

Sommaire

Sommaire

Sommaire

ABRÉVIATIONS.....	I
LISTE DES TABLEAUX.....	ii
LISTE DES FIGURES.....	iii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I « PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE»	6
I. Nanomatériaux et nanotechnologies.....	6
I.1 Définition et intérêt.....	6
I.2 Classification.....	7
I.2.1 Nanoparticules organiques.....	8
I.2.2 Nanoparticules inorganiques.....	9
II. Nanoparticules de magnétite.....	10
II. Intérêt et applications.....	10
II.2 La magnétite.....	11
II.2.1 Définition.....	12
II.2.3 Propriétés cristallines.....	12
II.2.3 Propriétés magnétiques.....	13
II.2.4 Point de charge nulle.....	14
II.3 Méthodes de synthèse de Nanoparticules de magnétite.....	15
II.3.1 La coprécipitation.....	15
II.3.2 Synthèse en microémulsion.....	17
II.3.3 Méthode de polyol.....	18
II.3.4 Décomposition thermique.....	18
II.3.5 Méthode sol-gel.....	19
II.4 Stabilisation des nanoparticules de magnétite	19
III. Les Nanoparticules hybrides à base de magnétite.....	20
III.1 Propriétés et intérêt des nanoparticules hybrides à base de Magnétite.....	20
III.2 Fonctionnalisation des nanoparticules de magnétite.....	22
III.2.1 Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de magnétites nues.....	22
III.2.2 Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de magnétite in situ.....	23
III.2.3 Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de magnétites par échange de ligand.....	24
III.2.4 Nouvelle méthode de fonctionnalisation simultanée des (NPM)	25

Sommaire

IV. Agent de fonctionnalisation : le polyundécylénate de sodium	25
IV.1. Synthèse du polyundécylénate de sodium.....	26
IV.2. Propriétés physico chimique	27
CHAPITRE II « Méthode de caractérisation»	29
I.Diffusion dynamique de la lumière	29
I.1. Principe	29
I.2. Intensité diffusée et rayon hydrodyamique.....	31
I.3 .Zetamétrie	33
II. Diffraction des rayons X.....	34
II. 1. Principe	34
II.2. Diffraction RX et caractéristiques d'un solide	35
II.3. Analyse de profils de raies et taille des particules.....	35
III Microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage(MEB)	37
III. Principe	37
III.2. MET.....	39
III.3. MEB.....	40
III.4. Analyse dispersive en énergie.....	40
IV. Fractionnement d'écoulement de champ ou fractionnement par couplage flux-force (FFF).....	40
IV. Principe	41
IV.2 Fractionnement par écoulement asymétrique (AF4).....	42
V. Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (CPL-SM)...	43
V.1 Chromatographie en phase liquide.....	44
V.2 Spectroscopie de masse.....	45
CHAPITRE III «Synthèse et caractérisation des nanoparticules hybrides magnétite/PUDS»	46
I. Aspects techniques.....	46
I.1.Produits.....	46
I.2. Techniques de Caractérisation.....	46
I.2.1.Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).....	46
I.2.2. Diffusion dynamique de la lumière (DDL).....	46
I.2.3. Analyse élémentaire.....	47
I.2.4. Diffraction des rayons RX.....	47

Sommaire

I.2.5. Microscopie électronique à transmission et à balayage.....	47
I.2.6. Fractionnement d'écoulement de champ ou fractionnement par couplage flux-force.....	48
I.2.7. Magnétométrie.....	48
II. Stratégies d'élaboration des Nanoparticules hybrides NPM-PUDS.....	48
II.1. Synthèse du poly-undecylenate de sodium (PUDS).....	48
II.1.1 Synthèse.....	48
II.1.2. Caractérisation.....	49
II.2. Synthèse de nanoparticules pur par coprécipitation.....	50
II.2.1. Mise en Œuvre.....	50
II.2.2. Caractérisation.....	51
II.3. Essais de fonctionnalisation des NPM par le polyundecylenate de sodium	52
II.4. Conclusion.....	54
III. Elaboration des nanoparticules hybrides NPM/PUDS par la méthode simultanée...	55
III.1. Mise en œuvre.....	55
III.2. Influence de différents paramètres sur l'élaboration des nanoparticules hybrides NPM/PUDS	55
III.2. 1. Quantité de base ajoutée (rapport NH ₃ /Fe).....	55
III.2. 2. quantité de PUDS.....	61
III. 2. 3. Température et durée de la réaction.....	63
IV. Conclusion.....	64
CHAPITRE IV « Caractérisation des nanoparticules hybrides NPM/PUDS »	65
I. Caractérisation des nanoparticules hybrides NPM/PUDS optimisées.....	65
I.1 Analyse Structurale par diffraction RX.....	65
I.2 Analyse structurale microscopie électronique à transmission haute définition et à balayage	67
I.3 Analyse élémentaire couplé à l'analyse dispersive en énergie	69
I.4 Conclusion.....	70
II. Stabilité des nanoparticules hybrides NPM/PUDS optimisées.....	71
II.1 potentiel zéta.....	71
II.1.1.Rappels.....	71
II.1.2 Résultats et interprétation.....	71
II.2. Hystéresimétrie	73

Sommaire

II.2.1 Superparamagnétisme.....	73
II.2.2 Résultats et interprétation.....	73
III. Conclusion.....	74
CHAPITRE V Application à l'extraction des amines aromatiques.....	76
I. Les Polluants organiques : Hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	76
I.1 Amines aromatiques : généralités.....	77
I.2. Amines aromatiques et environnement.....	77
I.3 Normes et réglementation.....	79
II. Extraction en phase solide.....	80
II.1 Extraction en phase solide (SPE).....	80
II.2. Extraction en phase solide magnétique.....	81
II.3. Extraction en phase solide magnétique et Amines aromatiques.....	82
III. Extraction et analyse des AA.....	84
III.1. Extraction en phase solide magnétique de différentes amines aromatiques par les NPM/PSUD	84
III.2 Analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CPL-SM/SM).....	85
III.3 Optimisation et mise au point du protocole d'extraction en phase solide magnétique de différentes amines aromatiques par les NPM/PSUD.....	86
III.3.1. Produits utilisés.....	86
III.3.2. Paramètres chimiques analytiques.....	87
III.3.3. Mise au point d'un protocole pour l'extraction amines aromatiques.....	89
III.4 Optimisation du protocole d'extraction des AA par les nanoparticules NPM/PUDS.....	91
III.5.Conclusion.....	96
IV. Extraction d'Amines aromatiques en phase solide magnétique de différentes amines aromatiques.....	98
IV.1. Prétraitement des échantillons	98
IV.2. Extraction des amines aromatiques.....	98
IV.3 Résultats et interprétation.....	99
Conclusion.....	102
Conclusion générale.....	103

Abréviations

AA : amines aromatiques

AAP : amines aromatiques primaires

ABP : 4-aminobiphenyl

ADN : acide désoxyribonucléique

AF4 : fractionnement d'écoulement de champ par écoulement asymétrique

AO : acide oléique

BEN : Benzidine

CIA : 4-chloroaniline

CIT: 4-chloro-o-toluidine

CMR : cancérogène, mutagène et reprotoxique

CTAB : le bromure de cetyltrimethyl ammonium

CRE : Cresidine (2-methoxy-5-methylaniline)

CIRC : international de recherche sur le cancer

Da : Dalton

DAA : 2,4-diaminoanisole

DAT : 2,4-diaminotoluene

DAN: o-dianisidine (3,3'-dimethoxybenzidine)

DB : divinylbenzène

DCB: 3,3'-dichlorobenzidine

DCM: 2,2'-dichloro-4,4'-methylenedianiline

DDL : diffusion dynamique de la lumière

DMB : o-tolidine (3,3'-dimethylbenzidine)

DRX : diffraction des rayons X

EC : l'électrophorèse capillaire

EPSM : l'extraction en phase solide magnétique

EU : l'Union européenne

FeO, Fe₂O₃ : la magnétite

Fe₃O₄ : la magnétite

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier

Gd₂O₃ : oxyde de gadolinium

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques

HPLC : chromtographie en phase liquide à haute performance

IRM : imagerie par résonance magnétique

IUPAC : L'Union internationale de chimie pure et appliquée **MDA** : 4,4'-methylenedianiline

Abréviations

- MDT:** 4,4'-methylenedi-o-toluidine
- MEB :** microscope électronique à balayage
- MET :** microscope électronique à transmission
- NP :** nanoparticules
- NPM :** nanoparticules magnétiques
- NPM/PUDS :** nanoparticules magnétiques fonctionnalisées par le polyundecanoate de sodium
- NPP :** nanoparticules de polymères organiques
- NTC :** nanotube de carbone
- PAA :** polyacide acrylique
- PEG :** polyethylene glycole
- POM :** polyoxométallates
- PUDS :** poly-undecylenate de sodium
- ODA :** 4-4'-oxydianiline
- SPE :** extraction en phase solide
- SPION :** nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétiques
- TDG :** thiodiglycol
- TMA :** 2,4,5-trimethylaniline
- Tol :** o-anisidine (2-methoxyaniline)
- UDS :** 10-undécylénate de sodium
- UV :** ultrat violet
- ZS:** un Malvern zetasizer Nano
- γ -Fe₂O₃** : la maghémite
- α -Fe₂O₃:** hématite
- 2NA :** 2-naphthylamine

Liste des tableaux

Tableau I.1. Différents types de comportement de matériaux magnétiques.

Tableau I.2. : Perméabilité magnétique relative de quelques matériaux ferromagnétiques à 20 °C.

Tableau III.1: Tailles des nanoparticules NPM/PUDS en fonction de la fraction molaire NH₃/Fe, selon différentes méthodes a:MET, b : DDL, c : FFF et le ρ facteur de forme. Conditions expérimentales : réaction à 80°C, 60 min; quantité PUDS.

Tableau III.2 : Variation de la taille des NPM avec la quantité de PUDS.

Tableau III.3 : Tailles des nanoparticules hybrides des NPM/PUDS optimisées selon différentes méthodes.

Tableau IV.1 : Propriétés structurales des NPM/PUDS.

Tableau V.1 : Amines aromatiques interdites dans la fabrication des textiles en Algérie²⁵.

Tableau V.2: Quelques propriétés physico-chimiques et biologiques des AA sélect.

Tableau V.3 : Temps de rétention des 19 amines aromatiques.

Tableau V.4 : Tableau récapitulatif des résultats de l'optimisation de l'extraction EPSM par NPM/PUDS.

Tableau V. 5 : Concentrations moyennes en AA et les limites de détections.

Table V.6. : Comparaison du protocole EPSM/NPM hybrides développée dans ce travail avec des méthodes similaires.

Liste des figures

Figure I. 1: Nanoparticule de silice.

Figure I.2 : TEM : particules de styrène, l'acrylate et méthacrylate de méthyle entourées de silice ayant une structure « Hérisson ».

Figure I.3 : Structure en spinelle de la magnétite: les sites tétraédriques sont représentés en violet, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge. La maille élémentaire est représentée en trait plein noir.

Figure I.4 : Environnement du Fer dans un site tétraédrique (à gauche) et dans un site octaédrique (à droite). Les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge.

Figure I.5 : Cycle d'hystérésis d'un composé ferrimagnétique ou ferromagnétique.

Figure I.6 : Schéma du mécanisme réactionnel de la coprécipitation.

Figure I.7. : Interactions des ligands avec la surface des NP et leur environnement.

Figure I.8 : Fonctionnalisation de la surface des NP in situ.

Figure I.9 : Fonctionnalisation de la surface des NP par échange de ligands.

Figure I.10: Synthèse d'oligomères poly (10-undecanoate).

Figure II.1 : Diffusion de rayonnement par un ensemble de diffuseurs.

Figure II.2 : Fluctuations de l'intensité diffusée au cours du temps autour de sa valeur moyenne $\langle I \rangle$ dans une direction donnée q .

Figure II. 3 : Principe de la diffraction des rayons X entre deux plans.

Figure II.4 : La diffraction des rayons X avec la configuration $\Theta/2\Theta$ utilisée.

Liste des figures

Figure II.5 : Schéma simplifié de l'appareillage du microscope électronique à transmission.

Figure II.6 : Signaux et information générés par l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Figure II.7 : Principe de fonctionnement du Fractionnement d'écoulement de champ (FFF).

Figure II.8: Schéma du spectromètre de masse.

Figure III.1: spectres IR: (A) du monomère (undecylenate de sodium) et (B) de l'oligomère (poly undecylenate de sodium).

Figure III.2 : Chromatogramme par perméation de gel de l'oligomère PSUD. En insertion, un zoom sur le pic.

Figure III.3 : Schéma représentant la synthèse de NPM par coprécipitation.

Figure III.4 : Cliché MET des NPM synthétisé selon le protocole de Massart.

Figure III.5 : Schéma de la fonctionnalisation des NPM par l'oligomère PUDS.

Figure III. 6 : La quantité de PUDS adsorbée par 1 g de magnétite en fonction de la quantité initiale de l'oligomère.

Figure III.7 : Clichés MET représentant des nanoparticules hybrides NPM/PUDS.

Figure III.8: Comptage en MET des noyaux magnétiques des nanoparticules et distribution de tailles de type log –normale nce de différentes fractions NH₃/Fe : A : 3, B : 4, C:5, D : 6, E : 7.

Figure III.9 : Formation de clusters à partir de particules magnétiques et des micelles PUDS.

Figure III.10: Variation du pourcentage de PSUD adsorbé sur les NPM en fonction du rapport molaire NH₃/Fe.

Liste des figures

Figure III.11: Clichés MET représentant des nanoparticules hybrides NPM/PUDS en présence d'une quantité variable de PUDS : (F) 2g, (G) 3g, (H) 4g.

Figure III.12 : Variation de la masse de l'oligomère adsorbée en fonction de la quantité ajoutée.

Figure IV.1 : Diffractogramme RX des nanoparticules hybrides NPM/PUDS sous conditions optimales.

Figure IV.2 : Clichés MEB des NPM/PUDS synthétisées sous conditions optimales.

Figure IV.3 : Cliché MET-HR des NPM/PUDS synthétisées sous conditions optimales.

Figure IV.4 : Comptage des noyaux magnétiques à partir du cliché MET en utilisant une fonction de distribution de Gauss.

Figure IV.5 : Cliché MET couplé à l'analyse dispersive en énergie (EDS) des NPM/PUDS synthétisées sous conditions optimales.

Figure IV.6 : représentation schématique des liaisons inter et intramoléculaire au sein des nanoparticules hybrides NPM-PUDS.

Figure IV.7 : Potentiel Zêta des nanoparticules NPM/PUDS en fonction du pH en solution saline. Le PI est décalé vers les pH acides conformément au pKa des fonctions carboxylates.

