

N°d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES



Domaine

Science de la matière

## Mémoire de Master

Option

Chimie environnement

Thème

Mélange d'extrait d'algue avec le chlorure ferrique: vers la synthèse de nano-objets à base de fer

### Présenté par :

DEGHICHE Kamel  
DJILLALI Nouredine

Soutenu publiquement, le 29/09/2016

### Devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> . KADRI Aziz	Professeur	UMMTO	Président
M <sup>me</sup> . MOHELBI Dalila	Maitre de conférence A	UMMTO	Examinatrice
M <sup>elle</sup> . ALI Oumessaad	Maitre de conférence B	UMMTO	Examinatrice
M <sup>r</sup> . MECHOUET Mourad	Maitre de conférence B	UMMTO	Promoteur

**Promotion : 2015/2016**

## REMERCIEMENT

Si cette expérience a été menée à bien c'est grâce à de nombreuses personnes que nous avons rencontrées durant la réalisation de ce travail et que nous souhaitons remercier.

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre du projet de recherche portant sur les nanoparticules lancé par le laboratoire physicochimiques des matériaux (LPCM) à HASNAOUA.

Nous tenons vraiment à exprimer notre profonde reconnaissance et gratitude à nos promoteurs M<sup>r</sup> M. MECHOUET et A. DAHOUMANE, chargés de recherche et chefs de projet, qui ont bien voulu, par leur aimable bienveillance diriger ce travail, qui ont fait preuve d'une grande patience. Leurs conseils, leurs orientations ainsi que leurs qualités humaines et leurs intérêts portés pour notre sujet de recherche nous ont permis de mener à terme ce travail. Leur encadrement était des plus exemplaires.

Nous exprimons également nos remerciements A. KADRI, T. MARZOUK, A. SAIFI ainsi que A. SAAL pour leur accompagnement et gentillesse durant tout le séjour qu'on a passé dans le laboratoire (LPCM).

Remerciement au président de Jury A. KADRI, professeur à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il nous a fait de présider notre Jury mais également, on l'oubliera jamais, pour son amabilité et son altruisme qui n'a d'égal que son statut de professeur, et surtout ses conseils des plus subtils quant à l'élaboration de notre modeste mémoire.

Nous sommes très reconnaissants envers M<sup>me</sup> D. MOHELBI et M<sup>elle</sup> A. Oumessad qui, malgré leurs nombreuses obligations, ont accepté de juger ce travail. Qu'elles trouvent ici l'expression de nos remerciements les plus sincères et nous sommes convaincus que leurs judicieuses remarques nous seront d'une grande utilité.

Nous adressons par la même occasion nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail. Merci à vous tous.

# Dédicace

A mes chers parents qui m'ont beaucoup aidé pour accomplir mon travail, et qui ont veillé, pour que je mène à bien mes études,

A mes frères et ma sœur qui sont là, tout le temps, pour moi, qui par son aide, qui par ses conseils.

A toutes les familles

DJILLALI, SINI, MESTEGHANEMI, MOUFFAK qui étaient à mes côtés, de jour comme de nuit.

A mes amis (es) de l'université UMMTO notamment ceux ou celles de département de Chimie avec lesquels (les)j'ai passés de bons moments durant tous notre cursus universitaire.

AZZOUG Amara, AMMAR Kamel, AZIZ Radia, CHABLI Dihia, FODIL Cherif, HADDAD Zakia, HADJEM Lyes, IFRAH Mouloud

TAMIMOUNT Ratiba, ZEMMOUCHE Samir, TOUMERT Nazim.

Et tous les amis de la commune d'Azeffoun

Nabil, Rida, Lyes, Salim

Noureddine

# Dédicace

A mes chers parents qui m'ont beaucoup aidé pour accomplir mon travail, et qui ont veillé, pour que je mène à bien mes études,

A mes frères, de l'aîné jusqu'au petit, sont là pour m'accompagner, qui par son aide, qui par ses conseils.

A ma femme qui n'a pas cessé de me booster pour continuer mes études et ce vu mon âge.

A mes enfants : Syphax, Rayane et Wassim, les prunelles de mes yeux.

A mes collègues de l'université UMMTO notamment ceux ou celles de la faculté Agrobio : Hassiba, Ferroudja, Abdellah mais aussi et HOUALI, notre Doyen de la FSBSA.

Et surtout mes compagnons de parcours : Nazim, Noureddine, Ferhat, Nassim, Mouloud, Lyes, Cherif, Houcine, Rafik...

Kamel

## Sommaire

Introduction générale.....	1
Références.....	3
<b>CHAPITRE 1 : Etude bibliographique</b>	
<b>I- Introduction :</b> .....	<b>4</b>
I-1 Définition.....	4
I-2 Nanomatériaux.....	4
I-3 Les nanomatériaux enjeux économiques et opportunités .....	4
I-3-1 Chimie et matériaux.....	5
I-3-2 Environnement.....	5
I-3-3 Energie .....	5
I-3-4 Santé .....	5
I-3-5 Automobile .....	6
I-3-6 Electronique et communications .....	6
I-3-7 Verre et articles en verre .....	6
<b>II- Toxicité des nanomatériaux :</b> .....	<b>6</b>
<b>III- Caractérisation des nanoparticules :</b> .....	<b>7</b>
III-1 La diffraction des rayons X(DRX) .....	7
III-2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	8
III-3 La spectroscopie Infrarouge .....	8
<b>IV- Intérêt de l'oxyde de fer :</b> .....	<b>9</b>
<b>V- Méthode de fabrication des nanoparticules métalliques :</b> .....	<b>9</b>
V-1 Élaboration par voie physique .....	10
V-2 Élaboration par voie chimique .....	10
V-3 La biosynthèse.....	11
<b>VI- Généralité sur les algues:</b> .....	<b>11</b>
VI-1 Classification des algues.....	11
VI-1-1 Différents type d'algue .....	12
VI-1-1-1 Algues brunes .....	12
VI-1-1-2 Algues rouges .....	12
VI-1-1-3 Algues vertes .....	12
VI-2 Description de l'algue utilisée .....	12
VI-3 Composition chimique et biochimique de L'Ulva Rigida.....	13

VII- Conclusion :	14
Références	15
<b>CHAPITRE 2 : Etude expérimentale</b>	
I-Introduction :	17
II- Mode opératoire :	17
II-1 Préparation de l'extrait d'Ulva	17
II-2 Préparation de la solution mère de FeCl <sub>3</sub>	18
II-3 Paramètres expérimentales explorés	18
III- Composition du mélange :	19
III-1 Mélange 10ml d'algue + 10ml de sel+80 ml d'eau distillée	19
III-1-1 Etude par coloration	19
III-1-2 Etude par spectroscopie infrarouge	20
III-1-3 Remarque sur les spectres IRTF	22
IV- Différents mélanges d'extrait d'algues-FeCl <sub>3</sub> :	23
IV-1 Etude par coloration des différents mélanges d'extrait d'algues-FeCl <sub>3</sub> :	23
IV-2-Etude par IR des différents mélanges d'algue - FeCl <sub>3</sub>	25
V-Conclusion :	27
VI-Etude par pH-métrie et conductimétrie des différents mélanges :	28
VII- Variation du pH en fonction de la quantité d'algue:	29
VIII-Etude Microscope Electronique à Balayage :	30
VIII-1 Discussion sur les résultats MEB et IRTF :	33
IX Conclusion :	34
Référence	35
Conclusion générale	36

## Les figures

Figure I-1 : Les attentes aujourd'hui et demain .....	4
Figure I-2: Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques.....	10
Figure I-3 : Algue l'Ulva Rigida .....	13
Figure I-4 : la formule de polysaccharides d'Ulva Rigida.....	13
Figure II-1 : protocole expérimental.....	18
Figure II-2: Couleurs du mélange 10ml d'extrait d'algues+ 10ml de sel + 80 ml d'eau distillée avant et après chauffage .....	19
Figure II-3: Superposition de deux spectres, extrait d'algues seul et du mélange (sel / extrait d'algues=10ml/10ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée .....	20
Les bandes apparues .....	21
Figure II-3bis : Superposition de deux spectres, extrait d'algue seul et du mélange (sel /extrait d'algue=10ml/10ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée .....	21
Figure II-2 bis: résultat du mélange obtenu avant et après chauffage .....	24
Figure II-4 : Superposition de deux spectres, extrait d'algues seul et du mélange (sel/ extrait d'algues = 10ml/ 20ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée .....	26
Figure II-5 : Superposition de deux spectres, extrait d'algues seul et du mélange.....	26
(sel/ extrait d'algues =10ml/ 40ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée .....	26
Figure II-6 : Superposition de deux spectres, extrait d'algues seul et du mélange (sel/ extrait d'algues =10ml/ 60ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée .....	27
Figure II-7 : Superposition de deux spectres, extrait d'algues seul et du mélange (sel/ extrait d'algues =10ml/ 80ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée .....	27
Figure II-8 : variation de pH en fonction de la quantité d'extrait d'algues .....	30
Figure II-9 : Images MEB du mélange 10ml d'extrait d'algues+ 10ml de sel + 80ml d'eau distillée chauffé pendant 1h .....	31
Figure II-10: Images MEB du mélange 20ml d'extrait d'algues+ 10ml de sel + 70ml d'eau distillée chauffé pendant 1h .....	32
Figure II-11: Images MEB du mélange 40ml d'extrait d'algues+ 10ml de sel + 50ml d'eau distillée chauffé pendant 1h .....	32
Figure II-12: Images MEB du mélange 60ml d'extrait d'algues+ 10ml de sel + 30ml d'eau distillée chauffé pendant 1h .....	33
Figure II-13: Images MEB du mélange 80ml d'extrait d'algues+ 10ml de sel + 10ml d'eau distillée chauffé pendant 1h.....	33

## Tableau

Tableau II-1 : variation de pH et de conductimétrie avant et après chauffage.....	28
---	----



## Les Abréviations

IR : Spectroscopie de vibration infrarouge

MEB : Microscopie électronique en balayage

MET : Microscopie électronique en transmission

DRX : Diffraction de rayons X

## Les Figures

- Figure I-1 : Les attentes : aujourd'hui et demain** ..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure I-2: Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques**  
..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure I-3 : Représentation de l'Ulvarigida**..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure I-4 : la formule de polysaccharides d'ulvanrigida** ..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure II-1: Couleurs du mélange 10ml d'algue + 10ml de sel + 80 ml d'eau distillée avant et après chauffage** ..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure II-2: Superposition de deux spectres, d'Ulvane seul et du mélange (sel /ulvane : 10ml/10ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée**..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure II-2 bis : Superposition de deux spectres, d'Ulvane seul et du mélange (sel /ulvane : 10ml/10ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée**..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure II-1 bis: résultat du mélange obtenu avant et après chauffage**... Erreur ! Signet non défini.
- Figure II-3 : Superposition de deux spectres, d'Ulvane seul et du mélange (sel/ulvane= 10ml/ 20ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée**..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure II-4 : Superposition de deux spectres, d'Ulvane seul et du mélange (sel/ulvane=10ml/ 40ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée**..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure II-5 : Superposition de deux spectres, d'Ulvane seul et du mélange (sel/ulvane=10ml/ 60ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée**..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure II-6 : Superposition de deux spectres, d'Ulvane seul et du mélange (sel/ulvane=10ml/ 80ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée**..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure II-7 : variation de pH en fonction de la quantité d'extrait d'Ulva** .. Erreur ! Signet non défini.
- Figure II-8 : Images MEB du mélange 10ml d'algue + 10ml de sel + 80ml d'eau distillée chauffé pendant 1h** ..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure II-9: Images MEB du mélange 20ml d'algue + 10ml de sel + 70ml d'eau distillée chauffé pendant 1h** ..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure II-10 : Images MEB du mélange 40ml d'algue + 10ml de sel + 50ml d'eau distillée chauffé pendant 1h** ..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure II-11: Images MEB du mélange 60ml d'algue + 10ml de sel + 30ml d'eau distillée chauffé pendant 1h** ..... Erreur ! Signet non défini.
- Figure II-12: Images MEB du mélange 80ml d'algue + 10ml de sel + 10ml d'eau distillée chauffé pendant 1h** ..... Erreur ! Signet non défini.

