

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ibn Khaldoun - TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire

Présenté par :

Mr. Mohamed Amine MAROUF

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie
Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

Contribution à L'Etude des Propriétés Physico-chimiques
des Oxydes Cr_2O_3 et Fe_3O_4 .

Soutenu le : 23 Juin 2024

Devant le jury:

- | | | |
|----------------------|------|--------------|
| • Mr. M. DEBDAB | Prof | Président |
| • Mme. T. BOUMETHRED | MCB | Examinatrice |
| • Mr. A. KADARI | Prof | Encadrant |

Année Universitaire 2023/2024

Dédicace

Ce travail est dédié à ma mère, la source de tendresse qui m'accompagne dans mes chemins et qui m'emmène vers la réussite. Je lui suis reconnaissant pour tous ses sacrifices consentis et ses précieux conseils, ainsi que pour son aide et sa présence dans ma vie.

Je tiens à remercier mes amis Khaled , Redhouane , Fouad , Majid, ainsi qu'à tous ceux que je connais sans exception , ainsi qu'à tous mes enseignants et ingénieurs de laboratoire sans exception. Enfin, je souhaite exprimer mes salutations à tous ceux qui m'ont soutenu dans m'accomplir ce travail.

Remerciement

الحمد لله الذي بعزته وجلاله تتم الصالحات، يارب لك الحمد كما ينبغي لجلال وجهك ولعظيم سلطانك اللهم لك الحمد كله، ولك الشكر كله، وإليك يرجع الأمر كله علانيته وسره، فأهل أنت أن تحمد، وأهل أنت أن تعبد، وأنت على كل شيء قدير. اللهم لك الحمد حتى ترضى، ولك الحمد إذا رضيت، ولك الحمد بعد الرضا.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude envers mon superviseur , Mr. KADARI Ahmed, pour ses précieux conseils et son expertise. Votre éclaircissement et votre disponibilité ont joué un rôle crucial dans la réussite de ce mémoire. Je tiens aussi à remercier le président du jury, Monsieur DEBDAB Mansour , pour son contribution à l'évaluation de mon mémoire et pour sa précieuse contribution lors de la soutenance. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers mon examinatrice, Mme BOUMETHRED Turkia , pour son évaluation approfondie et ses commentaires constructifs qui ont aidé à améliorer la qualité de mon mémoire. J'ai été inspiré par votre expertise et votre dévouement envers l'excellence académique. Je souhaite également exprimer ma gratitude pour avoir accepté d'étudier mon travail.

J'exprime ma gratitude envers Monsieur A. LARBI , Monsieur M. HALIMI , Madame K. TENNAH , Madame F. BABOU , Madame N. SAHNOUNE , Madame S. KOUADRIA , pour leur aide au long d'élaboration de mon travail .

Liste des abréviations

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : Differential Scanning Calorimetry

Ext . Gr : Extrait de Grenade

Ext . MiL : Extrait de Mélisse

FT-IR : Fourier Transform InfraRed

FWHM : Full Width at Half Maximum

JCPDS : Joint Committee for Powder Diffraction Standard

NPs : Nanoparticules

MEB : Microscopie électronique à balayage

MNPs : Métal nanoparticules

Sol-gel : Solution gélification

UV-Visible : Ultra-Violet – Visible

Liste des figures

Fig I-1 : Structure cristalline d'oxyde de fer Fe_3O_4	04
Fig I-2 : Application des nanoparticules de fer Fe_3O_4 en hyperthermie	05
Fig I-3 : Structure cristalline d'oxyde de fer Cr_2O_3	08
Fig I-4 : Fruit de grenade	10
Fig I-5 : Plante de mélisse officinale	11
Fig II-1 : Synthèse biologique des nanomatériaux	15
Fig II-2 : Schéma illustratif de la méthode Sol-gel	17
Fig II-3 : Diagramme illustratif de la méthode Sol-gel	17
Fig II-4 : Diffraction des rayons X	18
Fig II-5 : Schéma illustratif du spectroscopie FT-IR	21
Fig II-6 : Schéma illustratif du spectroscopie UV - Visible	22
Fig III-1 : Schéma de préparation d'oxyde de fer Fe_3O_4 pur	25
Fig III-2 : Schéma de préparation d'extrait de grenade	25
Fig III-3 : Schéma de préparation des nanoparticules du Fe_3O_4	26
Fig III-4 : Protocole de préparation des nanoparticules du Fe_3O_4	27
Fig III-5 : Schéma de préparation d'oxyde de chrome Cr_2O_3 pur	28
Fig III-6 : Schéma de préparation de l'extrait de la mélisse	29
Fig III-7 : Schéma de préparation des nanoparticules du Cr_2O_3	30
Fig III-8 : Protocole de préparation des nanoparticules du Cr_2O_3	31
Fig III-9 : Diffractogrammes DRX du nanoparticules Fe_3O_4	32
Fig III-10 : Spectres FT-IR du nanoparticules Fe_3O_4	34
Fig III-11 : Diffractogrammes DRX du nanoparticules Cr_2O_3	35
Fig III-12 : Spectres FT-IR du nanoparticules Cr_2O_3	37
Fig III-13 : Variation de l'absorbance UV-Visible en fonction de la longueur d'onde d'oxyde de chrome Cr_2O_3	38
Fig III-14 : Variation de la densité optique en fonction de l'énergie d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (pur)	39
Fig III-15 : Variation de la densité optique en fonction de l'énergie d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (5 ml.Mil.ext)	39
Fig III-16 : Variation de la densité optique en fonction de l'énergie d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (15 ml.Mil.ext)	40

Fig III-17 : Variation de la densité optique en fonction de l'énergie d'oxyde de chrome Cr ₂ O ₃ (25 ml.Mil.ext)	40
Fig III-18 : Variation de la densité optique en fonction de l'énergie d'oxyde de chrome Cr ₂ O ₃ (35 ml.Mil.ext)	41
Fig III-19 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la quantité de l'extrait de la mélisse	42

Liste des tableaux

Tableau III-1 : Taille moyenne de particule des nanoparticule de fer Fe_3O_4	33
Tableau III-2 : Taille moyenne de particule des nanoparticules de chrome Cr_2O_3	36
Tableau III-3 : Valeurs du gap optique d'oxyde de chrome Cr_2O_3	41

Table de matières

Introduction générale	01
------------------------------	-----------

Chapitre 1 **Généralités sur les matrices étudiées (Cr_2O_3 et Fe_3O_4)**

I.1. Introduction	03
I.2. L'oxyde de fer	03
I.2.1. Propriétés d'oxyde de fer Fe_3O_4	03
I.2.1.1. Structure cristallographique	03
I.2.1.2. Propriétés thermique	04
I.2.1.3. Propriétés magnétique	04
I.2.1.4. Propriétés optique	05
I.2.2. Application d'oxyde de fer Fe_3O_4	05
I.2.2.1. Hyperthermie	05
I.2.2.2. Imagerie par résonance magnétique (IRM)	06
I.2.2.3. Bio-séparation	06
I.2.2.4. Bio-détection	06
I.2.2.5. Applications environnementales	06
I.2.2.6. Conversion d'énergie et dispositifs de stockage	07
I.3. L'oxyde de chrome	07
I.3.1. Propriétés d'oxyde de chrome Cr_2O_3	07
I.3.1.1. Structure cristallographique	07
I.3.1.2. Propriété magnétique	08
I.3.1.3. Propriété chimique	08
I.3.2. Application d'oxyde de chrome Cr_2O_3	08
I.3.2.1. Agent anti-bactérien	08
I.3.2.2. Agent anti-tumoral	09
I.3.2.3. Pigment	09
I.3.2.4. Matériaux de stockage d'hydrogène	09
I.3.2.5. Matériaux de résistance à l'usure et à la corrosion	09
I.4. Généralités sur la grenade	10

I.5. Généralités sur la mélisse officinale	11
I.6. Conclusion	12

Chapitre II

Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.1. Introduction	13
II.2. Méthodes de synthèses des nanoparticules	14
II.2.1. Méthode hydrothermal	14
II.2.2. Méthode solvothormal	14
II.2.3. Méthode de dépôt physique en phase vapeur	14
II.2.4. Méthode biologique / méthode de synthèse verte	15
II.2.5. Méthode Sol-Gel	15
II.3. Techniques de caractérisation des nanoparticules	18
II.3.1. Diffraction des rayon – X (DRX)	18
II.3.1.1. Principe	18
II.3.1.2. Diffraction sur poudre	19
II.3.1.3. Position des raies de diffraction	19
II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR)	19
II.3.2.1. Principe	19
II.3.2.2. Échantillon	20
II.3.2.3. Appareillage	20
II.3.3. Spectroscopie UV - Visible	21
II.3.3.1. Principe	21
II.3.3.2. Appareil	22
II.4. Conclusion	23

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction	24
III.2. Préparation des matrices étudiées	24
III.2.1. Préparation des nanoparticules d'oxyde de fer Fe ₃ O ₄	24

III.2.1.1. Préparation du Fe ₃ O ₄ pur	24
III.2.1.2. Préparation de l'extrait de grenade	25
III.2.1.3. Préparation des NPs de Fe ₃ O ₄	26
III.2.1.4. Protocole de préparation des NPs de Fe ₃ O ₄	27
III.2.2. Préparation des nanoparticules d'oxyde de chrome Cr ₂ O ₃	28
III.2.2.1. Préparation du Cr ₂ O ₃ pur	28
III.2.2.2. Préparation de l'extrait de la mélisse	29
III.2.2.3. Préparation des NPs de Cr ₂ O ₃	29
III.2.2.4. Protocole de préparation des NPs de Cr ₂ O ₃	30
III.3. Résultats expérimentaux obtenus	32
III.3.1. Caractérisation des nanoparticules du Fe ₃ O ₄	32
III.3.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	32
III.3.1.2. Analyse par la spectroscopie FT-IR	33
III.3.2. Caractérisation des nanoparticules de chrome Cr ₂ O ₃	35
III.3.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	35
III.3.2.2. Analyse par la spectroscopie FT-IR	36
III.3.2.3. La spectroscopie UV-Visible	37
III.4. Conclusion	43
Conclusion générale	44
Références	46

Introduction générale

Introduction Générale

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie Physique (LGP), Faculté des Sciences de la Matière à l'Université Ibn Khaldoun – Tiaret.

L'oxyde de fer est un composé minéral qui présente différentes formes polymorphes, notamment l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la magnétite (Fe_3O_4). Récemment, les nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) ont été largement explorées en raison de leurs propriétés physiques et chimiques illimitées à l'échelle nanométrique. Cependant, la forme et la taille des nanoparticules Fe_3O_4 sont généralement contrôlées par leurs techniques de synthèse. Les nanoparticules de magnétite synthétisées avec des propriétés efficaces telles que la forme, la taille et les morphologies appropriées, aideront à atteindre un plus large éventail d'application. Parmi ces nanoparticules inorganiques, les nanoparticules de Fe_3O_4 ont des propriétés électriques et magnétiques intéressantes ainsi que de nombreuses applications potentielles [1]

Parmi les nanoparticules métalliques, les oxydes métalliques semi-conducteurs sont connus pour leur nature multifonctionnelle. Dans les oxydes métalliques, de nombreuses phases d'oxyde de chrome sont connues (Cr_2O_3 , Cr_3O_8 , Cr_5O_{12} , Cr_2O_5 et Cr_6O_{13}). Les nanoparticules d'oxyde de chrome possèdent des propriétés intrinsèques uniques. L'oxyde de chrome Cr_2O_3 est un oxyde de métal de transition communément appelé eskolaïte. En raison de ses propriétés uniques comme la stabilité et la résistance à l'oxydation, les NPs Cr_2O_3 ont été explorées pour des applications nanomédicales comme anticancéreuses, antidiabétiques et antibactériennes [2].

Plusieurs méthodes de synthèse [3] ont été utilisées pour préparer des nanoparticules (NPs) d'oxyde de fer (Fe_3O_4) et d'oxyde de chrome (Cr_2O_3). Parmi ces méthodes notre choix est opté sur le procédé Sol-gel.

L'objectif de notre travail consiste à synthétiser par le procédé Sol – gel des nanoparticules Fe_3O_4 et Cr_2O_3 en utilisant la chimie verte (l'addition des extraits des plantes comme des précurseurs naturels). Le manuscrit est composé de trois chapitres, dans le premier chapitre nous allons présenter un aperçu théorique sur les matrices étudiées qui sont l'oxyde de fer Fe_3O_4 et l'oxyde de chrome Cr_2O_3 (leurs applications et leurs propriétés physico-chimiques). Les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation fait l'objet du deuxième chapitre. Le troisième chapitre est consacré à la

Introduction Générale

présentation des protocoles d'élaboration ainsi que l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus. La dernière partie de ce manuscrit est une conclusion générale qui synthétise les principaux apports de ce travail.

Références :

[1] Z.I. Takai , M.K. Mustafa , S. Asman and K.A. Sekak , Preparation and Characterization of Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles By Sol-Gel Method , International Journal of Nanoelectronics and Materials (2019)

[2] H.M. Elsayed Ahmed , S. Afridi , A.T. Khalil , Z. Tanzeel , M. Ali, M.M. Alam, I. Aamer , Z.K. Shinwari , M. Maaza , Phyto-fabricated Cr₂O₃ nanoparticle for multifunctional biomedical applications , Nanomedicine-London (2020)

[3] L.S. Ganapathe , M.A. Mohamed , R.M. Yunus , D.D. Berhanuddin , Magnétite (Fe₃O₄) Nanoparticles in Biomedical Application: From Synthesis to Surface Fonctionnalisation , Magnetochemistry (2020)

Chapitre I

Généralités sur les matrices étudiées (Cr_2O_3 et Fe_3O_4)

I.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous allons donner une définition de l'oxyde de fer (Fe_3O_4) et de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) en examinant leurs propriétés structurales, thermiques et optiques, ainsi que leurs applications dans différents domaines, notamment dans le domaine médical. Par la suite, nous allons examiner le fruit de la grenade et la plante de la mélisse officinale en exposant leur composition et leur utilisation.

I.2. L'oxyde de fer

L'oxyde de fer est un composé minéral qui présente différentes formes polymorphes, notamment l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la magnétite (Fe_3O_4). Récemment, les nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) ont été largement explorées en raison de leurs propriétés physiques et chimiques illimitées à l'échelle nanométrique. Cependant, la forme et la taille des nanoparticules Fe_3O_4 sont généralement contrôlées par leurs techniques de synthèse. Les nanoparticules de magnétite synthétisées avec des propriétés efficaces telles que la forme, la taille et les morphologies appropriées, aideront à atteindre un plus large éventail d'application. Parmi ces nanoparticules inorganiques, les nanoparticules de Fe_3O_4 ont des propriétés électriques et magnétiques intéressantes ainsi que de nombreuses applications potentielles. [1]

I.2.1. Propriétés d'oxyde de fer Fe_3O_4

I.2.1.1. Structure cristallographique

La magnétite a une structure cristalline de type spinelle inverse cubique selon l'orientation (hkl) : (311) [2]. Dans une telle structure, les cations divalents Fe^{2+} et trivalents Fe^{3+} coexistent. Les sites tétraédriques sont occupés par des ions métalliques trivalents, la moitié des sites octaédriques sont occupés par des ions divalents et l'autre moitié est occupée par des ions trivalents. [2]

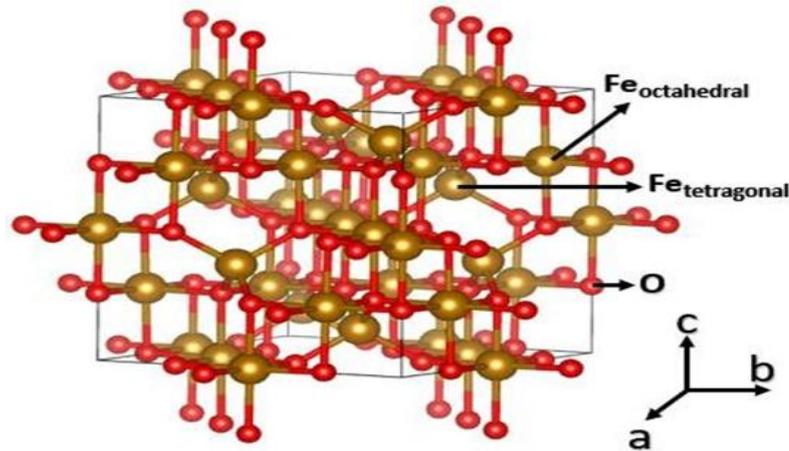


Fig I-1 : Structure cristalline d'oxyde de fer Fe_3O_4

I.2.1.2. Propriétés thermiques

La magnétite provient de la famille des minéraux spinelles . Il possède principalement des caractéristiques cinétiques différentes : le comportement des MNPs diffère à trois phases de température différentes. La première phase est la température de Verwey, où la transition de Verwey varie entre 0 K et 119 K. À cette phase, la magnétite passe du semi-conducteur à la phase métallique. La deuxième phase est la température de Curie (TC), comprise entre 120 K et 840 K . La troisième phase est lorsque la température est supérieure à 840 K, où les MNPs se comportent comme un métal paramagnétique. [3]

I.2.1.3. Propriétés magnétiques

Les nanoparticules du fer en particulier l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) , présentent un fort magnétisme. La magnétite (Fe_3O_4) présente des caractéristiques de ferrimagnétisme, contrairement à la magnétite en vrac. Ceci est dû aux moments magnétiques de spin des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} qui sont alignés parallèlement dans le site octaédrique. Cependant, dans le site tétraédrique, les ions ferriques sont distribués anti-parallèlement, conduisant à l'annihilation des moments de spin qui ne stimulent pas l'aimantation nette Fe_3O_4 . Les ions ferreux ont des moments magnétiques uniformément alignés, ce qui entraîne la magnétisation de saturation de Fe_3O_4 . La propriété de ferrimagnétisme de Fe_3O_4 est générée par des moments magnétiques alignés en parallèle dans des positions tétraédriques . [3]

I.2.1.4. Propriétés optiques

La magnétite est étudiée en continu dans le domaine de l'optique. La recherche optique sur la magnétite a été effectuée par polarisation, photoélectron, spectroscopie magnéto-optique, et approches de réflectivité. Cette recherche est importante dans les applications biomédicales car les propriétés optiques de la magnétite pourraient être modifiées pour être utilisées dans la bio-imagerie et la thérapie par hyperthermie à base de lumière. [3]

