprime la présence de concentrations supérieures à la normale d'oxygène hautement réactif à l'intérieur de la cellule. Dans les cas normaux, les processus naturels d'oxydation et de réduction se produisent à l'intérieur des mitochondries, où de faibles concentrations d'oxygène toxique sont généralement éliminées rapidement [9].

IV.1.3. Les antioxydants:

Les antioxydants sont décrits comme des substances présentes dans les aliments végétaux [10], tels que les fruits, les légumes, les légumineuses, le café et le thé, ainsi que les suppléments nutritionnels, et sont essentiels pour la santé car ils peuvent prévenir ou retarder les dommages cellulaires causés par les radicaux libres, qui causent de nombreuses maladies [11].

Le terme antioxydant semble très familier et courant dans le monde de la nutrition et de la beauté, mais qu'entendons-nous exactement par-là ? Quelle est l'importance de ces antibiotiques? Quelle est l'évaluation de l'activité antioxydante?

IV.1.3.1. Définition:

Les antioxydants sont définis comme des substances qui combattent les radicaux libres dans le corps et préviennent ou ralentissent les dommages cellulaires causés par les radicaux libres et les molécules instables dans le corps [12]. Les antioxydants jouent un rôle dans la lutte contre les signes du vieillissement, et ils ont également un rôle important dans le renforcement de l'immunité du corps.

Certains antioxydants tels que le glutathion, l'ubiquinol et l'acide urique sont produits au cours du processus de métabolisme dans le corps, et le corps les obtient de la nourriture, et il existe également des enzymes dans le corps qui traitent les radicaux libres [13].

Il existe deux types d'antioxydants. Là où le corps produit des antioxydants appelés antioxydants endogènes, et il existe des antioxydants exogènes obtenus à partir de sources naturelles, végétales ou industrielles [14].

✚ *Systèmes antioxydants endogènes:*

Il comprend certaines enzymes minérales qui se forment dans le corps et le protègent d'une oxydation excessive, notamment [15]:

- ✓ Les superoxydes dismutases (SOD) : La molécule d'enzyme contient soit du manganèse avec du fer, soit du cuivre avec du zinc, soit uniquement du nickel.
- ✓ Catalase (CAT) : Elle contient du fer.
- ✓ Glutathion peroxydase (GPX) : Il contient du sélénium.

✚ *Systèmes antioxydants exogènes:*

Ce sont des sources naturelles d'antioxydants qui sont obtenus à partir de sources naturelles végétales, animales ou synthétiques telles que flavonoïdes, flavonoïdes, catéchines, polyphénols ou suppléments, vitamine A, vitamine C, vitamine E, bêta-carotène, lycopène, lutéine, sélénium, manganèse et zéaxanthine [14].

IV.2. Evaluation de l'activité antioxydant

Les antioxydants protègent les cellules des dommages causés par les radicaux libres, qui sont des sous-produits de l'activité cellulaire normale. Dans les dernières recherches, les scientifiques se sont intéressés à la synthèse de nanoparticules d'oxyde métallique, qui ont montré une grande efficacité en tant qu'antioxydants et ont été évaluées de plusieurs manières.

Au cours de cette étude, L'évaluation de l'activité antioxydante in vitro des nanoparticules d'oxydes de fer, c'était synthésée en utilisant l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.* a été réalisée par différentes méthodes : la capacité antioxydante totale (CAT), le pouvoir réducteur des ions fer (FRAP) et le piégeage des radicaux libres DPPH•.

IV.2.1. Analyses statistiques:

Les expériences ont été réalisées en triple. Toutes les données ont été analysées par ANOVA bidirectionnelle et représentées comme moyenne \pm erreur standard (ES) en utilisant GraphPad Prism version 8.4.3 (GraphPad Software Inc., San Diego, Californie, USA). La signification statistique des expériences a été considérée à * $p \leq 0,05$, ** $p \leq 0,01$ et *** $p \leq 0,001$

IV.2.2. Réactifs chimiques:

Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique de haute qualité. Les réactifs chimiques et solvants pour nos travaux ont été fournis par les sociétés BIOCHEM Chemopharma (France), ALFA AESAR (United States).

- ✓ Acide ascorbique 99% ($C_7H_6O_5$) Production par (PROLABO).
- ✓ Acide Sulfurique 98% (H_2SO_4) Production par (BIOCHEM Chemopharma).
- ✓ Sodium phosphate monobasic dehydrate ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) Production par (BIOCHEM Chemopharma).
- ✓ Ammonium molybdate tetrahydrate ($H_{24}MO_7N_6O_{24} \cdot 4H_2O$) Production par (BIOCHEM Chemopharma).
- ✓ Acide acétique 99% (CH_3COOH) Production par (BIOCHEM Chemopharma).
- ✓ Acétate de sodium (CH_3COONa) Production par (BIOCHEM Chemopharma).
- ✓ Chlorure de fer ($FeCl_3$) Production par (BIOCHEM Chemopharma)
- ✓ Sulfate de fer ($FeSO_4$) Production par (BIOCHEM Chemopharma)
- ✓ TPTZ (2,4,6-tripyridyl-s-triazine) ($C_{18}H_{12}N_6$) Production par (ALFA AESAR).
- ✓ Acide chlorhydrique (HCl) Production par (BIOCHEM Chemopharma)
- ✓ DPPH (diphényl-picryl-hydrazyl) 95% ($C_{18}H_{12}N_5O_6$) Production par (ALFA AESAR).
- ✓ Méthanol 99% (CH_3-OH) Production par (BIOCHEM Chemopharma).

IV.2.3. Préparation des suspensions des nanoparticules d'oxyde de fer :

Les suspensions de nanoparticules sont initialement préparées dans de l'eau ultra-pure. Les nanoparticules sont dispersées par sonication, technique qui utilise des ultrasons. Les nanoparticules d'oxyde de fer se trouvant initialement sous forme d'agrégats ou de mottes, il est important de casser au maximum ces structures afin d'obtenir la dispersion des particules élémentaires. Les forces d'attraction entre les NP étant importantes, il est nécessaire de fournir beaucoup d'énergie sous forme de cisaillement afin de briser l'agrégat. De plus, plus la sonication est longue, plus les interactions intermoléculaires sont rompues et meilleure est la dispersion [16].

La concentration de nanoparticules d'oxyde de fer telles que préparées utilisées dans les tests de capacité antioxydante totale (CAT) et de réduction du fer (FRAP) est de 1 mg/ml et mise en suspension par sonication pendant 1 heure. Concernant le test DPPH, des échantillons

de différentes concentrations préparées à partir de la concentration mère (1 mg/ml) ont été utilisés, toutes les concentrations préparées ont été suspendues par sonication pendant 30 minutes.

IV.2.4. Activité antioxydant totale (CAT) :

Principe :

La capacité antioxydante totale (CAT) des nanoparticules d'oxyde de fer a été évaluée par la méthode du phosphomolybdène. Cette technique est basée sur la réduction du molybdène Mo (VI) présent sous forme de molybdate MoO_4^{2-} en ions molybdène Mo (V) MoO_2^+ en présence d'antioxydant pour former un complexe phosphate vert/Mo (V) à pH acide [17].

Mode opératoire :

Un volume de 0,2 ml de chaque échantillon des nanoparticules d'oxyde de fer à différents concentrations (0,01M, 0,04M, 0,07M et 0,1M) a été mélangé avec 2 ml de solution réactive composée d'acide sulfurique (0,6 M), de phosphate de sodium (28 mM), et molybdate d'ammonium (4 mM), puis les tubes ont été incubés à 95°C pendant 60 min. Après refroidissement à température ambiante, puis l'absorbance des solutions a été enregistrée à 695 nm contre l'échantillon à blanc qui contient 2 ml de la solution de réactif et 0,2 ml d'eau distillée et a été incubé dans les mêmes conditions que les échantillons.

Les capacités antioxydantes totales (CAT) ont été exprimées en milligramme d'équivalent acide ascorbique par gramme de l'échantillon des nanoparticules d'oxyde de fer (mg EAA/g NPs).

Droite d'étalonnage de l'acide ascorbique :

La courbe est établie en utilisant l'acide ascorbique comme référence et la capacité antioxydant totale est exprimée en milligramme équivalents d'acide ascorbique par gramme des nanoparticules d'oxyde de fer (mg EAA/g NPs). La courbe d'étalonnage est établie avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.998$.