Figure IV.8 : Rayon hydrodynamique des nanoparticules NPM/SUDS en fonction du pH en solution saline.

Figure IV.9 : Cycle d'hystérésis obtenu pour les NPM/PUDS optimisées.

Figure IV.10: Représentation schématique des liaisons inter et intramoléculaire des nanoparticules hybrides NPM/PUDS.

Liste des figures

Figure V.1 : Schéma représentant l'extraction magnétique des amines aromatique nanoparticules hybrides NPM/PUDS.

Figure V.2 : Représentation schématique du protocole d'extraction des AA.

Figure V.3 : Chromatogramme d'étalonnage en phase liquide (CPL) d'un échantillon contenant les dix-neuf amines aromatiques étudiées.

Figure V.4 : Variation du pourcentage de récupération en fonction du rapport NPM/PUDS /analyte.

Figure V.5 : Influence de pH sur le l'extraction.

Figure V.6 : Influence du temps d'extraction sur le pourcentage de récupération

Figure V.7 : Variation de taux d'AA désorbées (éluées) en fonction de différents solvants.

Figure V.8 : Chromatogrammes de quelques AA testés positifs en : ANI dans le textile jaune, en Tol dans le bleu Jean, MDA dans l'eau usée et CRE dans l'urine

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Les nanoparticules (NP) sont définies comme des objets ou composés dont la taille est généralement comprise entre 1 et 100 nm¹, dimension qui confère à ces particules des propriétés qu'elles ne possèdent pas dans le domaine micrométrique. En effet, le rapport surface/volume augmente au fur et à mesure que la taille de la particule diminue, d'où une meilleure réactivité de ces nano-objets² induisant des propriétés particulières. Parmi ces NP, celles à base d'oxyde de fer ont suscité durant la dernière décennie un intérêt croissant en raison de leurs utilisations dans une large gamme d'applications biomédicales^{3,4,5,6} incluant l'imagerie par résonance magnétique⁷ (IRM) et la vectorisation des médicaments/gènes⁸ ainsi que les nanotechnologies^{9,10}, telles que l'élaboration de supports catalytiques et le stockage des données¹¹. En particulier, certaines structures d'oxyde de fer comme la magnétite (Fe_3O_4)¹² et/ou sa forme oxydée, la maghémite¹³ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), s'avèrent être des matériaux de choix pour l'élaboration de nanoparticules magnétiques (NPM) en milieu aqueux, système appelé ferrofluide. Ces derniers permettent l'obtention de NP avec une aimantation très particulière¹⁴ appelée superparamagnétique¹⁵ car possédant des tailles inférieures à 20nm¹⁶.

¹ Binns, C., *Introduction to nanoscience and nanotechnology* ,14. John Wiley & Sons, USA, **2010**.

² Lekeufack, D.D., *Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique: perspective en photocatalyse*. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon I, **2010**.

³ Boyer, C., Whittaker, M.R., Bulmus, V., Liu, J. Davis, T.P., The design and utility of polymer-stabilized iron-oxide nanoparticles for nanomedicine applications. *NPG Asia Materials*, 2(1), 23-30, **2010**.

⁴ Laurent, S., Bridot, J.L., Vander Elst, L. Muller, R.N., Magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Future*, 2(3), 427-449, **2010**.

⁵ Rosen, J.E., Chan, L., Shieh, D.B., Gu, F.X., Iron oxide nanoparticles for targeted cancer imaging diagnostics. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 8(3),275-290, **2012**.

⁶ Zhang, Y., Yang, B., Zhang, X., Xu, L., Tao, L., Li, S. Wei, Y., A magnetic self-healing hydrogel. *Chemical Communications*, 48(74), 9305-9307, **2012**.

⁷ Sun, C., Lee J. S., Zhang, M. Q. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* 60(11): 1252-1265, **2008**.

⁸ Veiseh, O., Gunn, J.W. , Zhang, M., Design fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging. *Advanced drug delivery reviews*, 62(3), 284-304, **2010**.

⁹ Kishan, V., Devaraju, A. Lakshmi, K.P., Influence of volume percentage of NanoTiB 2 particles on tribological & mechanical behaviour of 6061-T6 Al alloy nano-surface composite layer prepared via friction stir process. *Defence Technology*, 13(1), 16-21, **2017**.

¹⁰ Laurent, S. D., Forge, M., Port, A., Roch, C., Robic, L. V., Elst , R. N. Muller, R. N., Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews* 108(6): 2064-2110, **2008**.

¹¹ Polshettiwar, V., Luque, R., Fihri, A., Zhu, H., Bouhrara, M. Basset, J.M., Magnetically recoverable nanocatalysts. *Chemical reviews*, 111(5), 3036-3075, **2011**.

¹² Shen, X.C., Fang, X.Z., Zhou, Y.H. Liang, H., Synthesis and characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane-modified superparamagnetic magnetite nanoparticles. *Chemistry Letters*, 33(11), 1468-1469, **2004**.

¹³ Yantasee, W., Warner, C.L., Sangvanich, T., Addleman, R.S., Carter, T.G., Wiacek, R.J., Fryxell, G.E., Timchalk, C. Warner, M.G., Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles. *Environmental science & technology*, 41(14), 5114-5119, **2007**.

¹⁴ Karimzadeh, I., Aghazadeh, M., Ganjali, M.R., Norouzi, P., Shirvani-Arani, S., Doroudi, T., Kolivand, P.H., Marashi, S.A. and Gharailou, D., A novel method for preparation of bare and poly (vinylpyrrolidone) coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Materials Letters*, 179, 5-8, 2016.

¹⁵ Maurizi, L. Elaboration de nanoparticules fonctionnelles : applications comme agents de contraste en IRM

Introduction générale

Néanmoins, malgré la diversification et l'évolution des méthodes de synthèse des NPM avec des tailles et des formes bien définies, la stabilité colloïdale de ces NPM pures (nues) reste encore l'un des principaux challenges de ces méthodes en raison de phénomènes déstabilisants liés essentiellement à l'attraction dipolaire magnétique. Pour remédier à cet inconvénient, il est nécessaire de fonctionnaliser les NPM en greffant à leur surface soit des stabilisants anioniques tels que les carboxylates¹⁷ et les phosphates¹⁸ soit des polymères¹⁹ (par exemple polyéthylène glycol, dextrane et chitosane), ou bien des micelles²⁰ qui sont produites par un auto-assemblage de molécules tensioactives. Ce greffage n'est pas seulement un moyen de stabiliser les NPM, mais permet également de combiner les propriétés des molécules greffées²¹ à celles des NPM et ainsi élaborer une nouvelle génération de nanomatériaux hybrides multifonctionnels présentant des propriétés magnétiques, optiques et optoélectroniques nouvelles. Toutefois, les procédés classiques de synthèse et de greffage mettent en jeu plusieurs étapes, notamment l'élaboration des ferrofluides, ensuite la préparation de l'agent de greffage et enfin la fonctionnalisation des NPM, ce qui entraîne la formation d'une distribution très large en taille des NPM aussi bien qu'un greffage limité et un rendement faible. Ainsi, une nouvelle méthode de synthèse²², au cours de laquelle l'élaboration et la fonctionnalisation des NPM en milieu aqueux sont simultanées, s'est imposée afin de remédier à ces multiples inconvénients. En effet, les NPM hybrides obtenues grâce à cette technique sont stabilisées par la formation de complexes intramoléculaires²² entre les ions ferreux et ferriques d'une part et les groupements ioniques de l'agent de greffage d'autre part, et également de complexes intermoléculaire entre les NPM hybrides. A notre connaissance, et à ce jour, une seule étude réalisée par Karagoz et al.²² a utilisé la méthode simultanée afin de synthétiser des NPM fonctionnalisées avec des polymères ayant des morphologies très variées.

Thèse de Doctorat, Université de Dijon, 2010.

¹⁶ Zeng, H., Sun, S., Vedantam, T.S., Liu, J.P., Dai, Z.R. Wang, Z.L., 2002. Exchange-coupled FePt nanoparticle assembly. *Applied physics letters*, 80(14), 2583-2585, 2002.

¹⁷ Rashid, M., Price, N.T., Pinilla, M.Á.G. O'Shea, K.E., Effective removal of phosphate from aqueous solution using humic acid coated magnetite nanoparticles. *Water Research*, 123, 353-360, 2017.

¹⁸ Lahiri, B.B., Muthukumaran, T. Philip, J., Magnetic hyperthermia in phosphate coated iron oxide nanofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 407, 101-113, 2016.

¹⁹ Iglesias, G.R., Delgado, A.V., González-Caballero, F. Ramos-Tejada, M.M., Simultaneous hyperthermia and doxorubicin delivery from polymer-coated magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 431, 294-296, 2017.

²⁰ Goswami, M.M., Synthesis of micelles guided magnetite (Fe_3O_4) hollow spheres and their application for AC magnetic field responsive drug release. *Scientific reports*, 6. 2016.

²¹ Revia, R.A. Zhang, M., Magnetite nanoparticles for cancer diagnosis, treatment, and treatment monitoring: recent advances. *Materials Today*, 19(3), 157-168. 2016.

²² Karagoz, B., Yeow, J., Esser, L., Prakash, S.M., Kuchel, R.P., Davis, T.P. , Boyer, C., An efficient highly versatile synthetic route to prepare iron oxide nanoparticles/nanocomposites with tunable morphologies. *Langmuir*, 30 (34), 10493-10502, 2014.

Introduction générale

Dans le travail présenté ici, et dans la première étape de nos investigations, nous avons élaboré des NPM hybrides grâce à la nouvelle méthode de synthèse simultanée²¹ en utilisant pour la première fois un oligomère : le poly-undecylenate de sodium (PUDS). Notre intérêt s'est porté sur cette molécule fonctionnalisante car elle possède en même temps un caractère tensioactif et une aptitude à micelliser spontanément à n'importe quelle concentration, car ne possédant pas de concentration micellaire critique (cmc)²³. Afin de juger de l'efficacité de cette méthode simultanée, un autre procédé de synthèse classique est expérimenté à titre de base de comparaison. Il consiste à élaborer en premier les NP de magnétite puis les fonctionnaliser avec les agrégats du PUDS. Ces structures micellaires oligomériques possèdent la particularité de conserver leurs structures intactes lors du greffage par chimisorption au niveau des NPM. Par ailleurs, la fonction carbonyle de l'oligomère va permettre une stabilisation électrostatique de ces NPM hybrides ainsi que la possibilité d'échange d'ions pour d'éventuelles applications, en particulier l'extraction magnétique.

La caractérisation structurale des NPM/ PUDS hybrides élaborées, objectif de la deuxième étape, fait partie de nos principales préoccupations car de celle-ci dépend une connaissance détaillée des NPM. L'analyse structurale effectuée à l'aide de la spectroscopie infrarouge, microscopie électronique, diffusion dynamique de la lumière et du fractionnement d'écoulement de champ ou par couplage flux-force, est mise en œuvre afin de mettre en évidence la structure des NPM hybrides. L'identification de leurs caractéristiques minéralogique, magnétique et la stabilité colloïdale est réalisée par diffraction RX, zétamétrie et magnétométrie.

D'autre part, s'insérant dans le volet des applications des NPM/ PUDS synthétisées, la valorisation de ces nouveaux matériaux en tant qu'adsorbants dans la séparation et l'analyse de plusieurs amines aromatiques (AA), reconnues en tant que contaminants dans différentes matrices telles que les textiles²⁴ ou l'environnement²⁵, via l'extraction magnétique en phase solide (EMPS) fait l'objet de la troisième étape de nos investigations. Ces AA, possédant une polarité très variable, sont principalement utilisées comme précurseurs dans la production de colorants azoïques, de pesticides et de médicaments, mais sont toutefois des contaminants

²³ Naous, M., García-Gómez, D., López-Jiménez, F.J., Bouanani, F., Lunar, M.L. Rubio, S., Multicore Magnetic Nanoparticles Coated with Oligomeric Micelles: Characterization and Potential for the Extraction of Contaminants over a Wide Polarity Range. *Analytical chemistry*, 89 (2), 1353-1361, **2016**.

²⁴ Muz, M., Ost, N., Kühne, R., Schüürmann, G., Brack, W. Krauss, M., Non targeted detection and identification of (aromatic) amines in environmental samples based on diagnostic derivatization and LC-high resolution mass spectrometry. *Chemosphere*, 166, 300-310, **2017**.

²⁵ Muz, M., Dann, J.P., Jäger, F., Brack, W. Krauss, M., Identification of Mutagenic Aromatic Amines in River Samples with Industrial Wastewater Impact. *Environmental Science & Technology*, 51(8), 4681-4688, **2017**.

Introduction générale

cancérogènes et/ou génotoxiques très dangereux pour la santé²⁶. Leur analyse nécessite des méthodes analytiques à la fois spécifiques et sensibles. En se basant sur des travaux récents^{27,28} présentant un nouveau procédé efficace, rapide et peu coûteux, mais aussi pratique pour des analyses de routine (séparation à l'aide d'un champ magnétique externe), un protocole devrait être mis au point non seulement afin d'extraire des polluants, en particulier des AA à de très faibles concentrations, mais également afin de réduire le volume de solvants utilisés et donc de minimiser les risques liés à la santé et à l'environnement.

Afin de rendre compte des différents aspects des problématiques soulevées précédemment et les réponses que nous y apportons, le mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le premier est une partie bibliographique présentant les NP et leur mode d'élaboration et dont la synthèse a permis de dégager trois axes essentiels: chimique, physico-chimique et dynamique. Les propriétés physico-chimiques et cristallines relatives à la magnétite sont détaillées. Nous rappelons en fin de ce chapitre les principales méthodes de synthèse de NP d'oxydes de fer.

Les méthodes de caractérisation structurale employées font l'objet du deuxième chapitre. Une description succincte du principe de la diffusion de rayonnement (RX et lumière) est exposée. La microscopie électronique à transmission et à balayage ainsi que le fractionnement d'écoulement de champ ou par couplage flux-force, y compris les domaines et limites de leurs applications, sont également décrits pour les systèmes en question. La zétamétrie est également abordée. Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des NPM hybrides NPM/ PUDS. L'optimisation des conditions expérimentales est décrite en détails. Les propriétés structurales et physico-chimiques de ces NPM/ PUDS examinées à l'aide des différentes techniques d'analyse sont présentées et discutées dans le quatrième chapitre.

Enfin, le cinquième chapitre expose les résultats de l'application des NPM/ PUDS à la séparation et à l'extraction de plusieurs AA, en comparant les résultats de ces travaux avec ceux obtenus avec d'autres méthodes classiques d'extraction.