I.2.2. Applications d'oxyde de fer Fe_3O_4

I.2.2.1. Hyperthermie

L'hyperthermie est un traitement prometteur pour le cancer utilisant des nanoparticules magnétiques du Fe_3O_4 . Les Fe_3O_4 NPs agissent comme des graines thermiques et sont chauffées sous un champ magnétique alternatif à haute fréquence pour tuer les tumeurs. La température des cellules et des tissus cancéreux est augmentée à 42-45 °C, les annihilant sans affecter les sains. Le degré de dissipation thermique dépend de l'anisotropie, des paramètres du champ magnétique, des valeurs d'aimantation de saturation et de la taille. Trois types de traitement de l'hyperthermie comprennent les traitements locaux, régionaux et du corps entier. La thérapie locale cible des parties spécifiques du corps, la thérapie régionale cible de grandes zones de tissu, et la thérapie de corps entier traite le cancer métastatique. Basé sur toutes les études récentes menées, les petits agglomérés Fe_3O_4 NPs avec la surface appropriée les modifications, les valeurs élevées d'aimantation à saturation et les propriétés super paramagnétiques constituent le meilleur candidat pour l'hyperthermie. [3]

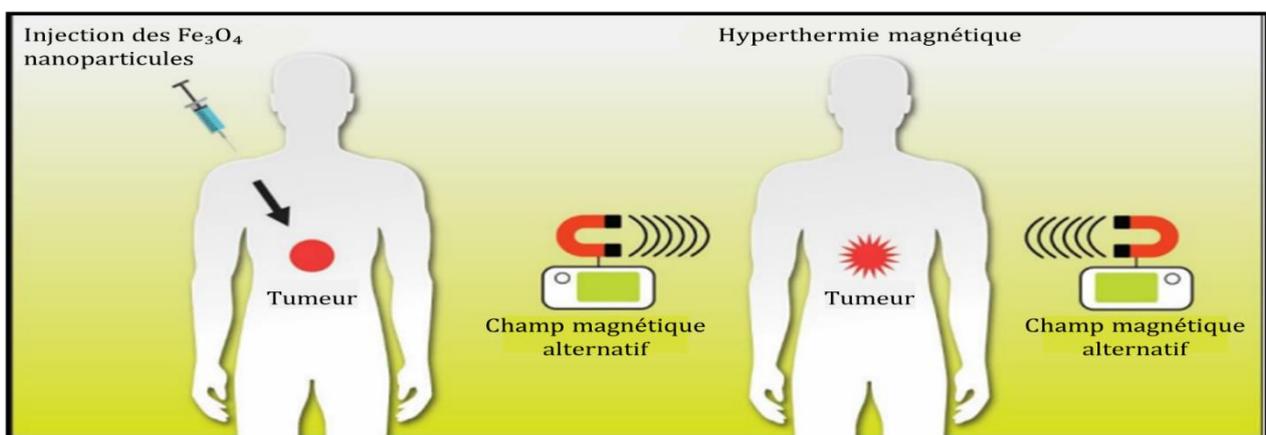


Fig I-2 : Application des nanoparticules de fer Fe_3O_4 en hyperthermie [3]

I.2.2.2. Imagerie par résonance magnétique (IRM)

L'IRM est une technique d'imagerie biomédicale populaire utilisée pour générer des images haute résolution de tissus humains dans des espaces 2D et 3D. Il nécessite un assistant d'étalonnage pour améliorer sa sensibilité et sa netteté pour la détection pathologique. Les NPs de fer Fe_3O_4 dans le domaine super paramagnétique sont un assistant d'étalonnage fiable dans les applications in vivo en raison de leur temps de relaxation T_1 et T_2 et de leur temps d'alignement du moment magnétique du proton élevé. Ils sont moins toxiques et ont une grande stabilité colloïdale dans les environnements biologiques. Les nanoparticules du Fe_3O_4 peuvent également être utilisées pour l'étiquetage ou le suivi des cellules, fournissant des informations moléculaires sur la viabilité et la fonctionnalité des cellules. Des techniques de modification de surface ont été utilisées pour améliorer les propriétés magnétiques des Fe_3O_4 NPs et leur liaison aux biomolécules naturelles. [3]

I.2.2.3. Bio-séparation

Les nanoparticules magnétiques (Fe_3O_4 NPs) sont utilisées en bioséparation pour la séparation in vitro de diverses biomolécules, y compris les anticorps, les cellules, l'ADN, les enzymes, les gènes, les bactéries et les virus. Ils offrent l'efficacité, le coût, et sont préférés en raison de leur propriété super paramagnétique et force magnétique forte, permettant le transport facile des biomolécules aux sites ciblés dans le corps humain. [3]

I.2.2.4. Bio-détection

Bio-détection est un outil de diagnostic très sensible pour le diagnostic précoce de la maladie, en utilisant des biocapteurs pour convertir les réponses biologiques en signaux électriques. La fonctionnalisation de surface permet des interactions moléculaires ciblées, et les nanoparticules d'oxyde fer Fe_3O_4 comme immunocapteurs ont montré une excellente stabilité et précision. [3]

I.2.2.5. Applications environnementales

Les nanoparticules de Fe_3O_4 sont utilisées dans des traitements environnementaux tels que l'élimination des métaux lourds et l'adsorption ou la dégradation des polluants organiques. Ils sont peu coûteux, faciles à fabriquer, biocompatibles et faciles à récupérer ou recycler grâce aux techniques de séparation magnétique. Cependant, ils peuvent

provoquer une agglomération et une oxydation faciles, qui peuvent être surmontées avec une couche de revêtement de surface stable. [4]

I.2.2.6. Conversion d'énergie et dispositifs de stockage

Les nanoparticules de Fe_3O_4 sont un matériau d'anode prometteur pour les supercondensateurs et les batteries lithium-ion en raison de leur faible coût, de leur abondance naturelle, de leur convivialité, de leur activité électrochimique et de leur capacité théorique élevée. Ils ont été utilisés dans des supercondensateurs de stockage à haute densité énergétique via des réactions redox et ont été utilisés dans des matériaux hybrides à base de carbone. Ces matériaux hybrides atteignent une densité énergétique élevée et des performances électrochimiques robustes. Des NPs Fe_3O_4 ont également été intégrées dans des nano-architectures pour batteries lithium-ion rechargeables, participant à une réaction électrochimique avec le lithium, par l'insertion ou extraction. L'optimisation des tailles et des formes de nanoparticules et la fabrication de matériaux hybrides en carbone de Fe_3O_4 peuvent augmenter la conductivité, l'intégrité structurelle et les performances de l'appareil. [4]

I.3. L'oxyde de chrome

Parmi les nanoparticules métalliques, les oxydes métalliques semi-conducteurs sont connus pour leur nature multifonctionnelle. Dans les oxydes métalliques, de nombreuses phases d'oxyde de chrome sont connues (Cr_2O_3 , Cr_3O_8 , Cr_5O_{12} , Cr_2O_5 et Cr_6O_{13}). Les nanoparticules d'oxyde de chrome possèdent des propriétés intrinsèques uniques. L'oxyde de chrome Cr_2O_3 est un oxyde de métal de transition communément appelé eskolaite. En raison de ses propriétés uniques comme la stabilité et la résistance à l'oxydation, les NPs Cr_2O_3 ont été explorées pour des applications nanomédicales comme anticancéreuses, antidiabétiques et antibactériennes. [5]

I.3.1. Propriétés d'oxyde de chrome Cr_2O_3

I.3.1.1. Structure cristallographique

La structure de la chromine est corindon, avec les ions O formant un réseau hexagonal compact (HCP) et les ions Cr occupant les deux tiers des sites octaédriques. La structure

initiale de Cr_2O_3 comprend quatre atomes de Cr, six atomes d'O et deux sites non occupés dans une structure rhomboédrique. Dans une représentation en forme de hexagone, la cellule traditionnelle est composée de 12 atomes de Cr et 18 atomes de O. [6]

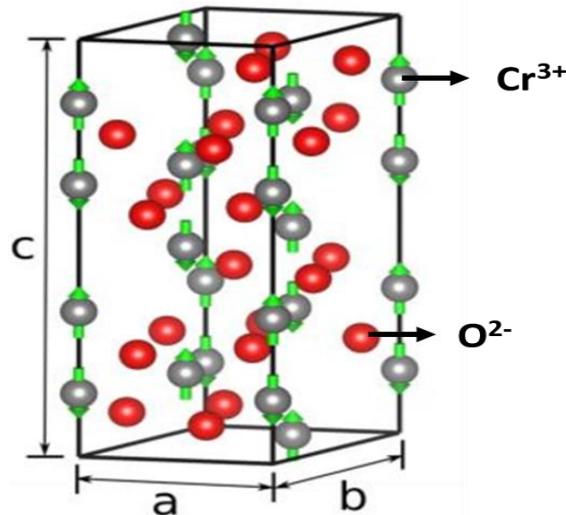


Fig I-3 : Structure cristalline d'oxyde de fer Cr_2O_3

I.3.1.2. Propriétés magnétiques

L'oxyde de chrome Cr_2O_3 est un matériau antiferromagnétique. Cependant, après nanostructuration en couches ultra-minces ou particules discrètes, il présente un ferromagnétisme faible à cause de la combinaison linéaire opposée des spins Cr^{3+} et O^{2+} qui résulte une faible aimantation, avec une température de Néel de 307°K . [7]

I.3.1.3. Propriétés chimiques

Les nanoparticules du chrome Cr_2O_3 possèdent une très bonne résistance chimique. Ces derniers ne sont pas solubles dans l'eau et l'alcool, mais ils sont solubles dans les acides et ce qui permet leur utilisation dans plusieurs domaines industriels et médicaux. [8]

I.3.2. Applications d'oxyde de chrome Cr_2O_3

I.3.2.1. Agent anti-bactérien

Les caractéristiques morphologiques et physico-chimiques des nanoparticules d'oxyde de chrome Cr_2O_3 stimulent leur activité antimicrobienne. En général, deux théories sont

avancées pour expliquer l'effet antibactérien des nanoparticules de chrome, les ions métalliques sont adsorbés sur la surface de la cellule bactérienne, tandis que l'autre soutient que le stress oxydatif est causé par les souches actives d'oxygène. [9]

I.3.2.2. Agent anti-tumoral

Les nanoparticules de chrome Cr_2O_3 peuvent être une nouvelle stratégie pour la lutte contre le cancer. Les premières études se sont concentrées sur l'utilisation des médicaments antitumorales dans le cadre des chimiothérapies anticancéreuses. Cr_2O_3 NPs possèdent diverses caractéristiques, qui peuvent être utilisées dans des approches thérapeutiques antitumorales telles que la photothérapie et l'hyperthermie. L'activité antitumorale des nanoparticules de chrome Cr_2O_3 est fortement influencée par leur taille et leur forme. Il est essentiel que les nanoparticules de Cr_2O_3 soient inférieures aux limites de taille de 30 à 40 nm. Au sein des différents nanomatériaux, les oxydes métalliques synthétisés à partir de plantes jouent un rôle particulier. [9]

I.3.2.3. Pigment

De nombreuses nouvelles utilisations du Cr_2O_3 apparaissent au fil du temps. Certaines utilisations majeures, telles que le pigment, le revêtement et le catalyseur, ont rapidement augmenté, le pigment Cr_2O_3 a une propriété importante qui est la performance de la couleur. Le pigment Cr_2O_3 a une propriété exceptionnelle qui est écologique. Les substances nocives ne seront pas rejetées dans l'environnement. [10]

I.3.2.4. Matériaux de stockage d'hydrogène

Dans la pile à combustible, un matériau qui a une propriété de stockage d'hydrogène élevée ne suffit pas. Le matériau doit avoir une bonne capacité qui peut être utilisée plusieurs fois. L'oxyde de chrome est un bon choix. En tant que matériaux de stockage d'hydrogène, la propriété de la stabilité du cycle est un indicateur important. Lorsque les nanoparticules de Cr_2O_3 étaient utilisées comme matériau de stockage d'hydrogène. [10]

I.3.2.5. Matériaux de résistance à l'usure et à la corrosion

L'oxyde de chrome Cr_2O_3 a été largement exploré parce que des besoins industriels croissants. L'oxyde de chrome Cr_2O_3 peut être utilisé comme matériaux de résistance à l'usure et à la corrosion en raison de ses bonnes propriétés d'usure et de corrosion. [10]

I.4. Généralités sur la grenade

La grenade (*Punica granatum* L.), un grand buisson ou arbuste assez épineux, appartient à la famille des Punicaceae . En général, le poids des grenades varie de 163 à 216 g en fonction de leur origine. Le fruit de grenade est composé de deux parties : l'épiderme (écorce) et les pépins. La partie extérieure du fruit, l'épiderme, représente entre 28 et 32 % du poids total du fruit, tandis que le taux de graines varie entre 55 et 60 % du poids total du fruit.

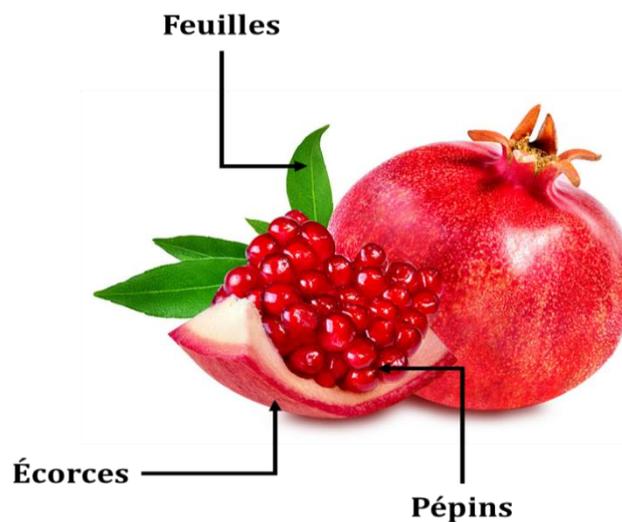


Fig I-4 : Fruit de grenade

La grenade représente une importance dans le domaine médicale à cause de sa composition très riches en acides hydroxybenzoïques majeurs , l'acide gallique , l'acide ellagique , les acides hydroxycinnamiques , les dérivés de flavones et de nombreux ellagitanins comme la punicaline , la punicalagine , la granatine A et la granatine B .

Ces composés ont donné des propriétés thérapeutiques au grenade comme les propriétés antioxydantes , propriétés anticancéreuse , propriétés antimicrobienne et des action préventive des maladies cardiovasculaires .

De nombreuses civilisations ont consommé la grenade depuis des milliers d'années, et aucun incident n'a été rapporté, ce qui signifie qu'elle ne présente aucun danger pour la santé humaine. Toutefois, l'utilisation de la décoction de l'écorce de l'arbre ainsi que du péricarpe. [11]

I.5. Généralités sur la mélisse officinale

La mélisse est une espèce vivace de sous-arbrisseau en touffes. Elle se rencontre naturellement dans les bois, les bords de chemins, le long des haies et particulièrement dans les lieux humides et ombragés. Elle est également une plante cultivée. La citronnelle ou mélisse-citronnelle est plus couramment connue sous le nom de *Melissa officinalis*, est une graminée asiatique. La mélisse est une plante herbacée vivace qui peut atteindre une hauteur de 30 à 80 cm, avec un parfum de menthe et des feuilles vertes avec une odeur citronnée. Elle est composée de deux parties : la tige et les feuilles

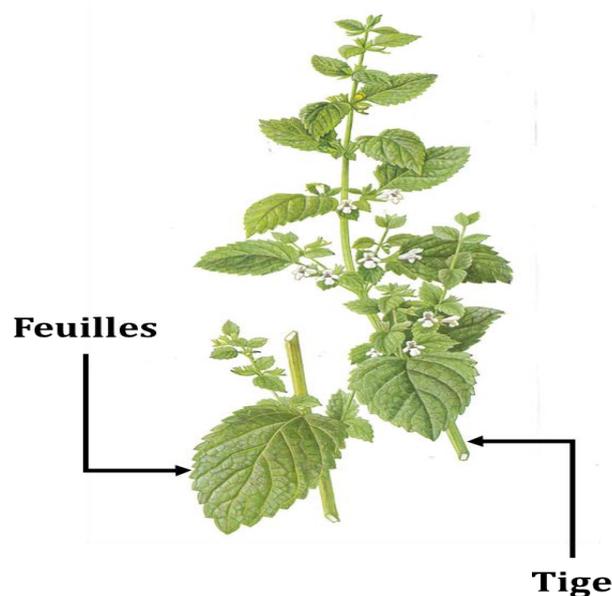


Fig I-5 : Plante de mélisse officinale

La mélisse officinale contient plusieurs acides qui ont rendu attractive pour différentes applications médicales. Les feuilles de la mélisse contiennent les flavonoïdes, les hétérosides phénylpropanoïdes, les acides phénol comme l'acide caféique et l'acide chlorogénique.

Ces acides et composants ont donné une grande valeur à la plante dans les applications médicales à cause des différentes propriétés pharmaceutiques comme l'activité antioxydante, l'activité antimicrobienne, l'activité anti-inflammatoire et la propriété antivirale.

La toxicité aiguë ou chronique de la mélisse n'est pas connue. La mélisse n'a aucune toxicité ni effet secondaire et est considérée comme "anodin". On ne connaît aucun effet secondaire, ni interaction médicamenteuse, ni contre-indication. [12]

I.6. Conclusion :

À travers ce chapitre nous avons donné un aperçu théorique sur l'oxyde de fer (Fe_3O_4) et l'oxyde de chrome (Cr_2O_3). Par la suite nous avons cité les différentes propriétés de ces derniers telle que les propriétés structurales, thermiques et optiques et leurs différentes applications. Enfin nous avons présenté quelques propriétés générales du fruit de grenade et de la plante de la mélisse officinale.