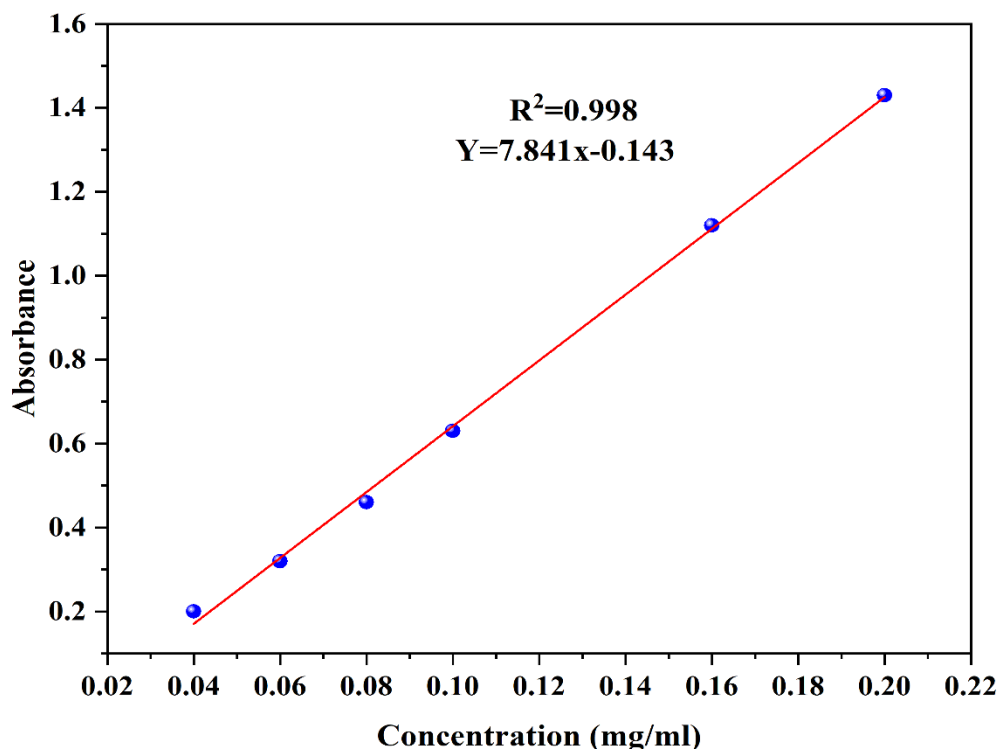


Figure (IV.1) : Courbe d'étalonnage d'acide ascorbique pour évaluation de la capacité antioxydant totale.

IV.2.5. Réduction du Fer : FRAP (Ferric reducing antioxidant power) :

✚ Principe:

La méthode FRAP est basée sur la réduction de l'ion ferrique (Fe^{3+}) en ion ferreux (Fe^{2+}) par un composé antioxydant présent sur les échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer, 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.

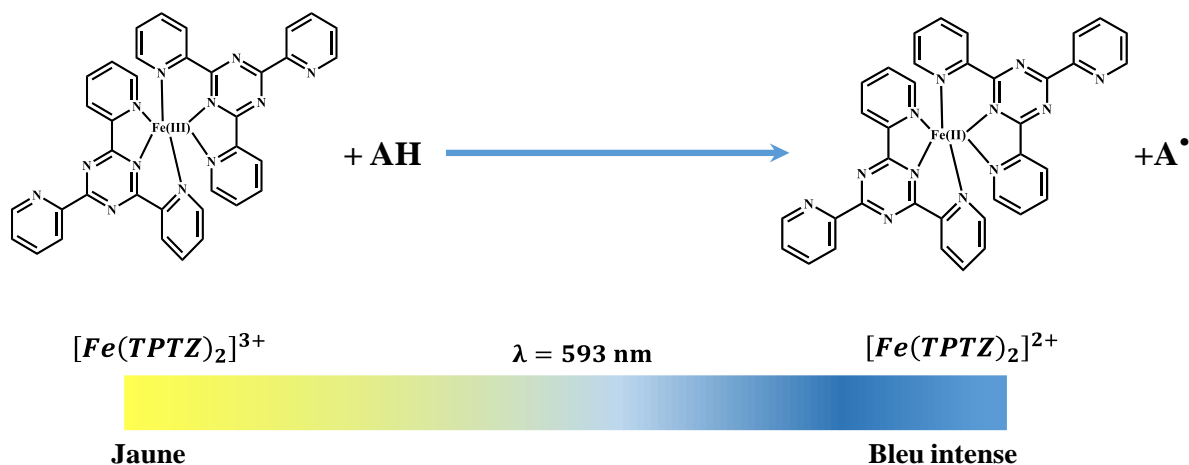


Figure (IV.2): Réaction de test FRAP. Adapté/réimprimé de [18].

✚ Mode opératoire :

Le pouvoir réducteur a été déterminé en utilisant le test FRAP qui a été réalisé sur la base de la procédure décrite par *Benzie et Strain (1996)* [19]. À cet égard, 30 μ L de l'échantillon des nanoparticules d'oxyde de fer ont été ajoutés à 970 μ l de réactif FRAP (25 ml de tampon acétate 3 mM, PH = 3,6, plus 2,5 ml de TPTZ 10 mM dans 40 mM HCL et 2,5 ml de 20 mM FeCl_3) et 3 ml d'eau distillée ont été incubés pendant 30 min à 37°C puis l'absorbance à 593 nm a été enregistrée.

✚ Droite d'étalonnage du sulfate de fer :

Dans ce teste, la sulfate de fer (FeSO_4) a été utilisée comme étalon. Les résultats du pouvoir réducteur des échantillons ont été exprimés en milligramme équivalent de FeSO_4 par gramme des échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer (mg EFeSO_4/g NPs). La courbe d'étalonnage est établie avec un coefficient de corrélation $R^2= 0.998$.

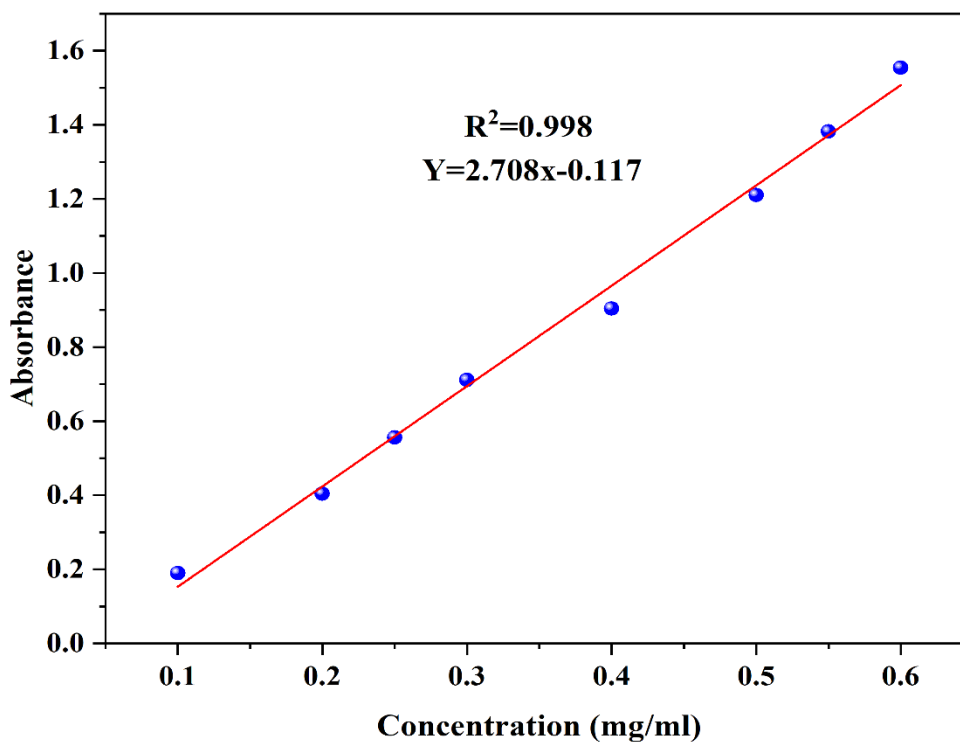


Figure (IV.3): Courbe d'étalonnage du sulfate de fer pour évaluation de le pouvoir réducteur du Fer.

IV.2.6. Piégeage du radical libre DPPH• (2,2-diphényl-1-picrylhydrazil) :

✚ Principe:

Le test DPPH• est une méthode largement utilisée dans l'analyse de l'activité anti-radicalaire. Le DPPH• (1,1-Diphényl-2-picrylhydrazil) est généralement l'un des substrats les plus utilisés pour l'évaluation rapide et directe de l'activité antioxydante en raison de sa stabilité de forme radicalaire et de sa simplicité d'analyse qui est une méthode couramment utilisée [20]. Il présente une absorption caractéristique à 517 nm qui lui donne une teinte violette. Cette couleur vire au jaune en présence d'antioxydants 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 [21].

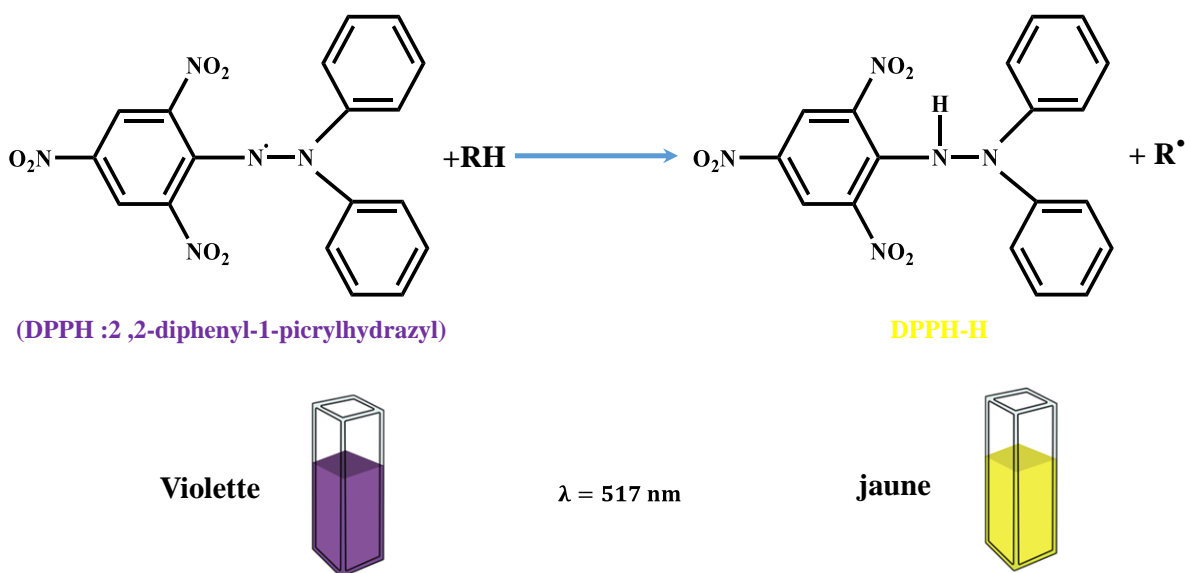


Figure (IV.4) : Réduction du DPPH•. Adapté/réimprimé de [22].