²⁶ Ahlström, L.H., Eskilsson, C.S. Björklund, E., Determination of banned azo dyes in consumer goods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(1), 49-56, 2005.

²⁷ Vichapong, J., Burakham, R. Srijaranai, S., Air-Agitated Cloud-Point Extraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography for Determination of Heterocyclic Aromatic Amines in Smoked Sausages. *Food Analytical Methods*, 10(6), 1645-1652, 2017.

²⁸ Asgharinezhad, A.A. Ebrahimzadeh, H., A simple and fast method based on mixed hemimicelles coated magnetite nanoparticles for simultaneous extraction of acidic and basic pollutants. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 408(2), 473-486, 2016.

Introduction générale

Enfin, une conclusion générale comprenant des perspectives pour de futures études clôturera le mémoire.

Partie bibliographique

Partie bibliographique

I. Nanomatériaux et nanotechnologies

I.1. Definition et intérêt

Les nanosciences et les nanotechnologies sont de nouvelles disciplines qui étudient les atomes et les molécules dont les dimensions se situent entre un et une centaine de nanomètres, sachant que la dimension nanométrique équivalente à un milliardième de mètre n'a pu être quantifiée qu'à travers l'apparition de relativement nouvelles méthodes de caractérisation telles que le microscope à force atomique¹, le microscope électronique à transmission² et les méthodes de diffusion de rayonnement^{3,4}.

Les nanomatériaux sont des assemblages de particules, d'atomes, ou encore de molécules, de taille nanométrique, possèdent des propriétés intéressantes qui dépendent non seulement de leur composition chimique, mais surtout de leur taille. En effet, au sein de ces NP, la proportion des atomes de surface devient non négligeable devant celle des atomes du centre, d'où des propriétés particulières telles qu'une augmentation de la résistance, de l'élasticité et de la ductilité⁵.

Les nanotechnologies trouvent de plus en plus d'applications dans les procédés de synthèse en chimie industrielle, en particulier dans la préparation de nanomatériaux utilisés comme catalyseur dans la synthèse organique⁶. En effet la nanostructuration de certains matériaux permet d'améliorer leur réactivité à travers une très grande surface développée d'où de nouveaux matériaux catalytiquement plus actifs et plus sélectifs. Ces propriétés catalytiques notamment la sélectivité de ces nanocatalyses est exploitée dans des réactions industrielles telles que la production de carburant et d'hydrogène⁷, ou encore la vectorisation des médicaments^{8,9}.

¹ Sharma, R. and Weiss, K., Development of a TEM to study in situ structural and chemical changes at an atomic level during gas-solid interactions at elevated temperatures. *Microscopy research and technique*, 42(4), 270-280, 1998.

² Wilson, M., Kannangara, K., Smith, G., Simmons, M. Raguse, B., *Nanotechnology: basic science and emerging technologies*. CRC Press. 2002.

³ Bendedouch, D., Chen, S. H. Structure and interparticle interactions of bovine serum albumin in solution studied by small-angle neutron scattering. *Journal of Physical Chemistry*, 87(9), 1473-1477. 1983.

⁴ Bouanani, F., Bendedouch, D., Teixeira, J., Marx, L. Hemery, P., Characterization of a miniemulsion by DLS and SANS. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 404, 47-51, 2012

⁵ M. Quintin. Synthèse et caractérisation de NP et de nanocomposites, étude de leur comportement vis-a-vis de l'insertion electrochimique du lithium. Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I 2006.

⁶ Zhang, F., Lan, J., Yang, Y., Wei, T., Tan, R. Song, W., Adsorption behavior and mechanism of methyl blue on zinc oxide nanoparticles. *Journal of nanoparticle research*, 15(11), 2034. 2013.

⁷ Shokrani, R., Haghghi, M., Jodeiri, N., Ajamein, H. Abdollahifar, M.. Fuel cell grade hydrogen production via methanol steam reforming over CuO/ZnO/Al₂O₃ nanocatalyst with various oxide ratios synthesized via ure-nitrates combustion method. *international journal of hydrogen energy*, 39(25), 13141-13155, 2014.

⁸ Zhou, S., Li, Y., Cui, F., Jia, M., Yang, X., Wang, Y., Xie, L., Zhang, Q. Hou, Z., Development of multifunctional folate-poly (ethylene glycol)-chitosan-coated Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical

Partie bibliographique

I.2. Classification

Les nanomatériaux regroupent, selon la dimension de l'entité, trois types de matériaux, notamment les NP, les nanofibres et les nanofeUILLES nanostructurés.

- Les **nanofeUILLES** possèdent une seule dimension à l'échelle nanométrique. Par exemple, les nanofeUILLES d'or sont très utilisés dans les dispositifs électroniques en raison de leur excellente conductivité¹⁰.
- Les **nanofibres**, appelées encore **nanotubes** ou **nanotiges** ayant deux dimensions à l'échelle nanométrique sont essentiellement des nanotubes de carbone (NTC)¹¹. Les NTC peuvent potentiellement être utilisés pour élaborer des matériaux composites haute performance, des polymères conducteurs ou encore des textiles¹². Ils sont déjà employés dans les domaines des équipements sportifs, de l'aéronautique, de l'automobile, de la défense et de la médecine¹³.
- Les nanoparticules possèdent trois dimensions à l'échelle nanométrique comme par exemple les NP d'oxyde de fer, intensément étudiées en raison de leurs applications dans l'extraction de différents polluants¹⁴. Egalement, les NP d'oxyde de zinc¹⁵ sont étudiées en raison de leur activité antimicrobienne. Les NP mésoporeuses de silicium, représentés sur la figure (1), constituent une catégorie particulièrement intéressante à cause de la biocompatibilité de ce matériau et de sa grande stabilité physico-chimique. De plus la surface de la silice est facilement fonctionnalisée, ce qui est généralement indispensable pour les applications en biotechnologie¹⁶.

applications. *Macromolecular Research*, 22(1), 58-66, 2014.

⁹ Hansali, F. Synthese par polymerisation en miniemulsion et caractérisation physico chimique de NP de n-butyle cynocrylate pour vla libération d'un principe actif modèle Thèse de Doctorat, Université d'Oran, 2012.

¹⁰ Moon, G.D., Lim, G.H., Song, J.H., Shin, M., Yu, T., Lim, B. and Jeong, U., Highly stretchable patterned gold electrodes made of Au nanosheets. *Advanced Materials*, 25(19), 2707-2712, 2013.

¹¹ Yong, K., He, J., Zhang, W., Xian, L., Zhang, C., Li, P. Li, X., Shock tube study of n-nonane/air ignition over a wide range of temperatures. *Fuel*, 188, 567-574, 2017.

¹² Bielska, S., Sibinski, M. and Lukasik, A., Polymer temperature sensor for textronic applications. *Materials Science and Engineering: B*, 165(1), 50-52. 2009.

¹³ Nguyen, T.T., *Utilisation de nanotubes de carbone pour la préparation de catalyseurs confinés*, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2013.

¹⁴ Benedé, J.L., Chisvert, A., Giokas, D.L. Salvador, A., Stir bar sorptive-dispersive microextraction mediated by magnetic nanoparticles–nylon 6 composite for the extraction of hydrophilic organic compounds in aqueous media. *Analytica chimica acta*, 926, 63-71, 2016..

¹⁵ Chambhare, S.U., Lokhande, G.P. Jagtap, R.N., Effects of incorporated imine functionality and dispersed nano zinc oxide particles on antimicrobial activity synthesized by RAFT polymerization. *Polymer Bulletin*, 74(5), 1421-1439. 2017

¹⁶ Aubert, T., *NP de silice fonctionnelles à base de cluster d'éléments de transition*, Thèse de Doctorat, Université Rennes 1. 2011.

Partie bibliographique

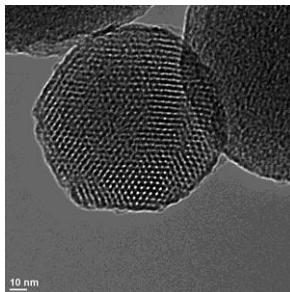


Figure I. 3: Nanoparticule de silice¹⁷.

On peut classer les NP selon leurs caractéristiques physiques en deux catégories: « souples » ou « rigides »¹⁸. Toutefois, on les distingue selon leur composition chimique, on parle alors de NP inorganiques comme les métaux, leurs oxydes et des associations métaux-polymères ainsi que de NP organiques si elles sont à base de carbone¹⁹ :

I.2.1. Nanoparticules organiques

Ces produits de synthèse organiques présentent des structures très variées.

- Nanoparticules de polymères organiques (NPP)

Les NPP sont des polymères qui ont été élaborés dans des dimensions nanométriques notamment grâce à de nouveaux procédés de synthèse tels que la polymérisation en miniémulsion²⁰. Différentes structures et morphologies ont été obtenues via cette technique, comme par exemple des NPP issues de la polymérisation d'une variété de monomères, y compris, le styrène, l'acrylate et méthacrylate de méthyle²¹ en présence de silice, obtenues avec des morphologies particulières. Ces NPP hybrides possèdent une structure « Hérisson » car les particules de silice entourent les particules de polymères, comme l'indique la figure I.2.

¹⁷Site du TPE : Les nanotechnologies à l'assaut du cancer. <http://tpe-nano-cancer2.e-monsite.com/>

¹⁸Papakostas, D., Rancan, F., Sterry, W., Blume-Peytavi, U. Vogt, A., Nanoparticles in dermatology. *Archives of dermatological research*, 303(8), 533, 2011.

¹⁹Teychené, B., *Rôle des nanoparticules organiques dans le colmatage membranaire: application au traitement d'eaux usées urbaines par biopéacteur à membranes*, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, INSA, 2008.

²⁰Bouanani,F., D.Benedouch, C. Maitre, J. Teixeira et P. Hemery, Characterization of miniemulsion polymerization by Small-Angle Neutron Scattering, *Polymer Bulletin*, 55, 6, 429-436, 2005 .

²¹Landfester, K. Miniemulsions for nanoparticle synthesis. In *Colloid chemistry II* (75-123). Springer Berlin Heidelberg Eds, 2003.

Partie bibliographique

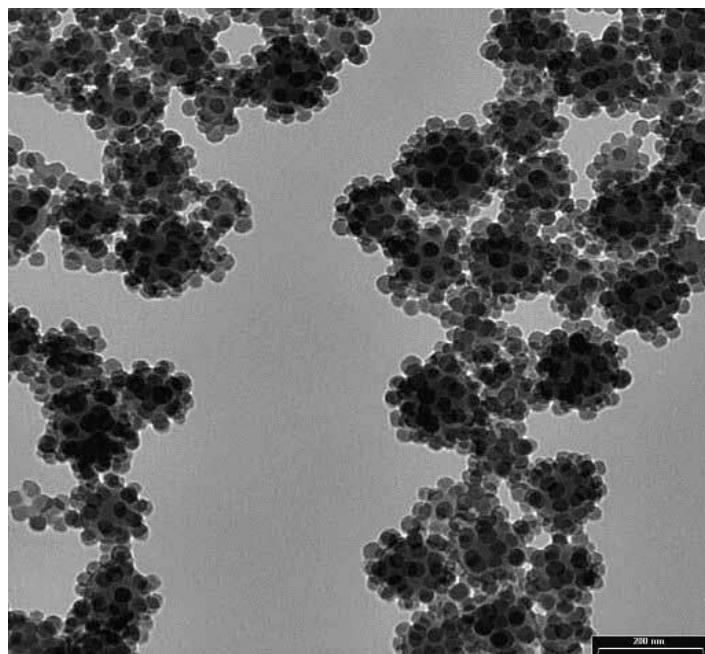


Figure I.4 : Image TEM : particules de styrène, l'acrylate et méthacrylate de méthyle entourées de silice ayant une structure « Hérisson ».

- Nanoparticules de structure vésiculaire (liposome)

Ce sont des particules souples et déformables avec une structure vésiculaire constituée d'une bicouche phospholipidique concentrique autour d'un cœur aqueux. A l'intérieur de ces NP, une substance biologique peut être encapsulée, d'où des applications potentielles dans le domaine médical et pharmacologique²².

I.2.2. Nanoparticules inorganiques

La majorité des métaux peuvent être produits en dimension nanométrique. Des NP d'argent ont été utilisées en raison de leurs propriétés antimicrobiennes^{23,24,25}. L'association de ces métaux avec des polymères ou des colloïdes comme les micelles, a permis d'obtenir des NP avec des applications ciblées²⁶.

²² Lorin, A., Flore, C., Thomas, A. Brasseur, R., Les liposomes: description, fabrication et applications. *Biotechnologie, agronomie, société et environnement*, 8(3), 163-176, **2004**.

²³ Kim, J. S., Kuk, E., Yu, K. N., Kim, J. H., Park, S. J., Lee, H. J., Kim, Y. K. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 3(1), 95-101, **2007**.

²⁴ Elechiguerra, J.L., Burt, J.L., Morones, J.R., Camacho-Bragado, A., Gao, X., Lara, H.H. Yacaman, M.J., Interaction of silver nanoparticles with HIV-1. *Journal of nanobiotechnology*, 3(1), 6, **2005**.

²⁵ Hernández-Sierra, J.F., Salas-López, E.K., Martínez-Gutiérrez, F., Ruiz, F., Pierdant-Pérez, M., Mandeville, P. Pozos-Guillén, A., Bactericidal capacity of silver nanoparticles associated with Gantrez S-97 on *Streptococcus mutans*. *Journal of Clinical Pediatric Dentistry*, 35(2), 183-185, **2010**.

²⁶ Djoumessi Lekeufack, D. E. *Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique: perspective en photocatalyse*, Thèse de Doctorat, Université de Lyon 1, **2010**.

Partie bibliographique

Différentes NP à base d’oxydes métalliques ont été synthétisées avec succès, tels que les oxydes de titane²⁷ ou de silicium²⁸. En particulier, les NP d’oxyde de fer, précisément la magnétite Fe_3O_4 ont été intensément étudiées^{29,30,31}, en raison de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes ainsi que de multiples applications comme cela sera détaillé dans la section suivante. Ainsi, dans le traitement des eaux, ces NP agissent comme substrat pour adsorber les polluants. Elles ont été également utilisées avec succès dans la vectorisation de médicaments pour transporter ces derniers vers le tissu cible au moyen d’un champ magnétique externe³². Dans le domaine de l’imagerie médicale, les NP peuvent être utilisées comme agent de contraste dans le corps humain dans l’imagerie par résonance magnétique (IRM)³³. Dans le domaine cosmétique, le dioxyde de cérium et le Fe_2O_3 sont capables d’absorber les UV, d’où leur utilisation dans les produits anti-UV³⁴.