Chapitre II

Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.1. Introduction

Aujourd'hui, diverses méthodes sont utilisées pour la production et la synthèse de nanoparticules, telles que les méthodes sol-gel (méthodes en solution), les méthodes de compression en phase gazeuse, les méthodes d'alliage mécanique ou les méthodes de collision de particules à haute énergie et les méthodes électrochimiques.[13]

La caractérisation est également importante pour garantir que les particules préparées sont à l'échelle nanométrique. En science des matériaux, le terme caractérisation fait référence au processus large et général d'exploration des propriétés et de la structure des matériaux. Ce processus de base est essentiel à la compréhension scientifique des matériaux. La caractérisation implique les techniques nécessaires pour explorer les propriétés des matériaux. De nouvelles techniques avancées apparaissent constamment, combinant des techniques de caractérisation pratiquées depuis des siècles, telles que la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis) , la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. (FTIR) , diffraction des rayons X (DRX) , microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission (MET) . La caractérisation permet de déterminer la composition et la structure des matériaux . Certaines techniques sont qualitatives, tandis que d'autres sont quantitatives.[14]

Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes méthodes de synthèses des nanoparticules comme la méthode hydrothermale , la méthode solvothermal et le procédé Sol-gel . Ensuite nous allons donner une généralité sur les différentes techniques de caractérisation utilisées pour caractériser les nanoparticules tel que la diffraction des rayons X , la spectroscopie FT-IR et la spectroscopie UV-Visible.

II.2. Méthodes de synthèses des nanoparticules

II.2.1. Méthode hydrothermal

Traitement hydrothermal , dans lequel les solutions aqueuses, les vapeurs et/ou les liquides réagissent avec les matériaux solides à haute température . Cette méthode exploite le principe de solubilité de presque toutes les substances inorganiques dans l'eau à des températures et pressions élevées et la cristallisation ultérieure des substances dissoutes à partir du fluide. De l'eau en hauteur la température joue un rôle crucial dans la transformation des matériaux précurseurs car la pression de vapeur à haute température est beaucoup plus élevée et la structure de l'eau est différente de celle à température ambiante. Les propriétés des réactifs, notamment leur solubilité et leur réactivité, changent également à haute température. Les solvants ne se limitent pas à l'eau, mais incluent également d'autres solvants polaires ou non polaires .[15]

II.2.2. Méthode solvothermal

La méthode solvothermique est utilisée pour préparer des nanophases en présence d'eau ou d'autres produits chimiques organiques tels que le méthanol, l'éthanol et les polyols comme solvants. La réaction est réalisée dans un récipient sous pression, permettant de chauffer les solvants (eau et alcool) au-dessus du point d'ébullition. La cinétique de cristallisation (formation de cristaux) peut être améliorée d'un à deux ordres de grandeur grâce à des réactions assistées par micro-ondes (micro-ondes solvothermique) [16]

II.2.3. Méthode de dépôt physique en phase vapeur

Dans les méthodes de dépôt physique, les matériaux sont déposés sur une surface sous forme de films ou de nanoparticules. Les techniques de vide hautement contrôlées telles que l'évaporation thermique et le dépôt par pulvérisation provoquent l'évaporation des matériaux puis leur condensation sur le substrat. Les techniques de dépôt physique en phase vapeur telles que le dépôt en phase vapeur pulsée sont couramment utilisées pour préparer des films minces de lanthane strontium cobalt . Pour le dépôt laser pulsé, l'ablation laser est utilisée sur une cible solide, amenant le matériau ablation à former un plasma et de plus, ces substances se déposent sur le substrat pour former des films minces . Cette méthode est largement utilisée pour déposer des nanoparticules et des films métalliques sur des nanotubes de carbone.[17]

II.2.4. Méthode biologique / méthode de synthèse verte

L'utilisation de méthodes de synthèse vertes pour préparer des nanoparticules est une tendance émergente en nanotechnologie. Ces technologies ont émergé pour surmonter les problèmes de réactions complexes, de coûts élevés et de problèmes de sécurité associés aux méthodes traditionnelles. Les approches de chimie verte intègrent de nouvelles technologies dans la synthèse de produits chimiques et leurs nombreuses applications pour réduire les menaces pour la santé et l'environnement. Les méthodes biologiques de préparation de nanoparticules impliquent l'application de différents micro-organismes et de leurs enzymes, de produits végétaux tels que les plantes et leurs extraits. Ces techniques offrent de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes physiques et chimiques, car elles sont rentables, respectueuses de l'environnement et faciles à produire à grande échelle. De plus, la synthèse verte n'implique pas l'utilisation de hautes pressions, d'énergie, de températures et de produits chimiques toxiques.[18]

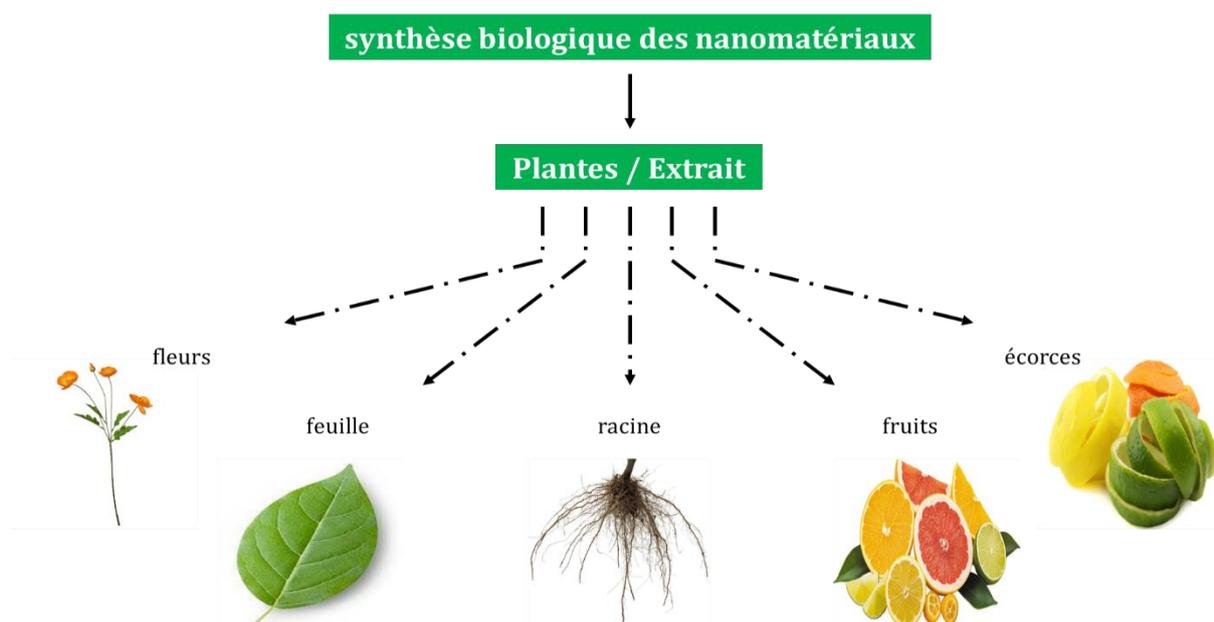


Fig II-1 : Synthèse biologique des nanomatériaux

II.2.5. Méthode Sol-Gel

La méthode sol-gel est l'une des méthodes de synthèse matures pour préparer des MONP et des composites d'oxydes mixtes de haute qualité. Cette méthode permet un excellent contrôle de la texture et des propriétés de surface du matériau. De manière générale, la méthode sol-gel peut être décrite comme cinq étapes clés : l'hydrolyse, la polycondensation, le vieillissement, le séchage et la calcination.[19]

Etape 01 : L'hydrolyse de précurseurs tels que les alcoxydes métalliques se produit dans l'eau ou l'alcool. Pour la synthèse des MONP, l'oxygène est nécessaire à la formation d'oxydes métalliques, qui est apporté par l'eau ou des solvants organiques tels que les alcools. Si l'eau est utilisée comme milieu réactionnel, on parle de méthode hydrosol-gel ; l'utilisation de solvants organiques comme milieu réactionnel pour le processus sol-gel est appelée voie sol-gel non aqueuse. Outre l'eau et les alcools, des acides ou des bases contribuent également à l'hydrolyse des précurseurs.[20]

Etape 02 : Cette étape implique la condensation des molécules adjacentes, où l'eau / alcool sont éliminés et des liens d'oxyde métallique sont formés, et les réseaux polymères se développent à des dimensions colloïdales à l'état liquide. La condensation se produit par deux processus d'olation et d'oxolation . L'olation est un processus dans lequel un pont hydroxyle ($-OH-$) est formé entre deux centres métalliques (liaisons métal-hydroxy-métal) et l'oxolation sont un processus dans lequel un pont oxo ($-O-$) est formé entre deux centres métalliques (liaisons métal-oxométrique) [20]

Etape 03 : Le processus de vieillissement produit des changements continus dans la structure et les propriétés du gel. Pendant processus de vieillissement, la polycondensation se poursuit dans la solution localisée avec la représentation du réseau de gel, qui finalement diminue la porosité et augmente l'épaisseur entre les particules colloïdales [20]

Etape 04 : Le processus de séchage est compliqué parce que l'eau et les composants organiques sont détachés pour former du gel qui perturbe sa structure. Il y a différents processus de séchage : séchage atmosphérique / thermique, séchage supercritique et lyophilisation, chacun ayant des implications différentes sur la structure de le réseau de gel [20]

Etape 05 : Un traitement thermique/calcination est effectué pour conduire des résidus et des molécules d'eau de l'échantillon désiré, la température de calcination est un paramètre très important dans le contrôle de la taille et la densité du matériau [20]

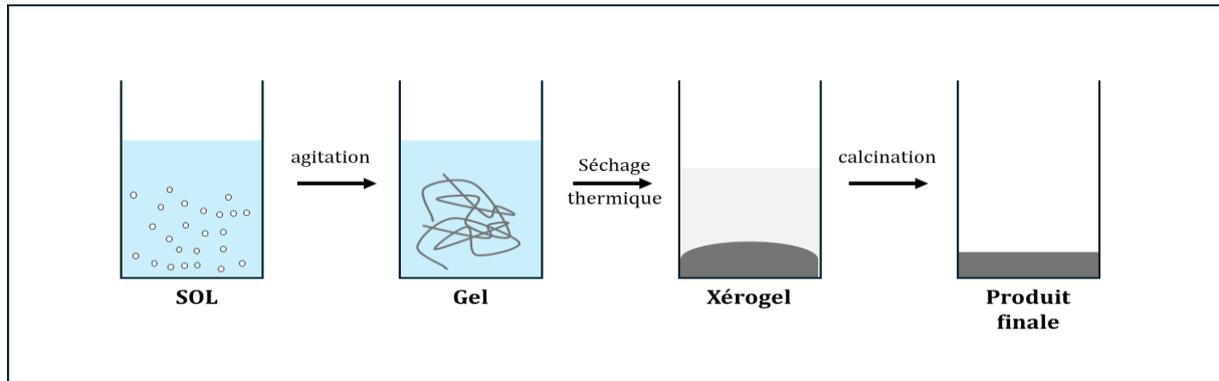


Fig II-2 : Schéma illustratif de la méthode Sol - Gel

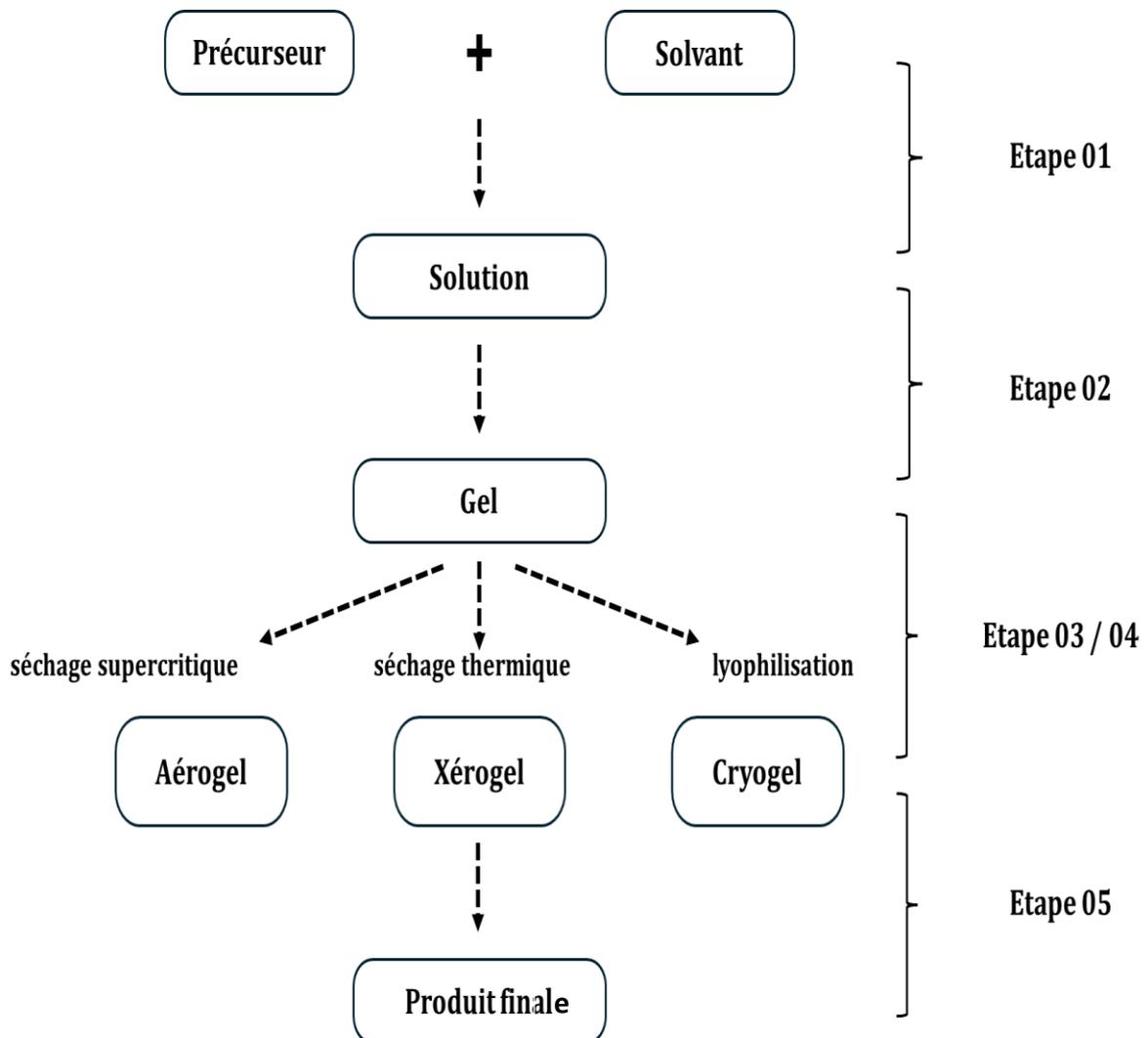


Fig II-3 : Diagramme illustratif de la méthode Sol- Gel

II.3. Techniques de caractérisation des nanoparticules

II.3.1. Diffraction des rayons X [DRX]

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse des structures cristallines plus puissante, efficace, facile d'emploi, peu cher et non destructif. Elle est complémentaire à d'autres méthodes d'analyse élémentaire telles que la fluorescence X ou la RMN. Grâce aux technologies modernes, elle peut permettre d'identifier rapidement les phases cristallisées présentes dans l'échantillon étudié. [21]

II.3.1.1. Principe : Les rayons X générés sont collimatés et dirigés vers un échantillon, qui est une poudre finement moulue. Les rayons X sont détectés par le détecteur et les signaux sont traités par microprocesseur ou électroniquement. Un balayage des rayons X ou du spectrographe est obtenu en faisant varier l'angle entre la source, l'échantillon et le détecteur. La diffusion se produit lorsque les rayons X affectent un réseau cristallin. La diffusion maximale est éliminée car elle interfère avec elle-même, ce qui est connu comme interférence destructive. Lorsque la diffusion vient en phase avec les diffusions d'un autre plan, la diffraction se produit. L'interférence constructive se produit ici comme les réflexions sont combinées pour former de nouveaux fronts de vague. Chaque matériau cristallin a une structure atomique distincte et diffracte ainsi les rayons X dans un motif unique. L'équation de Bragg est utilisée pour mesurer l'angle de diffraction [21]

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Où : **d** indique l'espacement entre les plans

θ indique l'angle d'incidence

n désigne un entier

λ désigne la longueur d'onde du faisceau

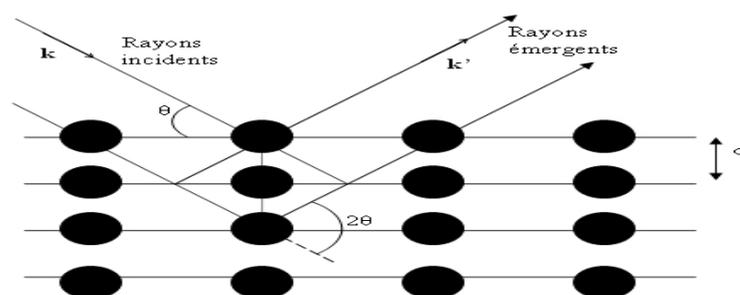


Fig II-4 : Diffraction des rayons X

II.3.1.2. Diffraction sur poudre : Dans la méthode de la poudre, un crayon collimaté de rayonnement monochromatique tombe sur un petit échantillon contenant un nombre énorme de petits cristaux avec une orientation complètement aléatoire. L'échantillon peut être un matériau qui se présente sous la forme de particules fines, ou un matériau cristallin à gros grains broyé en une poudre fine, ou un morceau de métal polygrané. [22]

II.3.1.3. Position des raies de diffraction : Un diffractogramme est une représentation visuelle d'un composé. La relation de Bragg s'applique à la position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction. On peut déduire les distances inter-réticulaires d_{hkl} en utilisant la connaissance des angles. Ainsi, on peut déterminer qualitativement les phases en présence en comparant les distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans les bases de données (comme le fichier JCPDS) si le composé est déjà connu et répertorié. [22]

II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR)

Depuis plus de soixante-dix ans, la spectroscopie infrarouge est une méthode incontournable pour l'étude des matériaux en laboratoire. L'empreinte d'un échantillon avec des pics d'absorption correspond aux fréquences de vibration entre les liaisons des atomes du matériau, ce qui est représenté par un spectre infrarouge. Étant donné que chaque matériau est constitué d'une combinaison unique d'atomes, aucun composé ne génère exactement le spectre infrarouge correspondant. Ainsi, l'utilisation de la spectroscopie infrarouge peut conduire à une identification positive (analyse qualitative) de tous les matériaux. De plus, la taille des pics dans le spectre est directement liée à la quantité de matière. En utilisant les algorithmes logiciels actuels, l'infrarouge constitue un outil très efficace pour l'analyse quantitative. [23]

II.3.2.1. Principe : FT-IR signifie Fourier Transform InfraRed, la méthode préférée de spectroscopie infrarouge. En spectroscopie infrarouge, un échantillon est traversé par le rayonnement infrarouge. L'échantillon absorbe une partie du rayonnement infrarouge, tandis qu'une autre partie est transmise. L'absorption moléculaire et la transmission sont représentées par le spectre résultant, ce qui crée une empreinte moléculaire de l'échantillon. [23]

Zone des fonctions (4000-1500 cm⁻¹) : C'est dans cette région que se trouvent les pics correspondant aux transitions vibrationnelles d'élongation.