✚ Mode opératoire :

Le test DPPH• (2,2-diphényl-1-picrylhydrazil) est une méthode largement utilisée dans l'analyse de l'activité antioxydante. L'effet des échantillons sur le DPPH• est mesuré par la procédure décrite par **Brand-Williams, Cuvelier et Berse (1995)** [23].

0,5 ml d'une solution méthanolique de DPPH• (7,8 mg de DPPH• dans 100 ml de méthanol) a été mélangé à 0,3 ml d'un échantillon des nanoparticules d'oxyde de fer (0,01M, 0,04M, 0,07M et 0,1M) et la réaction a été laissée 30 min à température ambiante dans l'obscurité, puis l'absorbance a été mesurée par spectrophotométrie à 517 nm. L'acide ascorbique a été utilisé comme étalon antioxydant. La diminution de l'absorbance a été mesurée

par spectrophotométrie et le pourcentage d'inhibition % IC a été calculé selon la formule ci-dessous Eq (IV.1) :

$$\% IC = \left[\frac{At_0 - At_{30}}{At_0} \times 100 \right] \quad (IV.1)$$

Avec

At_0 : absorbance du contrôle (ne contenant pas d'antioxydant) après 30 minutes

At_{30} : absorbance des nanoparticules d'oxyde de fer mesurée après 30 minutes.

Le pourcentage d'inhibition est exprimé ensuite par la valeur de la $IC_{50\%}$ (mg/ml), sachant que l' $IC_{50\%}$ est la concentration d'échantillon nécessaire pour l'obtention de 50% de la forme réduite du radical DPPH•.

IV.3. Résultats du test Antioxydant

Les antioxydants sont les agents censés éteindre la génération de radicaux libres d'un individu qui déclenche les étapes de la neurodégénérescence. C'est pourquoi les chercheurs ont étudié de près les nanoparticules, en particulier les nanoparticules d'oxydes métalliques, en raison de leur capacité supérieure à inhiber les radicaux libres et à réduire le stress oxydatif.

Il existe de nombreuses façons de mesurer la capacité ou le potentiel d'un antioxydant. Cela varie d'un chercheur à l'autre et aux capacités de laboratoire disponibles. Mais étant donné la complexité des réactions d'oxydoréduction et les multiples variations des antioxydants et des dérivés réactifs de l'oxygène (ou ROS), il n'y a pas de méthode commune à utiliser pour mesurer avec précision le potentiel antioxydant. Par conséquent, de nombreuses méthodes sont utilisées pour le faire avec l'estimation. Son action repose sur le processus d'oxydo-réduction dont le principe est le transfert d'électrons ou d'un atome d'hydrogène [24].

Dans ce chapitre, nous évaluons l'effet antioxydant des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à l'aide différents l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) à différents concentrations (0.01M, 0.04M, 0.07M et 0.1M) par trois méthodes : la capacité antioxydante totale (CAT), la réduction du fer (FRAP) et le piégeage des radicaux libres DPPH•.

IV.3.1. Capacité antioxydant totale (CAT) :

La méthode du phosphomolybdate a été utilisée par un spectrophotomètre pour mesurer la capacité antioxydante totale (CAT). La valeur de la capacité antioxydante totale des échantillons de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés a été calculée sur la base de la courbe standard de l'acide ascorbique.

La **Figure (IV.5)** et **Tableau (IV.1)** illustre les résultats de la capacité antioxydante totale de différents échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) à différentes concentrations de chlorure ferrique. Ces résultats montrent que tous les échantillons présentent une capacité antioxydante significative. Pour les échantillons synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.* l'échantillon 0,1M a la meilleure capacité antioxydante totale de l'ordre de 125.409 ± 0.524 mg EAA/g NPs suivi de l'échantillon 0.04M de 120.137 ± 7.554 mg EAA /g NPs et de l'échantillon 0,07M de 111.762 ± 4.695 mg EAA/ g NPs. En revanche, la capacité antioxydante de l'échantillon 0,01M est faible par rapport aux autres échantillons de l'ordre de 56.923 ± 0.636 mg EAA/g NPs.

Les échantillons synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de *Artemisia herba-alba Asso.* l'échantillon avec la concentration la plus élevée de 0.1M a donné la meilleure capacité antioxydante totale avec une moyenne de 89.231 ± 3.138 mg EAA/g NPs, suivi de l'échantillon avec une concentration de 0.07M avec une moyenne de 79.199 ± 1.928 mg EAA/g NPs et de l'échantillon avec une concentration de 0.04M de avec une moyenne de 69.974 ± 1.342 mg EAA/g NPs. Enfin, la capacité antioxydante de l'échantillon avec une concentration de 0,01M était faible par rapport aux autres échantillons avec une moyenne de 59.686 ± 0.925 mg EAA /g NPs.

En ce qui concerne les échantillons synthétisés en utilisant l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum L.* l'échantillon avec la concentration la plus élevée de 0.1M a donné la meilleure capacité antioxydante totale avec une moyenne de 120.775 ± 2.876 mg EAA/g NPs, immédiatement suivi par les deux échantillons avec une concentration de 0.04M et 0.07M avec une capacité antioxydante totale moyenne de 101.560 ± 1.734 mg EAA /g NPs et 101.475 ± 2.046 mg EAA /g NPs, respectivement. Comme d'habitude, la capacité antioxydante totale de l'échantillon avec une concentration de 0,01M était faible par rapport aux autres échantillons avec une moyenne de 64.158 ± 1.551 mg EAA /g NPs.

Les résultats ont montré que l'échantillon des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*). Elle a donné la capacité antioxydante totale la plus élevée de l'échantillon avec une concentration de 0.01M était pour les synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.* L'explication de ce dernier résultat est due au fait qu'il contient deux phases (α -Fe₂O₃ et Fe₃O₄). Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que la taille des grains, la pureté et la nature de la phase ont un effet sur la puissance antioxydante.

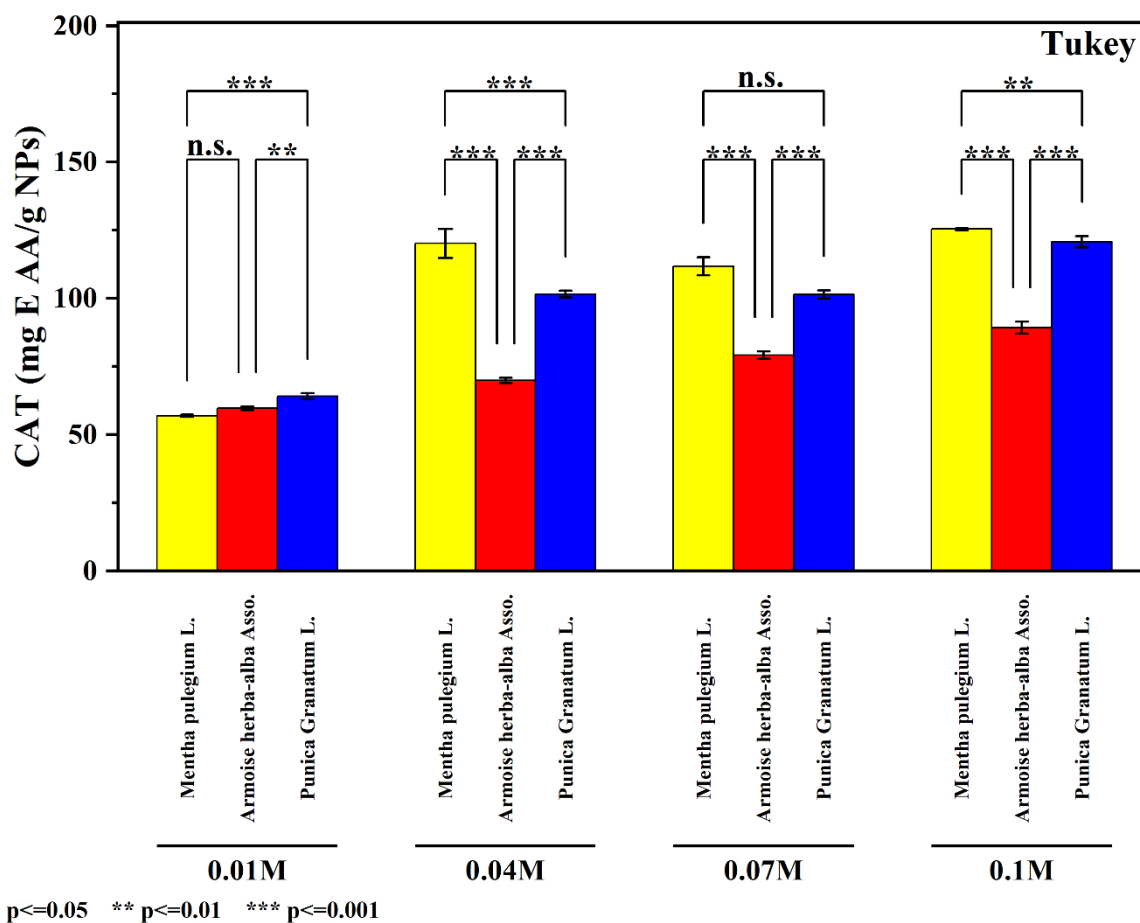


Figure (IV.5) : La capacité antioxydant totale des différents échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) à différentes concentrations de chlorure ferrique. Chaque barre représente les moyennes \pm DS (déviation standard) de trois tests indépendants ; *, ** et *** représentent la signification statistique entre le CAT (mg EAA/g NPs) par rapport à chaque plante et la concentration (M) à *P<=0,05 considérée comme significative et (**P<=0,01 ; ***P<=0,001) niveaux hautement significatifs à l'aide des tests (ANOVA)/Tukey.