Des NP d’oxyde de gadolinium (Gd_2O_3) recouvertes d'un ligand biocompatible, le diéthylène glycol, ont permis de détecter efficacement des cellules de tumeurs cérébrales implantées *in vivo*³⁵.

II. Nanoparticules de magnétite

II.1. Intérêt et applications

Récemment, les NP de magnétite (NPM) ont suscité un intérêt croissant. L’importance des NPM est principalement attribuée au fait qu’ils constituent un lien critique entre les

²⁷ Di Virgilio, A.L., Reigosa, M., Arnal, P.M. De Mele, M.F.L., Comparative study of the cytotoxic and genotoxic effects of titanium oxide and aluminium oxide nanoparticles in Chinese hamster ovary (CHO-K1) cells. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1), 711-718, **2010**.

²⁸ Simon, P., *Synthèse de NP d’oxydes de titane par pyrolyse laser-Etude des propriétés optiques et de la structure électronique*, Thèse de Doctorat, Université de Paris 11, **2011**.

²⁹ Cvelbar, U., Canal, C., Hori, M., Dhillon, S.S., Vitiello, M.S., Linfield, E.H., Davies, A.G., Hoffmann, M.C., Booske, J., Paoloni, C. Gensch, M., Plasma-inspired biomaterials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(4), **2017**.

³⁰ Hwang, K.S., Park, C.W., Lee, K.W., Park, S.J. Yang, H.M., Highly efficient removal of radioactive cesium by sodium-copper hexacyanoferrate-modified magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 516, 375-382, **2017**.

³¹ Hovorka, O., Thermal activation in statistical clusters of magnetic nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(4), 044004, **2017**.

³² Tietze, R., Zaloga, J., Unterweger, H., Lyer, S., Friedrich, R.P., Janko, C., Pöttler, M., Dürr, S. Alexiou, C., Magnetic nanoparticle-based drug delivery for cancer therapy. *Biochemical and biophysical research communications*, 468(3), 463-470, **2015**.

³³ Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L. Muller, R.N., Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical reviews*, 108(6), 2064-2110, **2008**.

³⁴ Truffault, L., *Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d’oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires*, Thèse de Doctorat, Université d’Orléans, **2010**.

³⁵ Faucher I. *Synthèse et caractérisation de NP d’oxyde de gadolinium pour la visualisation de cellules in vivo en IRM*, Thèse de Doctorat, Université Laval, **2012**.

Partie bibliographique

technologies actuelles et les futures³⁶, en raison du grand rapport surface-volume, mais surtout par rapport à la possibilité d'une séparation rapide et facile en appliquant un champ magnétique externe. Dans le domaine de la médecine^{37,38}, ces NP sont utilisés comme agents de contraste en IRM ou encore comme vecteur de médicaments ou d'agents de détection précoce de certains cancers^{39,40,41}. Leurs applications sont très diverses aussi bien dans le domaine de l'environnement⁴² et des analyses alimentaires⁴³, que dans celui des nanotechnologies⁴⁴.

C'est le comportement superparamagnétique particulier des NPM⁴⁵, qui est en fait à l'origine de la diversification des applications in vivo, car si le champ magnétique est retiré, ces NP perdent leur magnétisme, d'où l'intérêt à utiliser le champ magnétique localisé pour attirer la particule à l'emplacement choisi jusqu'à la fin de la thérapie et le retirer ensuite⁴⁶. La magnétite semble être la plus utilisée dans la synthèse de NP hybrides⁴⁷ en raison de ses propriétés magnétiques particulières.

II.2. La magnétite

Les oxydes de fer existent sous de nombreuses formes. La magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont les plus courantes.

³⁶ Boroun, S. Larachi, F., Role of magnetic nanoparticles in mixing, transport phenomena and reaction engineering challenges and opportunities. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 13, 91-99, 2016.

³⁷ Ito, A., Shinkai, M., Honda, H. et Kobayashi, T., Medical application of functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of bioscience and bioengineering*, 100(1), 1-11, 2005.

³⁸ Maeda, H., Wu, J., Sawa, T., Matsumura, Y. Hori, K., Tumor vascular permeability and the EPR effect in macromolecular therapeutics: a review. *Journal of controlled release*, 65(1), 271-284, 2000.

³⁹ Johannsen, M., Thiesen, B., Wust, P. Jordan, A., Magnetic nanoparticle hyperthermia for prostate cancer. *International Journal of Hyperthermia*, 26(8), 790-795, 2010.

⁴⁰ Janssen, X.J.A., Van Noorloos, J.M., Jacob, A., Van IJzendoorn, L.J., De Jong, A.M. Prins, M.W.J., Torsion stiffness of a protein pair determined by magnetic particles. *Biophysical journal*, 100(9), 2262-2267, 2011.

⁴¹ Rizzi, G., Østerberg, F.W., Dufva, M. and Hansen, M.F., Magnetoresistive sensor for real-time single nucleotide polymorphism genotyping. *Biosensors and Bioelectronics*, 52, 445-451, 2014.

⁴² Che, H.X., Yeap, S.P., Ahmad, A.L. Lim, J., Layer-by-layer assembly of iron oxide magnetic nanoparticles decorated silica colloid for water remediation. *Chemical Engineering Journal*, 243, 68-78, 2014.

⁴³ Saha, B., Das, S., Saikia, J. Das, G., Preferential and enhanced adsorption of different dyes on iron oxide nanoparticles: a comparative study. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(16), 8024-8033, 2011.

⁴⁴ Frey, N.A., Peng, S., Cheng, K. Sun, S., Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2532-2542, 2009.

⁴⁵ Mishra, S.K., Kumar, B.S., Khushu, S., Tripathi, R.P. Gangenahalli, G., Increased transverse relaxivity in ultrasmall superparamagnetic iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agent for biomedical imaging. *Contrast media & molecular imaging*, 11(5), 350-361, 2016.

⁴⁶ Dietrich, S., Chandra, S., Georgi, C., Thomas, S., Makarov, D., Schulze, S., Hietschold, M., Albrecht, M., Bahadur, D. and Lang, H., Design, characterization magnetic properties of Fe_3O_4 -nanoparticle arrays coated with PEGylated-dendrimers. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2), 292-299, 2012.

⁴⁷ Schoth, A., Keith, A.D., Landfester, K. Muñoz-Espí, R., Silanization as a versatile functionalization method for the synthesis of polymer/magnetite hybrid nanoparticles with controlled structure. *RSC Advances*, 6(59), 53903-53911, 2016.

II.2.1 Définition

Selon les règles de l'IUPAC, la magnétite est l'oxyde de fer (II, III). Son nom chimique commun est l'oxyde ferreux-ferrique, sa formule chimique est donc : FeO, Fe₂O₃ ou Fe₃O₄.

II.2.2 Propriétés cristallines

La structure cristalline de la magnétite consiste en un assemblage compact cubique à faces centrées d'ions O²⁻ délimitant des sites cristallographiques octaédriques et tétraédriques dans lesquels prennent place les différents cations nécessaires à la neutralité de la maille. C'est une structure spinelle inverse [(Fe³⁺)^{tetra} [Fe³⁺,Fe²⁺]^{octa} (O²⁻)₄], c'est-à-dire que les sites tétraédriques sont occupés par le cation trivalent (Fe³⁺) et les sites octaédriques par des cations divalents et trivalents, comme l'indique les figures (I. 3) et (I.4). Son paramètre de maille est égal à (0,8396 ± 0,0001) nm à température ambiante⁴⁸.

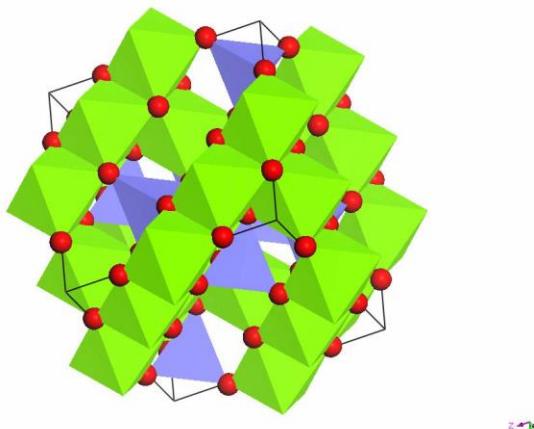


Figure I.3 : Structure en spinelle de la magnétite: les sites tétraédriques sont représentés en violet, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge. La maille élémentaire est représentée en trait plein noir⁴⁹.

⁴⁸ Eid, C., Brioude, A., Salles, V., Plenet, J.C., Asmar, R., Monteil, Y., Khoury, R., Khoury, A. Miele, P., Iron-based 1D nanostructures by electrospinning process. *Nanotechnology*, 21(12), 125701, **2010**.

⁴⁹ Daou, T. J., Grenache, J. M., Pourroy, G., Buathong, S., Derory, A., Ulhaq-Bouillet, C., Begin-Colin, S. Coupling agent effect on magnetic properties of functionalized magnetite-based nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 20(18), 5869-5875, **2008**.

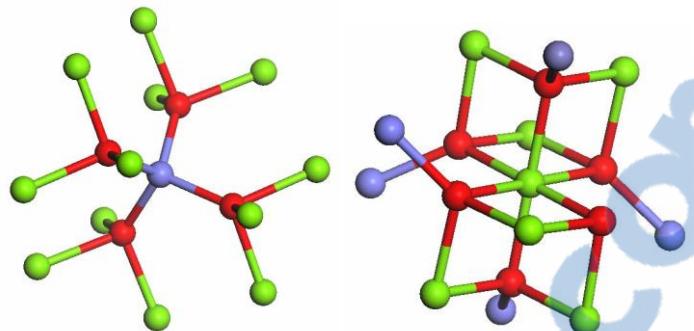


Figure I.4 : Environnement du Fer dans un site tétraédrique (à gauche) et dans un site octaédrique (à droite). Les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge.⁵⁰

II.2.3 Propriétés magnétiques

Aux spins et orbitales électroniques, on associe des moments magnétiques élémentaires. La magnétite est ferrimagnétique à température ambiante, c'est-à-dire que les moments magnétiques atomiques sont tous alignés avec la même orientation. Attirée par un aimant, elle peut être magnétisée pour devenir un aimant permanent elle-même.

On définit une aimantation (\vec{M}) dans un corps solide comme étant le moment magnétique par unité de volume ou de masse⁵¹. Sous l'effet d'un champ d'excitation (\vec{H}), il se produit une aimantation selon la relation :

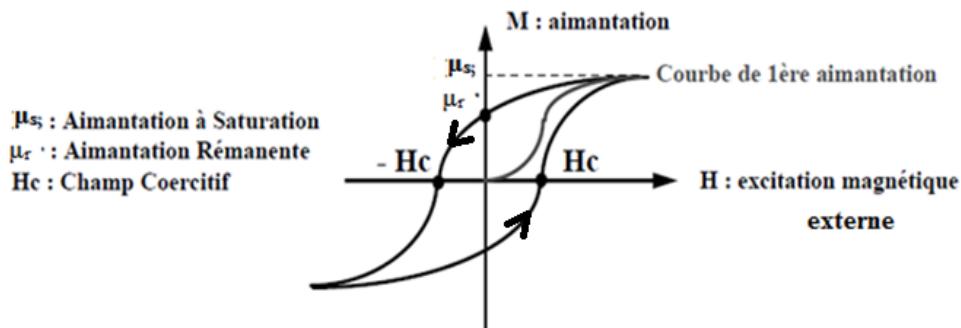
$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad \text{avec} \quad \chi_m = \frac{\text{constante de Curie}}{T}$$

Où χ_m est la susceptibilité magnétique du matériau considéré et dont la valeur dépend de la température.

Dans le cas des composés ferri ou ferro-magnétiques (moments magnétiques atomiques partiellement alignés) à température ambiante, il existe un phénomène d'hystérésis comme représenté dans la figure I.5.

⁵⁰ Mammeri, F., Bras, Y.L., Daou, T.J., Gallani, J.L., Colis, S., Pourroy, G., Donnio, B., Guillon, D. Bégin-Colin, S., Formation of ferrimagnetic films with functionalized magnetite nanoparticles using the langmuir– blodgett technique. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(3), 734-738, 2008.

⁵¹ Monod, P. Bouchiat, H., Equilibrium magnetization of a spin glass: is mean-field theory valid?. *Journal de Physique Lettres*, 43(2), 45-53, 1982.

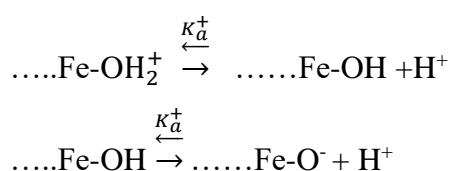


Après la première aimantation, le matériau atteint une aimantation maximale (M_s). Lorsque \vec{H} est annulée, le matériau reste aimanté avec une aimantation rémanente (M_r). Ensuite, si \vec{H} est inversé, l'aimantation ne suit pas le chemin initial. Le champ magnétique coercitif (H_c) désigne l'intensité du champ magnétique qu'il est nécessaire d'appliquer à un matériau aimanté à saturation pour que \vec{M} s'annule.

Toutefois, ces phénomènes disparaissent au delà d'une certaine température (T de Curie), en raison de l'agitation thermique, et alors $\vec{M} = 0$ lorsque \vec{H} est coupé. Par conséquent, il n'y a plus d'hystérésis. On dit que le matériau est devenu paramagnétique. Il est caractérisé par des valeurs de χ_m faibles, mais positives, de l'ordre 10^{-3} - 10^{-5} .

II.2.4. Point de charge nulle

Les particules d'oxydes de fer en suspension dans un milieu aqueux acquièrent une charge électrique à leur surface dont la valeur et le signe dépendent du pH. En effet, les cations métalliques en surface peuvent chimisorber les molécules d'eau ou les groupements hydroxyles selon les équilibres :



Le point de charge nulle (PCN) correspond à la valeur du pH pour lequel la charge de surface s'annule. D'après les équilibres ci dessous, il s'en suit que :

$$\text{PCN} = \frac{1}{2}(pK_a^+ + pK_a^-)$$

Ainsi, à $\text{pH} < \text{PCN}$, les sites hydroxyles adsorbent les H^+ et prennent une charge positive par le biais des groupements ---Fe-OH_2^+ créés.

Partie bibliographique

A pH > PCN, les ions H⁺ sont désorbés et les groupementsFe-O⁻ formés créent une charge négative.

D'après la littérature^{52,53}, le PCN de la magnétite est de 6,8 à 25°C.