Empreinte digitale (1500-1000 cm⁻¹) : Il s'agit d'une région complexe comportant de petits pics correspondant notamment aux transitions vibrationnelles de déformation, ainsi qu'au couplage de différentes autres transitions vibrationnelles. Ces pics sont très difficilement à interpréter, mais cette région est totalement caractéristique de la molécule.

II.3.2.2. Échantillon : Les spectres IR peuvent être mesurés à l'aide d'échantillons liquides, solides ou gazeux placés dans le faisceau de lumière infrarouge. Un solide peut être broyé avec KBr et pressé dans un disque qui est placé dans le faisceau lumineux [24]

II.3.2.3. Appareillage : Le spectromètre à transformée de Fourier est constitué de cinq principales parties :

La source : L'énergie infrarouge est émise par une source de corps noir brillant. Ce faisceau passe par une ouverture qui contrôle la quantité d'énergie présentée à l'échantillon (et, finalement, au détecteur). [24]

L'interféromètre : Le faisceau pénètre dans l'interféromètre où le « codage spectral » a lieu. Le signal d'interférogramme résultant sort alors de l'interféromètre. [24]

L'échantillon : Le faisceau pénètre dans le compartiment de l'échantillon où il est transmis ou réfléchi à la surface de l'échantillon, selon le type d'analyse effectuée. C'est là que les fréquences d'énergie spécifiques, qui sont caractéristiques de l'échantillon, sont absorbées. [24]

Le détecteur : Le faisceau passe finalement au détecteur pour la mesure finale. Les détecteurs utilisés sont spécialement conçus pour mesurer le signal interférogramme spécial. [24]

L'ordinateur : Le signal mesuré est numérisé et envoyé à l'ordinateur où a lieu la transformation de Fourier. Le spectre infrarouge final est ensuite présenté à l'utilisateur pour interprétation et toute autre manipulation. [24]

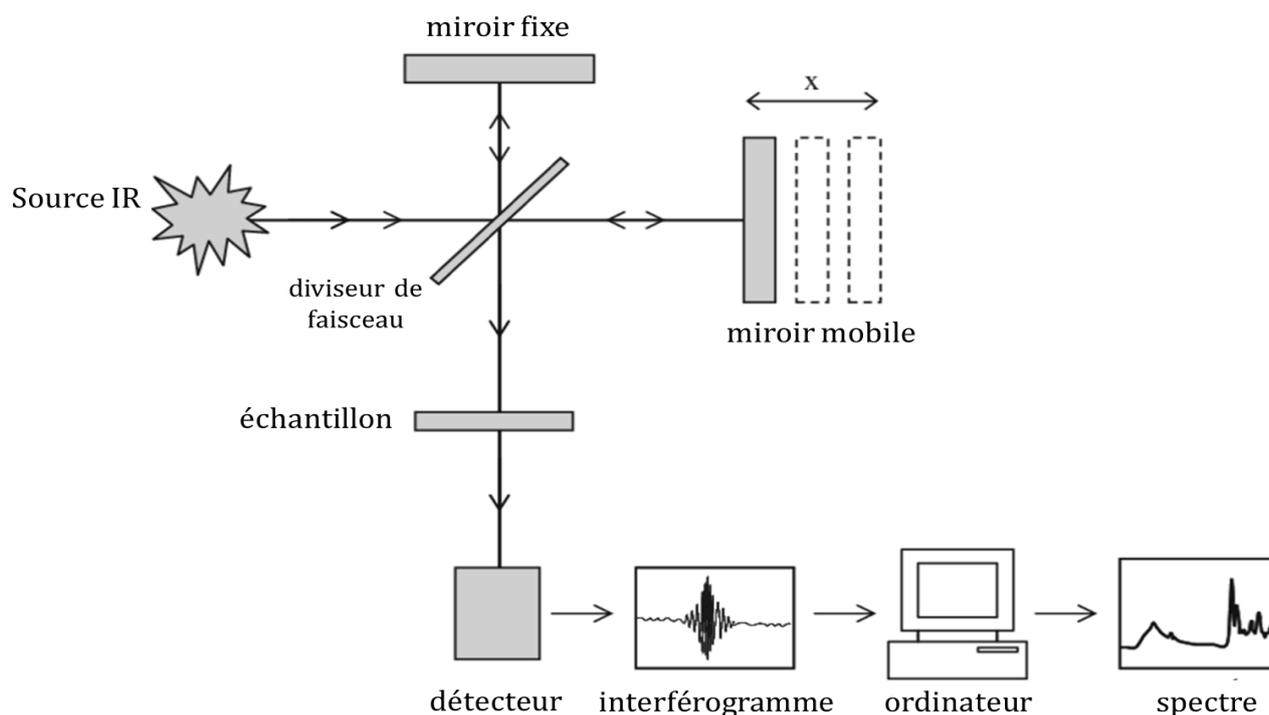


Fig II-5 : Schéma illustratif du spectroscopie FT-IR

II.3.3. Spectroscopie UV - Visible

La spectroscopie UV-VIS est considérée comme la technique analytique la plus ancienne pouvant être définie comme la technique spectrophotométrique utilisée pour mesurer l'intensité de la lumière dans les régions UV (10-400 nm) et VIS (400-800 nm) en fonction de la longueur d'onde. Les longueurs d'onde des rayonnements UV et VIS sont généralement exprimées en nanomètres (nm). L'analyte absorbe la lumière de longueur d'onde spécifique (UV et VIS seulement) . [25]

II.3.3.1. Principe

La spectroscopie UV-VIS fonctionne sur la base du phénomène d'absorption de la lumière et la quantité de lumière absorbée est directement proportionnelle à la quantité d'analyte présente dans une solution d'échantillon. Comme la concentration de l'analyte est augmentée, l'absorption de la lumière est également augmentée linéairement, tandis que la transmission de la lumière est diminuée exponentiellement. Dans la région UV-VIS, l'absorption du rayonnement dépend de la configuration électronique des espèces

absorbantes comme les atomes, les molécules, les ions ou les complexes. Un niveau d'énergie électronique se compose de différents niveaux d'énergie vibratoire, alors qu'un seul niveau d'énergie vibratoire se compose de différents niveaux d'énergie de rotation. Lorsqu'un photon interagit avec une molécule, il peut induire une transition dans les niveaux d'énergie électronique si l'énergie fournie par le photon correspond à la différence d'énergie dans ces niveaux. La quantité de radiations absorbée par l'analyte est mesurée et tracée par rapport à la longueur d'onde de l'EMR afin d'obtenir le spectre. Ainsi, un spectre UV-VIS typique est un tracé de longueur d'onde ou de fréquence par rapport à l'intensité d'absorption. [25]

II.3.3.2. Appareil

Sources lumineuses

Il fournit une lumière suffisante sous forme de lumière polychrome qui est appropriée pour marquer les mesures. Habituellement, la source lumineuse fournit la lumière polychromatique au-dessus une large gamme de spectre. [25]

Monochromateur

C'est un dispositif qui reçoit la lumière polychrome comme entrée d'une lampe et fournit la sortie sous forme de lumière monochromatique. Ce dispositif est utilisé pour disperser les radiations de lumière polychromatique en fonction de la longueur d'onde. [25]

Détecteur

C'est un dispositif qui peut être utilisé pour la mesure de la quantité de lumière passant à travers l'échantillon et convertir les signaux lumineux (provenant de l'échantillon) en signaux électriques. Afin de détecter le rayonnement dans la spectroscopie UV-VIS. [25]

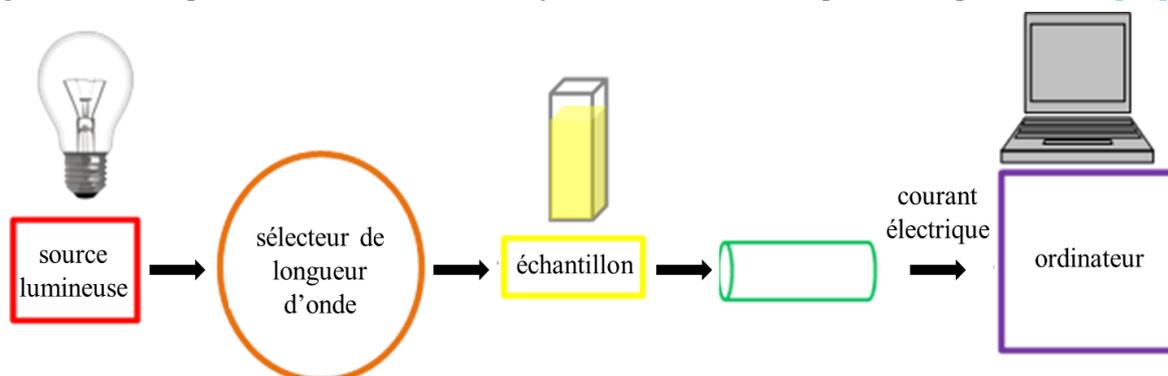


Fig II-6 : Schéma illustratif du spectromètre UV - Visible

II.4. Conclusion :

En conclusion, dans ce chapitre nous avons résumé la voie de synthèse sol-gel rapportée pour les nanoparticules d'oxyde métallique (MONPs). Les différentes étapes de la synthèse sol-gel sont systématiquement élaborées. La voie de synthèse sol-gel a montré divers avantages par rapport à d'autres procédures de synthèse physique et chimique en raison du traitement à température ambiante, d'un bon contrôle de la texture des NPs produites, d'un processus plus rapide et économiquement moins coûteux. Les procédures sol-gel pour synthétiser en particulier les MONPs sont discutées avec un bref résumé de la caractérisation des matériaux par la diffraction des Rayons-X [DRX], microscopie électronique à balayage [MEB], spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier [FTIR] pour étudier la structure cristalline, la morphologie, les propriétés optiques, la composition élémentaire, la forme, la taille, etc. Nous pensons que les discussions scientifiques et les données résumées fournies dans cette revue seront utiles pour les chercheurs du monde entier travaillant sur les MONPs et leurs applications.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans le présent chapitre nous allons présenter les étapes suivies pour préparer des nanoparticules d'oxyde de fer (Fe_3O_4) et d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) en utilisant un procédé de synthèse très simple qui est le procédé Sol-gel; en se basant sur la chimie verte. Cette branche nécessite l'utilisation des extraits des plantes qui sont la grenade et la mélisse. Par la suite les nanoparticules synthétisés seront caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie FT-IR et la spectroscopie UV-Visible .

III.2. Préparation des matrices étudiées

III.2.1. Préparation des nanoparticules d'oxyde de fer Fe_3O_4

III.2.1.1. Préparation du Fe_3O_4 pur

Comme précurseurs on va utiliser le chlorure de fer III [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] et le chlorure de fer II [$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. Comme solvant nous allons utiliser l'eau distillée [H_2O]. L'hydroxyde de sodium [NaOH] sera utiliser pour contrôler le pH de la solution préparée. Dans la première étape de synthèse, une quantité de 10 g du $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sera dissout dans 50 mL H_2O , avec une agitation magnétique pendant 2 heures à la température ambiante (**solution A**). En parallèle une quantité de 4 g du $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sera dissout dans 100 mL H_2O , avec les mêmes conditions d'agitation et de température (**solution B**). L'obtention de la (**solution C**), consiste à mélanger les deux solutions préparées précédemment, on laisse le mélange sous agitation pendant 3 heures à la température ambiante. Pour contrôler le pH de la solution (pH = 11), une quantité de NaOH (0.1 M) sera ajouté goûte à goûte à la solution C (agitation magnétique pendant 24 heures à la température ambiante) (**solution D**). La solution finale sera séchée dans une étuve fonctionne à la température ($T = 100^\circ$) pendant 48 heures, pour éliminer les impuretés qui viennent du solvants. Après cette étape; une poudre de couleur marron foncée est obtenue. Par la suite cette poudre est calcinée dans un four électrique á la température 700°C pendant 5 heures.

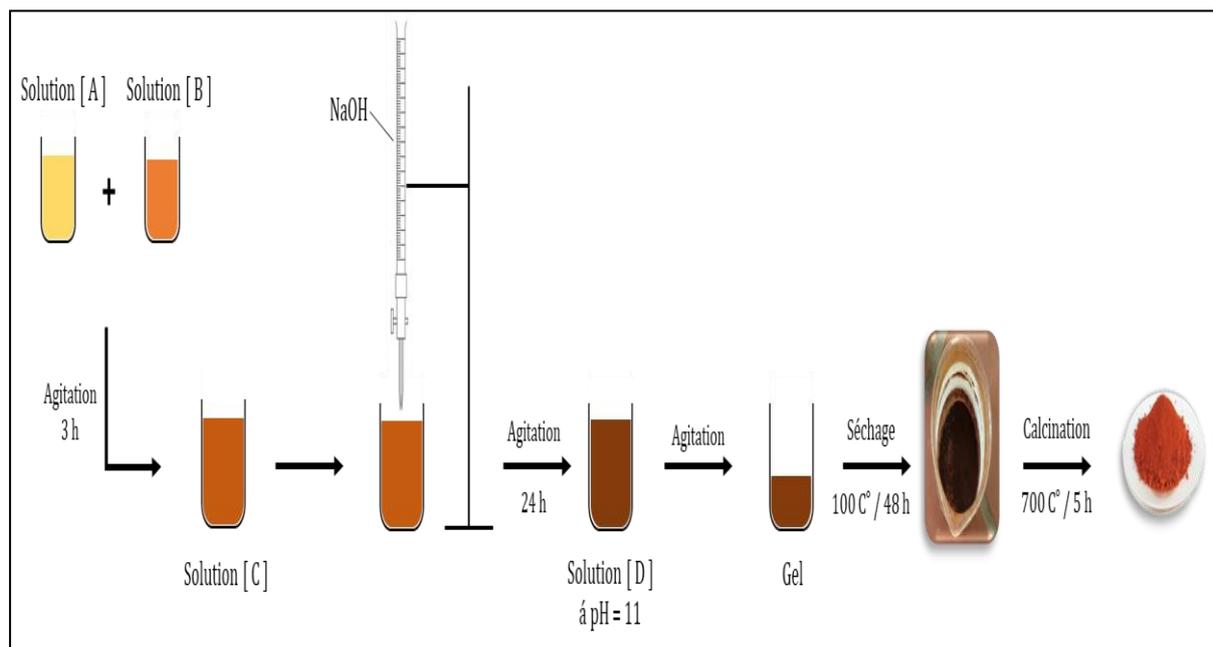


Fig. III-1 : Schéma de préparation d'oxyde de fer Fe_3O_4 pur.

III.2.1.2. Préparation de l'extrait de grenade

Pour préparer l'extrait de grenade nous broyons des écorces de grenade séchées. On prend 15 g de la poudre obtenue et la dissout dans 300 mL d'eau distillée avec une agitation magnétique pendant 1 heure. La solution obtenue est filtrée par un papier filtre.

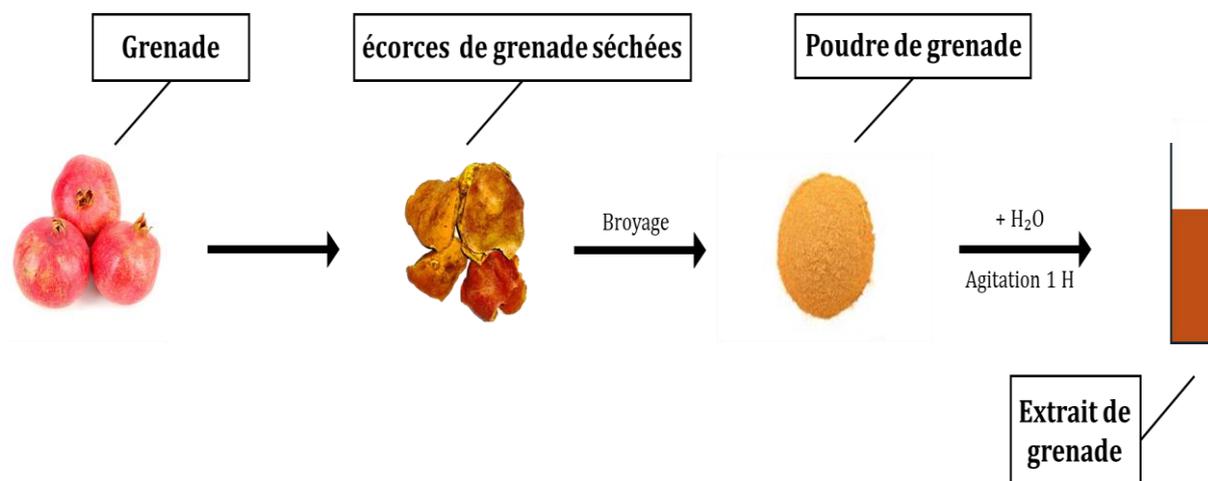


Fig III-2 : Schéma de préparation d'extrait de grenade.

III.2.1.3. Préparation des NPs de Fe_3O_4

Afin de préparer les NPs de Fe_3O_4 on va suivre deux étapes; la première étape consiste à relancer la synthèse d'oxyde de fer jusqu' à la formation de la solution D. dans la deuxième étape nous allons mélanger la solution D avec l'extrait de grenade. Pour mieux voir l'influence de la quantité de l'extrait de plantes sur la formation des nanoparticules, quatre échantillons seront préparés avec des concentrations différentes de l'extrait (5 mL, 15 mL, 25 mL et 35 mL). Ces derniers subit aux mêmes conditions de traitement thermique (séchage et calcination).