Tableau (IV.1) : Valeurs de la capacité antioxydante totale (CAT) des différents échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) à différentes concentrations de chlorure ferrique.

Conc (M)	α -Fe ₂ O ₃ et Fe ₃ O ₄ NPs synthétisées par <i>Mentha Pulegium L.</i>	Fe ₃ O ₄ NPs synthétisées par <i>Artemisia herba-alba Asso.</i>	Fe ₃ O ₄ NPs synthétisées par <i>Punica Granatum L.</i>
	CAT (mg EAA/g NPs)	CAT (mg EAA/g NPs)	CAT (mg EAA/g NPs)
0.01M	56.923 ± 0.636	59.686 ± 0.925	64.158 ± 1.551
0.04M	120.137 ± 7.554	69.974 ± 1.342	101.560 ± 1.734
0.07M	111.762 ± 4.695	79.199 ± 1.928	101.475 ± 2.046
0.1M	125.409 ± 0.524	89.231 ± 3.138	120.775 ± 2.876

IV.3.2. Le pouvoir réducteur du fer (FRAP) :

L'activité antioxydante des échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer a été évaluée à l'aide de la méthode de réduction du fer (FRAP) [25]. Il s'agit d'une analyse rapide, reproductible et facile à exécuter. Cette méthode était basée sur la mesure de la capacité de la substance à réduire l'ion Fe³⁺ en ion Fe²⁺. La réduction de Fe³⁺ a été utilisée comme indicateur de l'activité des donneurs d'électrons. Les résultats de pouvoir réducteur des échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) à différentes concentrations de chlorure ferrique sont représentés dans la **Figure (IV.6)** et **Tableau (IV.2)**.

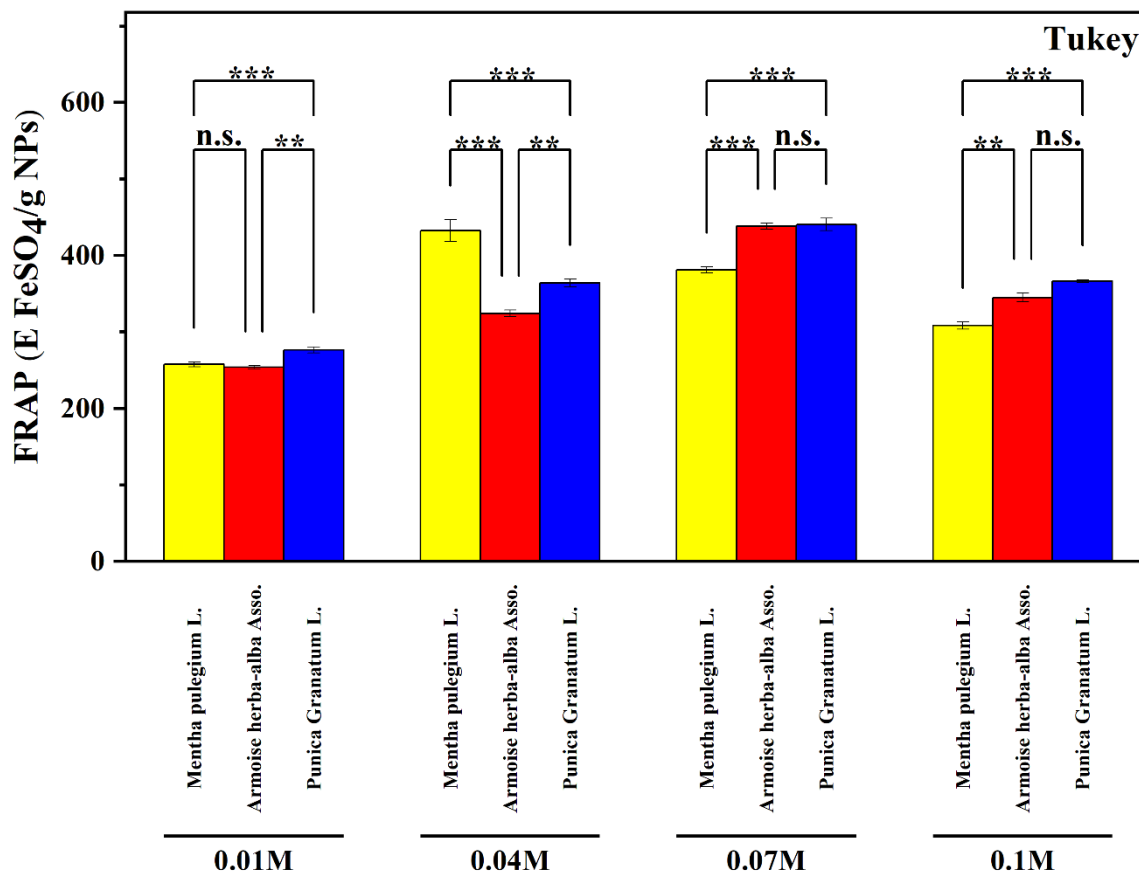
La **Figure (IV.6)** et **Tableau (IV.2)** montre les résultats du pouvoir réducteur des échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) à différentes concentrations de chlorure ferrique. Ces résultats montrent que tous les échantillons présentent une activité réductrice significative. Pour les échantillons synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.* le pouvoir réducteur le plus élevé a été trouvé l'échantillon avec une concentration de 0.04M avec une moyenne de 432,422 ± 20,151 mg E FeSO₄ / g NPs, suivi de l'échantillon 0,07M et 0,1M de 381.216 ± 5.496 mg E FeSO₄ / g NPs et 308.345 ± 6.715 mg E FeSO₄ / g NPs, respectivement. Le pouvoir réducteur de

l'échantillon 0,01 M est faible par rapport aux autres échantillons de l'ordre de 257.631 ± 4.362 mg E FeSO₄ /g NPs.

Les échantillons synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de *Artemisia herba-alba* Asso. l'échantillon avec une concentration de 0,07 M a donné l'activité réductrice significative la plus élevée avec une moyenne de 438.330 ± 5.359 mg E FeSO₄ /g NPs, suivi de l'échantillon 0.1M et 0.04M avec une moyenne de 345.027 ± 7.870 mg E FeSO₄ / g NPs et 324.470 ± 6.032 mg E FeSO₄ / g NPs, respectivement. Enfin, le pouvoir réducteur de l'échantillon avec une concentration de 0,01M était faible par rapport aux autres échantillons avec une moyenne de 254.062 ± 2.713 mg E FeSO₄ /g NPs.

En ce qui concerne les échantillons synthétisés en utilisant l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum L.* l'échantillon avec la concentration la plus élevée de 0.07 M a donné la meilleure pouvoir réducteur avec une moyenne de 440.546 ± 11.504 mg E FeSO₄ /g NPs, suivi de l'échantillon 0.1M et 0.04M avec une moyenne de 366.445 ± 2.510 mg E FeSO₄ / g NPs et 364.106 ± 6.829 mg E FeSO₄ / g NPs, respectivement. Comme d'habitude, Le pouvoir réducteur du fer (FRAP) de l'échantillon avec une concentration de 0,01M était faible par rapport aux autres échantillons avec une moyenne de 276.587 ± 5.752 mg E FeSO₄ /g NPs.

Les résultats ont montré que l'échantillon des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba* Asso., et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*). Elle a donné Le pouvoir réducteur du fer (FRAP) la plus élevée de l'échantillon avec une concentration de 0.07M était pour les synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de *Punica Granatum L.* Ces résultats s'expliquent par l'effet de la taille des nanoparticules d'oxyde de fer ainsi que la Type d'extrait utilisé en synthèse verte comme dans les particules synthétisées en utilisant l'extrait des feuilles de *Punica Granatum L.*



* $p \leq 0.05$ ** $p \leq 0.01$ *** $p \leq 0.001$

Figure (IV.6) : Le pouvoir réducteur du fer (FRAP) des différents échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) à différentes concentrations de chlorure ferrique. Chaque barre représente les moyennes \pm DS (déviation standard) de trois tests indépendants ; *,** et *** représentent la signification statistique entre le FRAP (E FeSO₄/g NPs) par rapport à chaque plante et la concentration (M) à * $P \leq 0,05$ considérée comme significative et (** $P \leq 0,01$; *** $P \leq 0,001$) niveaux hautement significatifs à l'aide des tests (ANOVA)/Tukey.