## Liste des tableaux

**Tableau II-1 : variation de pH et de conductimétrie avant et après chauffage.....Erreur !**  
Signet non défini.

# INTRODUCTION GENERALE

Les nanosciences ou nanotechnologies constituent un champs d'exploration, de recherche et de développement important depuis le début du XXème siècle, les nanotechnologies notamment reposent sur la capacité de manipuler la matière à l'échelle la plus petite possible, de l'ordre du milliardième de mètre soit  $10^{-9}$ , l'utilisation des nanoparticules à l'échelle mondiale est considérable et ne cesse de s'accroître notamment sur le plan médical, environnemental et industriel.

Nombreux sont les pays qui reconnaissent la nécessité de prendre en compte les nanoparticules dans la réglementation du fait de l'impact économique et sociétal qui en découle, en raison de leur taille, de leur persistance accrue dans l'environnement et des interrogations grandissantes concernant les effets potentiels sur la santé des utilisateurs, de nombreuses inquiétudes ont émergé, suite au décret européen (CE) n° 1907/2006 du parlement européen et du conseil du 18 Décembre 2006, la France impose aux industriels depuis le 1er janvier 2013 de déclarer à l'Agence nationale de sécurité sanitaire la présence de matériau à l'état nanoparticulaire dans leur production, cette mesure permet d'assurer la traçabilité, l'information au public et un recensement des produit mis sur le marché.

L'utilisation des nanoparticules rend possible la création de nouvelles classes de matériaux aux propriétés innovantes. De très nombreux travaux ont été publiés à ce sujet cette dernière décennie et les nanoparticules suscitent toujours beaucoup d'intérêt dans les domaines économique, industriel et médical.

À ce jour, les nanoparticules font partie de notre quotidien. De nombreuses applications industrielles et médicale sont en cours de développement, et sont pour certains, déjà mises en œuvre.

Les nanoparticules produites intentionnellement sont actuellement utilisées dans les produits cosmétiques, d'hygiène (dentifrice), additifs alimentaires, articles de sport, pneus, vêtements, et autres produits de consommation courante. La quantité de nanoparticules synthétisées varie de quelques grammes par an (marqueurs dans l'imagerie biologique) à plusieurs tonnes (noir de carbone utilisé dans la fabrication de pneu de voiture) [1].

Entre 2010 et 2015, les enjeux économiques liés à l'avènement des nanotechnologies au niveau mondial devrait atteindre 1000 milliards d'euro par an tous secteur confondus et concerner l'emploi de plus de deux millions de personnes [2].

Il est alors possible de s'interroger sur les progrès apportés par ces nanoparticules par rapports aux technologies existantes et de l'intérêt de l'utilisation massive des nanoparticules ces dernières années. Des études montrent que certaines propriétés des objets à l'échelle nanométrique

# INTRODUCTION GENERALE

peuvent conférer des comportements spécifiques, exacerbant dans certains cas, leur activité chimique, leur comportement électronique ou magnétique, ou encore, leur potentiel de pénétration dans les organismes vivants.

L'essor des nanoparticules dans les produits de notre quotidien nécessite d'en évaluer les effets sur l'homme et son environnement. À ce jour, les données disponibles concernant l'impact de ces nanoparticules sont nombreuses mais demeurent complexes et incomplètes.

Déterminer l'impact des nanoparticules s'avère particulièrement difficile : multiplicité de celle-ci, propriétés physico-chimiques variées, nombre restreint d'études *in vivo*, multiples voies d'exposition et difficulté de quantifier les doses présentes dans l'organisme. De plus, les résultats des études toxicologiques ne permettent pas d'établir à l'heure actuelle un bilan clair de leur toxicité potentielle.

Ce mémoire a pour but de proposer un système de synthèse des plus simples (méthodes biologiques de synthèses de nano-objets) à même de biosynthétiser les nano-objets, aux propriétés physico-chimiques particulières qui restent à définir, et ce au moyen des algues utilisées comme matière première.

Il comporte deux chapitres distincts, le premier se porte sur l'étude bibliographique balayant sommairement les définitions, les propriétés, et les domaines d'application des nanoparticules mais aussi, au passage, la toxicité qui en découle et le second se porte essentiellement sur la partie expérimentale dans laquelle on a adopté un Protocole expérimental, suffisant pour atteindre l'objectif assigné qui n'est autre que la biosynthèse de nano-objets de fer ou de son oxyde au moyen d'une algue appelée *Ulva Rigida* mélangée avec le chlorure ferrique. Les résultats obtenus sont, à juste titre, plus au moins probants vu leurs cohérences et compatibilités avec ceux obtenus avec la littérature en ce sens que les oxydes de fer ainsi obtenus sont caractérisés aux moyens des techniques d'analyse dont nous nous disposons.

Par ailleurs, Un bilan complet de cette synthèse n'est toutefois pas possible à établir vu son originalité (une approche inédite avec ce type d'algue –*Ulva Régida*–) mais aussi en raison d'autres techniques de caractérisation qui font défaut.

# INTRODUCTION GENERALE

## Références

---

[1]BUZEA C, PACHECO II, ROBBIE K. 2007. Nanomatériaux and nanoparticles : sources and toxicity. *Biointerphases*, 2, 4, 17-71.

[2 ]Afsset. 2006. les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. France. Afsset.

# CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## I- Introduction :

### I-1 Définition

On désigne par nanoscience ou nanotechnologie, l'étude et la manipulation de matériaux aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés diffèrent significativement de celles à plus grande échelle [1].

### I-2 Nanomatériaux

Un nanomatériau est un matériau issu de la manipulation et de contrôle d'atomes ou de petits groupes d'atomes ou de molécules. Ces matériaux sont dotés de nouvelles propriétés uniques, appelées «la nanotechnologie». Ils peuvent avoir l'aspect nanoscopique ou bien macroscopique. Cependant, ils sont structurés à l'échelle nanométriques donnant lieu à de nouvelles propriétés physico-chimiques telles que: réactivité, résistance, biocompatibilité, magnétisme, propriétés optiques [2].

Lorsque quelques centaines à quelques milliers d'atomes s'assemblent pour former un objet de taille nanométrique (1 à 100 nm), on parle de «nanoparticules», dont nous sommes intéressés dans ce présent travail.

### I-3 Les nanomatériaux enjeux économiques et opportunités

Ces matériaux représentent une véritable révolution technologique. De nombreuses applications industrielles et médicales se sont développées ou sont déjà mises en œuvre (figure I-1).



Figure I-1 : Les attentes aujourd'hui et demain

# CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Parmi les domaines d'application concernés nous pouvons citer:

## ***I-3-1 Chimie et matériaux***

Les enjeux de l'industrie chimique portent essentiellement sur le développement de nanocomposites à matrice polymère, l'élargissement des domaines d'application des polymères et l'amélioration de certaines propriétés (allègement et renforcement des structures, amélioration des propriétés optiques, augmentation de la durabilité, mais également résistance au feu, aux températures élevées et aux chocs thermiques).

## ***I-3-2 Environnement***

En matière d'environnement, l'utilisation des nanomatériaux est envisagée pour la réduction des émissions de polluants, le traitement des effluents notamment par photocatalyse et la purification des gaz, la production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer, des analyseurs chimiques spécifiques et multi-substances en temps réel, etc.

## ***I-3-3 Energie***

Les enjeux en matière d'énergie portent plutôt sur l'amélioration des performances des systèmes énergétiques, le développement d'énergies propres et les économies d'énergie, le stockage de l'hydrogène, en l'utilisant en tant que barrière thermique nanostructurée, une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, un éclairage plus économique, des accumulateurs électriques et des cellules de combustion compactes avec de larges surfaces internes, des fenêtres intelligentes et des matériaux isolants plus efficaces, etc.

## ***I-3-4 Santé***

Il s'agit du marché des particules inorganiques utilisées pour produire des agents antimicrobiens, des marqueurs biologiques pour la recherche et le diagnostic, des procédés de séparation biomagnétiques, des vecteurs d'administration de médicaments [4], des milieux de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique [3], des dispositifs orthopédiques et des écrans de protection solaire. Les nanomatériaux peuvent notamment permettre d'améliorer les médicaments actuels et de délivrer des médicaments sur-mesure uniquement à des organes précis.



# CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## *I-3-5 Automobile*

On cherche à utiliser les nanomatériaux dans l'industrie automobile en vue de réduire le poids des véhicules, d'augmenter la résistance des pièces automobiles notamment aux rayures, d'augmenter la tenue à la température de certaines pièces, de diminuer la consommation d'énergie, de limiter les émissions de gaz à effet de serre et d'augmenter la sécurité et le confort des passagers.

## *I-3-6 Electronique et communications*

Dans l'industrie de l'électronique et des communications, les nanomatériaux permettent de nombreuses applications telles que : des mémoires à haute densité [4] et des processeurs miniaturisés, de nouvelles cellules solaires, batteries et cellules à combustion, des composantes digitales logiques, des écrans plats à éclairage brillant et un couplage silice/substances organiques.

## *I-3-7 Verre et articles en verre*

L'industrie du verre souhaite développer des vitrages en verre renforcé en utilisant des composites à matrice verre visant à protéger la surface des verres grâce à des revêtements comportant notamment une fonction anti-pluie, une fonction autonettoyante et des propriétés optiques particulières (fonction réfléchissante, coloration, antireflet, absorption des UV).

## **II- Toxicité des nanomatériaux :**

Le danger potentiel provient de leur petite taille, qui facilite leur passage à travers les cellules de l'organisme par les voies respiratoires, cutanées et digestives, puis vers la circulation sanguine et les organes internes. Les nanoparticules pourraient également servir de cheval de Troie pour les autres polluants présents dans l'environnement. Ces risques sur la santé publique restent encore largement méconnus en raison de l'absence d'études épidémiologiques. En ce qui concerne leurs impacts sur la l'environnement, ils sont encore moins bien connus.

# CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Cependant quelques études de toxicité ont été réalisées, dont les conclusions sont discutées ci-dessous:

- Dans son rapport intitulé « Évaluation des risques liés aux nanomatériaux » [5] publié en mai 2014, l'Anses a mis en évidence les effets des nanoparticules sur la santé humaine: effets cancérigènes, retards de croissance, des anomalies ou malformations, des troubles neurologiques, des phénomènes d'immunosuppression, des réactions d'hypersensibilité et d'allergie.
- De nombreuses études [6] suggèrent que les nanoparticules induisent diverses pathologies : bronchite chronique, fibrose pulmonaire, cancer du poumon, troubles cardio-vasculaires et maladies neurodégénératives.
- Une étude [7] publiée en 2011, dont les résultats indiquent qu'une exposition chronique à ces nanoparticules pourrait entraîner leur accumulation dans le cerveau avec un risque de perturbation de certaines fonctions cérébrales.
- En ce qui concerne le contact avec la peau (solvants, pesticides, crèmes), l'étude [8] menée sur des souris indique que l'oxyde de titane induirait des dommages au niveau des chromosomes et des ruptures des brins d'ADN, pouvant augmenter les risques de développement d'un cancer.

Ces matériaux peuvent aussi entraîner des effets toxiques sur l'environnement avec par exemple un effet antimicrobien lorsqu'ils sont dispersés dans le sol.

## **III- Caractérisation des nanoparticules :**

Dans le but de compréhension des propriétés et des caractéristiques des nanomatériaux, il est donc important de bien mesurer et de caractériser ces matériaux. Les méthodes les plus communément utilisées sont :

### **III-1 La diffraction des rayons X(DRX)**

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique non destructive utilisée pour caractériser la matière cristallisée en déterminant les paramètres du réseau des phases cristallines présentes, ainsi que la taille moyenne de leurs cristallites et ce avec l'aide du

# CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

fichier PCPDF Win (JCPDS Files-ICDD-1997 PCPDF Win - International Center for Diffraction Data).

## III-2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est une technique d'observation des surfaces, dont l'image 3D est reconstruite à partir de l'analyse des électrons incidents et/ou réémis, captés par différents détecteurs qui sont :

- *L'émission d'électrons secondaires (SE ou GSE) : L'image formée par ce signal donnera des informations sur la morphologie, la forme et les dimensions des phases solides.*
- *Les électrons rétrodiffusés (B.S.E. : Back Scattering Electron): Le contraste de l'image est dit atomique ou de composition, car il est fonction du nombre de charges des atomes présents dans le pixel irradié. Par conséquent, les éléments lourds apparaîtront en surbrillance.*

En combinant au MEB un détecteur d'analyse X, il est possible d'effectuer une analyse qualitative locale ou globale de l'échantillon analysé.