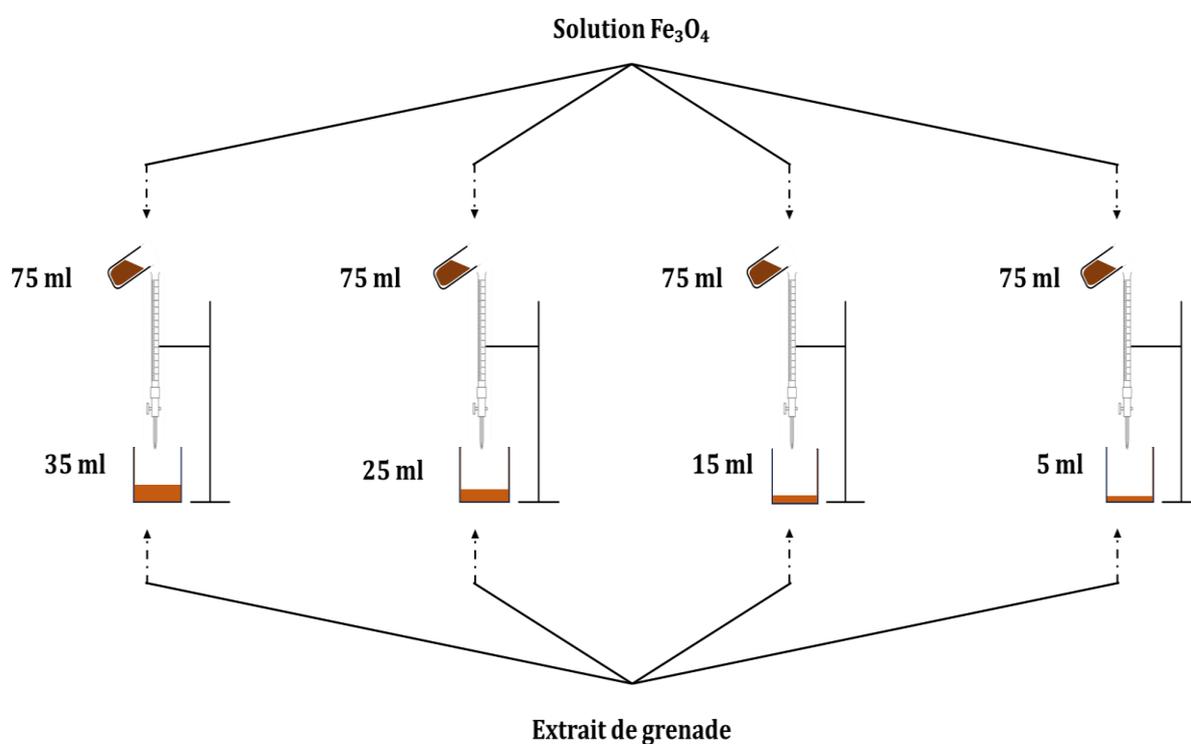


Fig III-3 : Schéma de préparation des nanoparticules du Fe_3O_4 .

III.2.1.4. Protocole de préparation des NPs de Fe_3O_4

L'organigramme ci-dessous (Fig III-4) représente le protocole suivi pour préparer les nanoparticules d'oxyde de fer Fe_3O_4 par le procédé Sol-gel.

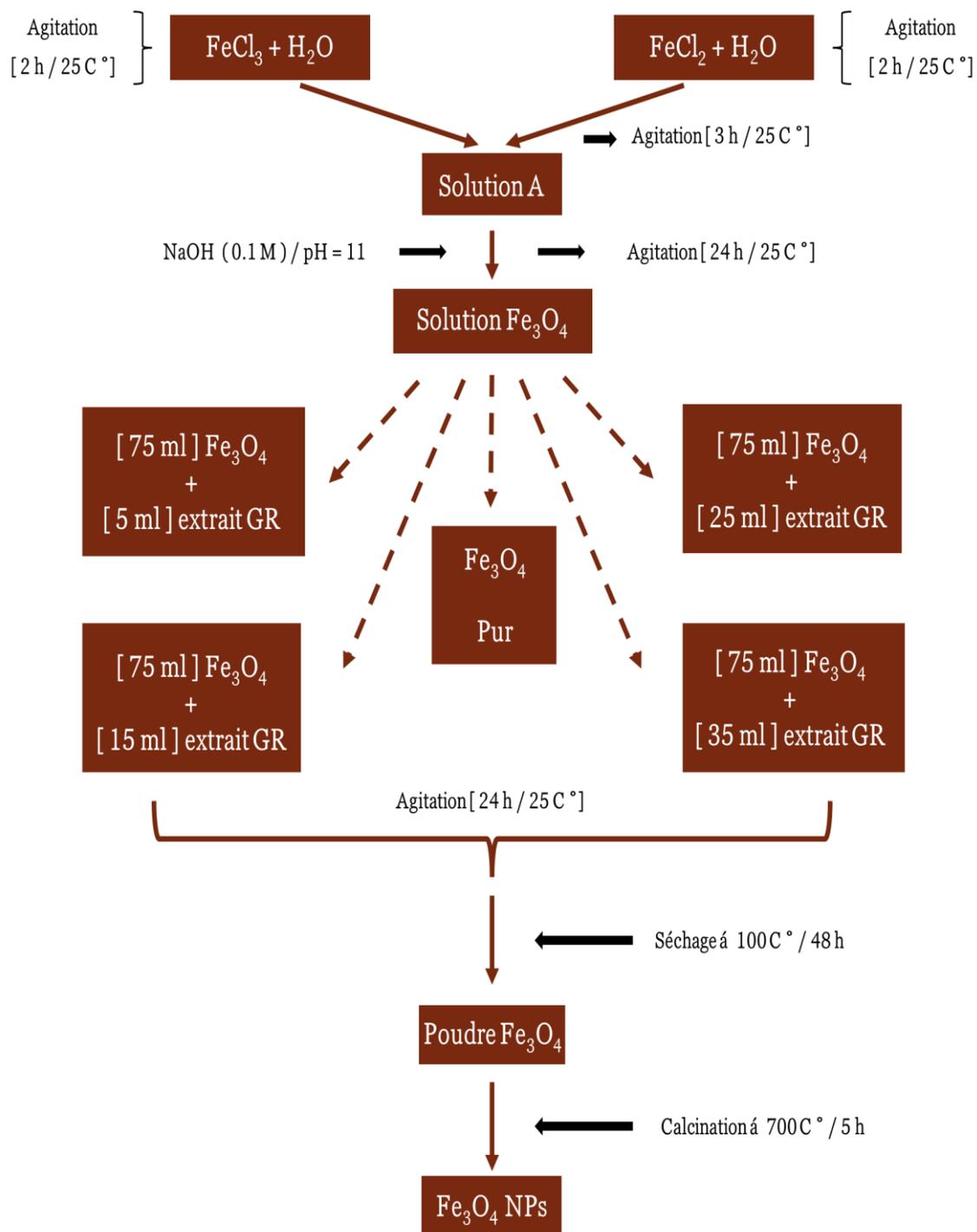


Fig III-4 : Protocole de préparation des nanoparticules du Fe_3O_4 .

III.2.2. Préparation des nanoparticules d'oxyde de chrome Cr_2O_3

III.2.2.1. Préparation du Cr_2O_3 pur

En ce qui concerne la préparation des nanoparticules d'oxyde de chrome pur (Cr_2O_3), les nitrates de chrome III [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] seront utilisés comme précurseur, comme solvant on utilise l'eau distillé [H_2O]. L'hydroxyde de sodium [NaOH] sera utiliser pour obtenir une solution de $\text{pH} = 9$. Afin de préparer une solution du Cr_2O_3 , une quantité de 16 g du $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sera dissoute dans un volume de 150 mL H_2O , sous une agitation magnétique pendant 2 heures à la température ambiante (**solution A**). L'obtention d'une solution basique du Cr_2O_3 nécessite l'addition d'une quantité bien définie du NaOH (0.1 M). Le mélange subit à une agitation magnétique pendant 24 heures à la température ambiante (solution B). Le produit final sera séché dans une étuve (100°C pendant 48 heures); la poudre obtenue sera par la suite calcinée dans un four électrique (700°C pendant 5heures).

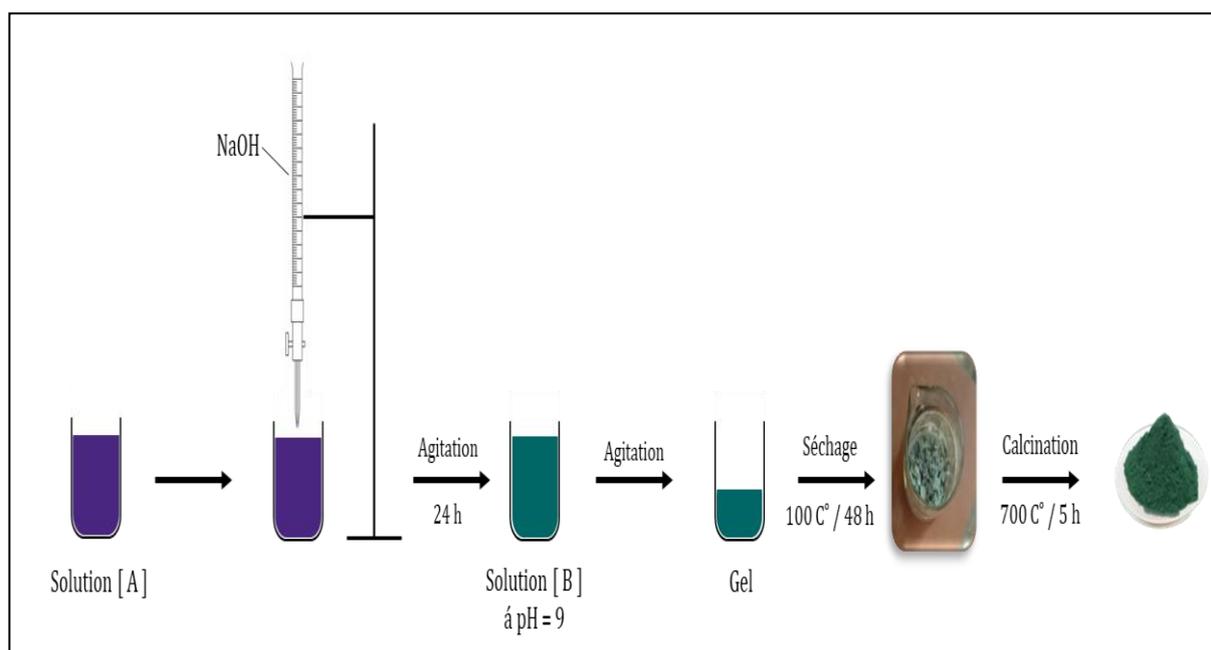


Fig III-5 : Schéma de préparation d'oxyde de chrome Cr_2O_3 pur.

III.2.2.2. Préparation de l'extrait de la mélisse

Pour préparer l'extrait de la mélisse nous broyons des feuilles séchées de la mélisse officinale . On prend 15 g de la poudre obtenue et la dissoudre dans 300 mL d'eau distillée avec une agitation magnétique pendant 1 heure . La solution obtenue est filtrée par un papier filtre.

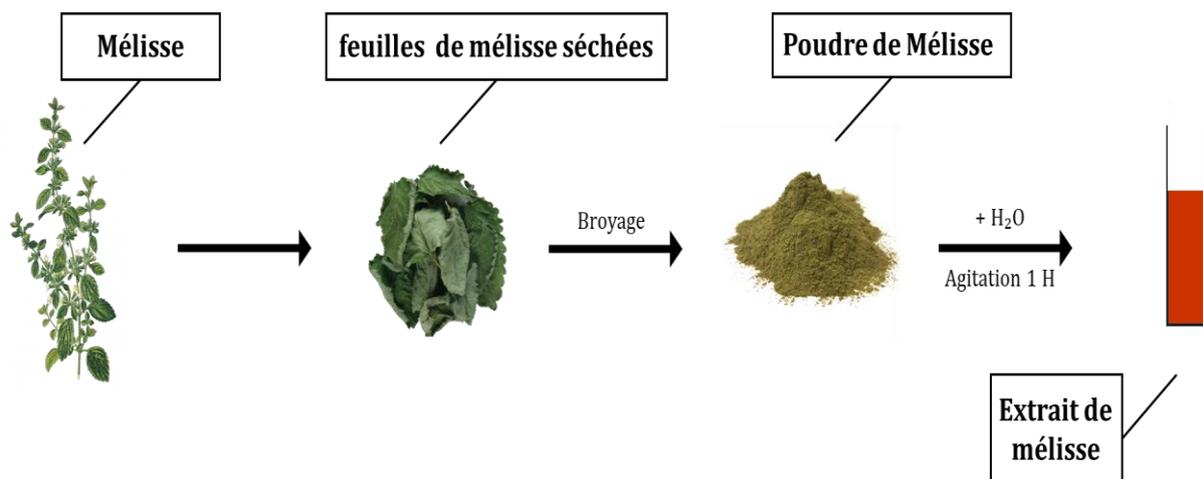


Fig III-6 : Schéma de préparation de l'extrait de la mélisse.

III.2.2.3. Préparation des NPs de Cr₂O₃

Afin de préparer les NPs de Cr₂O₃ on va suivre deux étapes; la première étape consiste à relancer la synthèse d'oxyde de chrome jusqu' à la formation de la solution B. dans la deuxième étape nous allons mélanger la solution B avec l'extrait de la mélisse. Pour mieux voir l'influence de la quantité de l'extrait de plantes sur la formation des nanoparticules, quatre échantillons seront préparés avec des concentrations différentes de l'extrait (5 mL, 15 mL, 25 mL et 35 mL). Ces derniers subit aux mêmes conditions de traitement thermique (séchage et calcination).

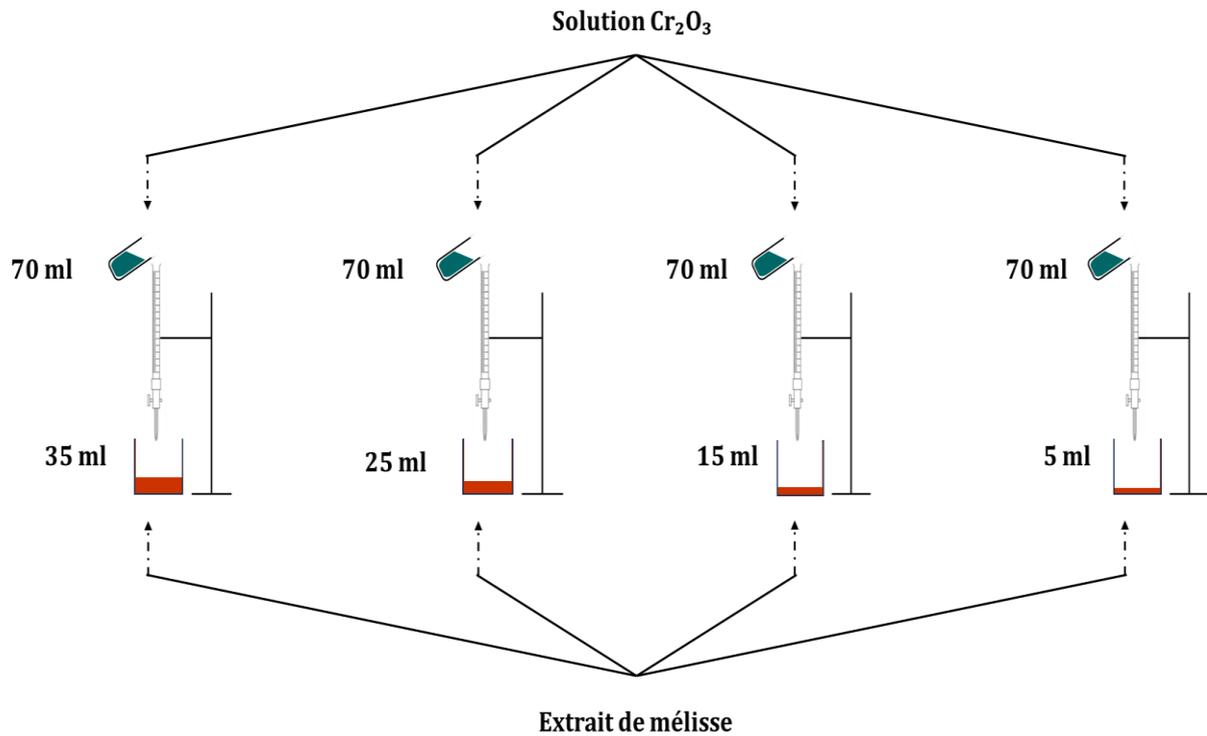


Fig III-7 : Schéma de préparation des nanoparticules du Cr_2O_3 .

III.2.2.4. Protocole de préparation des NPs de Cr_2O_3

L'organigramme ci-dessous (Fig III-8) représente le protocole suivi pour préparer les nanoparticules d'oxyde de chrome Cr_2O_3 par le procédé Sol-gel.