Tableau (IV.2) : Valeurs de le pouvoir réducteur du fer (FRAP) des différents échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba* Asso., et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) à différentes concentrations de chlorure ferrique.

Conc (M)	α -Fe ₂ O ₃ et Fe ₃ O ₄ NPs synthétisées par <i>Mentha Pulegium L.</i>	Fe ₃ O ₄ NPs synthétisées par <i>Artemisia herba-alba</i> Asso.	Fe ₃ O ₄ NPs synthétisées par <i>Punica Granatum L.</i>
	FRAP (mg E FeSO ₄ /g NPs)	FRAP (mg E FeSO ₄ /g NPs)	FRAP (mg E FeSO ₄ /g NPs)
0.01M	257.631 ± 4.362	254.062 ± 2.713	276.587 ± 5.752
0.04M	432,422 ± 20,151	324.470 ± 6.032	364.106 ± 6.829
0.07M	381.216 ± 5.496	438.330 ± 5.359	440.546 ± 11.504
0.1M	308.345 ± 6.715	345.027 ± 7.870	366.445 ± 2.510

IV.3.3. Piégeage du radical libre DPPH• (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl):

Cette méthode est basée sur la réduction d'une solution alcoolique de DPPH• en présence d'un antioxydant donneur d'hydrogène [26].

Le DPPH• a été largement utilisé comme radical libre pour évaluer les substances réductrices [27], et comme réactif pour étudier les activités de piégeage des radicaux libres des composés [28].

Au fur et à mesure que les électrons s'apparient, la couleur de la solution s'estompe de manière stoechiométrique en fonction du nombre d'électrons absorbés.[29] Par conséquent, ce test donne un aperçu de la réactivité des échantillons testés vis-à-vis d'un radical libre stable [30].

L'activité anti-radicalaire des différents échantillons a été déterminée à partir des IC_{50%}. Cette valeur représente la concentration d'inhibiteur (antioxydant) nécessaire pour diminuer 50% du taux des radicaux libres. Plus IC_{50%} est petite, plus l'activité anti-radicalaire d'un échantillon testé est grande [31]. Ensuite, le % d'inhibition a été tracé en fonction de la concentration, et à partir du graphique, la IC_{50%} a été calculée. L'expérience a été réalisée en triple et répétée trois fois à chaque concentration [32].

Un autre paramètre exprimant le pouvoir anti-radicalaire a été calculé à partir de l'IC_{50%} (ARP = 1 / IC_{50%}) [33].

Les résultats d'IC_{50%} obtenus des échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) à différentes concentrations de chlorure ferrique, sont représentés dans les **Tableaux (IV.3, IV.4 et IV.5)** et dans la **Figure (IV.7)** sous forme d'histogramme.

Les résultats IC_{50%} pour les échantillons synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.* avec différentes concentrations de chlorure ferrique sont présentés dans les **Figures (IV.7, IV.8)** et sont également répertoriés dans le **Tableau (IV.3)**, l'échantillon 0,1M montre la valeur le plus faible d'IC_{50%} et donc représente la concentration la plus active avec une IC_{50%} de l'ordre de 0.828 ± 0.045 mg/ml, suivi des concentrations 0,07M et 0,04M avec une IC_{50%} % de l'ordre de 1.11 ± 0.025 mg/ml et 1.368 ± 0.015 mg/ml, respectivement. En revanche, la concentration 0,01M montre une faible activité anti-radicalaire par rapport aux autres échantillons de l'ordre de 1.890 ± 0.075 mg/ml.

Les résultats IC_{50%} pour les échantillons synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de *Artemisia herba-alba Asso.* à différentes concentrations de chlorure ferrique sont présentés dans les **Figures (IV.7, IV.9)** et dans le **Tableau (IV.4)**, l'échantillon 0,1M montre la valeur le plus faible d'IC_{50%} et donc représente la concentration la plus active avec une IC_{50%} de l'ordre de 0.782 ± 0.025 mg/ml, suivi des concentrations 0,07M et 0,04M avec une IC_{50%} de l'ordre de 1.018 ± 0.065 mg/ml et 1.274 ± 0.032 mg/ml, respectivement. En revanche, la concentration 0,01M montre une faible activité anti-radicalaire par rapport aux autres échantillons de l'ordre de 1.743 ± 0.045 mg/ml.

En ce qui concerne les échantillons synthétisés en utilisant l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum L.* Les résultats IC_{50%} sont présentés dans les **Figures (IV.7, IV.10)** et dans le **Tableau (IV.5)**, l'échantillon 0,1M montre la valeur le plus faible d'IC_{50%} et donc représente la concentration la plus active avec une IC_{50%} de l'ordre de 0.795 ± 0.085 mg/ml, suivi des concentrations 0,07M et 0,04M avec une IC_{50%} de l'ordre de 0.855 ± 0.071 mg/ml et 1.157 ± 0.045 mg/ml, respectivement. En revanche, la concentration 0,01M montre une faible activité anti-radicalaire par rapport aux autres échantillons de l'ordre de 1.330 ± 0.095 mg/ml.

Nous constatons que l'augmentation de la concentration en chlorure ferrique FeCl₃ augmente l'activité antioxydante et donc l'activité anti-radicalaire augmente, ce qui nous confirme le rôle de la taille des nanoparticules d'oxyde de fer dans le potentiel antioxydant.

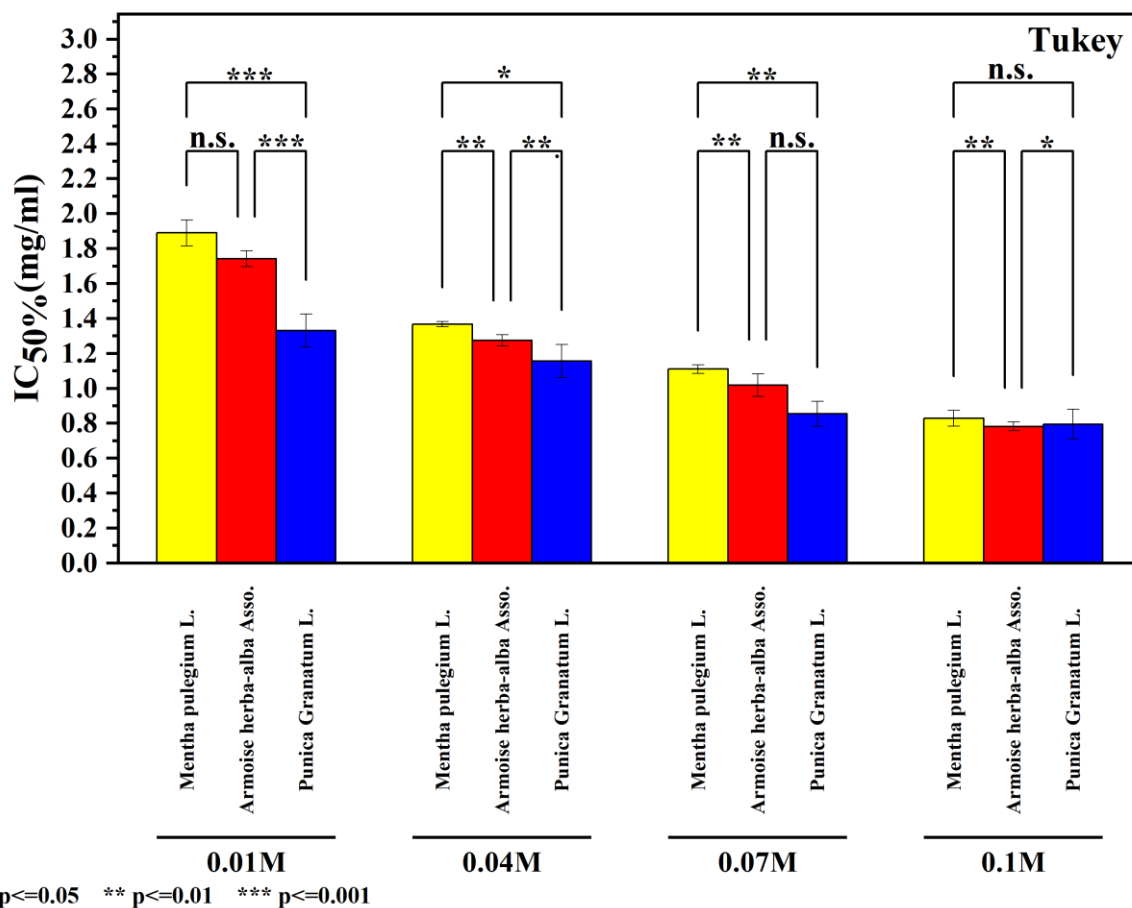


Figure (IV.7) : Valeurs $IC_{50\%}$ des différents échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) à différentes concentrations de chlorure ferrique. Chaque barre représente les moyennes \pm DS (déviation standard) de trois tests indépendants ; *, ** et *** représentent la signification statistique entre le $IC_{50\%}$ (mg/ml) par rapport à chaque plante et la concentration (M) à * $P \leq 0,05$ considérée comme significative et (** $P \leq 0,01$; *** $P \leq 0,001$) niveaux hautement significatifs à l'aide des tests (ANOVA)/Tukey.