Remarque: Pour ce type d'étude on utilise préférentiellement la microscopie électronique transmission (MET), car il présente une meilleure résolution pouvant atteindre 1nm. Cependant, il est difficile à mettre en œuvre.

## III-3 La spectroscopie Infrarouge

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon et permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Dans notre cas, cette technique peut nous renseigner sur l'apparition ou la disparition de fonctions chimiques lorsque les réactifs (extrait d'algue+ sel de métal de transition) sont mélangés.

Remarque: D'autres caractéristiques telles que la surface spécifique et la composition chimique des nanoparticules sont déterminées par des techniques d'analyse élémentaire. Enfin, l'étude du comportement des nanoparticules en solution se fera par zétamétrie (mesure de charges de surface).

# CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A ce stade de l'étude, nous avons exposé sommairement la nanoscience. Cependant, dans la partie suivante nous aurons accès, un peu plus, aux nanoparticules à base de métal de transition et ses oxydes et dans notre cas nous avons choisi l'oxyde de fer pour des raisons évoquées ci-dessous.

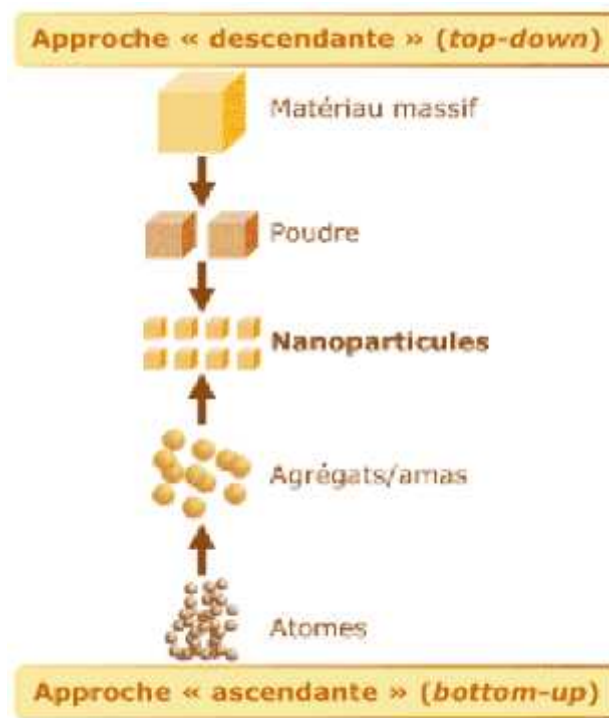
## IV- Intérêt de l'oxyde de fer :

Le fer et ses oxydes présentent une grande importance dans le développement actuel des nanotechnologies. Alors que, les nano-oxydes de cérium sont principalement utilisés pour la catalyse chimique et l'électronique [9], les nano-oxydes de fer sont, eux, associés à des applications biomédicales et environnementales telles que l'élaboration de traitements plus sûrs et possibilité de ciblage thérapeutique en font des applications prometteuses en cancérologie ou dermatologie par exemple [10]. Enfin, les nanoparticules métalliques de fer sont étudiées et commencent à être employées pour la dépollution des eaux souterraines et des sols contaminés [11]. Les domaines de recherche et de développement utilisant ces types de nanoparticules manufacturées sont détaillés ci-après.

## V- Méthode de fabrication des nanoparticules métalliques :

Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanomatériaux. La première qualifiée de «Top-Down » ou '**descendante**' Consiste à réduire le plus possible les dimensions du matériau à fabriquer. Une approche inverse qualifiée de «Bottom-up» ou '**ascendante**' du bas vers le haut consiste à assembler des motifs atomiques ou moléculaires afin de constituer des objets nanométriques [12,13] (Figure I-2).

# CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



*Figure I-2: Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques*

Quel que soit la méthode de fabrication choisie, on rencontre deux grandes voies:

## **V-1 Élaboration par voie physique**

Telles que: Méthodes PVD (dépôt physique en phase vapeur), Électro-explosion d'un filament, Ablation laser, Synthèse plasma par arc électrique. Cette méthode offre simplicité mais elle ne permet pas de contrôler la taille ni la forme.

## **V-2 Élaboration par voie chimique**

Telles que : Réactions et précipitations en phase liquide, Procédés sol-gel aqueux et non aqueux, Synthèses en micelles inverses, Méthodes CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Elle permet une mise en œuvre simple et un meilleur contrôle de la taille et de la forme. Cependant, pour tirer avantage de cette méthode, il faut ajuster un grand nombre de paramètres réactionnels.

# CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## V-3 La biosynthèse

Il est apparu ces dernières années des méthodes de synthèse de nanoparticules dites « synthèse biologique » respectueuse de l'environnement. Ces techniques utilisent des produits naturels et non toxiques tels que des algues et des micro-algues etc...

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux algues comme réactifs pour obtenir des nano-objets, ce qui constitue le but ultime de notre travail. Nous allons donc exposer lors des parties suivantes sommairement les algues, en nous focalisant sur l'algue utilisée dans notre étude.

## VI- Généralité sur les algues:

Les algues sont des organismes chlorophylliens, considérées comme des sous-plantes, car dépourvues de racines, ni fleurs, se développant dans l'eau ou dans des milieux très humides. Bien que abondantes dans les eaux des mers, des lacs, des mares et eaux thermales, on en trouve également sur les rochers humides et sur la terre exceptionnellement où l'air, la lumière et les sels dissous sont des éléments essentiels à leur développement [14]. Elles constituent une part très importante de la biodiversité [15]. En effet, on en dénombre plus de 27000 espèces d'algues dans la nature réparties dans les quatre coins du globe [16]. Sur ce nombre, 13033 ont été identifiées et cataloguées.

### VI-1 Classification des algues

Les algues sont subdivisées en deux principales branches. Le groupe unicellulaire, ne possédant pas de noyau appelé '*procaryote*' et le groupe présentant un noyau appelé '*Eucaryote*' [17]. Les algues peuvent être classées selon plusieurs critères cités suivants:

- 1) Nature et localisation des glucanes de réserve.
- 2) La présence de pigments chlorophylles *a*, *b* et *c* et pigments surnuméraires.
- 3) La nature des parois.
- 4) Le nombre de membranes périplastidiales.
- 5) La forme des crêtes mitochondriales.
- 6) La taille [18].

# CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans notre cas, le critère retenu pour la classification est le N° 2 est celui relatif à la présence de pigments, car il est plus intuitif de les différencier en fonction de leurs couleurs. Selon ce critère on dénombre trois sous-groupes d'algues: *verte*, *brune* et *rouge*.

## **VI-1-1 Différents type d'algue**

### **VI-1-1-1 Algues brunes**

Pluricellulaires et en y trouve aussi quelques espèces unicellulaires, dont la plupart sont marines [19]. La couleur brune de ces algues résulte de la dominance du pigment caroténoïde en plus des pigments chlorophylles « a » et « c ». Ceci permet à l'algue d'absorber la lumière bleue ou violette et de vivre à une grande profondeur jusqu'à 30m [20].

### **VI-1-1-2 Algues rouges**

Cet embranchement compte environ 3000 à 5000 espèces. Elles sont principalement marines et pluricellulaires, vivant en très grande profondeur (jusqu'à 100m ou plus), fixées sur des supports tels que les rochers grâce à des crampons [21]. Constituées de plusieurs pigments (chlorophylles « a », « d », caroténoïde, Phycocyanine et phycoérythrine) qui sont capables d'absorber la lumière verte [22].

### **VI-1-1-3 Algues vertes**

Elles présentent des formes très variées unies ou pluricellulaires, et en y dénombre entre 600 et 7000 espèces, par la même constituant le plus grand groupe d'algue [23]. Elles sont présentes dans des eaux douces et des eaux salées. Ce type d'algue à la particularité d'avoir des chlorophylles « a » et « b » absorbent dans le rouge dont la prédominance de chlorophylle « b » est manifeste à des profondeurs inférieures à 15m [24].

## **VI-2 Description de l'algue utilisée**

Dans le présent mémoire, nous avons travaillé avec les algues vertes appartenant à l'ordre des Ulvales et plus précisément à l'espèce 'Ulva Rigida' (figure I-3)

# CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

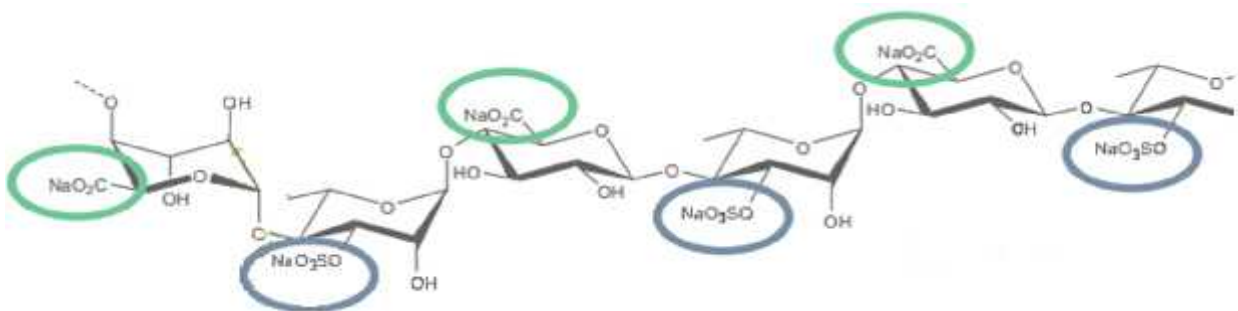


*Figure I-3 : Algue l'Ulva Rigida*

Cette algue est verte dont le thalle est aplati en lames minces (vert foncé à vert clair). Ces lames sont souples, fixées par un petit disque basal portant de nombreux rhizoïdes [25].

## VI-3 Composition chimique et biochimique de L'Ulva Rigida

En plus d'éléments minéraux et les protéines, cette algue contient des polysaccharides hydrosolubles de nature anioniques, sulfatés et carboxyles (figure I-4) qui se trouvent dans la paroi.



*Figure I-4 : la formule de polysaccharides d'Ulva Rigida*



# CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Notre choix a été porté sur cette algue car elle contient des polysaccharides sulfatés à hauteur de 28% de son poids. Ce polymère serait responsable de la réduction des cations métalliques et favorise également la formation de l'oxyde des métaux de transition. Par ailleurs, elle est disponible sur notre littoral.

## VII- Conclusion :

Les nanotechnologies constituent un champ de recherches et de développements technologiques en pleine expansion, impliquant l'étude et la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes de taille nanométrique dont la maîtrise des procédés de synthèse constitue un défi majeur de nos jours. Différentes techniques sont développées pour obtenir des nano-objets. Cependant, la biosynthèse est considérée comme une méthode de synthèse novatrice. Dans ce cas, nous allons utiliser une algue appelée '*UlvaRigida*' pour prospecter la possibilité d'obtenir des nanoparticules de fer ou d'oxyde de fer, ce qui constitue le but ultime de ce présent travail.

# CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## Références

---

[1] WARHEIT DB.; SAYES CM.; REED KL.; SWAIN KA. 2008. Health effects related to nanoparticle exposures: environmental, health and safety considerations for assessing hazards and risks. *PharmacolTher*120, 35-42.

[2] DOMBU Youta. 2012 Utilisation de nanoparticules pour délivrer des protéines dans les épithéliums respiratoires. Caractérisation des mécanismes impliqués. (Doctorat): Aspects moléculaires et cellulaires de la biologie: LILLE 2

[3] JABBARI E. 2009. Targeted delivery with peptidomimetic conjugated self-assembled nanoparticles. *PharmRes*26, 612-630.

[4] A. D. E. France, "Nanoélectronique - USA."