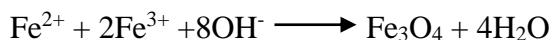
II.3 Méthodes de synthèse de nanoparticules de magnétite

De nombreuses voies de synthèse sont décrites dans la littérature, telles que les traitements thermique⁵⁴ ou par solvant organique et la sonification⁵⁵. Néanmoins, pour des raisons de compatibilité biologique, les synthèses par voie organique ont été proscribes pour éviter de retrouver des traces toxiques de solvant organique. La méthode de synthèse la plus communément utilisée est la méthode par coprecipitation de Massart⁵⁶. C'est celle que nous avons utilisée pour nos travaux. Nous décrirons cette méthode en détails, puis succinctement les autres procédés, en précisant leurs avantages et inconvénients.

II.2.1. La coprécipitation^{57,58,59}

Le principe de cette méthode repose sur la coprécipitation des sels ferreux et ferriques dans un mélange réactif liquide par addition d'une base. Cette suspension stabilisée par répulsion électrostatique est appelée ferrofluide.

La réaction chimique de formation des oxydes de Fe²⁺ et Fe³⁺ de Fe₃O₄ est donnée globalement, comme suit :



⁵² Rajput, Shalini, Charles U. Pittman, Dinesh Mohan. Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water. *Journal of colloid and interface science* 468, 334-346, 2016.

⁵³ Kumari, Madhu, Charles U. Pittman, Dinesh Mohan. Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe₃O₄) nanospheres. *Journal of colloid and interface science* 442, 120-132, 2015.

⁵⁴ Sun, S., Zeng, H., Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124(28), 8204-8205. 2002.

⁵⁵ Fang, R.H., Aryal, S., Hu, C.M.J. Zhang, L., Quick synthesis of lipid-polymer hybrid nanoparticles with low polydispersity using a single-step sonication method. *Langmuir*, 26(22), 16958-16962, 2010.

⁵⁶ Massart, R., Cabuil, V. Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale: contrôle du rendement et de la taille des particules. *Journal de chimie physique*, 84, 967-973, 1987.

⁵⁷ Vander H., Y., Nijhuis, A., Smeyers-Verbeke, J., Vandeginste, B. G. M., Massart, D. L. Guidance for robustness/ruggedness tests in method validation. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 24(5), 723-753, 2001.

⁵⁸ Sun, Y. K., Ma, M., Zhang, Y., Gu, N. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 245(1), 15-19, 2004.

⁵⁹ Maity, D., Agrawal, D.C., Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(1), 46-55, 2007.

Partie bibliographique

Expérimentalement la synthèse du ferrofluide consiste à chauffer une solution de chlorures ferrique et ferreux avec une base sous forme d'hydroxyde (NaOH , NH_4OH ou $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$) à une température variable [25-80°C], sous agitation magnétique vigoureuse. Cinétiquement, le mécanisme réactionnel est basé sur quatre étapes schématisées sur la figure I.6.

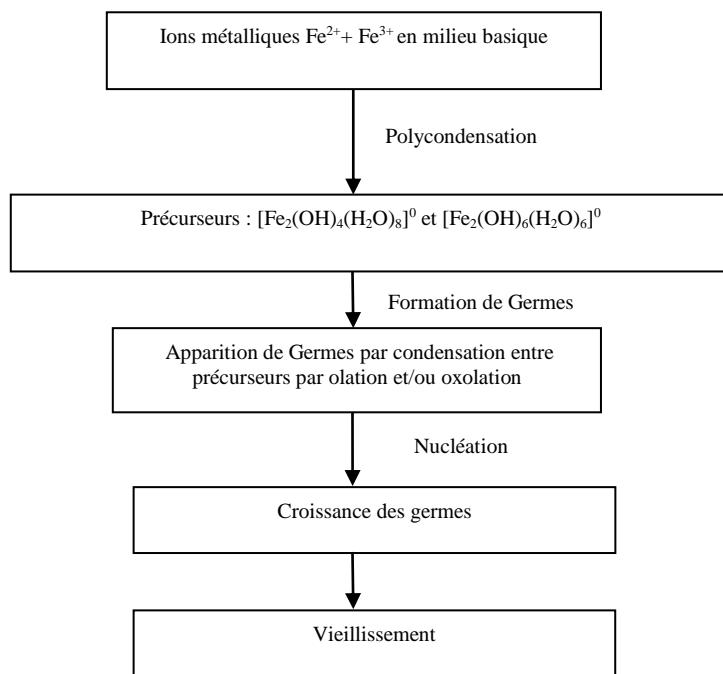


Figure I.6 : Schéma du mécanisme réactionnel de la coprécipitation⁶⁰.

- La première étape est celle de la formation par une réaction de polycondensation inorganique de deux précurseurs de charge nulle que sont les hydroxyde ferreux et ferrique hydratés : $[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^0$ et $[\text{Fe}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^0$. Leurs concentrations vont s'accroître en fonction de l'avancement du temps de la réaction et addition de NaOH dont la concentration croît avec le temps (variation du pH par addition de base).
- La deuxième étape concerne la formation des germes. Lorsque la concentration dépasse une certaine valeur C_{\min} , les réactions de condensation entre précurseurs s'accélèrent. Il y a alors apparition de germes au sein de la solution, à travers les

⁶⁰ Tao, K., Dou, H. Sun, K., Interfacial coprecipitation to prepare magnetite nanoparticles: Concentration and temperature dependence. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 320(1), 115-122, 2008.

Partie bibliographique

réactions d'olation ou d'oxolation qui sont des réactions, conduisant à la formation de formes polyoxoferrates ou ferriques (POFe), grâce à la réaction d'(oxyhydr) oxydes ferriques à partir d'ions ferreux et ferriques en solution aqueuse.

- La troisième étape (la nucléation) est la croissance des germes qui a lieu grâce à l'incorporation de précurseurs. La croissance se poursuit tant que la concentration en précurseurs excède la solubilité du solide précipité.
- La dernière phase est le vieillissement, étape importante puisqu'elle va donner les caractéristiques finales des particules.

La rapidité avec laquelle les processus de nucléation et la croissance se produisent détermine le nombre et la taille des particules solides. Lorsque le taux de germination est beaucoup plus élevé que le taux de croissance, le système se compose d'un grand nombre de très petites particules. A l'inverse, si le taux de germination est beaucoup plus faible que le taux de croissance, quelques grosses particules sont formées.

Le choix de ce procédé de synthèse (protocole Massart) est lié d'une part à la grande reproductibilité⁵⁸ et d'autre part à la quantité importante de matière synthétisée⁶¹. Les tailles de particules obtenues sont comprises entre 5 et 20 nm. Elles dépendent d'un grand nombre de paramètres comme la nature du sel ajouté (chlorure, sulfate ou autre), la concentration en fer, la base utilisée, la vitesse d'ajout et la température de la solution.

L'avantage principal de cette méthode est qu'elle permet de synthétiser de grandes quantités de NP en poudre avec une technique relativement facile⁶². Néanmoins, le désavantage principal est de former des NP assez polydisperses qui s'agrègent facilement, d'où la nécessité d'un traitement ultérieur de la surface des NP.

II.3.2 Synthèse en microémulsion

Une microémulsion est définie comme une dispersion isotrope de microgouttelettes élaborées à partir de deux liquides non miscibles, ces dernières étant stabilisées par un film interfacial de molécules tensioactives⁶³. La taille de ces gouttelettes varie en général entre 1 et 50 nm et est déterminée par le rapport molaire eau/tensioactif. Dans ce type de mécanisme, les

⁶¹ Chin, A.B. Yaacob, I.I., Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure. *Journal of materials processing technology*, 191(1),235-237, **2007**

⁶² Castro, P.A., Caracterización molecular de superficies de óxido de hierro en relación a modificaciones químicas por adsorción de fosfatos y fosfonatos, thèse de Doctorat, Universitéde Buenos Aires), **2001**.

⁶³ Makovec, D., Košak, A., Žnidaršič, A. Drofenik, M., The synthesis of spinel–ferrite nanoparticles using precipitation in microemulsions for ferrofluid applications. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 289, 32-35, **2005**.

Partie bibliographique

réactions ont lieu à l'interface des gouttelettes et permettent la précipitation des oxydes de fer avec des distributions de tailles relativement monodisperses. Mais, l'utilisation de ce procédé reste relativement limitée car il nécessite de grande quantité de solvants et les rendements restent très bas, ce qui rend la technique inadaptée à une échelle industrielle⁶⁴.

II.3.3 Méthode de polyol

Le procédé au polyol^{65,66} est une voie de synthèse basée sur l'utilisation des dérivés polyols comme solvant à haut point d'ébullition. Le rôle de ces composés, tels que l'éthylène glycol ou le diéthylène glycol, est celui d'agent réducteur des sels métalliques en particules d'oxydes métalliques, ainsi que d'agent stabilisant pour contrôler la croissance des particules et empêcher l'agrégation interparticulaire. L'avantage de cette approche est la possibilité de contrôler cinétiquement les conditions expérimentales de la formation des NP. Par contre, ce procédé est limité par un rendement de la réaction qui n'est pas très élevé, et l'obtention de particules avec uniquement des tailles très petites (inferieures à 10 nm), sans oublier la nécessité d'utiliser de grandes quantités⁶⁷ de réactifs

II.3.4 Décomposition thermique

Ce procédé est basé sur la décomposition d'un complexe métallique dans un solvant organique en présence de ligands et à haute température. Les particules de sels métalliques déposées sur un support (aluminosilicates habituellement) sont traitées à température élevée par le passage d'hydrogène. La température, le temps de réaction, ainsi que la période de vieillissement doivent être judicieusement fixés pour obtenir un contrôle précis de la taille et de la morphologie des NP. Néanmoins, la consommation d'une énergie élevée et la nécessité de retirer le support en fin de réaction restent des contraintes importantes qui limitent l'utilisation de cette technique⁶⁸.

⁶⁴ Daou, T. J. *Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques*, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg 1, **2007**.

⁶⁵ Fievet, F., Lagier, J.P., Blin, B., Beaudoin, B. Figlarz, M., Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State Ionics*, 32, 198-205, **1989**.

⁶⁶ Feldmann, C. Jungk, H.O., Polyol-mediated preparation of nanoscale oxide particles. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(2), 359-362, **2001**.

⁶⁷ Pichon, B.P., Gerber, O., Lefevre, C., Florea, I., Fleutot, S., Baaziz, W., Pauly, M., Ohlmann, M., Ulhaq, C., Ersen, O. Pierron-Bohnes, V., Microstructural and Magnetic Investigations of Wüstite-Spinel Core-Shell Cubic-Shaped Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 23(11), 2886-2900, **2011**.

⁶⁸ William, W.Y., Falkner, J.C., Yavuz, C.T. Colvin, V.L., Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts. *Chemical Communications*, (20), 2306-2307, **2004**.

II.3.5 Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-géification », représente une synthèse d'un réseau macromoléculaire d'oxyde métallique par l'hydrolyse et condensation en gel de précurseurs moléculaires. Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide composé de particules colloïdales qui vont subir une réaction de condensation (hydrolyse). Le résultat de cette réaction conduit à des oxydes métalliques organisés en réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ». L'inconvénient de cette méthode est la nécessité de contrôler minutieusement les différents paramètres de la réaction tels que le pH, les concentrations initiales, etc....

II.4 Stabilisation des nanoparticules de magnétite

Malgré l'intérêt réel que présentent les NPM, leur principal inconvénient reste leur tendance à précipiter, sachant également que la toxicité de la magnétite représente un obstacle pour les applications *in vivo*. En effet, lorsqu'il est présent en excès dans le corps humain, le fer peut être la cause de cancérogenèse, où il a été impliqué dans la génération d'espèces réactives de l'oxygène causant ainsi des dommages directs aux molécules d'ADN.

L'instabilité des NPM est influencée essentiellement par l'attraction magnétique qui est principalement liée aux forces magnétiques de type dipôle –dipôle à l'origine de leur agrégation en milieu aqueux. Dans une émulsion de NP, la floculation et la sédimentation sont des phénomènes en principe réversibles (une agitation faible permet la redispersion). Ce n'est pas le cas de la coalescence, qui est le phénomène de dégradation ultime des émulsions⁶⁹ au cours de laquelle deux ou plusieurs particules fusionnent pour former un agrégat plus volumineux. Le processus se répétant, la phase dispersée se sépare, et l'on revient au système biphasique de départ. Tous les phénomènes qui favorisent un rapprochement durable des NP placent le système dans une situation *a priori* favorable à la coalescence.

Pour remédier à ces phénomènes d'instabilité, le recouvrement des NPM par une molécule organique chargée ou neutre en modifiant la surface de ces NPM devrait induire une stabilisation électrostatique et /ou stérique. Ainsi, la fonctionnalisation des NPM par greffage d'une (macro) molécule organique chargée ou neutre via un groupement fonctionnel

⁶⁹ Rojas M. P. R., Emulsification en Cuve Agitée, Thèse de Doctorat d'état, INP de Toulouse, 2007.

Partie bibliographique

présentant une affinité avec la NPM met en jeux deux mécanismes de stabilisation des suspensions de ferrofluides.

- Répulsion électrostatique : en augmentant la charge de surface des NP, les molécules de greffage ou ligands, comportant des groupements fonctionnels chargés, vont induire une répulsion électrostatique interparticulaire empêchant la coalescence. C'est le cas des NPM fonctionnalisées par les citrates⁷⁰.
- Répulsion stérique : cet effet repose sur l'introduction d'un agent de stabilisation volumineux qui en s'adsorbant ou en se greffant à la surface de la magnétite va créer un encombrement stérique empêchant les NPM de s'attirer sous l'effet des forces de van der Waals et magnétiques. Les agents qui stabilisent par répulsion stérique sont généralement des polymères non chargés tel que le polyéthylene glycol (PEG). Le PEG couplé aux NPM est largement utilisé pour ses propriétés hydrophiles. Il a en effet été prouvé que greffer du PEG à la surface de NPM diminue leur toxicité⁷¹ in vivo et augmente leur temps de circulation dans l'organisme en évitant leur neutralisation par le système immunitaire⁷².

III. Les Nanoparticules hybrides à base de magnétite

III.1. Propriétés et intérêt des nanoparticules hybrides à base de magnétite

Comme exposé précédemment, les NPM d'oxyde de fer pures non modifiées ont tendance à s'agrégner en raison non seulement des fortes attractions dipôle-dipôle entre les particules⁷³, mais aussi en raison du phénomène de coalescence, d'où l'intérêt de les fonctionnaliser avec des groupements spécifiques permettant par ailleurs de leur donner de nouvelles propriétés non toxiques et biocompatibles.