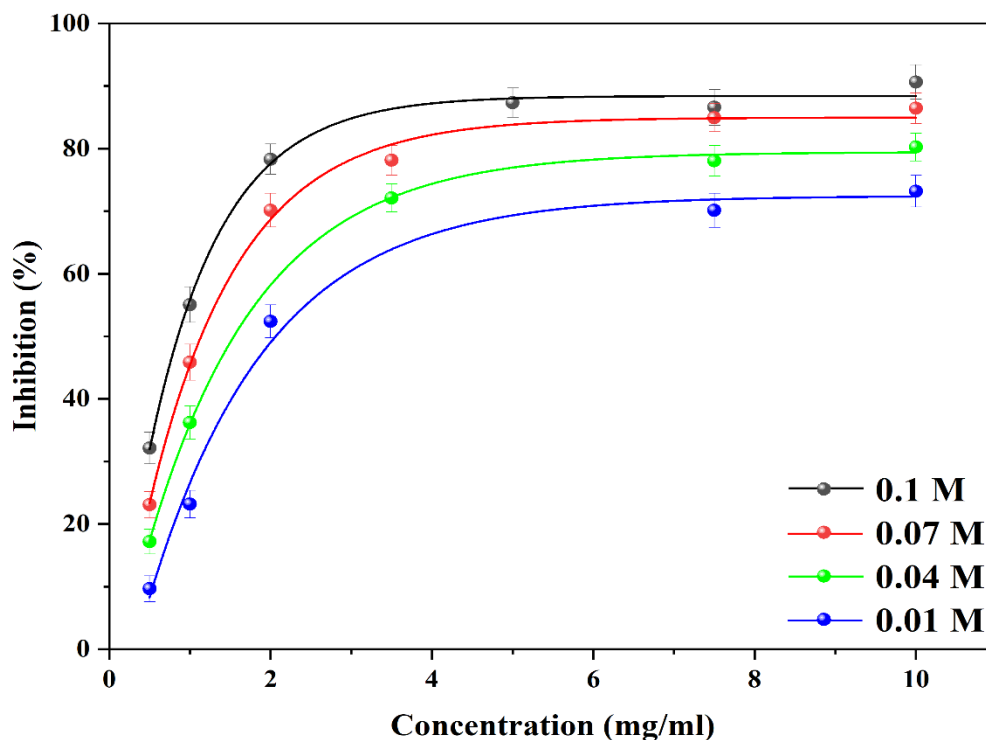


Figure (IV.8) : Pourcentages d'inhibition du DPPH• en fonction des concentrations des échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.* à différentes concentrations de chlorure ferrique

Tableau (IV.3) : Valeurs $IC_{50\%}$ et ARP du DPPH• des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles de *Mentha Pulegium L.* à différentes concentrations de chlorure ferrique

Conc (M)	L'équation	R ²	IC _{50%}	ARP
0.01M	$Y = 88.413 - 98.066 \times 0.332^x$	0.996	1.890 ± 0.075	0.529
0.04M	$Y = 84.960 - 96.097 \times 0.411^x$	0.997	1.368 ± 0.015	0.731
0.07M	$Y = 79.450 - 88.910 \times 0.489^x$	0.998	1.110 ± 0.025	0.900
0.1M	$Y = 72.451 - 89.840 \times 0.511^x$	0.992	0.828 ± 0.045	1.208

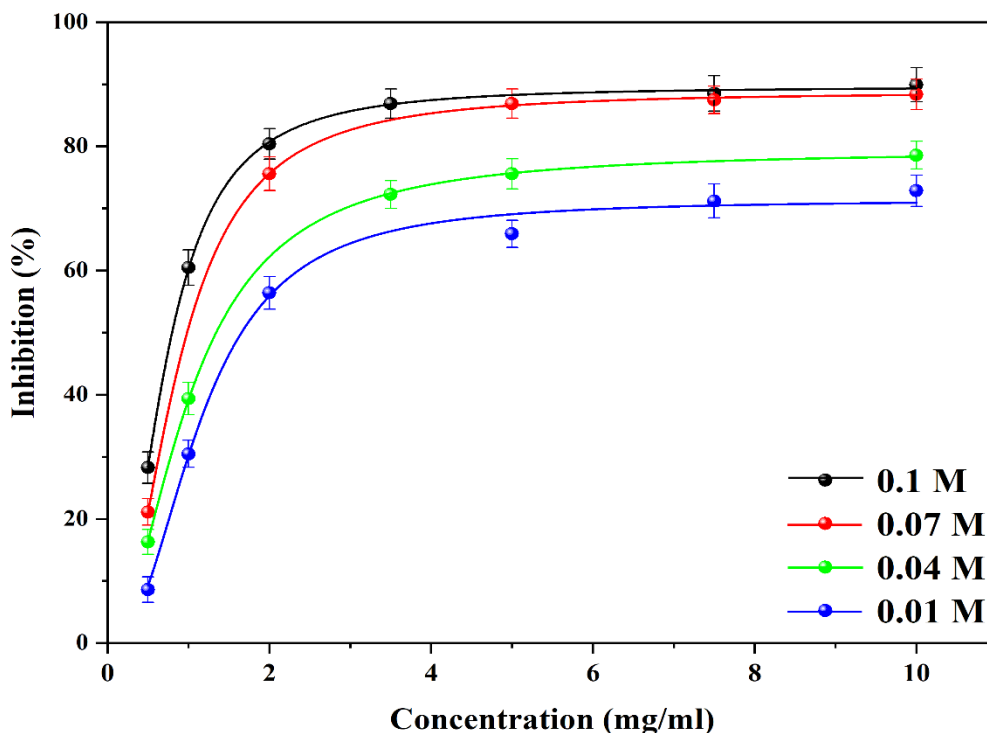


Figure (IV.9) : Pourcentages d'inhibition du DPPH• en fonction des concentrations des échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles d'*Artemisia herba-alba* Asso. à différentes concentrations de chlorure ferrique

Tableau (IV.4) : Valeurs $IC_{50\%}$ et ARP du DPPH• des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait des feuilles d'*Artemisia herba-alba* Asso. à différentes concentrations de chlorure ferrique

Conc (M)	L'équation	R ²	IC _{50%}	ARP
0.01M	$Y = 70.227 - 97.869 \times 0.398^x$	0.994	1.743 ± 0.045	0.574
0.04M	$Y = 77.433 - 94.648 \times 0.413^x$	0.998	1.274 ± 0.032	0.784
0.07M	$Y = 87.713 - 117.229 \times 0.322^x$	0.999	1.018 ± 0.065	0.982
0.1M	$Y = 88.406 - 122.773 \times 0.237^x$	0.998	0.782 ± 0.025	1.278

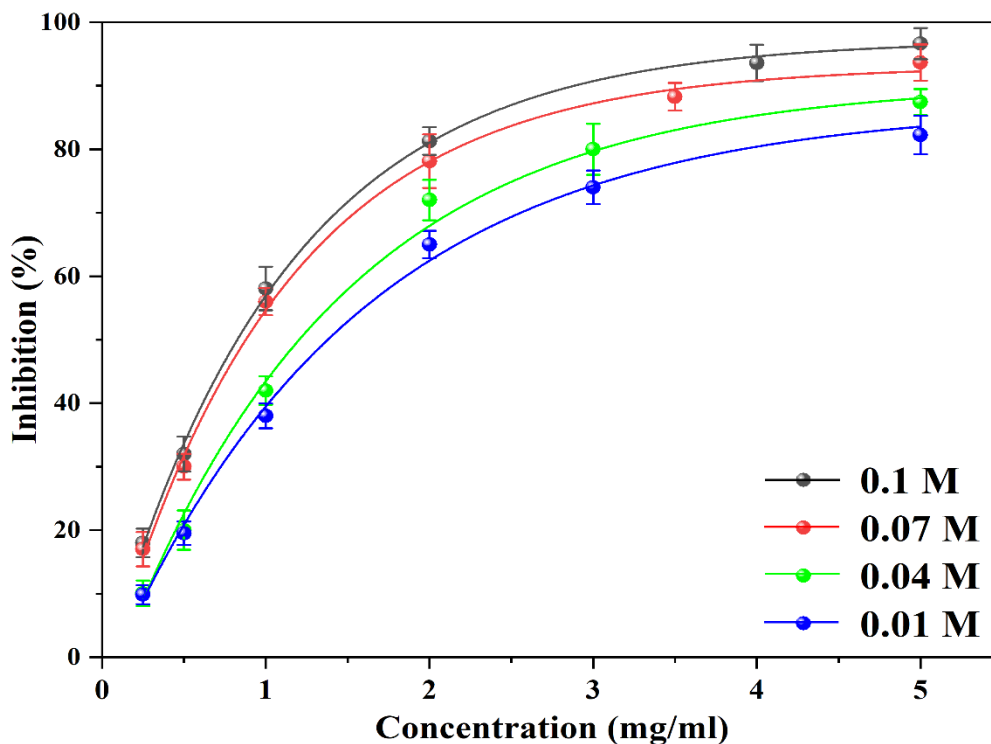


Figure (IV.10) : Pourcentages d'inhibition du DPPH• en fonction des concentrations des échantillons des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum L.* à différentes concentrations de chlorure ferrique

Tableau (IV.5) : Valeurs $IC_{50\%}$ et ARP du DPPH• des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés en utilisant l'extrait d'écorce de fruit de *Punica Granatum L.* à différentes concentrations de chlorure ferrique

Conc (M)	L'équation	R ²	$IC_{50\%}$	ARP
0.01M	$Y = 86.903 - 91.996 \times 0.515^x$	0.996	1.330 ± 0.095	0.751
0.04M	$Y = 90.536 - 98.040 \times 0.480^x$	0.996	1.157 ± 0.045	0.864
0.07M	$Y = 93.169 - 98.000 \times 0.393^x$	0.997	0.855 ± 0.071	1.169
0.1M	$Y = 97.223 - 100.278 \times 0.401^x$	0.999	0.795 ± 0.085	1.257

IV.3.4. Analyses statistiques:

Une analyse de variance (ANOVA) a permis d'étudier les effets principaux des paramètres indépendants ainsi que leurs interactions, afin de connaître leurs effets combinés sur la réponse dépendante. L'ANOVA détermine lequel de ces effets dans le modèle de régression est statistiquement significatif en utilisant les probabilités (P) et les ratios F du **Tableaux (IV.6, IV.7 et IV.8)**. Plus le ratio F est élevé, plus l'effet considéré influence fortement la réponse étudiée [34]. Les résultats de l'analyse de variance présentés au **Tableau (IV.6)** montrent, Pour les facteurs affectant la capacité antioxydante totale (CAT) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées avec différentes concentrations de FeCl₃, l'importance prépondérante sur les concentrations des FeCl₃. Par conséquent, une concentration des FeCl₃ appropriée doit être choisie pour un bon contrôle de la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer et améliorez la capacité antioxydante totale (CAT).