[ 5 ] <http://www.asef-asso.fr/problematiques-emergentes/l-actu-problematiques-emergentes/2272-les-nanomateriaux-vers-un-renforcement-reglementaire>

[6] XIA T.; HAMILTON RF.; BONNER JC.; CRANDALL ED.; ELDER A.; FAZLOLLAHI F.; GIRTSMAN TA .; KIM K.; MITRA S.; ADDONTIM S.; ORR G.; TAGMOUNT M.; TAYLOR AJ.; TELESKA D.; TOLIC A.; VULPE CD.; WALKER AJ.; WANG X.; WITZMANN FA.; WU N.; XIE Y.; ZINK JI.; NEL A.; HOLIAN A. 2013. Interlaboratory Evaluation of in Vitro Cytotoxicity and Inflammatory Responses to Engineered Nanomaterials: The NIEHS NanoGo Consortium. *Environ Health Perspect.*

[7] BRUN E.; CARRIERE M.; MABONDZO A. 2012. In vitro evidence of dysregulation of blood-brain barrier function after acute and repeated/long-term exposure to TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Biomaterials*, 33, 3, 96-886.

[8] TROUILLER B.; RELIENE R.; WESTBROOK A.; SOLAIMANI P.; SCHIESTL RH. 2009. Titanium dioxide nanoparticles induce DNA damage and genetic instability in vivo in mice. *Cancer Res.* 69, 22, 49-878.

[9] KONTOGIANNI-KONSTANTOPOULOS A.; FLYTZANIS CN. 2001. Differential cellular compartmentalization of the nuclear receptor SpSHR2 splicing variants in early sea urchin embryos. *Mol Reprod Dev*, 60, 2, 57-147.

[10] GUPTA N.; ZAHN MM.; COPPENS I.; JOINER KA.; VOELKER DR. 2005. Selective disruption of phosphatidylcholine metabolism of the intracellular parasite *Toxoplasma gondii* arrests its growth. *J Biol Chem*, 280, 16, 553-1634

[11] ZHANG.; WEI-XIAN. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation : An overview, *J. of Nanoparticle Research* 5, 323-332.

## CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

[12] AFSSET. 2006. Les Nanomatériaux «Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement». France : AFSSET.

[13] SCHMID G. 2004. «Nanoparticules: from theory to application »Wiley-VCH. 16, 1-2, 19-44

[14] FELDMANN JN. 1963. Les algues *in* Botanique (P. P. Grassé), *Masson et Cie*, Paris, 83-249

[15] DE REVIERS B. 2003. Biologie et phylogénie des algues. Vol.2 : tome 2. Paris : Belin, coll. Belin Sup Sciences/Biologie

[16] BOURRELL YP., 1966-1968-1970. Les algues d'eau douce. 1, algues vertes ; 2, algues Jaunes et brunes ; 3, algues bleues et rouges. *Paris: N. Boubée et Ci*

[17] LECLERC V.; FLOC'H JY.2010.Les secrets des algues. France : Quae

[18] DE REVIERS B. 2002. Biologie et phylogénie des algues. Vol.1 : tome 1. Paris : Belin, coll. Belin Sup Sciences/Biologie

[19] PERSON J.; LANDO D.; MATHIEU D. 2010. Algues, filières du futur. TURQUE : Adebitech

[20] Sandrine Garon\_Lardiere. 2004. Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsis saromata* (Bomemaisoniales). Université Bretagne Occidentale

[21] L'algue.15/05/2016. <[www.google.com](http://www.google.com)>

[22] Sylvie (G). La lumière et l'algue.14/05/2016. <[www.google.com](http://www.google.com)>

[23] LECLERC V. ; FLOC'H JY.2010.Les secrets des algues. France: Quae

[ 24 ] LOBBANC S.; HARRISON PJ. 1994. seaweed ecology and physiology. Cambridge: Cambridge university Press, 366

[25] LENA GCK. 2012. *Ulva Armoricana*. Rennes : Collège Charles le Goffic Lannion-académie

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

### **I-Introduction :**

Dans le présent travail, nous nous sommes fixés comme objectif l'obtention des nano-objets de fer métallique ou de son oxyde. Pour cela, nous avons mélangé un extrait d'*Ulva Rigida* avec le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ). Cependant, cette approche est novatrice et n'a jamais été entreprise avec ce type d'algue. Par conséquent, il s'agit pour nous et comme première approche, de mettre en évidence s'il y a oui ou non réaction entre ces deux réactifs ? Plus concrètement, nous avons préparé l'extrait d'algue en adoptant un protocole expérimental. Par la suite, nous avons préparé un mélange à partir de ces deux réactifs, lequel a été caractérisé par colorimétrie et spectroscopie. Les conditions expérimentales de température, d'agitation et de temps d'agitation ont été maintenues constantes. Dans le cas où il y a réaction entre ces deux réactifs, nous allons par la suite essayer de mettre en évidence si cela s'accompagne par la formation d'un matériau ? Si oui, quelle est sa morphologie, sa structure et sa taille moyenne.

Avant d'exposer les résultats obtenus, nous allons initialement vous présenter le mode opératoire adopté pour préparer l'extrait d'*Ulva*.

### **II- Mode opératoire :**

#### **II-1 Préparation de l'extrait d'*Ulva***

Notre 1<sup>er</sup>réactif est un extrait à base d'algue appelée *Ulva Rigida*. Celle-ci a été cueillie du côté d'*Azeffoun*, willaya de *Tizi-Ouzou*. Cette algue a subi une succession d'étapes suivantes pour obtenir un extrait:

- Rinçage à température ambiante pour lui ôter les impuretés qui y sont greffées. Avec de l'eau de robinet puis avec de l'eau distillée
- Séchage dans une étuve.
- Prendre 20g d'algue séchée dans l'étuve, introduite dans 400 ml d'eau distillée puis moyennant d'un mixeur, nous avons procédé à triturer l'ensemble de la solution (algue baignant dans de l'eau distillée).
- Filtrations : en utilisant un papier filtre visant à éliminer la phase solide.
- Récupération du filtra.

En plus de l'extrait d'algue, nous avons aussi préparé comme suit le 2<sup>ème</sup>réactif qui n'est autre que le chlorure ferrique.

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

### II-2 Préparation de la solution mère de FeCl<sub>3</sub>

Dans l'eau distillée, nous avons dissout la quantité du chlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O) nécessaire pour avoir une concentration de 10<sup>-1</sup> M, Ce qui constitue notre 2<sup>ème</sup> réactif.

Une fois les deux réactifs sont préparés, et pour se rendre compte de la possibilité de réaction entre eux, nous les avons mis en contact direct. Cependant, à ce niveau, il faut choisir les conditions expérimentales, dont nous allons parler ci-dessous.

### II-3 Paramètres expérimentales explorés

Plusieurs paramètres expérimentaux peuvent être explorés permettant d'aborder cette biosynthèse tels que; méthode d'extraction, température et durée de chauffage, les proportions des deux réactifs.

L'approche de ce présent travail est inédite, nous avons donc adopté une seule combinaison de paramètres expérimentaux. Concrètement, nous avons choisi les conditions expérimentales suivantes :

- un seul protocole d'extraction d'algue (décrit précédemment).
- réaliser ensuite un mélange algue+ chlorure ferrique.
- maintenir le mélange à température de 50 °C
- maintenir le mélange sous agitation et pendant 1 heure.

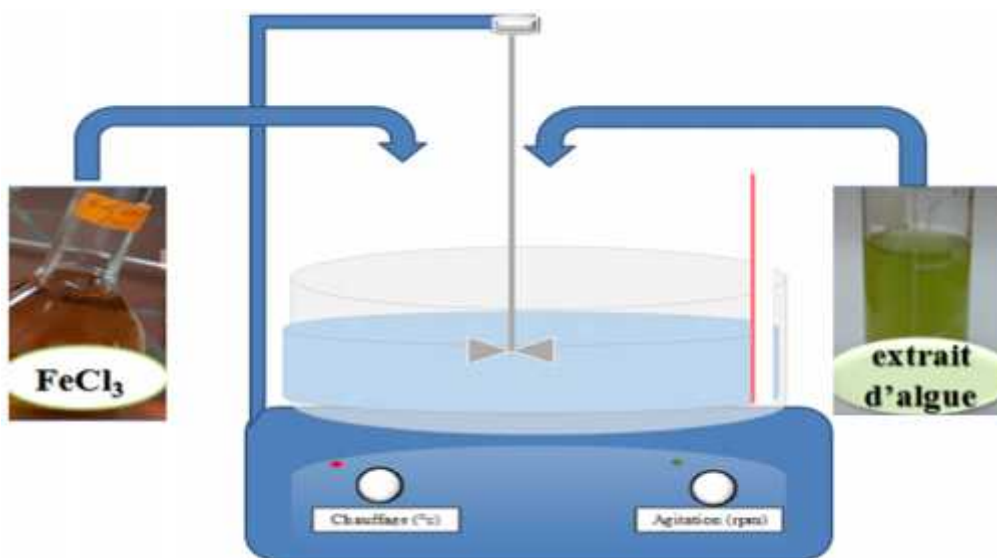


Figure II-1 : protocole expérimental

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

### **III- Composition du mélange :**

#### **III-1 Mélange 10ml d'algue + 10ml de sel+80 ml d'eau distillée**

Ce mélange a été préparé et subit toutes les étapes décrites précédemment.

Pour répondre à la question posée précédemment concernant l'existence d'une réaction entre les deux réactifs, nous avons mis à contribution une technique toute simple c.à.d. nous avons observé la couleur du mélange avant et après chauffage. Celle-ci peut, en effet, nous donner une réponse, certes incomplète, mais pouvant servir d'orientation quant à la suite à donner à ce travail. Les couleurs du mélange ainsi que son interprétation sont données dans la partie suivante.

#### **III-1-1 Etude par coloration**

Sur la figure II-1, présente les couleurs du mélange 10ml d'algue + 10ml de sel + 80ml d'eau distillée.

Avant chauffage



Après chauffage



**Figure II-2: Couleurs du mélange 10ml d'extrait d'algues+ 10ml de sel + 80 ml d'eau distillée avant et après chauffage**

La solution de mélange présente une coloration jaune-orange avant chauffage (figure II-2). Après chauffage, cette solution présente une coloration jaune-orange, mais avec une nuance de couleur. Elle est, en effet, un peu moins colorée. De plus, les colorations observées restent stables avec le temps, même après des semaines de stockage.

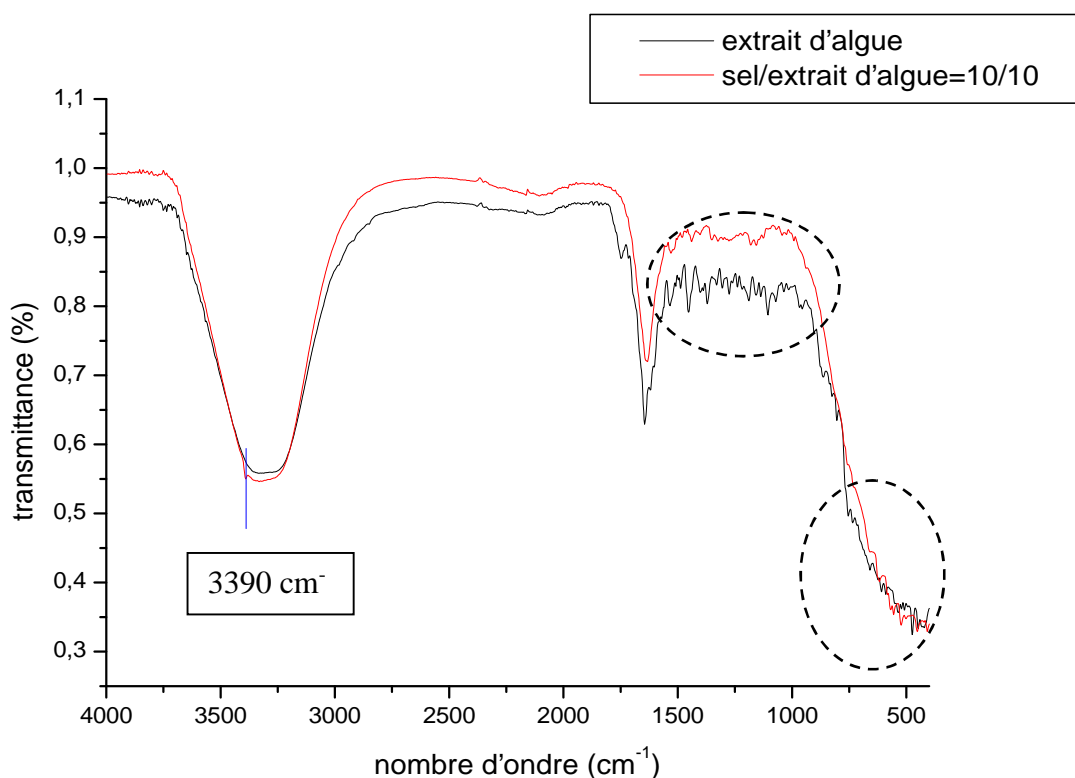
## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

Nous pouvons alors penser que l'extrait d'algue peut servir aussi comme stabilisateur d'un éventuel matériau formé, probablement sous forme de colloïdes.