Les NPM peuvent être stabilisées et/ou fonctionnalisées par ajout, soit de différents monomères (tels que les carboxylates, phosphates et sulfates) soit par adjonction de

⁷⁰ Kharisov, B.I., Dias, H.R., Kharissova, O.V., Vázquez, A., Pena, Y. Gomez, I., Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-aqueous solvents: recent trends. *RSC Advances*, 4(85), 45354-45381, **2014**.

⁷¹ Des-Rieux, A., Fievez, V., Garinot, M., Schneider, Y. J., Préat, V.. Nanoparticles as potential oral delivery systems of proteins and vaccines: a mechanistic approach. *Journal of controlled release*, 116(1), 1-27, **2006**.

⁷² Xie, J., Xu, C., Kohler, N., Hou, Y. Sun, S., Controlled PEGylation of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles for reduced non-specific uptake by macrophage cells. *Advanced Materials*, 19(20), 3163-3166, **2007**.

⁷³ Kim, D.K., Zhang, Y., Voit, W., Rao, K.V. Muhammed, M., Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225(1), 30-36, **2001**.

Partie bibliographique

polymères^{74,75,76} ou oligomères⁷⁷, ou encore de matériaux inorganiques tels que la silice⁷⁸. Ces NPM fonctionnalisées (hybrides) sont obtenues moyennant différentes stratégies telles que le greffage par échange d'ions, la fonctionnalisation par des ligands, ou encore par la méthode de synthèse simultanée qui implique l'élaboration et la fonctionnalisation du ferrofluide⁵⁸ de manière simultanée.

Par exemple, contrairement à l'oxyde de fer pur, les NPM hybrides magnétite/polymère possèdent un intérêt réel pour les nouvelles technologies car la matrice polymère apporte souplesse, facilité de mise en œuvre, légèreté et contrôle de la balance hydrophile/hydrophobe, alors que le matériau inorganique apporte toutes les propriétés optiques et magnétiques nécessaires à la performance des NPM hybrides.

Lin et al.⁷⁹ ont synthétisé des ferrofluides très stables en utilisant la méthode de co-précipitation décrite précédemment, en présence d'oligomères polyacide acrylique (PAA). Les résultats indiquent que les oligomères PAA ont favorisé la nucléation mais inhibé la croissance des particules de magnétite. Ce sont les liaisons chimiques entre les oligomères de PAA et la surface des NP de Fe₃O₄ qui ont permis d'obtenir des dispersions stables NPM/PAA. Ces oligomères induisent des répulsions électrostatiques et stériques qui vont stabiliser ces dispersions et contrer le phénomène d'agrégation particulaire. Par ailleurs, ces NPM sont superparamagnétiques.

Sawada et al.⁸⁰ ont préparé des NPM par coprécipitation d'ions ferriques et ferreux en milieu aqueux et en présence d'oligomères fluorés. Les mesures dynamiques de diffusion de la lumière ont montré que ces NPM hybridées aux oligomères fluorées étaient par ailleurs encapsulées dans les auto-assemblages (micelles) d'oligomères fluorés, d'où une stabilisation accrue de ces NPM hybrides.

⁷⁴ Iglesias, G., Delgado, A.V., Kujda, M. Ramos-Tejada, M.M., Magnetic hyperthermia with magnetite nanoparticles: electrostatic and polymeric stabilization. *Colloid and Polymer Science*, 294(10), 1541-1550, **2016**

⁷⁵ Kuo, C.H., Liu, Y.C., Chang, C.M.J., Chen, J.H., Chang, C. Shieh, C.J., Optimum conditions for lipase immobilization on chitosan-coated Fe 3 O 4 nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 87(4), 2538-2545, **2012**.

⁷⁶Hong, R.Y., Feng, B., Cai, X., Liu, G., Li, H.Z., Ding, J., Zheng, Y. Wei, D.G., Double-miniemulsion preparation of Fe₃O₄/poly (methyl methacrylate) magnetic latex. *Journal of applied polymer science*, 112(1), 89-98, **2009**.

⁷⁷ Yen, S.K., Varma, D.P., Guo, W.M., Ho, V.H., Vijayaragavan, V., Padmanabhan, P., Bhakoo, K. Selvan, S.T., Synthesis of Small-Sized, Porous, and Low-Toxic Magnetite Nanoparticles by Thin POSS Silica Coating. *Chemistry-A European Journal*, 21(10), 3914-3918, **2015**.

⁷⁸ Ge, J., Huynh, T., Hu, Y. Yin, Y.. Hierarchical magnetite/silica nanoassemblies as magnetically recoverable catalyst-supports. *Nano letters*, 8(3), 931-934.,**2008**.

⁷⁹ Lin, C.L., Lee, C.F. Chiu, W.Y., Preparation and properties of poly (acrylic acid) oligomer stabilized superparamagnetic ferrofluid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(2), 411-420, **2005**.

⁸⁰Sawada, H., Yoshioka, H., Kawase, T., Ueno, K. Hamazaki, K., Preparation of magnetic nanoparticles by the use of self-assembled fluorinated oligomeric aggregates A new approach to the dispersion of magnetic particles on poly (methyl methacrylate) film surface. *Journal of fluorine chemistry*, 126(6), 914-917, **2005**.

III.2. Fonctionnalisation des nanoparticules de magnétite

La fonctionnalisation des NPM au niveau de leur surface est indispensable comme on vient de le voir. Par ailleurs, les NPM synthétisées doivent également conserver leurs propriétés magnétiques à la suite de leurs fonctionnalisation, d'où la nécessité de développer des stratégies efficaces pour améliorer la stabilité chimique des NPM sans altérer les propriétés magnétiques initiales des NPM.

III.2.1 Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules magnétiques nues

A la surface des NPM, les atomes de fer agissent comme un acide de Lewis et se combinent avec des molécules qui possèdent un doublet d'électrons libre, et en particulier avec l'eau, conduisant à des groupements hydroxyles (OH^-). Ces derniers étant amphotères, peuvent réagir aussi bien avec des bases qu'avec des acides; d'où une surface des NPM chargée soit positivement soit négativement, en fonction du pH de la solution. La fonctionnalisation des NPM s'effectue par ajout d'agents stabilisants comme par exemple des ligands fonctionnalisés qui vont se greffer à la surface des NPM nues, Le choix de la molécule utilisée pour le greffage, ainsi que celui de la méthode, sont particulièrement importants car ils vont dicter la taille et l'arrangement spatial, l'organisation et la morphologie des NPM stabilisées⁸¹, ainsi que l'espacement entre nanoparticules comme l'indique la figure I.7.

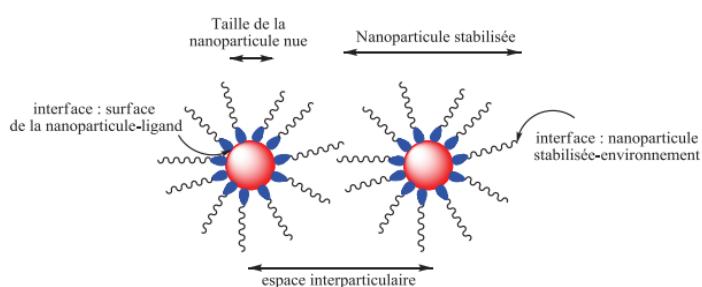


Figure I.7. : Interactions des ligands avec la surface des NP et leur environnement⁸².

⁸¹ Tran, T. T. T., Vu, T. T. H., Nguyen, T. H. Biosynthesis of silver nanoparticles using Tithonia diversifolia leaf extract and their antimicrobial activity. *Materials Letters*, 105, 220-223, 2013.

⁸² Pauly M. *Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer e film et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnétotransport*. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2010.

III.2.2. Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules magnétiques in situ

Dans cette approche, l'élaboration des NPM se fait en greffant un monomère ou un tensioactif directement à la surface. Une deuxième étape qui consiste à ajouter un initiateur de la réaction de polymérisation, ou autre catalyseur va permettre la fonctionnalisation in situ⁸³.

Mohammadi et al.⁸⁴ ont synthétisé des NPM greffées par du thiodiglycol (TDG-Fe₃O₄) en utilisant la méthode de coprécipitation in situ dans des milieux alcalins. Les analyses ont confirmé l'adsorption de TDG à la surface des NPM de Fe₃O₄ grâce à différents types de liaisons. Les NP hybrides élaborées TDG-Fe₃O₄ sont superparamagnétiques.

La même méthode de recouvrement a été utilisée par Khoshnevisan et al.⁸⁵ pour synthétiser les NPM en présence d'un tensioactif, le bromure de cetyltrimethyl ammonium (CTAB) à température ambiante. Les résultats obtenus ont démontré que l'utilisation du CTAB a permis d'obtenir des NP de Fe₃O₄ recouvertes de molécules surfactives, avec une taille réduite et une meilleure stabilité tout en conservant les propriétés magnétiques des NPM.

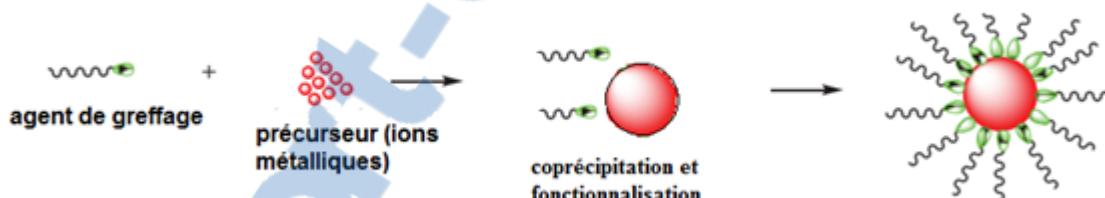


Figure I.8 : Fonctionnalisation de la surface des NPM in situ.

III.3. Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules magnétiques par échange de ligand

C'est une stratégie basée sur l'échange de ligands à partir de NP précédemment stabilisées par des agents organiques. Elle consiste en l'addition d'un nouveau ligand en excès dans une solution de NPM pour remplacer le ligand original présent à la surface. Cette

⁸³ Suh, S.K., Yuet, K., Hwang, D.K., Bong, K.W., Doyle, P.S. Hatton, T.A., Synthesis of nonspherical superparamagnetic particles: in situ coprecipitation of magnetic nanoparticles in microgels prepared by stop-flow lithography. *Journal of the American Chemical Society*, 134(17), 7337-7343, 2012.

⁸⁴ Mohammadi, A. Barikani, M., Synthesis characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles coated with thiodiglycol. *Materials Characterization*, 90, 88-93, 2014.

⁸⁵ Khoshnevisan, K., Barkhi, M., Zare, D., Davoodi, D. Tabatabaei, M., Preparation and characterization of CTAB-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 42(5), 644-648, 2012.

Partie bibliographique

méthode est très utilisée pour greffer des molécules possédant, outre une fonction d'ancrage à la surface des NP d'oxyde de fer, un (ou des) groupement(s) fonctionnel(s) apte(s) à réagir avec des biomolécules.

Barbeta et al.⁸⁶ ont préparé des NPM fonctionnalisées par l'acide dodécanoïque, avec 63% de masse en magnétite. Cette synthèse comporte d'abord la préparation de NPM revêtues par l'acide oléique. Ensuite une deuxième étape avec l'ajout d'acide dodécanoïque a permis d'obtenir des NPM difonctionnalisés (voir figure I.9). Après l'élimination de l'AO de l'échantillon. Les NP hybrides obtenues possèdent une géométrie presque sphérique et un diamètre moyen de 5,5 nm.

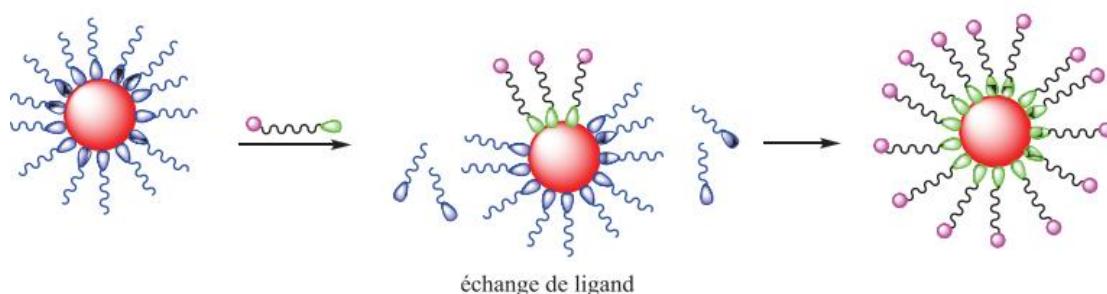


Figure I.9 : Fonctionnalisation de la surface des NP par échange de ligands⁹⁵.

III.2.3. Nouvelle méthode de fonctionnalisation simultanée des NPM

Récemment, une nouvelle méthode⁸⁷ basée sur la formation et la fonctionnalisation simultanées de NPM a été expérimentée avec succès comme une voie de synthèse hautement polyvalente pour préparer des NPM hybrides avec des morphologies ciblées. Ce principe étant à l'origine appliqué aux nanocomposites polymériques/micelles⁸⁸, a ouvert de larges perspectives pour la synthèse de nouvelles NPM par voie simultanée, à travers une fonctionnalisation jumelée avec la synthèse du ferrofluide.

⁸⁶ Barbata, V.B., Jardim, R.D.F., Kiyohara, P.K., Effenberger, F.B. Rossi, L.M., Magnetic properties of Fe_3O_4 nanoparticles coated with oleic and dodecanoic acids. *Journal of Applied Physics*, 107(7), 073913, **2010**.

⁸⁷ Karagoz, B., Yeow, J., Esser, L., Prakash, S.M., Kuchel, R.P., Davis, T.P. Boyer, C., An efficient and highly versatile synthetic route to prepare iron oxide nanoparticles/nanocomposites with tunable morphologies. *Langmuir*, 30(34), 10493-10502, **2014**.

⁸⁸ Wu, W., He, Q. Jiang, C., Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale research letters*, 3(11), 397, **2008**.

Partie bibliographique

C'est une stratégie qui est basée sur la formation et la fonctionnalisation simultanée des NPM et qui récemment s'est avérée être très efficace et polyvalente⁸². Contrairement aux procédés classiques de synthèse et de greffage qui mettent en jeu plusieurs étapes notamment l'élaboration du ferrofluide, la préparation de l'agent de greffage (polymère ou ligand) et ensuite la fonctionnalisation des NPM elle permet en une étape unique de synthétiser des NPM et de les greffer de manière simultanée.

Par exemple Karagoz et al.⁸⁷ ont expérimenté avec succès cette méthode pour obtenir des NP hybrides magnétite copolymères avec des morphologies ciblées. Des agrégats d'un copolymère, le poly-(oligo méthacrylate éthylène glycol)-block-(acide methacrylique)-block-poly (styrène) (POEGMA-PMAA--PST), ont été ajoutés à des oxydes de fer tout en encarrant simultanément la synthèse des NPM par coprécipitation.