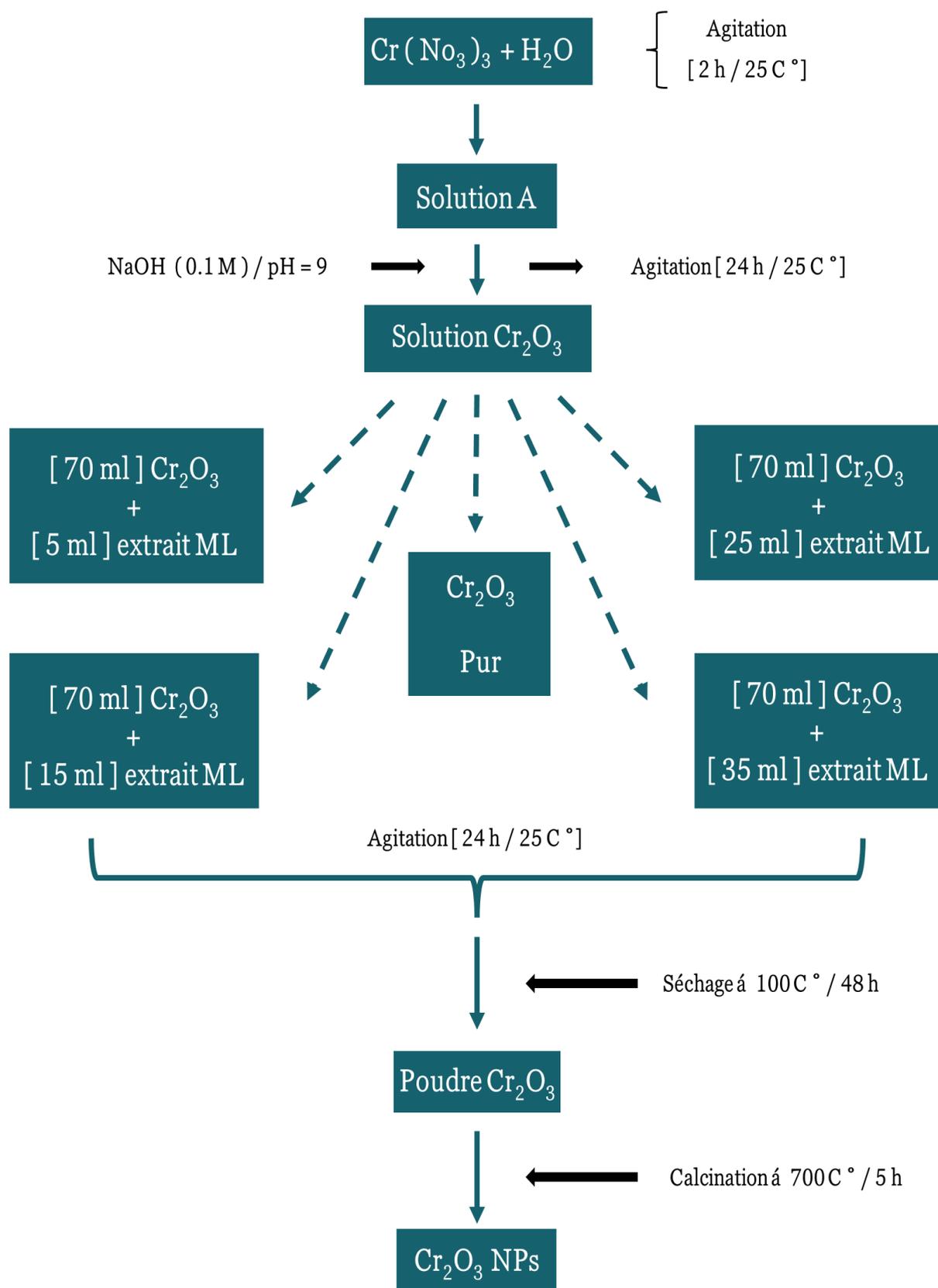


Fig III-8 : Protocole de préparation des nanoparticules du Cr_2O_3 .

III.3. Résultats expérimentaux obtenus

III.3.1. Caractérisation des nanoparticules du Fe_3O_4

III.3.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre à rayons X de marque Rigaku Mini Flex 600W qui se trouve au sein de Laboratoire de Synthèse et de Catalyse à l'Université Ibn Khaldoun Tiaret. La figure ci-dessous (Fig III-9) représente les diffractogrammes DRX de nos échantillons. Ces derniers ont été synthétisés par la méthode de synthèse Sol-gel puis calcinés dans un four électrique à la température 700°C pendant 5 heures. Les diffractogrammes présentent plusieurs pics de diffraction à $2\theta = 29^\circ, 33^\circ, 35^\circ, 43^\circ, 54^\circ, 57^\circ, 63^\circ, 72^\circ, 75^\circ$ et 83° correspond aux orientations (hkl) : (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533) et (642) respectivement. Ces pics confirment la formation de notre oxyde Fe_3O_4 selon la carte JCPDS N°:65-3107 [26].

Nous avons observé dans ces diffractogrammes, la présence de certains pics de diffraction (pics de très faibles intensités), ces derniers sont dus aux nombreux complexes qui se trouvent dans l'extrait de notre plante utilisée. L'identification de ces composantes nécessite des techniques de caractérisation supplémentaires ; Ça sera inshallah l'objectif du prochain travail de master.

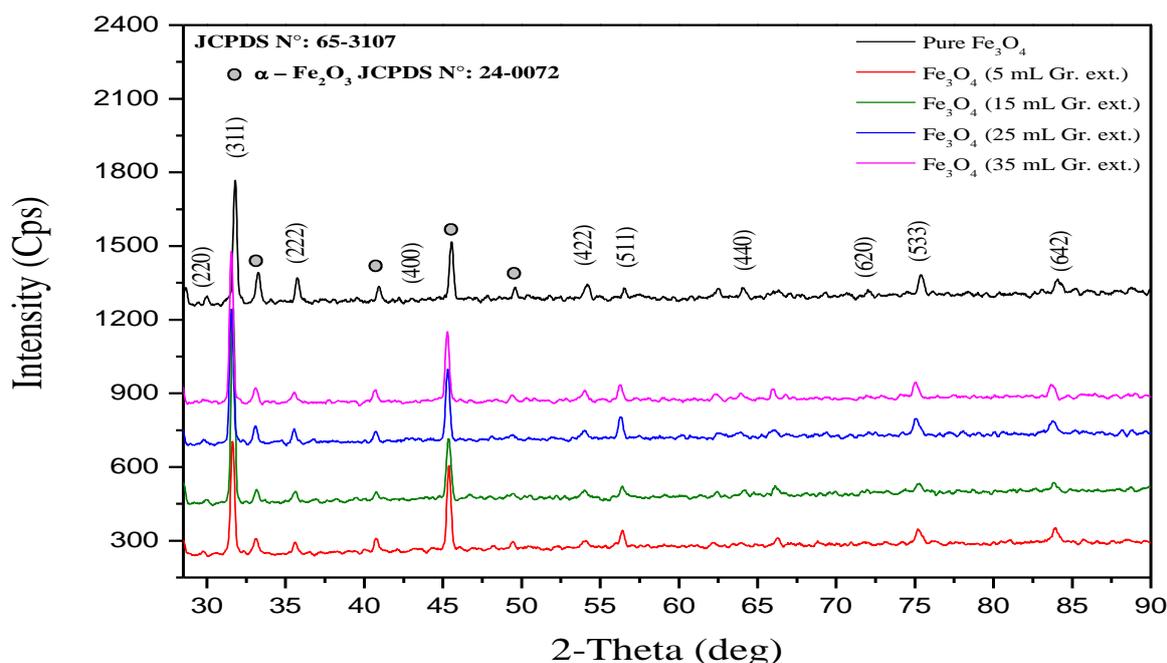


Fig III-9: Diffractogrammes DRX des nanoparticules Fe_3O_4 .

Calcul de la taille moyenne de particule

La taille moyenne de particule des nanoparticules de Fe_3O_4 a été calculé en utilisant l'équation de Debye-Scherrer [26], cette relation est donnée par :

$$D = \frac{0.9.\lambda}{\beta.\cos(\theta)}$$

Avec : β est la largeur á mi-hauteur du pic principale (FWHM).

λ est la longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

θ est l'angle de la diffraction (rad).

D est la taille moyenne de particule (nm).

Les valeurs de la taille moyenne de particule de NPs de Fe_3O_4 obtenues sont listées dans le [tableau III-1](#).

Echantillons	2 θ (deg)	FWHM (deg)	D (nm)
Fe_3O_4 pur	31.792	0.28	28.2564
Fe_3O_4 (5mL . GR . ext)	31.614	0.189	45.0233
Fe_3O_4 (15mL . GR . ext)	31.645	0.169	49.6758
Fe_3O_4 (25mL . GR . ext)	31.563	0.195	42.3617
Fe_3O_4 (35mL . GR . ext)	31.531	0.185	45.0056

Tableau III-1 : Taille moyenne de particule des nanoparticule de fer Fe_3O_4

A partir des résultats présentés ici nous avons observé que l'addition de l'extrait de la grenade augmente la taille des nanoparticules d'oxyde de fer Fe_3O_4 , alors pour cette raison nous avons constaté que l'utilisation de cette plante n'est pas bonne pour le domaine médical.

III.3.1.2. Analyse par la spectroscopie FT-IR

Pour confirmer la formation de notre oxyde Fe_3O_4 , nous avons caractérisé ce dernier par la spectroscopie FT-IR en utilisant un spectrophotomètre SHUMADZU-8400 qui se trouve au niveau de laboratoire de Génie Physique (LGP) á l'Université IBN-Khaldoun - Tiaret . La figure ci-dessous ([Fig III-10](#)) présente les spectres de transmission IR en fonction du nombre d'onde (σ) . Á partir de ces spectres nous avons observé deux bandes autour de 3436 cm^{-1} et 1611 cm^{-1}) qui sont attribuées á la vibration du

groupement OH de la phase aqueuse [27]. Les bandes observées à 2923 cm^{-1} et 2877 cm^{-1} désignent la vibration d'étirement des liaisons de méthyl C-H asymétrique et symétrique respectivement [28]. La liaison du COO atmosphérique a été observée à 2360 cm^{-1} [28]. La bande située à 1362 cm^{-1} indique la présence des ions carboxylate -COO- [27]. La bande observée à 1078 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C-O des groupements alcools, acides carboxyliques, ester et éther [28]. La vibration de la liaison Fe-O est caractérisée par les fréquences allant du 550 cm^{-1} au 630 cm^{-1} [29].

A propos ces résultats FT-IR nous avons observé que l'intensité des pics est diminuée suite à l'augmentation de la quantité de l'extrait de la grenade ; cela pourrait être due à l'effet de l'extrait sur le changement structural des nanoparticules. Le pic à 3327 cm^{-1} reflétait différents groupes fonctionnels ; notamment les alcools, les phénols, les acides carboxyliques et les groupes amide.[30]

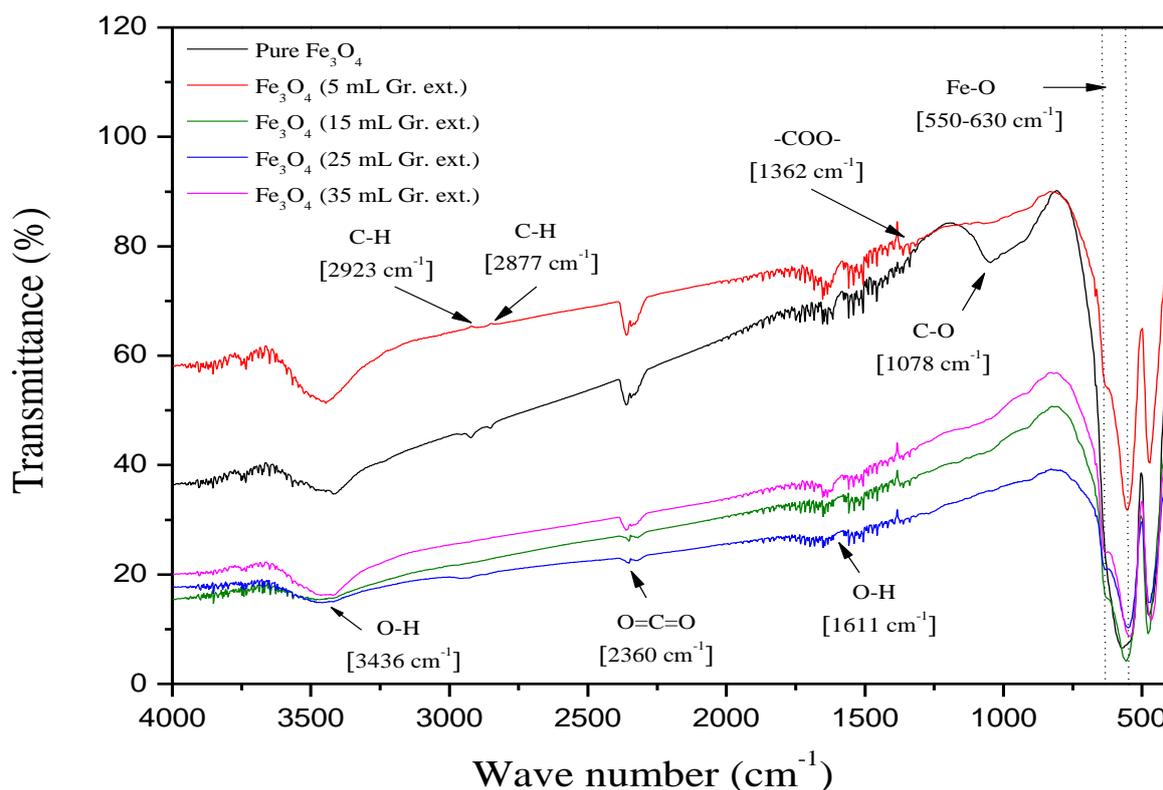


Fig III-10: Spectres FT-IR des nanoparticules Fe_3O_4 .

III.3.2. Caractérisation des nanoparticules de chrome Cr_2O_3

III.3.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) en utilisant le même diffractomètre DRX mentionné ci-dessus. La figure ci-dessous (Fig III-11) représente les diffractogrammes de nos échantillons. Ces derniers ont été synthétisés par la méthode Sol-gel puis calcinés à $700\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 heures. Les diffractogrammes présentent plusieurs pic de diffraction à $2\theta = 24^\circ, 33^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 42^\circ, 45^\circ, 49^\circ, 52^\circ, 56^\circ$ et 64° . Correspondent aux orientation (hkl) : (012), (220), (110), (006), (113), (202), (024), (116), (122) et (214) respectivement. Ces pics confirment la formation de notre oxyde, selon la carte JCPDS N°: 74-0326 [31].

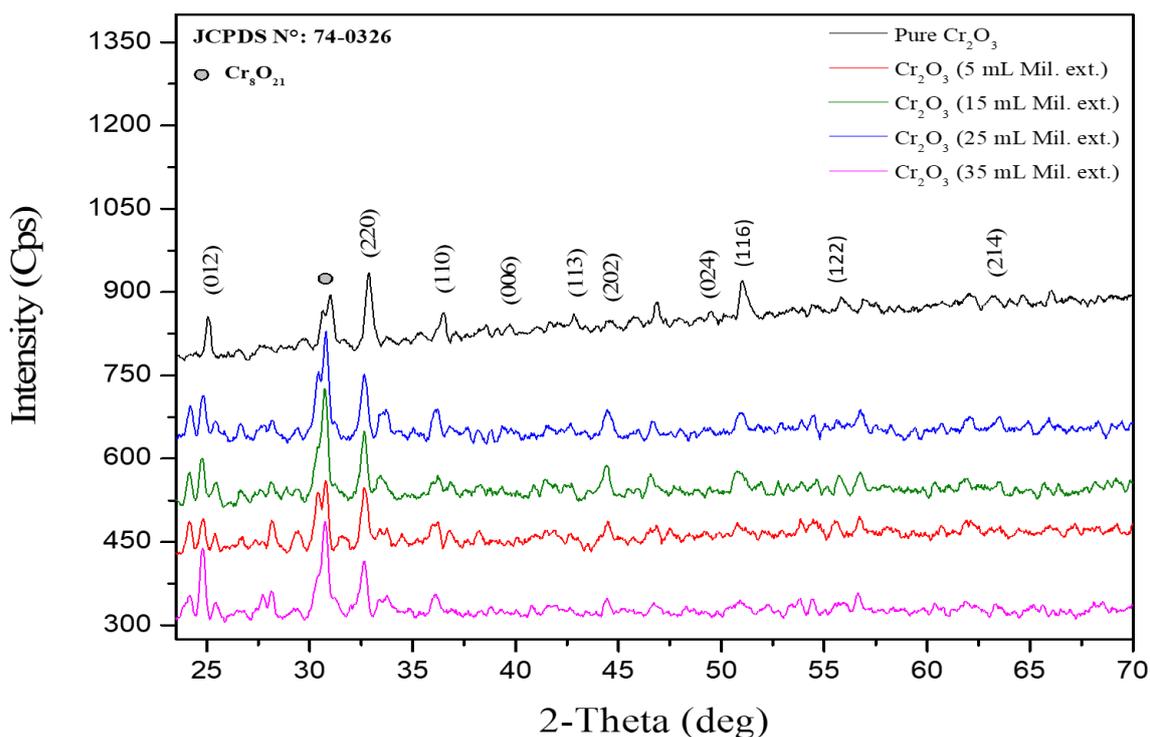


Fig III-11: Diffractogrammes DRX des nanoparticules Cr_2O_3 .

Calcul de la taille moyenne de particule

Les valeurs de la taille moyenne de particule de NPs de Cr_2O_3 obtenues sont listées dans le [tableau III-2](#)

	2θ (deg)	FWHM (deg)	D (nm)
Cr₂O₃ pur	32.876	0.378	21.91
Cr₂O₃ (5mL . Mil . ext)	30.784	0.407	20.25
Cr₂O₃ (15mL . Mil . ext)	30.735	0.491	16.78
Cr₂O₃ (25mL . Mil . ext)	30.802	0.517	15.94
Cr₂O₃ (35mL . Mil . ext)	30.753	0.446	18.47

Tableau III-2 : Taille moyenne de particule des nanoparticules de chrome Cr₂O₃.

En ce qui concerne l'oxyde de chrome (Cr₂O₃) nous avons remarqué que l'addition de l'extrait de la mélisse diminue la taille des nanoparticules, alors pour cette raison nous avons constaté que l'échantillon : Cr₂O₃ (25mL . Mil . ext) sera le meilleur matériau pour le domaine médical exceptionnellement pour les traitement des cancer.

III.3.2.2. Analyse par la spectroscopie FT-IR

Pour confirmer la formation des nanoparticules d'oxyde de chrome Cr₂O₃, nous avons caractérisé ce dernier par la spectroscopie FT-IR en utilisant le spectrophotomètre SHIMADZU 8400 cité ci-dessus. La figure ci-dessous (Fig. III-12) présente les spectres de la variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde. À partir de ces spectres nous avons observé une large bande autour de 3480 cm⁻¹, cette dernière est attribuée à la vibration du groupement OH de la molécule d'eau absorbée par l'échantillon [32]. La vibration de la liaison C=C du groupement alcynes, est caractérisée par la bande située à 2300 cm⁻¹ [33]. La bande située à 1646 cm⁻¹ illustre la vibration de la liaison C=O [34]. La vibration du méthyle C-H est observée à 1428 cm⁻¹ [34]. L'intervalle de fréquences du 902 cm⁻¹ à 952 cm⁻¹ désigne la vibration de la liaison Cr =O [32]. La bande à 839 cm⁻¹ montre la vibration de la liaison C-C [34]. L'intervalle du 430 cm⁻¹ à 685 cm⁻¹ indique la vibration de la liaison Cr-O [35].