Les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) présentés dans les **Tableaux (IV.7, IV.8)** montrent également pour les facteurs qui affectent le pouvoir de réduction du fer (FRAP) et l'activité anti-radicalaire des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés à différentes concentrations de FeCl₃, l'importance pondérée des concentrations de FeCl₃ et à partir de là, la concentration appropriée de FeCl₃ doit être choisie pour améliorer la capacité de réduction du fer (FRAP) et l'activité anti-radicalaire.

Tableau (IV.6) : Résultats des analyses de variance (ANOVA) effectuées sur les facteurs affectant la capacité antioxydante totale (CAT) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations de FeCl₃.

ANOVA bidirectionnelle		Ordinaire			
Alpha	0.05				
Source de variation	% de la variation totale	Valeur P	Sommaire de la valeur P	Significatif?	
Interaction	18.22	<0.0001	****	Yes	
Concentration(M)	78.07	<0.0001	****	Yes	
Plantes	2.026	<0.0001	****	Yes	
ANOVA table	SS	DF	MS	F (DFn, DFd)	P value
Interaction	27661	6	4610	F (6, 24) = 43.22	P<0.0001
Concentration(M)	118558	3	39519	F (3, 24) = 370.5	P<0.0001
Plantes	3077	2	1539	F (2, 24) = 14.43	P<0.0001
Residual	2560	24	106.7		
Résumé des données					
Nombre de colonnes (plantes)	3				
Nombre de lignes (Concentration(M))	4				
Nombre de valeurs	36				

Tableau (IV.7) : Résultats des analyses de variance (ANOVA) effectuées sur les facteurs affectant le pouvoir réducteur du fer (FRAP) des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations de $FeCl_3$.

ANOVA bidirectionnelle		Ordinaire			
Alpha	0.05				
Source de variation	% de la variation totale	Valeur P	Sommaire de la valeur P	Significatif?	
Interaction	11.05	<0.0001	****	Yes	
Concentration(M)	61.33	<0.0001	****	Yes	
Plantes	26.02	<0.0001	****	Yes	
ANOVA table	SS	DF	MS	F (DFn, DFd)	P value
Interaction	2363	6	393.8	F (6, 24) = 27.66	P<0.0001
Concentration(M)	13112	3	4371	F (3, 24) = 307.0	P<0.0001
Plantes	5564	2	2782	F (2, 24) = 195.4	P<0.0001
Residual	341.7	24	14.24		
Résumé des données					
Nombre de colonnes (plantes)		3			
Nombre de lignes (Concentration(M))		4			
Nombre de valeurs		36			

Tableau (IV.8) : Résultats des analyses de variance (ANOVA) effectuées sur les facteurs affectant les valeurs d' $IC_{50\%}$ des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à différentes concentrations de $FeCl_3$.

ANOVA bidirectionnelle		Ordinaire			
Alpha	0.05				
Source de variation	% de la variation totale	Valeur P	Sommaire de la valeur P	Significatif?	
Interaction	5.307	0.0057	**	Yes	
Concentration(M)	80.14	<0.0001	****	Yes	
Plantes	9.379	<0.0001	****	Yes	
ANOVA table	SS	DF	MS	F (DFn, DFd)	P value
Interaction	0.2444	6	0.04073	F (6, 24) = 4.102	P=0.0057
Concentration(M)	3.690	3	1.230	F (3, 24) = 123.9	P<0.0001
Plantes	0.4319	2	0.2159	F (2, 24) = 21.75	P<0.0001
Residual	0.2383	24	0.009929		
Résumé des données					
Nombre de colonnes (plantes)		3			
Nombre de lignes (Concentration(M))		4			
Nombre de valeurs		36			

IV.4. Conclusion

L'évaluation de l'activité antioxydante in vitro des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées à l'aide de différents extraits de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) à différentes concentrations (0.01M, 0.04M, 0.07M et 0.1M) a été réalisée par différentes méthodes : la capacité antioxydante totale (CAT), le pouvoir réducteur des ions fer (FRAP) et le piégeage du radical libre DPPH•. Nous avons constaté que les différents échantillons testés ont des activités anti-radicalaires et antioxydantes significatives et utiles pour la préservation de la santé contre différents stress oxydatifs associés aux maladies dégénératives.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- [1] **M. Butnariu, I. Samfira**, Free Radicals and Oxidative Stress, *Journal of Bioequivalence & Bioavailability* 4 (2012) 1-3.
- [2] **V. Lobo, A. Patil, A. Phatak, N. Chandra**, Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health, *Pharmacogn Rev* 4(8) (2010) 118-126.
- [3] **K. Bagchi, S. Puri**, Free radicals and antioxidants in health and disease: A review, *EMHJ-Eastern Mediterranean Health Journal*, 4 (2), 350-360, 1998 (1998).
- [4] **T. Liu, A. Stern, L.J. Roberts, J.D. Morrow**, The isoprostanes: novel prostaglandin-like products of the free radical-catalyzed peroxidation of arachidonic acid, *Journal of biomedical science* 6(4) (1999) 226-35.
- [5] **M. Akinci, F. Kosova, B. Cetin, A. Sepici, N. Altan, S. Aslan, A. Cetin**, Oxidant/antioxidant balance in patients with thyroid cancer, *Acta cirurgica brasileira* 23(6) (2008) 551-4.
- [6] **H. Sies**, Chapter 13 - Oxidative Stress: Eustress and Distress in Redox Homeostasis, in: G. Fink (Ed.), *Stress: Physiology, Biochemistry, and Pathology*, Academic Press 2019, pp. 153-163.
- [7] **I. Liguori, G. Russo, F. Curcio, G. Bulli, L. Aran, D. Della-Morte, G. Gargiulo, G. Testa, F. Cacciatore, D. Bonaduce, P. Abete**, Oxidative stress, aging, and diseases, *Clin Interv Aging* 13 (2018) 757-772.
- [8] **U. Asmat, K. Abad, K. Ismail**, Diabetes mellitus and oxidative stress-A concise review, *Saudi Pharm J* 24(5) (2016) 547-553.
- [9] **V. Sosa, T. Moliné, R. Somoza, R. Paciucci, H. Kondoh, M.E. Leonart**, Oxidative stress and cancer: An overview, *Ageing Research Reviews* 12(1) (2013) 376-390.
- [10] **D.-P. Xu, Y. Li, X. Meng, T. Zhou, Y. Zhou, J. Zheng, J.-J. Zhang, H.-B. Li**, Natural Antioxidants in Foods and Medicinal Plants: Extraction, Assessment and Resources, *International journal of molecular sciences* 18(1) (2017) 96.
- [11] **I.S. Young, J.V. Woodside**, Antioxidants in health and disease, *Journal of Clinical Pathology* 54(3) (2001) 176.
- [12] **R. Dhalaria, R. Verma, D. Kumar, S. Puri, A. Tapwal, V. Kumar, E. Nepovimova, K. Kuca**, Bioactive Compounds of Edible Fruits with Their Anti-Aging Properties: A Comprehensive Review to Prolong Human Life, *Antioxidants* 9(11) (2020) 1123.