Cette méthode, très prometteuse, est celle qui a été mise en œuvre dans le cadre de cette thèse.

IV. Agent de fonctionnalisation : le polyundécylénate de sodium

Comme il a été précisé dans l'introduction générale, dans ce travail, un des objectifs est d'élaborer des NPM hybrides par synthèse simultanée en utilisant un oligomère, l'undécylenate de sodium.

Cette molécule se caractérise par son aptitude à former des micelles à travers une réaction quasi-totale. Ainsi, ces micelles présentent une grande stabilité puisqu'il n'y a pas d'échange de molécules tensioactives ni avec la solution d'équilibre ni entre elles⁸⁹, d'où l'avantage de conserver intacte la structure micellaire du poly-undecylenate de sodium (PUDS) lors de son greffage par chimisorption au niveau des NPM. C'est la raison pour laquelle le choix de cet oligomère comme une nouvelle molécule de fonctionnalisation dans ce contexte s'est effectué, renforcé par le fait que la fonction carbonyle de l'oligomère une fois greffée sur les NPM va non seulement induire une stabilisation électrostatique des NPM, mais aussi la possibilité d'échanges d'ion avec d'autres composants pour d'éventuelles applications ciblées. Le poly (10-undécylénate de sodium) (PUDS) est l'un des oligomères les plus utilisés comme phase pseudo-stationnaire en chromatographie pour séparer une large gamme d'analytes neutres⁹⁰.

⁸⁹ Ahlström, L.H., Eskilsson, C.S. and Björklund, E., Determination of banned azo dyes in consumer goods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(1), 49-56, 2005.

⁹⁰ Otsuka, K., Wada, M., Ishisaka, A. Terabe, S., The use of sodium 10-undecylenyl sulfate oligomer and sodium 10-undecenoic acid oligomer as pseudostationary phases in micellar electrokinetic chromatography. *Analytical sciences*, 18(1), 101-103, 2002.

IV.1. Synthèse du polyundécylénate de sodium.

Le poly-undécylénate de sodium (**PUDS**) appelé aussi poly-undec-10-enoate de sodium appartient à la classe des « surfactants oligomères » ou « micelles oligomères », il en est le plus étudié⁹¹. Dans ce type de micelle-oligomère, les molécules sont liées les unes aux autres à travers une liaison covalente (voir figure I.10) qui unit les chaines hydrophobes entre elles, d'où leur grande stabilité⁹⁰.

Le protocole de synthèse du PUDS est basé sur la méthode de Gambogi et al.⁹², qui consiste en une polymérisation radicalaire de l'undécylénate de sodium, lui-même obtenu par neutralisation de l'acide 10-undécylénique par la soude. La réaction de polymérisation est initiée par le persulfate de potassium à 75°C, sous atmosphère inerte à une pression de 2bar, pour éviter l'inhibition de la polymérisation par l'oxygène. Après 20 h de réaction, l'addition de l'éthanol froid à 25°C va provoquer la précipitation de l'oligomère PUDS.



C'est grâce à la double liaison C=C que les chaines hydrophobes vont se lier pour former le poly-undécylénate de sodium (PUDS), qui est considéré comme un oligomère vu le degré de polymérisation. La réaction d'UDS, en milieu basique, peut être assimilée à une réaction d'agrégation du monomère comme l'indique la figure (I.10), sachant que le nombre d'agrégation de la micelle formée par le monomère correspond également au degré de polymérisation dans l'oligomère formé. Par ailleurs, la polymérisation du monomère n'est observée qu'à des concentrations supérieures à la cmc de l'UDS démontrant ainsi que la formation de micelles est nécessaire à la réaction de polymérisation.

⁹¹ Paleos, C.M., Stassinopoulou, C.I. a Malliaris, A., Comparative studies between monomeric and polymeric sodium 10-undecenoate micelles. *Journal of Physical Chemistry*, 87(2), 251-254, **1983**.

⁹² Gambogi, R.J. Blum, F.D., Dynamics of micellar oligomeric and monomeric sodium 10-undecenoate. *Journal of colloid and interface science*, 140(2), 525-534, **1990**.

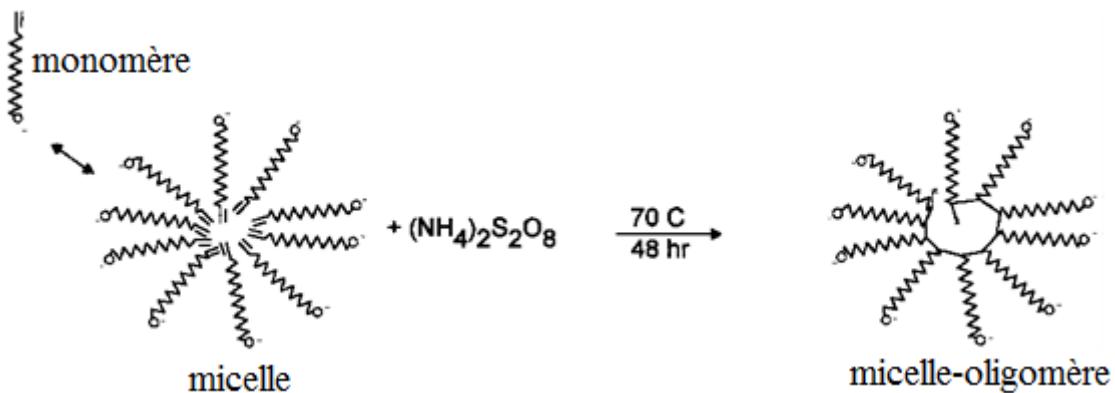


Figure I.10: Synthèse de l'oligomère poly (10-undecanoate)⁹³.

IV.2. Propriétés physico-chimiques

La température de décomposition thermique du PUDS est de 350°C, considérablement plus élevée que celle de l'acide 10-undécylénique (150° C). Les viscosités intrinsèques de l'oligomère et de la micelle d'UDS en solution aqueuse à 20°C sont identiques, ce qui implique une étroite similitude dans leur forme et degré d'hydratation⁹⁴. Egalement, le monomère et l'oligomère forment des micelles ayant le même nombre d'agrégation (45 ± 3) ainsi que des tailles comparables de 20 nombre Å⁹⁵.

⁹⁴ Palmer, C.P. Tellman, K.T., Poly (sodium 10-undecylenate) as a pseudo-stationary phase for micellar electrokinetic chromatography: Effects of polymerization initiator. *Journal of Microcolumn Separations*, 11(3), 185-191, **1999**.

⁹⁵ Sprague, E.D., Duecker, D.C. Larrabee Jr, C.E., Association of spin-labeled substrate molecules with poly (sodium 10-undecenoate) and the sodium 10-undecenoate micelle. *Journal of the American Chemical Society*, 103(23), 6797-6800, **1981**.

Chapitre II

Méthodes de

caractérisation

Introduction

Une expérience typique de diffusion de rayonnement consiste à envoyer un faisceau incident monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser le rayonnement diffusé dans toutes les directions de l'espace. Les différents types de rayonnements émis ou diffusés diffèrent avant tout par leur longueur d'onde λ (de l'ordre du micron pour la lumière visible, du nanomètre ou de l'angström pour les rayons X¹ et les neutrons^{2,3}), ce qui va permettre l'observation des échantillons à différentes échelles spatiales, les ondes incidentes jouant le rôle de « sonde » dans la matière à une échelle équivalente à la valeur de λ . Par ailleurs, la spécificité de chaque rayonnement dépend directement de la nature de son interaction avec la matière, par exemple les radiations électromagnétiques telles que la lumière et les rayons X, ayant cependant des longueurs d'onde différentes, sont diffusées par les électrons présents dans le milieu. Si l'interaction du rayonnement avec la matière se fait sans transfert d'énergie, la diffusion est alors de nature élastique⁴.

I. Diffusion dynamique de la lumière

I.1. Principe de diffusion

Dans une expérience de diffusion de rayonnement schématisée sur la figure (II.1) un faisceau incident monochromatique est diffusé par un ensemble de diffuseurs élémentaires de manière isotrope, ces points matériels étant très petits devant la longueur d'onde incidente λ_i utilisée. Les modules des vecteurs d'onde incident \vec{k}_i et diffusé \vec{k}_d sont définis par les relations suivantes :

$$\mathbf{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} \quad \text{et} \quad \mathbf{k}_d = \frac{2\pi}{\lambda_d} \quad (\text{II.1})$$

où λ_d est la longueur d'onde diffusée. Le vecteur d'onde de diffusion \vec{q} est défini comme étant la différence des vecteurs incident et diffusé :

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad (\text{II.2})$$

¹ Schärtl, W. *Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions*. Springer Science & Business Media. 2007.

² Bendedouch, D., Chen, S. H., Koehler, W. C. Structure of ionic micelles from small angle neutron scattering, *Journal of Physical Chemistry*, 87(1), 153-159, 1983.

³ Bendedouch, D., Chen, S. H. Structure and interparticle interactions of bovine serum albumin in solution studied by small-angle neutron scattering, *Journal of Physical Chemistry*, 87(9), 1473-1477, 1983.

⁴ Kuroda, K., Michalowicz, A., Poulet, M. Etude expérimentale de la diffusion élastique proton-deuton A 155 MeV, *Nuclear Physics*, 88(1), 33-44, 1966.

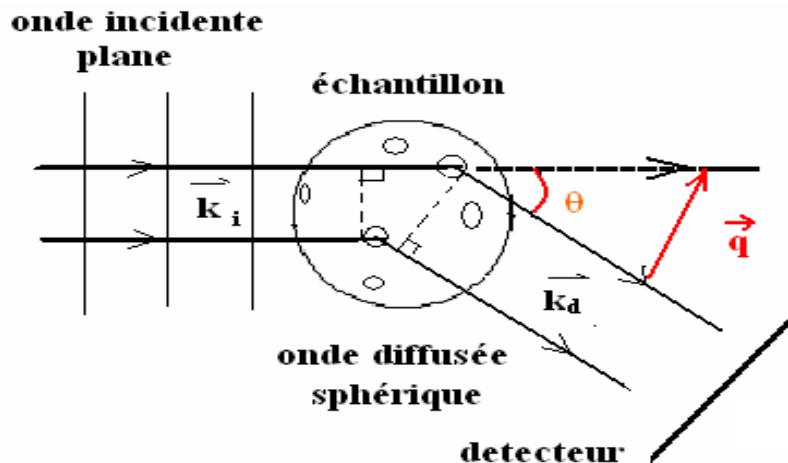


Figure II.1 : Diffusion de rayonnement par un ensemble de diffuseurs.

Dans le cas d'une diffusion élastique, les modules des vecteurs d'onde incidente et diffusé sont égaux :

$$k_i = k_d \quad \text{et} \quad \lambda_i = \lambda_d = \lambda \quad (\text{II.3})$$

Il s'en suit que le module du vecteur d'onde de transfert est donné par la relation suivante :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{II.4})$$

où Θ représente l'angle de diffusion, c'est-à-dire l'angle caractéristique entre les directions incidente et de diffusion considérée. Alors que la valeur de q définit l'échelle dans l'espace réciproque de mesure, l'inverse q^{-1} représente l'échelle d'observation du système dans l'espace physique. Cette échelle est donc fixée conjointement par les valeurs de Θ et λ . Dans le cas de la lumière, Θ varie typiquement entre 15 et 150° et pour une longueur d'onde incidente fixée à 488 nm, q^{-1} varie de 300 à 2300 Å ; alors que dans le cas des RX, λ varie typiquement de 0,2 à 20 Å et θ varie de 0,2 à 10°, ce qui correspond à une échelle spatiale de 2,5 à 10³ Å. En mode quasi-élastique, cette méthode permet une étude du système en dynamique dont l'origine est le mouvement Brownien et les fluctuations de densité qui l'accompagne^{5,6}.

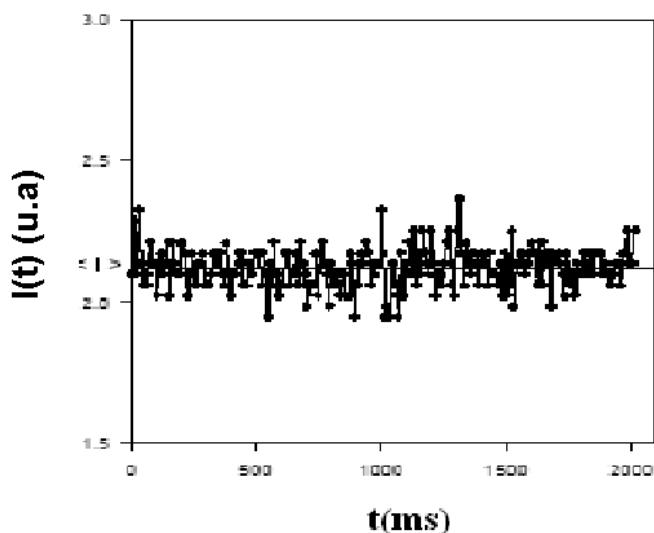
⁵ Aragón, S. R. Dynamic Light Scattering and Applications to Micellar Systems. In *Surfactants in Solution*, Springer, 1989.

⁶ Kotlarchyk, M. Chen, S.H., Analysis of small angle neutron scattering spectra from polydisperse interacting colloids, *Journal of chemical physics*, 79(5), 2461-2469. 1983.

I.2. Intensité diffusée et rayon hydrodynamique

Le mouvement Brownien et les fluctuations de densité qui l'accompagne^{7,8} engendrent un déplacement en fréquence $\Delta\omega$ par rapport à la pulsation initiale ω_i de la lumière incidente. Le rapport $\Delta\omega_i / \omega_i$ étant très faible, de l'ordre de 10^{-12} s, on parlera de diffusion quasi-élastique de la lumière. Les fluctuations de l'intensité diffusée $I(q,t)$ mesurée à un instant donné dans une direction donnée autour de sa valeur moyenne $\langle I \rangle$ sont dues à la marche au hasard des particules dans le volume diffusant défini par la géométrie expérimentale. Une illustration de cette variation est donnée sur la figure (II.2).

Une méthode classique pour extraire des informations d'une grandeur fluctuante $f(t)$ consiste à calculer sa fonction d'autocorrélation temporelle $g(t) = \langle f(0)f(t) \rangle$ qui exprime le degré de corrélation entre deux temps voisins séparés de t ou le degré de mémoire d'un événement survenu t plus tôt. $g(t)$ est en général une fonction qui décroît lorsque t augmente. Après un temps suffisamment long, la corrélation avec l'instant zéro devient inexistante, ce phénomène est la conséquence du mouvement Brownien et $g(\infty) = \langle f^2 \rangle$. Si le temps est très court, la fonction f à l'instant t est similaire à celle de l'instant zéro et $g(0) = \langle f^2 \rangle$.