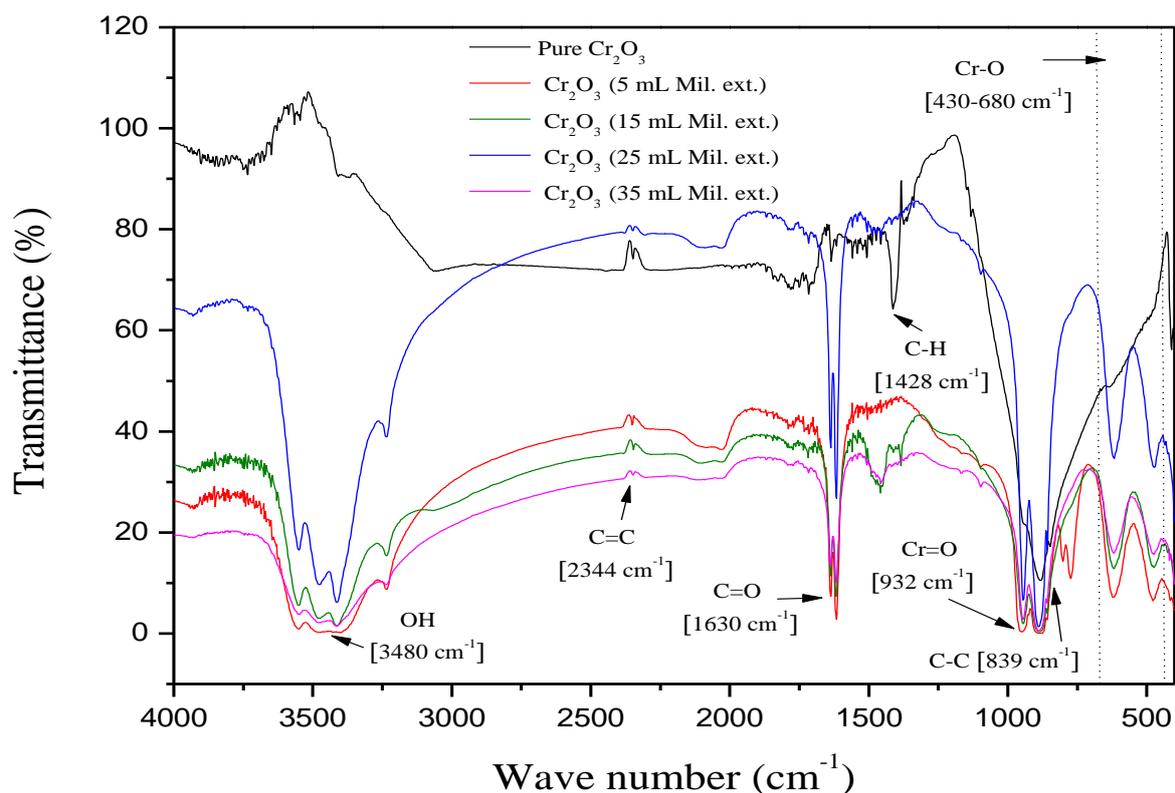


Fig III-12: Spectres FT-IR des nanoparticules Cr_2O_3 .

III.3.2.3. La spectroscopie UV-Visible

La figure ci-dessous (Fig III-13) représente la variation de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ) d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . À partir de cette figure on observe une faible absorption (3.2 % à 4.6 %) pour tous les échantillons synthétisés dans les deux domaines UV et Visible. Une légère diminution de l'absorbance suite à l'augmentation de la quantité de l'extrait a été remarquée, cela peut être due à la composition interne de l'extrait de la mélisse.

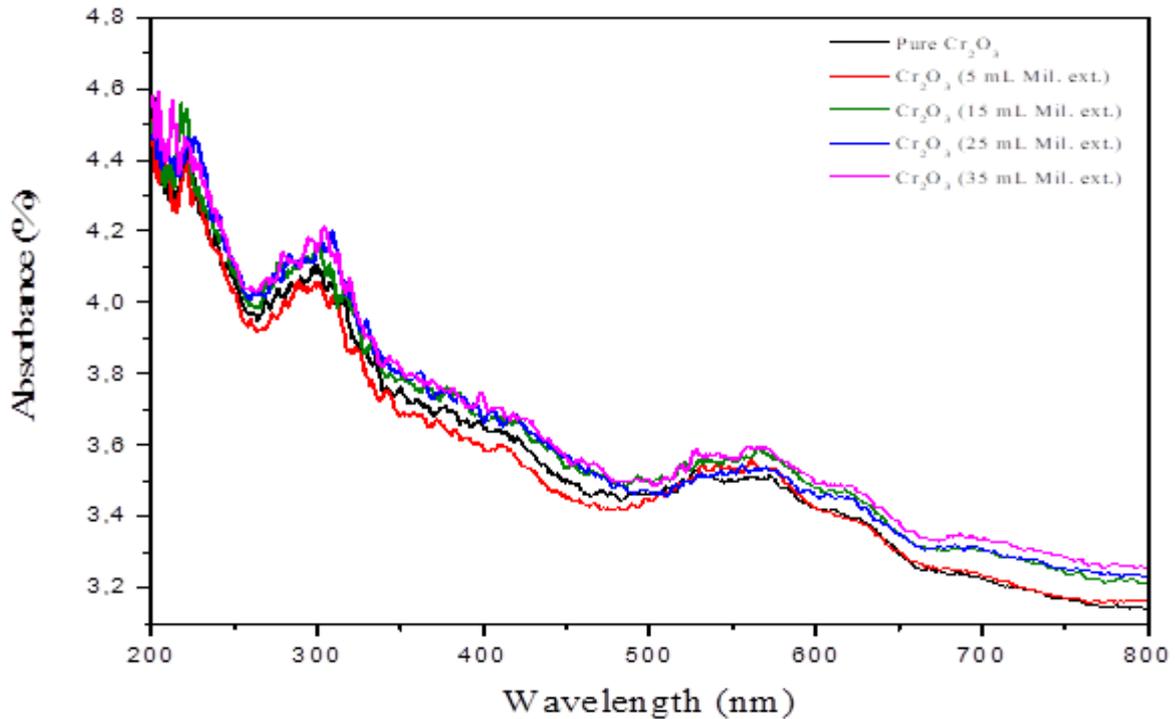


Fig III-13 : Variation de l'absorbance UV-Visible en fonction de la longueur d'onde d'oxyde de chrome Cr_2O_3

Détermination du gap optique

Le gap optique (E_g) est une grandeur physique désigne la largeur de la première transition permise dans la bande interdite. Il peut être obtenue à partir du spectre de l'absorbance ou de la transmission, on utilisant la relation de Tauc.

La transition d'un électron excité de la bande de valence vers la bande de conduction est due à l'absorption d'un photon de longueur d'onde correspondant à l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur.

Pour les matériaux cristallins, la variation du coefficient d'absorption par rapport à l'énergie des photons ($h\nu$) pour la transition bande-à-bande directe a la forme de :

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

Avec :

α (cm⁻¹) est le coefficient d'absorption déterminée par la formule suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

L'énergie des photons incidents ($h\nu$) peut être calculée comme suit :

$$hv = \frac{hc}{\lambda}$$

Les tracés de la densité optique (αhv) en fonction de l'énergie (hv) pour tous les échantillons synthétisés sont présentés dans les figures ci-dessous :

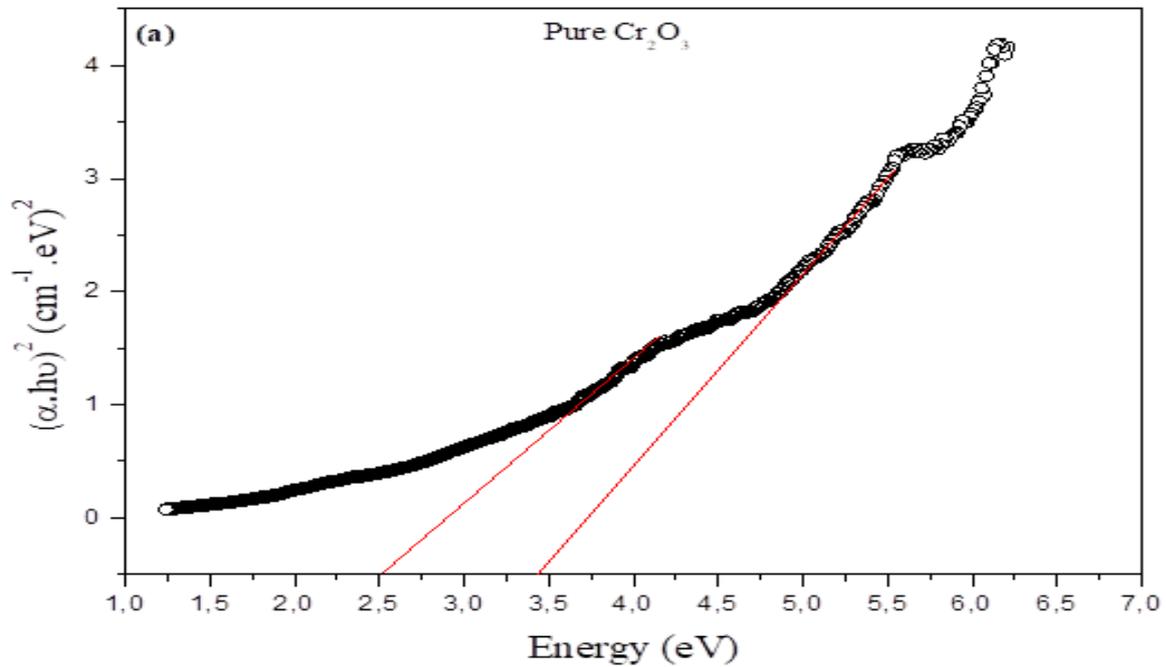


Fig III-14 : Variation de la densité optique en fonction de l'énergie d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (pur)

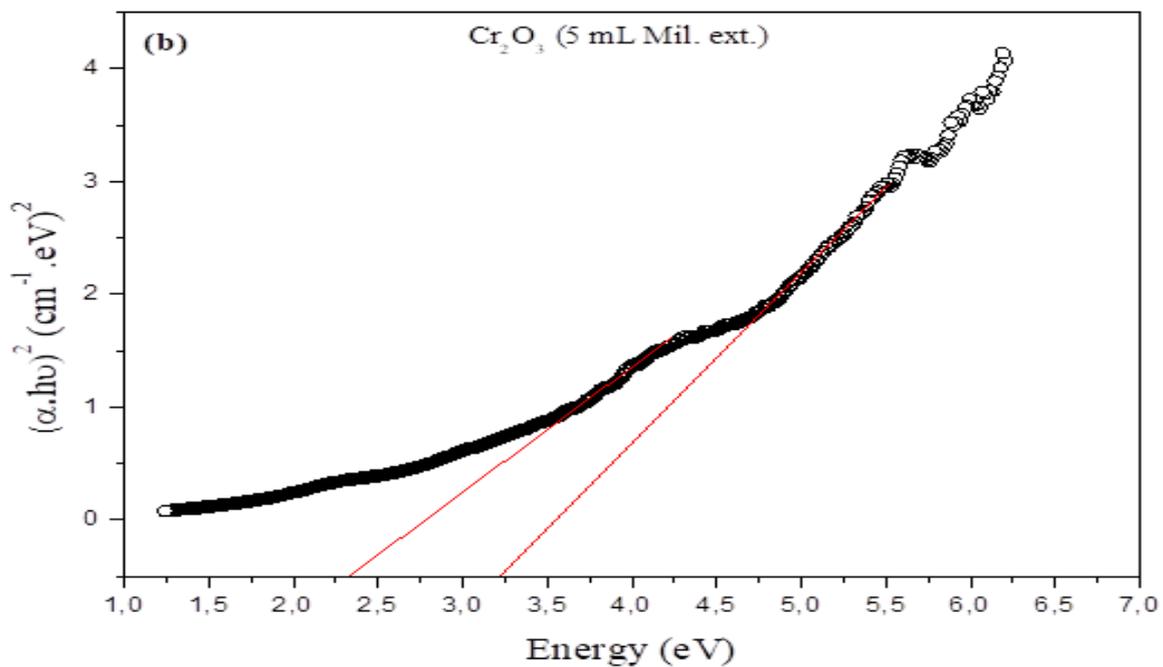


Fig III-15 : Variation de la densité optique en fonction de l'énergie d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (5 ml.Mil.ext)

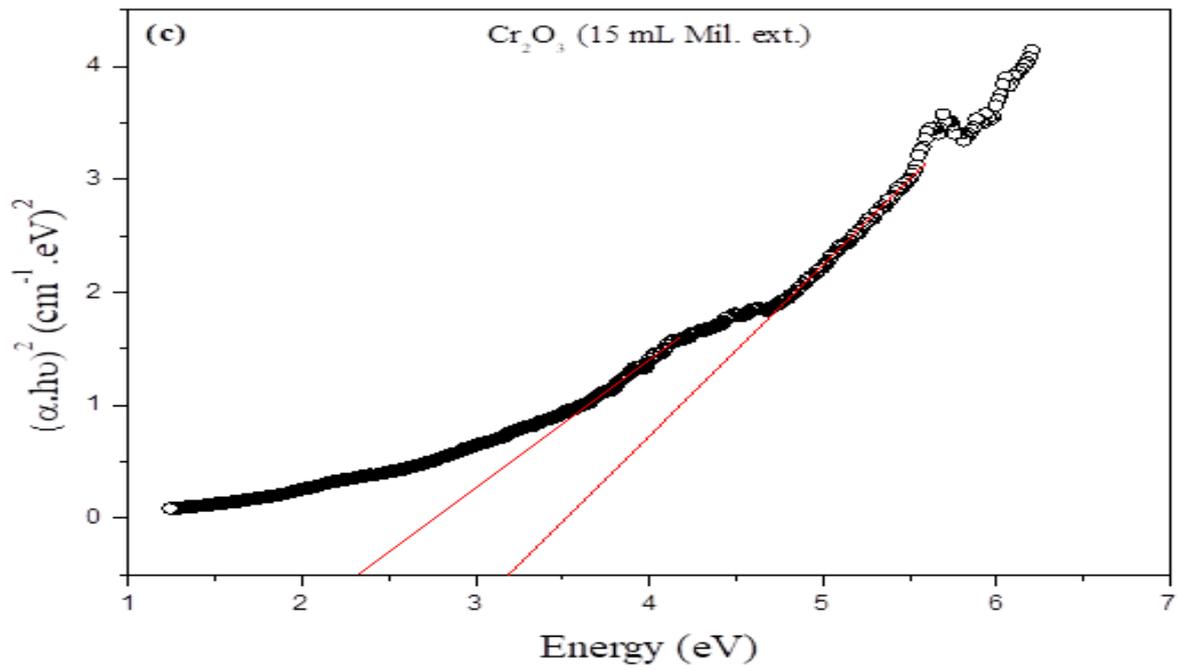


Fig III-16 : Variation de la densité optique en fonction de l'énergie d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (15 ml.Mil.ext)

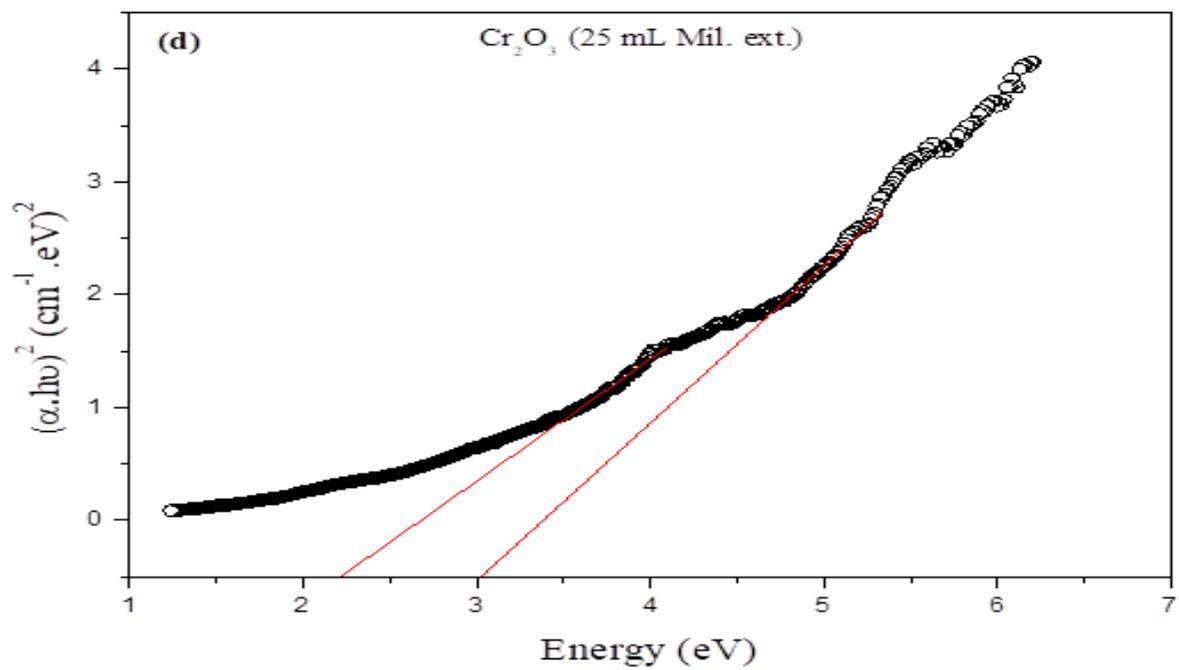


Fig III-17 : Variation de la densité optique en fonction de l'énergie d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (25 ml.Mil.ext)

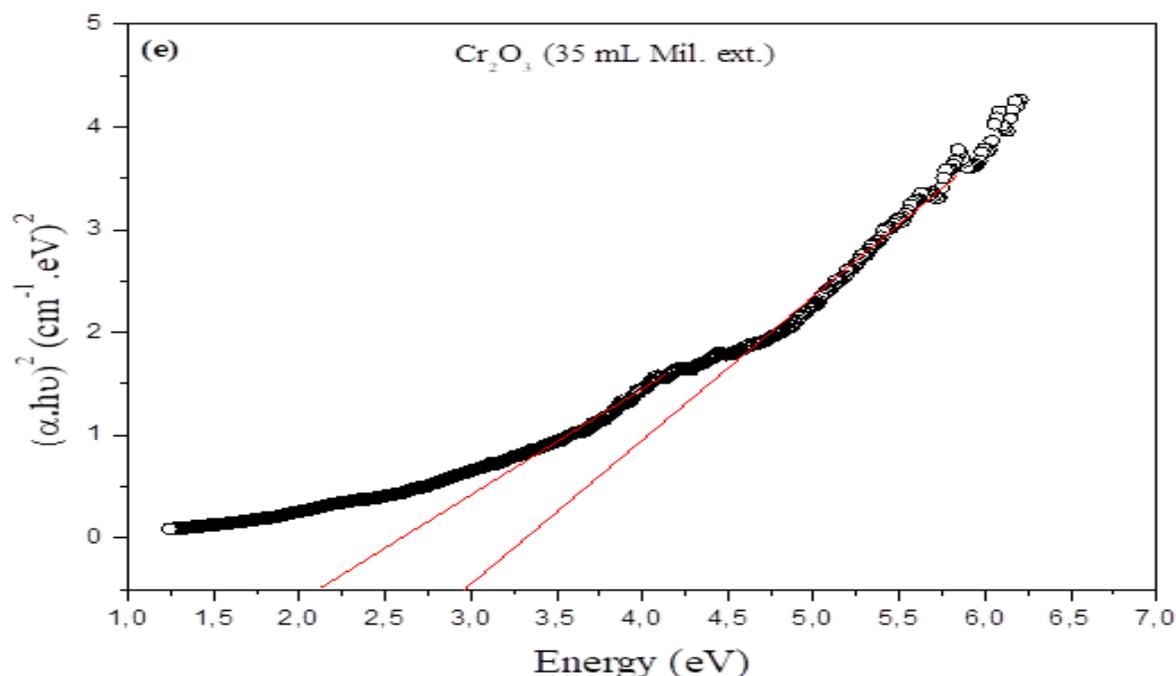


Fig III-18 : Variation de la densité optique en fonction de l'énergie d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (35 ml.Mil.ext)

Les valeurs du gap optique calculées on utilisant la relation de Tauc sont listées dans le tableau ci-dessous :

Samples	Optical band energy E_g (eV)	
	1 st direct transition	2 nd direct transition
Cr_2O_3 pur	2.514	3.433
Cr_2O_3 (5 mL Mil. ext.)	2.343	3.228
Cr_2O_3 (15 mL Mil. ext.)	2.331	3.209
Cr_2O_3 (25 mL Mil. ext.)	2.219	3.032
Cr_2O_3 (35 mL Mil. ext.)	2.122	2.970

Tableau III-3 : Valeurs du gap optique d'oxyde de chrome Cr_2O_3

Pour mieux voir la variation du gap optique en fonction de la quantité d'extrait de la plante nous avons tracé sur la figure les courbes de variation du gap optique en fonction de cette dernière.