Ces constatations justifient la réalisation d'une étude avec une technique plus valable sur le plan expérimental. Il se trouve que nous avons accès à la technique de spectroscopie infrarouge (IRTF). De plus, celle-ci peut affectivement nous renseigner sur l'apparition et la disparition des bandes correspondant à des fonctions caractéristiques, soit de l'algue utilisée ou bien d'un éventuel matériau formé. Les résultats IRTF obtenus sont exposés ci-après.

### III-1-2 Etude par spectroscopie infrarouge

Une fraction du mélange (algue+sel de fer) a été introduite dans un appareil infrarouge (SENSOR 27). Après quoi, une acquisition entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  a été lancée et le spectre résultant est reporté et comparé à celui enregistré dans le cas d'un extrait d'algue seul, préparé dans les mêmes conditions expérimentales.



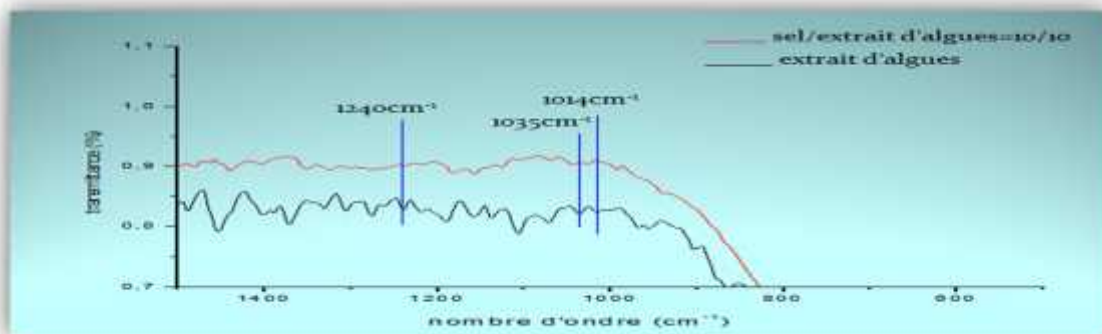
**Figure II-3: Superposition de deux spectres, extrait d'algues seul et du mélange (sel / extrait d'algues=10ml/10ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée**

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

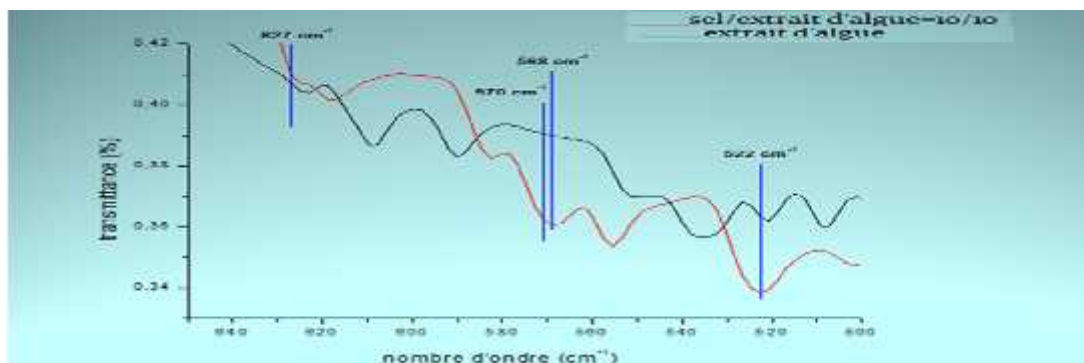
A partir des spectres de la figure II-3, nous pouvons noter les points suivants :

- ces spectres ne sont pas superposables. Ce qui indique qu'il y a bel et bien des fonctions qui ont disparues voire apparues, après que le mélange ait subi un traitement thermique.
- une grande complexité due au nombre important de bandes d'absorption observées. Il ne s'agit pas ici d'analyser de façon exhaustive toutes les bandes observées sur ces spectres et d'établir les fonctions chimiques correspondantes.

En revanche, pour arriver à notre but initial et confirmer la réactivité de l'algue+ sel de fer et confirmer ainsi les résultats de l'étude colorimétrique, nous allons nous focaliser sur les bandes qui apparaissent et disparaissent. Celles-ci ont été identifiées et reportées sur la figure II-3.



Les bandes disparues



Les bandes apparues

**Figure II-3bis : Superposition de deux spectres, extrait d'algue seul et du mélange (sel /extrait d'algue=10ml/10ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée**



## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

En comparant le spectre du mélange par rapport à l'algue seule, nous notons la disparition de 3 bandes et l'apparition de 5 bandes, dont les valeurs de longueur d'onde sont listées ci-dessous :

### **Bandes disparues:**

- 1240  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques du groupe fonctionnel de sulfate ( $\text{SO}_4$ ).
- 1014  $\text{cm}^{-1}$ , relative au C-O qui est associée au groupement fonctionnel (C-O- $\text{SO}_3$ ) [1].
- 1035  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de ( $\text{SO}_3$ ) [2].

Notons que les fonctions chimiques disparues appartiennent toutes au groupement de polysaccharides sulfatés, dont la structure est présentée dans le chapitre bibliographie (**figure I-4**).

La disparition de bandes correspondantes aux polysaccharides sulfatés indique la réaction entre ces derniers et le chlorure de fer, à travers les groupements sulfates. En effet, des études réalisées avec d'autres types d'algues contenant des polysaccharides sulfatés et dont le but est d'obtenir un métal de transition (exemple Ag [3], Au [4] ...), suggèrent l'implication directe des polymères sulfatés dans la réactivité entre l'algue et le cation métallique.

### **Bandes apparues :**

- 522, 568 et 627  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux excitations de Fe-O-Fe [5-6].
- 570  $\text{cm}^{-1}$ , correspond à Fe-O [7].
- 3390  $\text{cm}^{-1}$ , elles correspondent au groupement OH d'alcool dont l'intensité est très grande.

La disparition des bandes relatives aux polysaccharides décrites précédemment, s'accompagne de l'apparition de bandes que nous pouvons attribuer, d'après la littérature [8], à un probable matériau à base d'oxyde de fer.

### **III-1-3 Remarque sur les spectres IRTF**

Lors de cette étude, nous avons noté une anomalie, à titre comparatif, au niveau du spectre du mélange et plus précisément en ce qui concerne la bande 3390  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration du groupement OH en ce sens que l'intensité du spectre du groupement OH dans le mélange est plus importante que celui de l'extrait d'algue seule, cependant et comparativement au spectre obtenu dans la littérature où la bande

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

caractéristique du groupement OH du mélange est moins intense que celle de l'extrait d'algue seule. En effet, le spectre IR indique que probablement c'est l'oxyde de fer qui se forme. Par conséquent, l'hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) doit participer dans la réaction de synthèse, alors que l'intensité du pic OH ne diminue pas pour la solution mélange par rapport à la solution algue seule. Ce comportement peut avoir comme origine, le fait que l'acquisition des deux spectres IR n'a pas été réalisée dans les mêmes conditions de dilution. Par conséquent, il ne nous est impossible de réaliser une étude quantitative. Ce point sera exploré et discuté ultérieurement.

Lors des parties suivantes, nous avons réalisé une étude comparative en travaillant dans les mêmes conditions expérimentales précédentes, en faisant varier uniquement la proportion de l'algue dans le mélange.

### **IV- Différents mélanges d'extrait d'algues- $\text{FeCl}_3$ :**

Nous avons préparé plusieurs mélanges contenant une concentration constante de  $\text{FeCl}_3$  égale à  $10^{-2}$  M (la même que lors de l'étude précédente). Chaque mélange contient une proportion différente d'algue, en pipetant respectivement 20, 40, 60, 80 ml et complétée jusqu'à 100 ml avec l'eau distillée.

#### **IV-1 Etude par coloration des différents mélanges d'extrait d'algues- $\text{FeCl}_3$**

La solution relative à chaque rapport a été reportée dans la figure II-2. Ceux-ci indiquent que, pour un mélange donné, la couleur est rouge-orange et plus ou moins foncée et ce avant et après chauffage. De plus, en comparant la couleur de chaque solution, celle-ci a tendance à devenir un peu plus claire lorsque la solution est thermiquement traitée.

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

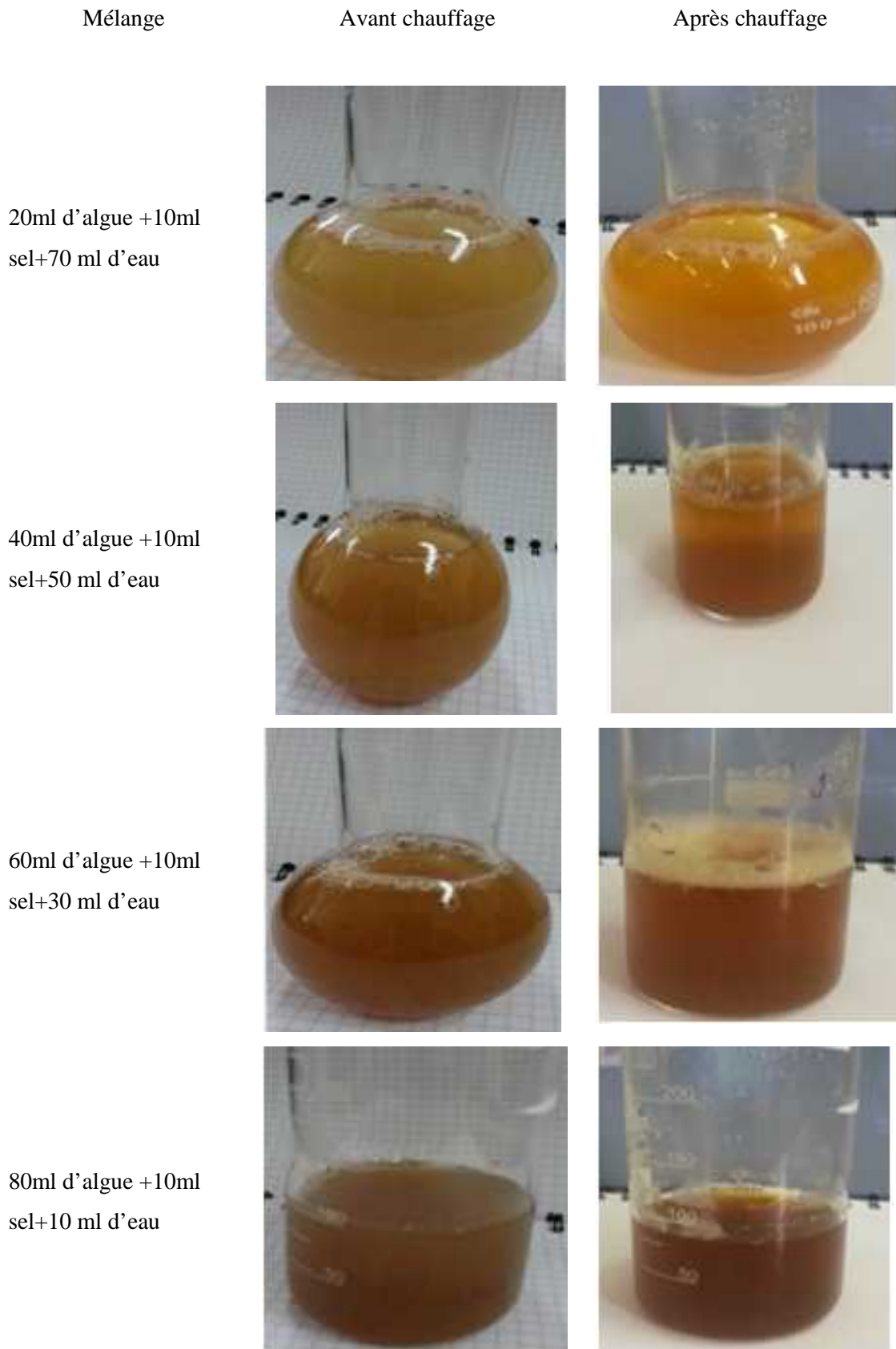
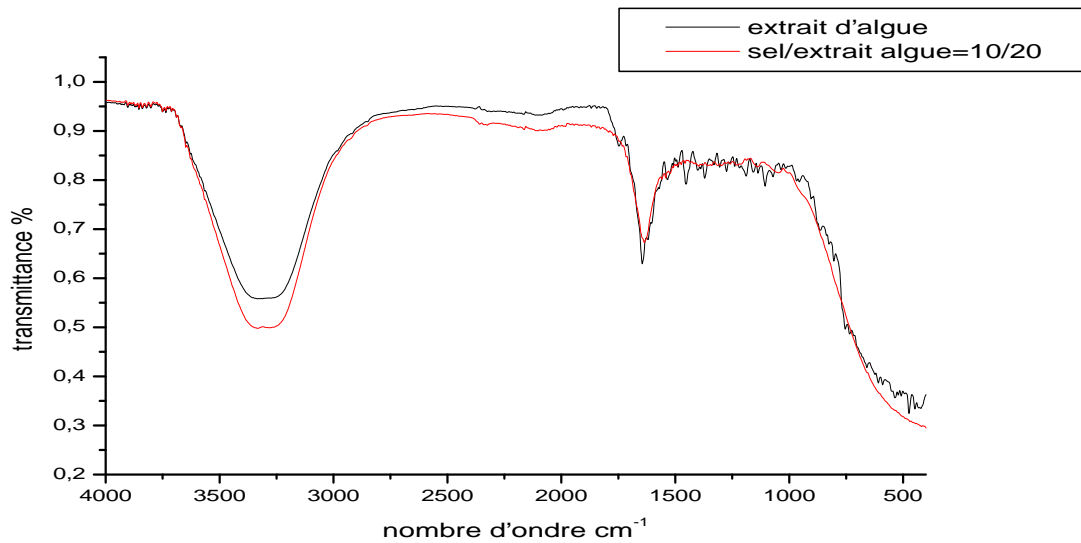