- [13] **C. Elochukwu**, Generation and reaction of free radicals in the human body: A major cause of aging and chronic degenerative diseases, *EC Nutr* 1(3) (2015) 132-136.
- [14] **J. Bouayed, T. Bohn**, Exogenous antioxidants--Double-edged swords in cellular redox state: Health beneficial effects at physiologic doses versus deleterious effects at high doses, *Oxid Med Cell Longev* 3(4) (2010) 228-237.
- [15] **P. Sharma, A.B. Jha, R.S. Dubey, M. Pessarakli**, Reactive Oxygen Species, Oxidative Damage, and Antioxidative Defense Mechanism in Plants under Stressful Conditions, *Journal of Botany* 2012 (2012) 217037.
- [16] **S. Pradhan, J. Hedberg, E. Blomberg, S. Wold, I. Odnevall Wallinder**, Effect of sonication on particle dispersion, administered dose and metal release of non-functionalized, non-inert metal nanoparticles, *J Nanopart Res* 18(9) (2016) 285-285.
- [17] **J.E. Wong-Paz, D.B. Muñoz-Márquez, P. Aguilar-Zárate, R. Rodríguez-Herrera, C.N. Aguilar**, Microplate Quantification of Total Phenolic Content from Plant Extracts Obtained by Conventional and Ultrasound Methods, *Phytochemical Analysis* 25(5) (2014) 439-444.
- [18] **B.-M.M. Tahar, K. Khaled, H. Hassina, L. Samia, H. Youcef**, Composition chimique, activité antimicrobienne et antioxydante de l'huile essentielle de *Brocchia cinerea* VIS. d'Algérie, *Batna Journal of Medical Sciences* 7(2) (2020) 122-128.
- [19] **I.F.F. Benzie, J.J. Strain**, The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant Power": The FRAP Assay, *Analytical Biochemistry* 239(1) (1996) 70-76.
- [20] **B. Bozin, N. Mimica-Dukic, I. Samojlik, A. Goran, R. Igc**, Phenolics as antioxidants in garlic (*Allium sativum* L., Alliaceae), *Food Chemistry* 111(4) (2008) 925-929.
- [21] **C. Sánchez-Moreno**, Review: Methods Used to Evaluate the Free Radical Scavenging Activity in Foods and Biological Systems, *Food Science and Technology International* 8(3) (2002) 121-137.
- [22] **V. Rao**, Phytochemicals as Nutraceuticals-Global Approaches to their role in Nutrition and Health, 2012.
- [23] **W. Brand-Williams, M.E. Cuvelier, C. Berset**, Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity, *LWT - Food Science and Technology* 28(1) (1995) 25-30.
- [24] **I. Marzouk**, ACTIVITE ANTIOXYDANTE, METABOLISME DES COMPOSANTS POLYPHENOLIQUES ET MÉTHODES D'ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE , (2021).

- [25] **R. Piché**, Etude Phytochimique et Activité Antioxydante des extraits des composés phénoliques de *Thymus ciliatus* ssp *coloratus* et ssp *euciliatus*, 87.
- [26] **İ. GÜLÇİN, E. KİREÇCİ, E. AkkemİK, F. Topal, O. Hisar**, Antioxidant and antimicrobial activities of an aquatic plant: Duckweed (*Lemna minor* L.), *Turkish Journal of Biology* 34(2) (2010) 175-188.
- [27] **D. Motlhanka, S. Habtemariam, P. Houghton**, Free radical scavenging activity of crude extracts and 4'-O-methylepigallocatechin isolated from roots of *Cassine transvaalensis* Burt-Davy from Botswana, *African Journal of Biomedical Research* 11(1) (2008).
- [28] **X.-J. Duan, W.-W. Zhang, X.-M. Li, B.-G. Wang**, Evaluation of antioxidant property of extract and fractions obtained from a red alga, *Polysiphonia urceolata*, *Food Chemistry* 95(1) (2006) 37-43.
- [29] **M.S. Blois**, Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical, *Nature* 181(4617) (1958) 1199-1200.
- [30] **S. Palanisamy, S. Sellappa, C. Stella**, Antioxidant properties of methanolic extract of *Dictyota batresiana* from south east coast of India, *Journal of Pharmacy Research* 3(12) (2010) 2974-2976.
- [31] **A. Mansouri, G. Embarek, E. Kokkalou, P. Kefalas**, Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (*Phoenix dactylifera*), *Food chemistry* 89(3) (2005) 411-420.
- [32] **M.M. Rahman, M.B. Islam, M. Biswas, A.H.M. Khurshid Alam**, In vitro antioxidant and free radical scavenging activity of different parts of *Tabebuia pallida* growing in Bangladesh, *BMC Research Notes* 8(1) (2015) 621.
- [33] **D. Prakash, S. Suri, G. Upadhyay, B.N. Singh**, Total phenol, antioxidant and free radical scavenging activities of some medicinal plants, *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 58(1) (2007) 18-28.
- [34] **V. Songmene, R. Khettabi, M. Viens, J. Kouam, S. Hallé, F. Morency, J. Masounave, A. Djebara**, Mesure, contrôle et caractérisation des nanoparticules: Procédure appliquée à l'usage et au frottement mécanique, (2014).

*CONCLUSION
GENERALE*

Conclusion générale et perspectives

En raison de la terrible pollution environnementale qui a frappé le monde, la technologie verte et la chimie sont devenues plus courantes et utilisées. Nanotechnologie, Le domaine se développe fortement à partir de technologies sophistiquées et est associé à la construction et à l'utilisation de nanomatériaux dans la gamme physique de [1 - 100] nm. 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.

La nanobiotechnologie est l'application des nanotechnologies dans les domaines biologiques. Les chimistes, les physiciens et les biologistes considèrent chacun la nanotechnologie comme une branche de leur propre sujet, et les collaborations auxquelles ils contribuent chacun à parts égales sont courantes. L'un des résultats est le domaine hybride de la nanobiotechnologie qui utilise des nanoparticules métalliques sont largement dans plusieurs domaines d'application à cause de leurs propriétés exceptionnelles. Ces propriétés dépendent surtout de leur taille et de leur forme.

Dans cette étude, des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées vertes en utilisant plusieurs d'extrait de plantes (Les feuilles de *Mentha Pulegium L.*, *Artemisia herba-alba Asso.*, et l'écorce de fruit de *Punica Granatum L.*) ont été étudiées. Les caractérisations des nanoparticules obtenues ont été analysées à l'aide de techniques standard telles que UV-Vis, FT-IR, DRX, MEB et EDAX et une évaluation de leurs activités antioxydantes.

Des nanoparticules d'oxyde de fer ont été synthétisées par la réaction de réduction des ions fer en raison de la présence de composés phénoliques dans des extraits de plantes qui agissent comme un agent bioréducteur. Les techniques de caractérisation utilisées ont validé la formation de nanoparticules d'oxyde de fer.

Les techniques de caractérisation optique UV-Vis et FTIR ont confirmé la formation de nanoparticules d'oxyde de fer en distinguant les bandes d'absorption du FeO, et la disparition des bandes d'absorption des polyphénols due à la réduction des ions fer.

L'analyse DRX nous a permis d'observer la présence de deux phases d'oxyde de fer, dans des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par de l'extrait de feuille de *Mentha Pulegium L.* sous la structure rhomboédrique dans la phase hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec un taille

des grains est comprise entre 24.45 - 28.83 nm et cubique dans la phase magnétite Fe₃O₄ avec un taille des grains est comprise entre 24.67 - 34.28 nm et une seule phase sous la forme de magnétite Fe₃O₄ pour nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par l'extrait d'écorce de feuille d'*Artemisia herba-alba* Asso avec un taille des grains est comprise entre 19.72 - 24.66 nm et d'écorce de fruit de *Punica Granatum L.* avec un taille des grains est comprise entre 21.62 - 22.89 nm.

En effet, d'après les images MEB nous pouvons observer que les particules sont agglomérées sous forme à peu près cubique de différentes tailles.

L'évaluation de l'activité antioxydante in vitro des nanoparticules d'oxyde de fer a été réalisée par différentes méthodes : la capacité antioxydante totale (CAT), le pouvoir réducteur des ions fer (FRAP) et le piégeage du radical libre DPPH•. Nous avons constaté que les différents échantillons testés ont des activités anti-radicalaires et antioxydantes importantes, qui dépendent de la nature de la phase spécifique et des concentrations en chlorure ferrique et de la taille du grain.

Dans le cadre de la poursuite de cette étude, il sera nécessaire de contrôler la dispersion et la morphologie des nanoparticules d'oxyde de cuivre en modifiant les Conditions et paramètres de synthèse (Temps de réaction, temps de recuit et PH), afin d'améliorer son efficacité en tant qu'antioxydant et antimicrobien.

ANNEXES

Communications et Publications

Publications Scientifiques Internationales



Bouafia, A., Laouini, S.E., 2020. Green synthesis of iron oxide nanoparticles by aqueous leaves extract of *Mentha Pulegium L.*: Effect of ferric chloride concentration on the type of product. *Materials Letters* 265, 127364.



Bouafia, A., Laouini, S.E., Khelef, A., Tedjani, M.L., Guemari, F., 2020. Effect of Ferric Chloride Concentration on the Type of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles Biosynthesized by Aqueous Leaves Extract of *Artemisia* and Assessment of Their Antioxidant Activities. *Journal of Cluster Science*.



Bouafia, A., Laouini, S.E., Tedjani, M.L., Ali, G.A., Barhoum, A., Green biosynthesis and physicochemical characterization of Fe_3O_4 nanoparticles using *Punica granatum L.* fruit peel extract for optoelectronic applications. *Textile Research Journal* 0, 00405175211006671.

Communications Internationales



Bouafia, A and Laouini, S. E, 'BIOLOGICAL SYNTHESIS OF IRON OXIDE NANOPARTICLES USING LEAVES EXTRACT', 1st International Seminar on Green Chemistry and Sustainable Engineering ISGCSE'2019, Echahid Hamma Lakhdar University - El-Oued, December 17-18, 2019.



Bouafia, A and Laouini, S. E, 'Biosynthesis and characterization of Iron oxide nanoparticles by *Mentha Pulegium .L* leaf extract', International Pluridisciplinary PhD Meeting (IPPM'20)1st Edition, Echahid Hamma Lakhdar University - El-Oued, February 23-26, 2020.