Pour les deux transitions nous avons observé que la valeur du gap optique est diminuée suit à l'augmentation de la quantité l'extrait de la mélisse, cela présent un très bon signe pour l'utilisation de ces nanoparticules dans le domaine énergétique (fabrication des cellules solaire).

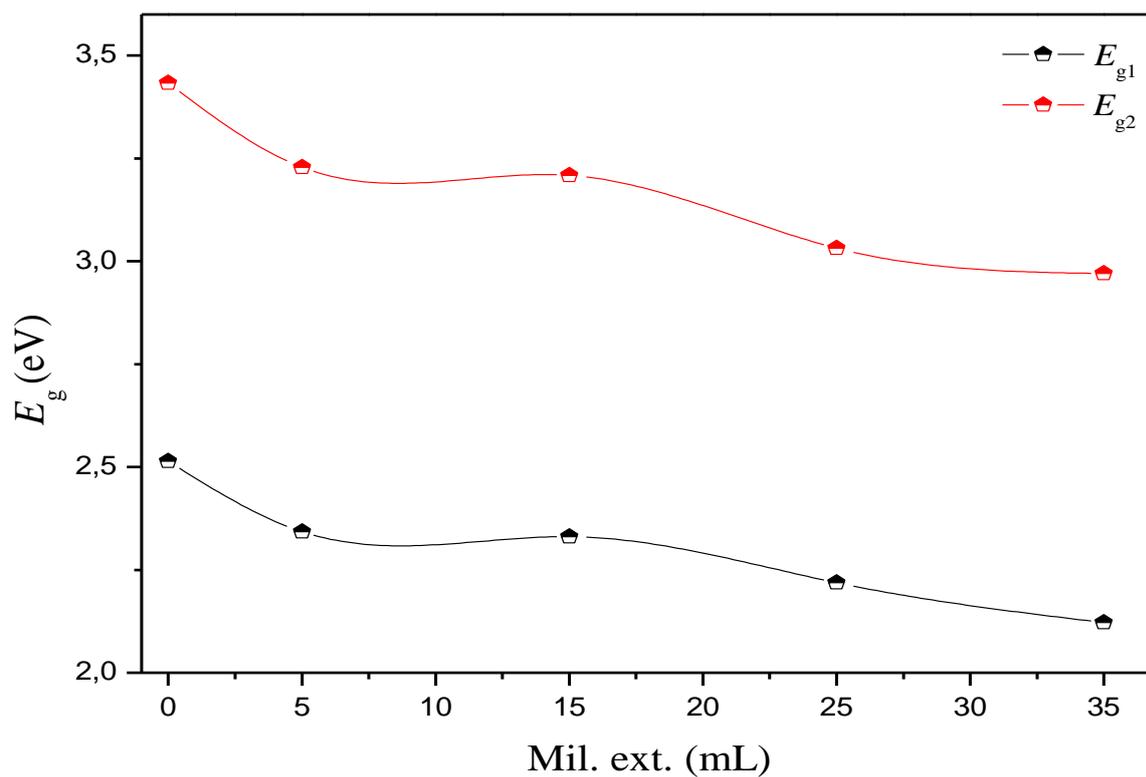


Fig III-19 : Variation de l'énergie du gap en fonction de la quantité de l'extrait de la mélisse.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la procédure de synthèse verte d'oxyde de fer Fe_3O_4 et d'oxyde de chrome Cr_2O_3 en utilisant les extraits des plantes de grenade et de la mélisse. Trois techniques de caractérisation (la diffraction des rayons X, la spectroscopie FT-IR et la spectroscopie UV-Visible) ont été utilisées pour étudier les propriétés physico-chimiques des nanoparticules synthétisées. Les résultats expérimentaux obtenus ont été présentés et interprétés.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Dans ce travail nous avons synthétisé nos oxydes de fer Fe_3O_4 et de chrome Cr_2O_3 par le procédé Sol-gel en utilisant la nouvelle voie de synthèse qui est la chimie verte.

Nous avons préparé avec succès des poudres des oxydes cités ci-dessus en utilisant la technique sol-gel afin d'étudier leurs propriétés structurales et optiques.

Nos échantillons obtenus ont été analysés en utilisant les différentes techniques de caractérisation disponibles au niveau de nos laboratoires qui sont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FT-IR) et la spectroscopie UV-Visible.

Notre étude fait ressortir les résultats suivants:

Pour l'oxyde de fer (Fe_3O_4); l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) confirme la formation de notre oxyde selon la carte JCPDS N°:65-3107.

Les valeurs de la taille de particules calculées en utilisant la relation de Debye Scherrer confirment la formation des nano particules avec des tailles comprises entre (28.25 nm et 49.67 nm).

A partir des résultats présentés précédemment nous avons observé que l'addition de l'extrait de la grenade augmente la taille des nanoparticules d'oxyde de fer Fe_3O_4 , alors pour cette raison nous avons constaté que l'utilisation de cette plante n'est pas bonne pour le domaine médical.

Les groupements fonctionnels observés par la spectroscopie FT-IR, montrent clairement la formation de notre oxyde Fe_3O_4 .

A propos ces résultats FT-IR nous avons observé que l'intensité des pics est diminuée suite à l'augmentation de la quantité de l'extrait de la grenade; cela pourrait être due à l'effet de l'extrait sur le changement structurel des nanoparticules. Le pic à 3327 cm^{-1} reflétait différents groupes fonctionnels; notamment les alcools, les phénols, les acides carboxyliques et les groupes amide.

En ce qui concerne notre deuxième oxyde (Cr_2O_3), les résultats obtenus par la diffraction des rayons X sont en bon accord avec les résultats publiés précédemment par plusieurs auteurs a propos la structure hexagonale carte JCPDS N°: 74-0326.

Conclusion Générale

Pour ce dernier les tailles de particules obtenues sont comprises entre (15.94 nm et 21.91 nm).

En ce qui concerne l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) nous avons remarqué que l'addition de l'extrait de la mélisse diminue la taille des nanoparticules, alors pour cette raison nous avons constaté que l'échantillon : Cr_2O_3 (25mL . Mil . ext) sera le meilleur matériau pour le domaine médical exceptionnellement pour les traitement des cancer.

En utilisant la spectroscopie FT-IR, nous avons prouvé la formation des nanoparticules Cr_2O_3 .

La spectroscopie UV-Visible pour l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , montre une très faible absorbance (du 3.1% au 4.6%) pour les deux régions ultraviolet et visible. on observe aussi que les pics d'absorption ne décalent pas (ils gardent les mêmes positions).

Par l'utilisation de la relation de Tauc nous avons calculé les valeurs du gap optique pour tous les échantillons d'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

Ces valeurs étaient variées du 2.122 eV au 2.514 eV pour les transitions directes, et du 2.970 eV au 3.433 eV pour les transitions indirectes. à partir de ces résultats nous avons constaté que notre oxyde présente un comportement semi-conducteur.

Pour les deux transitions nous avons observé que la valeur du gap optique est diminuée suit à l'augmentation de la quantité l'extrait de la mélisse, cela présent un très bon signe pour l'utilisation de ces nanoparticules dans le domaine énergétique (fabrication des cellules solaire).

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de MEB et de la DSC sont envisagées dans un prochain travail dans le cadre de la recherche au niveau de notre laboratoire.

Références

Références

- [1] Z.I. Takai , M.K. Mustafa , S. Asman and K.A. Sekak , Preparation and Characterization of Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles By Sol-Gel Method , International Journal of Nanoelectronics and Materials (2019)
- [2] B. Maunit , Etude de l'ablation-ionisation résonante des oxydes de fer : spéciation et analyse in situ : application à l'étude des interactions biologiques en présence ou non d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. Université Paul Verlaine - Metz (1996)
- [3] L.S. Ganapathe , M.A. Mohamed , R.M. Yunus , D.D. Berhanuddin , Magnétite (Fe₃O₄) Nanoparticles in Biomedical Application: From Synthesis to Surface Fonctionnalisation , Magnetochemistry (2020)
- [4] M.D. Nguyen , T. Hung-Vu, S. Xu , T. R. Lee , Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures Synthesis Magnetic Properties Surface Functionalization and Emerging Applications , Appl Sci (2021)
- [5] H.M. Elsayed Ahmed , S. Afridi , A.T. Khalil , Z. Tanzeel , M. Ali, M.M. Alam, I. Aamer , Z.K. Shinwari , M. Maaza , Phyto-fabricated Cr₂O₃ nanoparticle for multifunctional biomedical applications , Nanomedicine-London (2020)
- [6] X. Huang. Défauts ponctuels dans Cr₂O₃ et oxydation d'un alliage Ni-30Cr à haute température : approches expérimentale et numérique. Science des matériaux ,Université Grenoble Alpes (2022)
- [7] S.A. Makhlof , Magnetic properties of Cr₂O₃ Nanoparticles , Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2004)
- [8] S. Ghotekar , S. Pansambal , M. Bilal , S.S. Pingale , R. Oza , Environmentally friendly synthesis of Cr₂O₃ nanoparticles: Characterization, applications and future perspective , Case Studies in Chemical and Environmental Engineering (2021)
- [9] S.A. Khan , S. Shahid , S. Hanif , H.S. Almoallim , S.A. Alharbi , H. Sellami . Green Synthesis of Chromium Oxide Nanoparticles for Antibacterial, Antioxidant Anticancer, and Biocompatibility Activities. Int. J. Mol. Sci . (2021)
- [10] P. Zhenzhao , X. Zheng, L. Zhiguo , Progress on Synthesis and Applications of Cr₂O₃ Nanoparticles , Journal of Nanoscience and Nanotechnology (2016)
- [11] I . Hmid , CONTRIBUTION A LA VALORISATION ALIMENTAIRE DE LA GRENADE MAROCAINE (Punica Granatum L.) : CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE, BIOCHIMIQUE ET STABILITE DE LEUR JUS FRAIS. Alimentation et Nutrition. Université d'Angers (2013)
- [12] N. Ronat . La mélisse (Melissa officinalis) , Sciences pharmaceutiques , Hal open science (2001)
- [13] P.G. Jamkhande , N.W. Ghule , A.H. Bamer c, M.G. Kalaskar , Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications Journal of Drug Delivery Science and Technology (2019)
- [14] D. Titus , E. J. J. Samuel , S. M. Roopan , Chapter 12 - Nanoparticle characterization techniques , Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles (2019)

Références

- [15] A. Tavakoli, M. Sohrabi, A., Kargari , A review of methods for synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds, chemical papers (2007)
- [16] S. Komarneni , Nanophase materials by hydrothermal , microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods, Current science (2003)
- [17] P.A. Pandey , G.R. Bell, J.P. Rourke , A.M. Sanchez , M.D. Elkin, B.J. Hickey, N.R. Wilson Physical vapor deposition of metal nanoparticles on chemically modified graphene: observations on metal–graphene interactions , Small (2011)
- [18] R.R. Bhosale , A.S. Kulkarni , S.S. Gilda , N.H. Aloorkar , R.A. Osmani, B.R. Harkare , Innovative eco-friendly approaches for green synthesis of silver nanoparticles, Int.J. Pharm. Sci. Nanotech. (2014)
- [19] F. Adam , C. Thiam-Seng , J. Andas ,A simple template-free sol–gel synthesis of spherical nano silica from agricultural biomass , J Sol-Gel Sci Technol (2011)
- [20] M. Parashar , V.K. Shukla , R. Singh , Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications , Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2019)
- [21] Hanawalt , J.D. Rinn , L.K. Frevel , Chemical Analysis by X-Ray Diffraction. Analytical Chemistry
- [22] B. E. Warren , X-Ray Diffraction Methods , Journal of Applied Physics (1941)
- [23] Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy , Thermo Nicolet Corporation (2001)
- [24] Chapter 3, Characterization Techniques and Instrumentation
- [25] M.S.H. Akash , K. Rehman , Essentials of Pharmaceutical Analysis (2020)
- [26] R. Han , Wei Li , W. Pan , M. Zhu , D. Zhou , Fa-shen Li , 1D Magnetic Materials of Fe₃O₄ and Fe with High Performance of Microwave Absorption Fabricated by Electrospinning Method , SCIENTIFIC REPORTS (2014)
- [27] M. SENTHIL , C. RAMESH , BIOGENIC SYNTHESIS OF Fe₃O₄ NANOPARTICLES USING TRIDAX PROCUMBENS LEAF EXTRACT AND ITS ANTIBACTERIAL ACTIVITY ON PSEUDOMONAS AERUGINOSA , Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures (2012)
- [28] 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)
- [29] F. Hidayanto , H. Sutanto , P. Priyono , E. Hidayanto , A.A. Wibowo , P. Triadyaksa , SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Fe₃O₄ NANOPARTICLES FROM IRON SAND WITH SONOCHEMICAL METHOD , Rasayan Journal of Chemistry (2020)
- [30] M. Yusefi, K. Shameli, R.R. Ali, S.-W. Pang, S.-Y. Teow, Evaluating Anticancer Activity of Plant-Mediated Synthesized Iron Oxide Nanoparticles Using Punica Granatum Fruit Peel Extract, Journal of Molecular Structure (2020)

Références

- [31] J. Iqbal, B.A. Abbasi , A. Munir , S. Uddin , S. Kanwal , T. Mahmood , Facile green synthesis approach for the production of chromium oxide nanoparticles and their different in vitro biological activities , *Microscopy Research and Technique* (2020)
- [32] P. SANGWAN , H. KUMAR , SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND ANTIBACTERIAL ACTIVITIES OF CHROMIUM OXIDE NANOPARTICLES AGAINST KLEBSIELLA PNEUMONIAE , *Asian journal of pharmaceutical and clinical research* (2017)
- [33] W.G. Adnan, A.M. Mohammed , Green synthesis of chromium oxide nanoparticles for anticancer, antioxidant and antibacterial activities , *Journal Pre-proofs* (2023)
- [34] H.M. Kamari , N.M. Al-Hada , A.A. Baqer , A.H. Shaari , E. Saion , Comprehensive study on morphological, structural and optical properties of Cr₂O₃ nanoparticle and its antibacterial activities , *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2019)
- [35] M.G. Tsegay , H.G. Gebretinsae , Z.Y. Nuru , Structural and optical properties of green synthesized Cr₂O₃ nanoparticles , *Materials Today: Proceedings* (2020)

Résumé :

Dans ce travail ; des nanoparticules d'oxyde de fer (Fe_3O_4) et de chrome (Cr_2O_3) ont été synthétisées par le procédé Sol – gel en utilisant la chimie verte (l'addition des extraits des plantes comme des précurseurs naturels). Les extraits des plantes utilisés sont l'extrait de la grenade et l'extrait de la mélisse. Les échantillons synthétisés ont été calcinés à température $700\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 heures. Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie FT-IR et la spectroscopie UV-Visible. Comme un résultat intéressant dans ce travail nous avons constaté que l'échantillon : Cr_2O_3 (25 mL.Mil.ext) été le meilleur produit pour le domaine médical exceptionnellement pour les traitement des cancer. La spectroscopie UV-Visible, montre que les nanoparticules d'oxyde de chrome Cr_2O_3 présent un très bon signe pour les utiliser dans le domaine énergétique (fabrication des cellules solaire).

Mots clés : Sol-gel ; La chimie verte ; Cr_2O_3 ; Fe_3O_4 ; Nanoparticules.

Abstract :

In this work, nanoparticles of iron oxide (Fe_3O_4) and chromium (Cr_2O_3) were synthesized by the Sol – gel process using green chemistry (the addition of plant extracts as natural precursors). The plant extracts used are pomegranate extract and lemon balm extract. The synthesized samples were calcined at 700°C for 5 hours. The nanoparticles obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), FT-IR spectroscopy and UV-Visible spectroscopy. As an interesting result in this work we found that the sample: Cr_2O_3 (25 mL.Mil.ext) was the best product for the medical field exceptionally for cancer treatment. UV-Visible spectroscopy shows that Cr_2O_3 chromium oxide nanoparticles present a very good sign to use them in the energy field (manufacture of solar cells).

Keywords : Sol-gel; Green chemistry; Cr_2O_3 ; Fe_3O_4 ; Nanoparticles