Figure II-2 bis: résultat du mélange obtenu avant et après chauffage

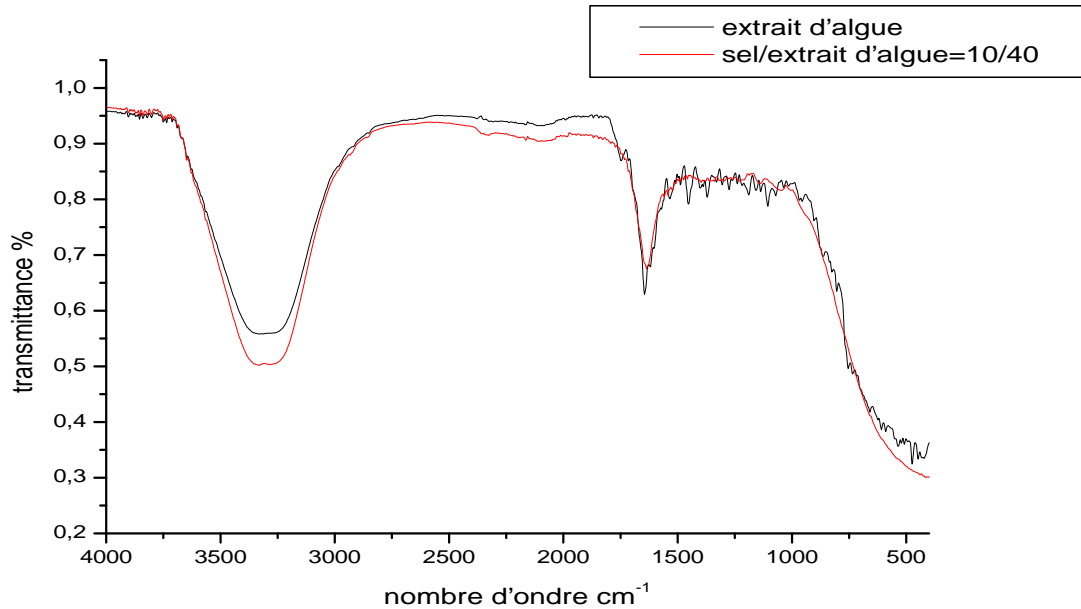
## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

### IV-2-Etude par IR des différents mélanges d'algue - FeCl<sub>3</sub>

Les résultats IR de chaque solution sont reportés sur les figures: de II-4 à II-7.

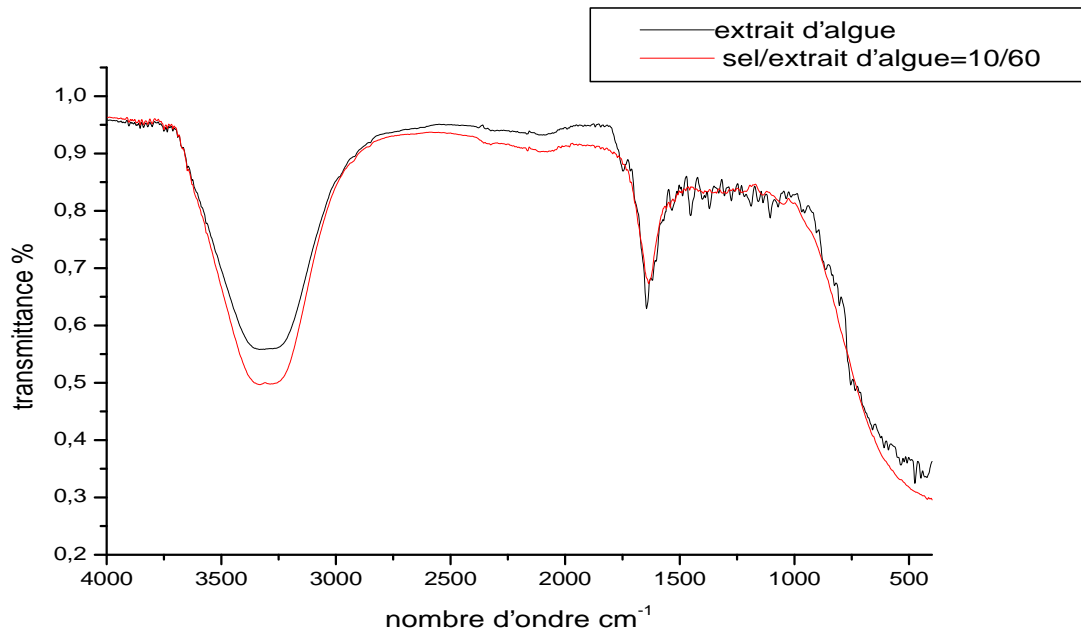


**Figure II-4 : Superposition de deux spectres, extrait d'algues seul et du mélange (sel/ extrait d'algues = 10ml/ 20ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée**

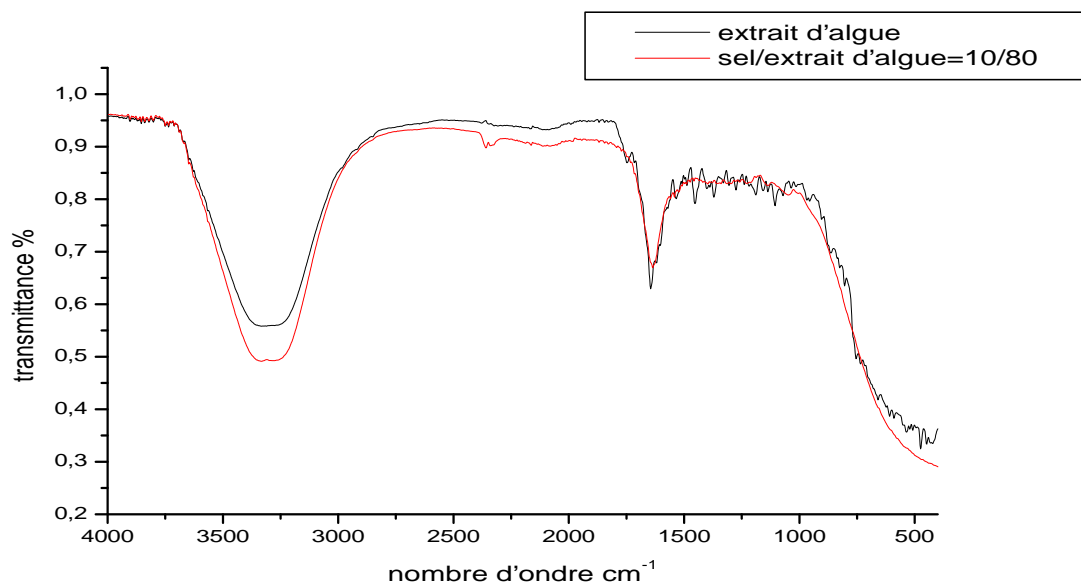


**Figure II-5 : Superposition de deux spectres, extrait d'algues seul et du mélange (sel/ extrait d'algues =10ml/ 40ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée**

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE



**Figure II-6 : Superposition de deux spectres, extrait d'algues seul et du mélange (sel/ extrait d'algues =10ml/ 60ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée**



**Figure II-7 : Superposition de deux spectres, extrait d'algues seul et du mélange (sel/ extrait d'algues =10ml/ 80ml) dilué jusqu'à 100ml d'eau distillée**

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

Les spectres IR des figures II-4 jusqu'aux figures II-7, présentent une allure similaire entre eux. Ils sont aussi analogues au spectre tracé précédemment (10ml extrait d'algues +10ml sel+80 ml d'eau distillée) mais avec des points d'accords et de désaccords suivants :

🌈 **Point d'accord :** disparition des mêmes bandes. De plus, l'anomalie déjà signalée précédemment par rapport à la bande  $3390\text{ cm}^{-1}$  relative au groupement OH est également observée.

🌈 **Points de désaccord :** Nous remarquons que les bandes suivantes  $627, 570, 568, 522\text{ cm}^{-1}$  n'apparaissent pas.

### **Discussion :**

Les bandes attribuées à l'oxyde n'ont pas été observées pour les mélanges comportant 20, 40, 60, 80 ml d'algue, il se peut que la taille moyenne du probable matériau formé n'est pas assez importante par rapport au cas précédent (mélange avec 10 ml extrait d'algue) pour pouvoir les observer par MEB ou bien elles présentent des morphologies différentes. En effet, on a mis en évidence une corrélation directe entre la taille moyenne des particules et l'intensité du pic IR à  $500\text{ cm}^{-1}$  [9].

### **V-Conclusion :**

A la question de savoir si l'extrait d'Ulva et le chlorure de fer réagissent dans les conditions expérimentales choisies (Température, 1h d'agitation et  $[\text{FeCl}_3]=10^{-2}\text{ M}$ ) ? La réponse est affirmative, d'après les études réalisées par colorimétrie et IRTF et ce quel que soit le rapport  $\text{FeCl}_3/\text{algue}$  exploré. De plus, au sein de chaque solution, siège une réaction entre le chlorure de fer et les polysaccharides à travers les sulfates contenus dans leurs structures, aboutissant vraisemblablement à une solution contenant un matériau à base d'oxyde de fer, probablement sous forme de colloïdes. De plus, avant et après chauffage, les mélanges présentent une coloration rouge-brique ou jaune-orange, selon le cas. Alors que, chaque solution devient moins foncée après avoir subi un traitement thermique sous agitation et pendant 1 heure.

Pour appréhender le rôle des  $\text{OH}^-$  dans la formation de l'oxyde de fer et tenter d'expliquer l'anomalie décrite précédemment concernant la bande IR à  $3390\text{ cm}^{-1}$  relative à

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

groupement OH, nous avons enregistré la valeur du pH et de la conductivité de chaque solution et les résultats sont exposés dans la partie suivante.

### **VI-Etude par pH-métrie et conductimétrie des différents mélanges :**

Les valeurs du pH et de conductivité de chaque rapport sel de fer /algue, avant et après chauffage, sont reportées dans le tableau II-1

Volume d'algue (ml)	pH		Conductivité (mS/cm)	
	Avant T	Après T	Avant T	Après T
10ml d'algue+10ml sel+80 ml d'eau	2,97	2.3	2.23	3.16
20ml d'algue +10ml sel+70 ml d'eau	2,4	2.2	2,5	3.34
40ml d'algue+10ml sel+50 ml d'eau	2,28	2.04	4,76	5.81
60ml d'algue +10ml sel+30 ml d'eau	2,25	2.03	5,25	5.97
80ml d'algue+10ml sel+10 ml d'eau	2,13	1.94	6,01	7.19

**Tableau II-1 : variation de pH et de conductimétrie avant et après chauffage**

Le tableau II-1, indique que pour une solution donnée, le pH diminue alors que la conductivité augmente, après chauffage. De plus, en comparant les différentes solutions, le pH diminue et la conductivité augmente, à mesure que la proportion de l'algue augmente dans le mélange.

#### **Interprétation :**

La diminution du pH lorsque la solution de mélange est chauffée est probablement due à la consommation des ions hydroxydes appartenant aux polysaccharides, probablement lors de la réaction de ses derniers avec les ions de chlorure de fer. De plus, cette diminution du pH devrait s'accompagner d'une augmentation de la conductivité. Ce qui est mis effectivement en évidence dans le tableau II-1.

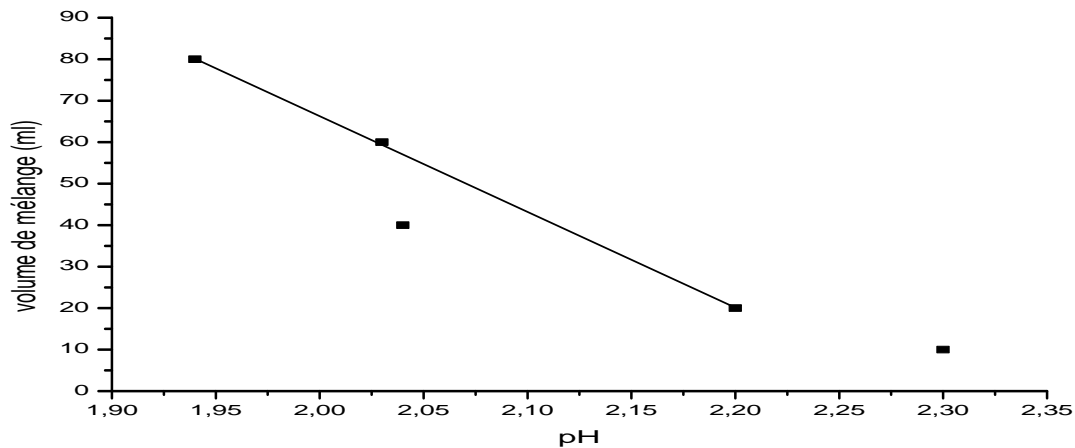
Par ailleurs, cette étude confirme l'existence d'une réaction entre l'extrait d'algue et le sel de fer. Plus encore, elle indique clairement la participation des ions hydroxydes. Alors

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

que, l'étude précédente réalisée avec la spectroscopie infrarouge ne permettait pas de trancher sur cette question.

### **VII- Variation du pH en fonction de la quantité d'algue:**

D'après le tableau II-1, il y a une corrélation entre la quantité d'algue ajoutée et le pH du mélange après chauffage. Nous avons donc porté sur la figure II-8, le volume de l'algue ajouté en fonction du pH du mélange après chauffage.



**Figure II-8 : variation de pH en fonction de la quantité d'extrait d'algues**

La figure II-8, indique qu'il existe une corrélation linéaire d'ordre 1 entre la quantité d'extrait d'algues ajoutée dans le mélange et le pH de celui-ci, après chauffage.

Ce résultat n'a jamais été rapporté dans la littérature et doit faire l'objet d'une étude plus poussée.

### **Conclusion**

L'extrait d'algues réagit avec le chlorure de fer en faisant, au moins, participer les ions hydroxydes dans le mécanisme réactionnel avec une cinétique d'ordre 1.

La formation d'un matériau à base d'oxyde de fer a été suggérée lors des études IR et pH-métrie. Cependant, les techniques déjà utilisées sont incapables de donner des informations décisives quant à la formation ou pas d'un produit. Ceci nous incite à utiliser une autre technique d'analyse de surface, telle que le MEB. Avec cette dernière, il sera alors possible de caractériser la structure, la dimension ainsi que la morphologie du matériau si jamais celui-ci s'est formé.

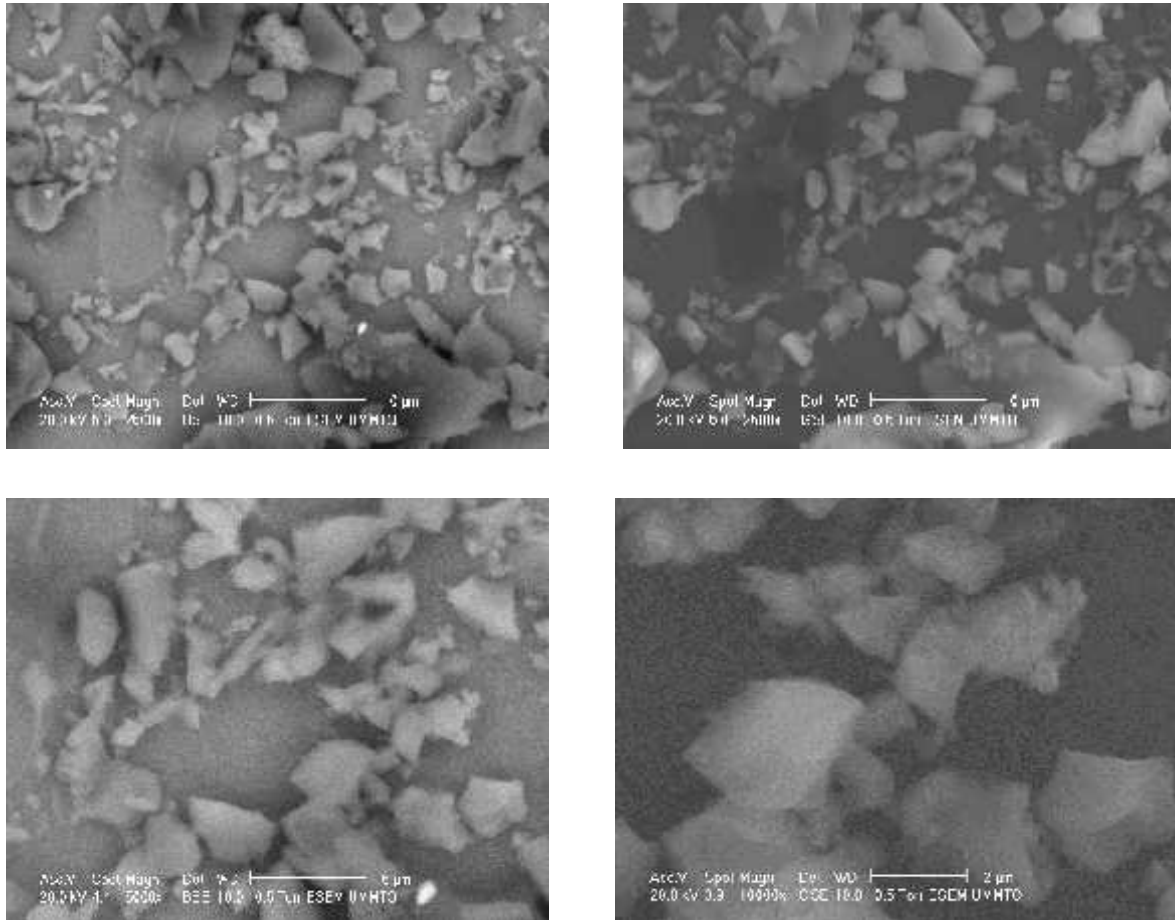


## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

De plus, cette technique peut également nous permettre de faire des corrélations entre les spectres IR et les résultats de l'étude MEB et de tenter d'apporter une explication concernant les bandes IR de l'oxyde de fer, observées uniquement avec un mélange contenant 10 ml d'algue.

### VIII-Etude Microscope Electronique à Balayage :

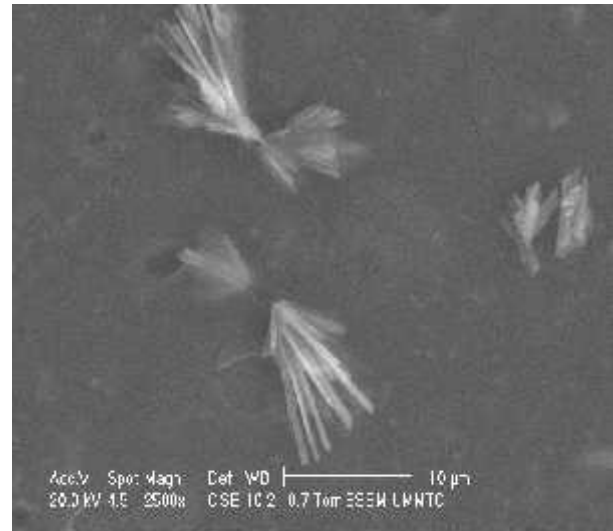
Nous avons analysé chaque mélange préparé et les images obtenues sont reportées sur les figures suivantes.



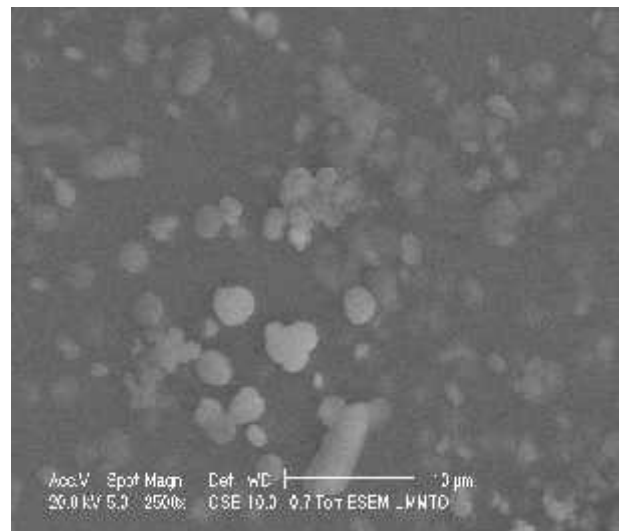
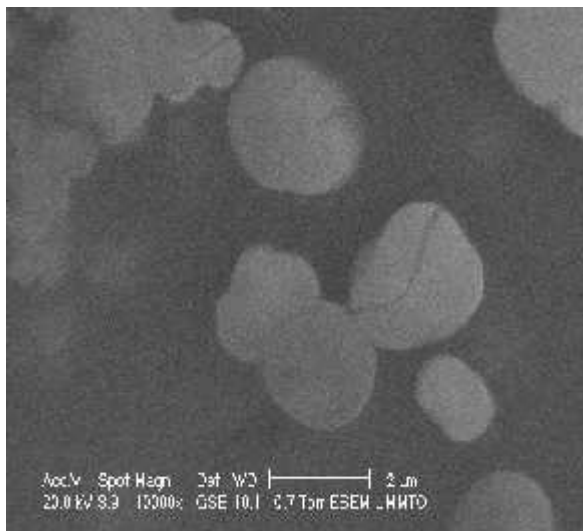
**Figure II-9 : Images MEB du mélange 10ml d'extrait d'algues+ 10ml de sel + 80ml d'eau distillée chauffé pendant 1h**

..

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

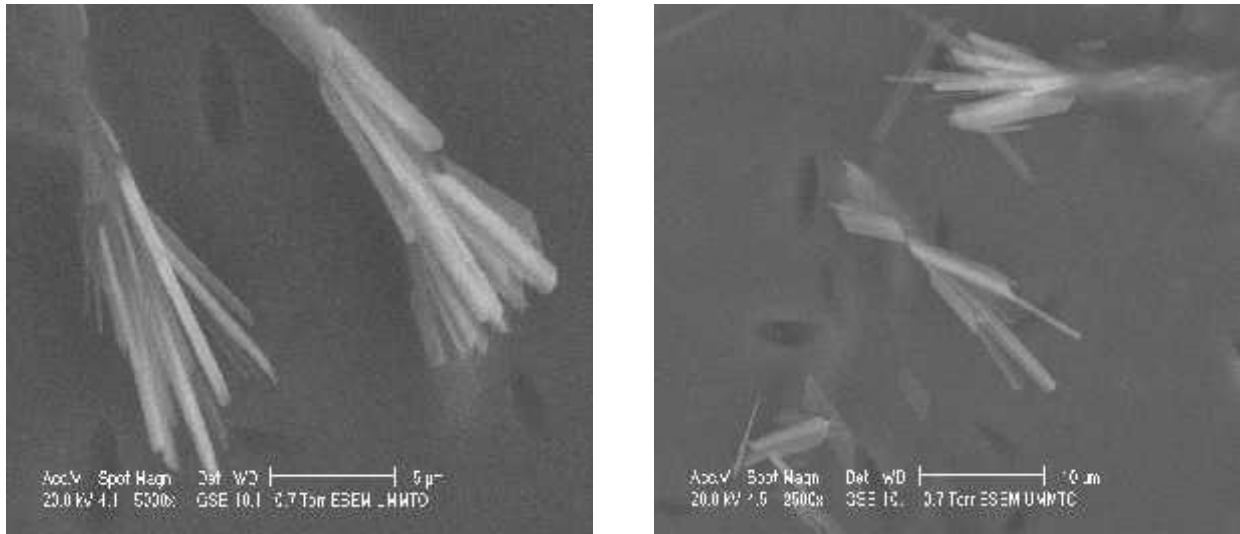


**Figure II-10: Images MEB du mélange 20ml d'extrait d'algues+ 10ml de sel + 70ml d'eau distillée chauffé pendant 1h**

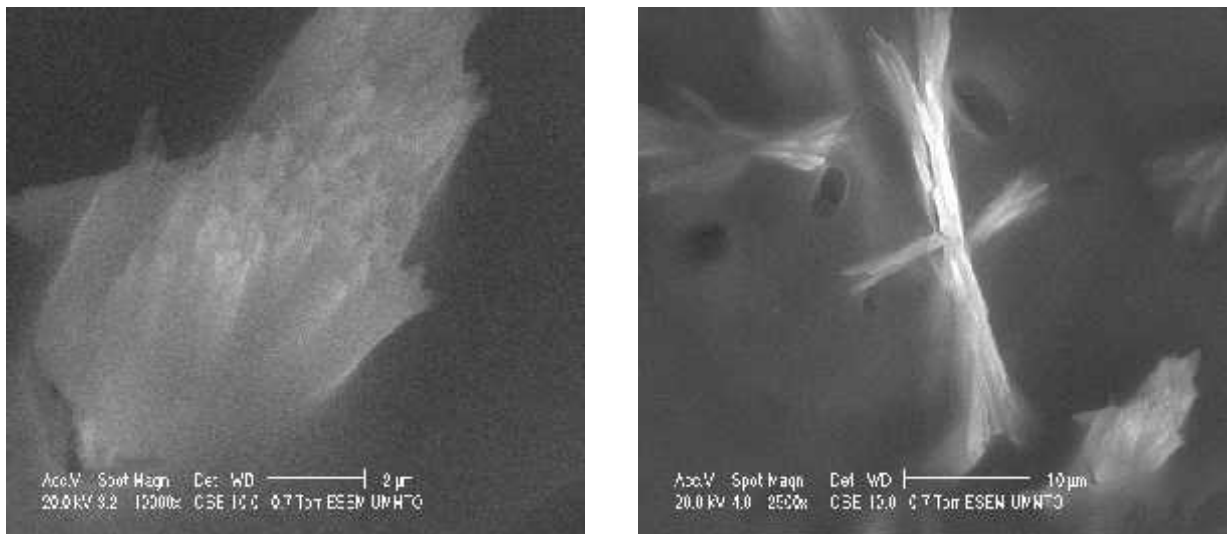


**Figure II-11: Images MEB du mélange 40ml d'extrait d'algues+ 10ml de sel + 50ml d'eau distillée chauffé pendant 1h**

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE



**Figure II-12: Images MEB du mélange 60ml d'extrait d'algues+ 10ml de sel + 30ml d'eau distillée chauffé pendant 1h**



**Figure II-13: Images MEB du mélange 80ml d'extrait d'algues+ 10ml de sel + 10ml d'eau distillée chauffé pendant 1h**

Les images MEB indiquent la formation d'un matériau nanométrique voir micrométrique. De plus, le matériau formé, à partir de chacune des solutions, présente une morphologie différente et nous pouvons les décrire comme suit:

- **10 ml d'extrait d'algues :** Nous observons des particules de forme irrégulière et non homogène, plutôt micrométrique. Par ailleurs, ces mêmes particules apparaissent en

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

surbrillance avec les images obtenues avec le détecteur BSE, indiquant qu'elles sont constituées d'un élément lourd, vraisemblablement du Fer, car seul celui-ci est introduit dans mélange et ayant un numéro atomique (Z) élevé.

- **20 ml d'extrait d'algues** : des structures un peu plus organisées sont observées sous forme de lamelles. Celles-ci peuvent être qualifiées d'objets-nanométriques car une des trois dimensions présente une dimension nanométrique de l'ordre de 500nm. Par ailleurs, notons la formation de structures de taille moyenne plus petites, mais dont l'image n'est pas assez nette.
- **40 ml d'extrait d'algues** : En augmentant la proportion d'extrait d'Algue, nous observons la formation de structure quasi-sphérique, de structure homogène avec une distribution moyenne plutôt nanométrique, que nous pouvons qualifier de nano-objets.
- **60 ml d'extrait d'algues** : Avec un mélange de 60 ml, le matériau formé présente une structure en lamelle, similaire à celle observée pour un rapport 20 ml d'extrait d'Algue.
- **80 ml d'extrait d'algues** : En passant à un mélange dont la proportion de l'algue est de 80ml, les images MEB indiquent une forme ayant une dimension nanométrique dont la structure s'apparente à des aiguilles.

Notons que la réalisation de cette étude a été rendue difficile par la présence d'une matière organique qui fait écran, ce qui rend l'observation difficile avec le MEB.

### VIII-1 Discussion sur les résultats MEB et IRTF :

Nous avons supposé précédemment que les matériaux formés en travaillant avec 20, 40, 60 et 80 ml d'extrait d'Algue présenteraient une morphologie différente ou une taille moyenne plus petite par rapport à celle formée avec 10ml d'extrait d'algues. Ce qui va engendrer l'absence des pics 522, 568 et 627  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la liaison Fe-O-Fe, et 570  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à Fe-O. En effet, cette explication est possible car les nano-objets observés présentent une morphologie différente par rapport à celle formée avec 10 ml d'extrait d'algues.

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

### **IX Conclusion :**

L'image MEB indique l'obtention de nano-objets (au moins une dimension est d'ordre nanométrique) à base de Fer suite à la réaction entre l'algue et le sel de fer. De plus, Il semblerait qu'avec une quantité de 10 ml d'extrait d'algues, les nano-objets présentent des structures hétérogènes, plutôt de taille moyenne élevée de l'ordre du micrométrique. Cependant, pour des proportions supérieures en extrait d'algue, les nano-objets présentent des structures plus homogènes. En effet, en augmentant la proportion de l'extrait d'algue de 20ml à 80ml, ces nano-objets présentent successivement une structure en lamelle, puis sphérique, et encore en lamelle et enfin une structure en filament.

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

### Référence

---

[1 ] VENKATPURWAR V.; POKHARKAR V.2011. Green synthesis of silver nanoparticles using marine polysaccharide: study of *in vitro* antibacterial activity. *Mater Lett*, 65, 999-1002.

[2 ] NGUYEN M T.; KASAI P.; MILLER J L. 1994. Diaz, A. F. *Macromolecules*, 27, 25-36

[3 ] SURIYA J.; BHARATHI RAJA S.; SEKAR V.; RAJASEKARAN R. 2012. Biosynthesis of silver nanoparticles and its antibacterial activity using seaweed *Urospora* sp. *African Journal of Biotechnology*, 11, 58, 12192-12198

[4 ] DAHOUMANE SA.; DJEDIAT C.; YEPREMIAN C.; COUTE A.; FIEVET F.; CORADIN T.; BRAYNER R. 2012. Species selection for the design of gold nanobioreactor by photosynthetic organisms. *J Nanopart Res*, 14, 883

[5 ] MUSIC S.; SANTANA G P.; SMIT G.; GARG V K. 1999. *Croat. Chem. Acta*, 72, 87

[6 ] YEN F S.; CHEN W.; YANG J M.; HONG C T. 2002. *Nano Lett*, 2, 244

[7 ] CORNELL R M.; SCHWERTMANN U. 1996. *The Iron Oxide: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. New York: Wiley-VCH , Weinheim

[8 ] MA M.; ZHANG Y.; YU W.; SHEN H Y.; ZHANG H Q.; GU N. 2003. *Colloids Surf A*, 212-219

[9] Barakat, N. A. M.; Khil, M. S.; Sheikh, F. A.; Kim, H. Y. 2008. Synthesis and Optical Properties of Two Cobalt Oxides (CoO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanofibers Produced by electrospinning Process. *The Journal of Physical Chemistry*, 112, 12225-12233

## CONCLUSION GENERALE

Nous avons entrepris dans cette étude une méthode afin d'obtenir des nano-objets d'oxyde de fer en mélangeant le chlorure de fer avec un extrait d'algue, obtenu à partir de l'*Ulva Rigida*. Comme ce type d'approche n'a jamais été tenté en utilisant cette algue, nous avons donc, comme premier objectif, essayé de mettre en évidence l'existence d'une réaction entre les deux réactifs.

Plus concrètement, nous avons préparé plusieurs mélanges de rapport sel de fer /extrait algue différents et chaque mélange préparé contient, en plus, d'un sel Fer à une concentration constante égale à  $10^{-2}$  mol/l. La solution ainsi formée a été chauffée et maintenue sous agitation et pendant 1 heure puis caractérisée avec les techniques de colorimétrie, spectroscopie infrarouge, pH-métrie, conductimétrie et enfin de microscopie électronique à balayage.

Il paraît, sans équivoque, que le sel de fer réagit avec l'extrait d'algue à travers les sulfates appartenant à la structure des polysaccharides avec un mécanisme faisant, au moins, participer les ions hydroxydes avec, probablement, une cinétique ordre 1. Mieux encore, nous avons mis en évidence la formation de nano-objets à base d'oxyde de fer dispersés dans la solution de mélange sous forme de colloïdes, probablement stabilisés par la présence de l'extrait d'algue. De plus, la morphologie des nano-objets passe successivement par des morphologies différentes en augmentant progressivement la proportion de l'algue dans le mélange de synthèse.

## Résumé

La synthèse de nano-objet est devenue une question d'un grand intérêt au cours de ces dernières années en raison de leurs diverses propriétés avantageuses et des applications dans des domaines variés. L'exploitation des différentes matières végétales pour la biosynthèse des nano-objets est considérée comme une technologie verte, car elle ne comporte pas de produits chimiques nocifs. Dans ce mémoire, les nano-objets d'oxyde de fer ont été synthétisés en utilisant une seule étape rapide et entièrement verte (méthode biosynthétique par réduction de la solution de chlorure ferrique par des polysaccharides appartenant à l'extrait d'algue, lesquels contenant des sulfates comme principal facteur réducteur qui agit à titre d'agent stabilisant. La structure et propriétés du nano-objet ont été étudiées par spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage. Les nano-objets synthétisés par ce procédé de biosynthèse peuvent potentiellement être utiles dans diverses applications.

**Mots clés :** synthèse de nano-objet, algue verte,  $\text{FeCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ , spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage.

## Abstract

The synthesis of nano-objects has become a matter of great interest in recent times due to their various advantageous properties and applications in a variety of fields. The exploitation of different plant materials for the biosynthesis of nano-objects is considered a green technology because it does not involve any harmful chemicals. In this study, iron oxide nano-objects were synthesized using a rapid, single step and completely green biosynthetic method by reduction of ferric chloride solution with green seaweed containing sulphated polysaccharides as a main factor which acts as reducing agent and efficient stabilizer. The structural and properties of nano-objects were investigated by infrared spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM). The nano-objects synthesized through this biosynthesis method can potentially be useful in various applications.

**Keywords:** synthesis of nano-objects, green seaweed;  $\text{FeCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ , infrared spectroscopy, field emission scanning electron microscopy.