Figure(II.2) : Fluctuations de l'intensité diffusée au cours du temps autour de sa valeur moyenne $\langle I \rangle$ dans une direction donnée q .

⁷ Berne, B. J., Pecora, R. Dynamics Light Scattering Wiley, New York. **1976**.

⁸ Perrin, F., Mouvement Brownien d'un ellipsoïde (II). Rotation libre et dépolarisation des fluorescences. Translation et diffusion de molécules ellipsoidales. *Journal de Physique et le Radium*, 7(1), 1-11. **1936**.

Expérimentalement, l'écart dans le temps de relaxation caractéristique en DDL est traité à une mono-exponentielle en termes de cumulants. On développe ainsi le logarithme de la fonction d'autocorrélation en puissance de t en s'arrêtant généralement au terme quadratique :

$$\ln g_{(1)}(\vec{q}, t)_{t \rightarrow 0} = A_0 - A_1 t + A_2 \frac{t^2}{2} + \dots \quad (\text{II.5})$$

Les coefficients A_n sont appelés cumulants. Pour une solution idéale de particules monodisperses, le développement s'arrête au terme linéaire. Pour une solution polydisperse, le premier cumulant A_1 donne la valeur moyenne de la fonction d'autocorrelation tandis que le deuxième cumulant donne l'écart quadratique moyen de la distribution. Le degré de polydispersité p est donné par le rapport :

$$p = \frac{A_2}{A_1^2} \quad (\text{II.6})$$

Le traitement de l'intensité diffusée permet de déterminer le coefficient de diffusion apparent des particules donné par :

$$D = \frac{A_1}{q^2} \quad (\text{II.7})$$

Théoriquement, ce coefficient de diffusion D est relié au facteur de frottement hydrodynamique ζ de la particule par l'équation d'Einstein:

$$D = k_B T / \zeta \quad (\text{II.8})$$

k_B étant la constante de Boltzmann et T la température absolue. Pour une sphère, Stokes a montré que $\zeta = 6\pi\eta R_H$, où η représente la viscosité du solvant et R_H le rayon hydrodynamique de la particule. On obtient ainsi la formule de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta R_H} \quad (\text{II.9})$$

Le coefficient de diffusion apparent D que l'on mesure à concentration fixe, s'exprime à l'aide des coefficients d'interaction et du coefficient d'auto-diffusion obtenu à concentration nulle D_0 :

$$D = D_0 (1 + A_{\text{int}} \varphi) \quad (\text{II.10})$$

A_{int} est le second coefficient du Viriel, dont le signe dépend des interactions entre les particules :

- $A_{\text{int}} < 0$ lorsque les interactions sont attractives ;
- $A_{\text{int}} > 0$ lorsque les interactions sont répulsives.

D_0 est donc obtenu par extrapolation à angle et concentration nuls. C'est à partir de ce paramètre que l'on peut calculer le rayon hydrodynamique réel des particules en régime dilué, $D = D_0$ seulement dans le cas d'un système idéal.

I.3. Zetamétrie

Le principe de la zétamétrie, appelée aussi vélocimétrie laser par décalage Doppler (LDV), est basée sur le décalage de la fréquence de la lumière diffusée⁹ par toute particule en mouvement traversée par un faisceau de lumière monochromatique. En effet, sous l'action d'un champ électrique extérieur E (alternatif), les particules sont mises en mouvement, ensuite elles sont traversées par une onde lumineuse. C'est le décalage de fréquence, entre le faisceau incident et le faisceau diffusé qui induit l'effet Doppler, cette différence étant proportionnelle à la vitesse de la particule et dépend de la direction de l'onde. La vitesse d'une particule sous un champ électrique unitaire est appelée mobilité électrophorétique μ_e . Le potentiel zéta ζ , n'étant pas mesurable directement, est relié à la mobilité électrophorétique par l'équation de Henry¹⁰, donnée par l'équation II.11.

$$\mu_e = \frac{2\zeta \epsilon_{el}}{3\eta} f(Ka) \quad (\text{II.11})$$

où ϵ_{el} est la constante diélectrique, η la viscosité dynamique de la solution, a le rayon solide de la particule, K l'inverse de la longueur Debye et $f(Ka)$ la fonction d'Henry. Néanmoins, pour N particules et pour une concentration donnée, l'expression analytique reliant les deux grandeurs est conditionnée par les domaines de potentiel zéta ζ et de ka explorés. Plusieurs modèles ont été alors utilisés, tels que celui d'Henry¹¹, Hückel¹², Smoluchowski¹³, afin de relier le potentiel-zéta¹⁴ aux grandeurs expérimentales mesurées telles que la mobilité électrophorétique.

Le potentiel zéta permet de donner une bonne estimation de la stabilité des particules¹⁵, c'est-à-dire si ζ de particules chargées est élevé, les répulsions interparticulaires sont suffisamment importantes pour éviter le rapprochement des particules et donc leur

⁹ Poncet, L., vélocimétrie laser à effet doppler, *bulletin de l'union des physiciens*, 782, 90, **1996**.

¹⁰ Hunter, R.J. Zeta Potential in Colloid Science Academic. New York, 69, **1981**.

¹¹ Ohshima, H. Electrophoresis of soft particles. *Advances in colloid and interface science*, 62(2-3), 189-235. **1995**.

¹² Rosoff, M. *Nano-surface chemistry*. CRC Press Ed., **2001**.

¹³ Lizana, L., Grosberg, A. Y. Exact expressions for the mobility and electrophoretic mobility of a weakly charged sphere in a simple electrolyte. *EPL (Europhysics Letters)*, 104(6), 68004, **2014**.

¹⁴ Sze, A., Erickson, D., Ren, L. Li, D., Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current-time relationship in electroosmotic flow. *Journal of colloid and interface science*, 261(2), 402-410, **2003**.

¹⁵ Clogston, J. D., Patri, A. K. Zeta potential measurement. *Characterization of nanoparticles intended for drug delivery*, 63-70. **2011**.

agrégation. Lorsque ζ est faible, les particules peuvent s'agréger et floculer, d'où une suspension déstabilisée¹⁶.

II. Diffraction des rayons X

II.1 Principe

L'interaction entre le faisceau de rayons X avec un matériau peut s'effectuer selon différentes manières. En effet, si les rayons X sont transmis sans changement direction, on parle de radiographie X, phénomène mis en jeu dans les applications médicales de la radiographie¹⁷. Par contre, s'il y a déviation du faisceau RX selon un angle, on parle de diffusion élastique s'il n'y a pas de perte d'énergie. Dans ce cas, l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance au phénomène de diffusion cohérente dans toutes les directions.

Considérons un faisceau de rayons X incident sur un échantillon polycristallin $P_1 P_2$ étant une paire de plans cristallins, séparés par une distance d . Deux rayons incidents i_1 et i_2 interceptent ces plans avec un angle (voir figure II.3). Le faisceau diffracté possède une intensité maximale si les ondes réfléchies R_1 et R_2 sont en phase, la différence de marche entre les ondes r_1 et r_2 est alors un multiple de la longueur d'onde λ . C'est la loi de Bragg¹⁸ :

$$n \lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{II.12})$$

où n est un entier qui correspond au degré de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X. Le faisceau transmis et le faisceau diffracté font un angle 2Θ .

¹⁶Hunter, R. J. *Zeta potential in colloid science: principles and applications* (Vol. 2). Academic press Ed, 2013.

¹⁷ Hoffman, J. R., Wolfson, A. B., Todd, K., Mower, W. R., NEXUS Group. Selective cervical spine radiography in blunt trauma: methodology of the National Emergency X-Radiography Utilization Study (NEXUS). *Annals of emergency medicine*, 32(4), 461-469, 1998.

¹⁸ Warren, B. E., *Diffraction X R*, Dover Books Physics. New York, 1990.

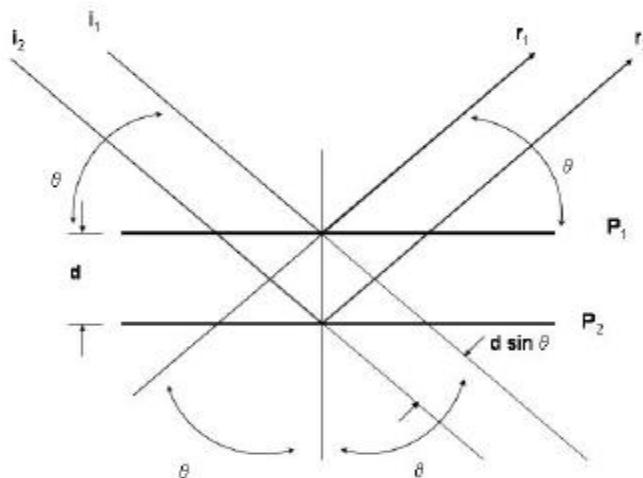


Figure II. 3 Principe de la diffraction des rayons X entre deux plans.¹⁹

II.2 Diffraction RX et caractéristiques d'un solide

L'analyse des diffractogrammes RX permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

- la position des raies permet de remonter à la phase cristalline et à ses paramètres de maille,
- la forme des raies fournit des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- l'intensité relative des raies permet de remonter à la teneur des différentes phases cristallines d'un mélange, à la position des différents atomes dans la maille, mais elle peut être aussi influencée par des phénomènes de texturation.

L'élargissement des raies de diffraction est observé quand :

- les cristaux de l'échantillon ne satisfont pas à l'hypothèse du cristal infini nanométrique)
- les cristaux présentent des défauts cristallins (dislocations, mâcles...)

II.3 Analyse de profils de raies et taille des particules

La formule de Scherrer²⁰, est une méthode approximative utilisée en diffraction X pour des poudres²¹ ou des échantillons polycristallins²². Elle relie la largeur des pics de diffraction ou des anneaux de Debye-Scherrer à la taille des cristallites²³.

¹⁹ Eid, C.J., *Synthèse et caractérisation de nouvelles nanostructures à base d'oxyde et de carbure de Fe*, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 2010.

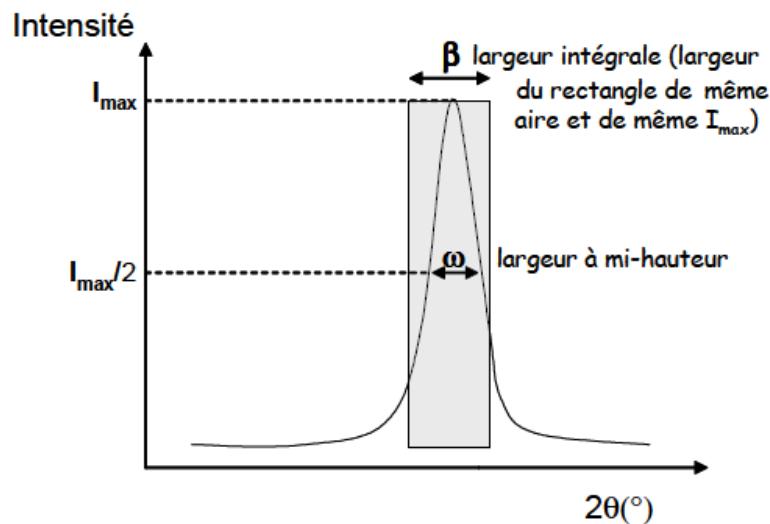


Figure II. 3 : La diffraction des rayons X avec la configuration $\Theta/2\Theta$ utilisée.²⁴

En première approximation, la loi de Scherrer est utilisée pour obtenir une indication sur la taille moyenne dans le domaine de 2 à 100 nm²⁵. Si Φ est le diamètre de la cristallite, en supposant une forme sphérique, β est la largeur à mi-hauteur corrigée de la largeur instrumentale (en °) du pic de diffraction, λ est la longueur de l'onde incidente et θ est la moitié de la déviation de l'onde (la moitié de la position du pic sur le diagramme), alors la formule de Scherrer s'écrit :

$$\Phi = 180 \frac{\lambda}{\pi \cdot \beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{II.13})$$

Il est à noter qu'une correction instrumentale est toujours nécessaire pour l'élargissement des raies et est déterminée à l'aide d'un matériau de référence : BaF₂ recuit car ce matériau est supposé parfait²⁶.

²⁰Scherrer, P. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. *Mathematisch-Physikalische Klasse*, 2, 98-100, **1918**.

²¹Holzwarth,U., Gibson, N. the Scherrer equation versus the Debye-Scherrer equation. *Nature Nanotechnology*, 6(9), 534-534. **2011**.

²²Broll, N., *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Ed. Techniques Ingénieur, **1996**.

²³Bertaut, E.F., Raies de Debye-Scherrer et répartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines. *Acta Crystallographica*, 3(1), 14-18, **1950**.

²⁴Eid, C.J., *Synthèse et caractérisation de nouvelles nanostructures à base d'oxyde et de carbure de Fe*, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, **2010**.

²⁵Patterson, A.L. the Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical review*, 56(10), 978. **1939**.

²⁶Maurizi, L., *Elaboration de nanoparticules fonctionnelles: applications comme agents de contraste en IRM*,

Des modèles plus élaborés, reliant la taille des particules aux profils des raies de diffraction, ont été développés, notamment les méthodes d'Halder et Wagner et de Williamson et Hall²⁷.

III. Microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage(MEB)

III.1. Principe

Dans une configuration typique du microscope électronique (figure II.4), les électrons sont émis par un filament cathodique, puis attirés vers une anode, ce qui cause leur accélération. Le faisceau d'électrons résultant possède une énergie variant de quelques keV à 50 keV, il est focalisé grâce à la présence de deux condensateurs successifs dans un faisceau de 5 nm de diamètre. Ces électrons traversent l'objectif et heurtent la surface de l'échantillon comme représenté sur la figure (II.4), ils pénètrent la matière à une profondeur de quelques mm. L'interaction électron- matière dans cette région est complexe car elle permet l'émission de différentes entités ou rayonnements. L'émission des électrons primaires et secondaires permet de produire une image. Des rayons X sont également produits et peuvent être détectés dans les appareillages équipés pour la spectroscopie dispersive d'énergie de rayon X.

thèse de Doctorat, Université de Dijon. **2010**.

²⁷Champion, Y., Guérin-Mailly, S., Bonnentien, J.L. Langlois, P., Fabrication of bulk nanostructured materials from metallic nanopowders: structure and mechanical behaviour. *Scripta materialia*, 44(8), 1609-1613, **2001**.

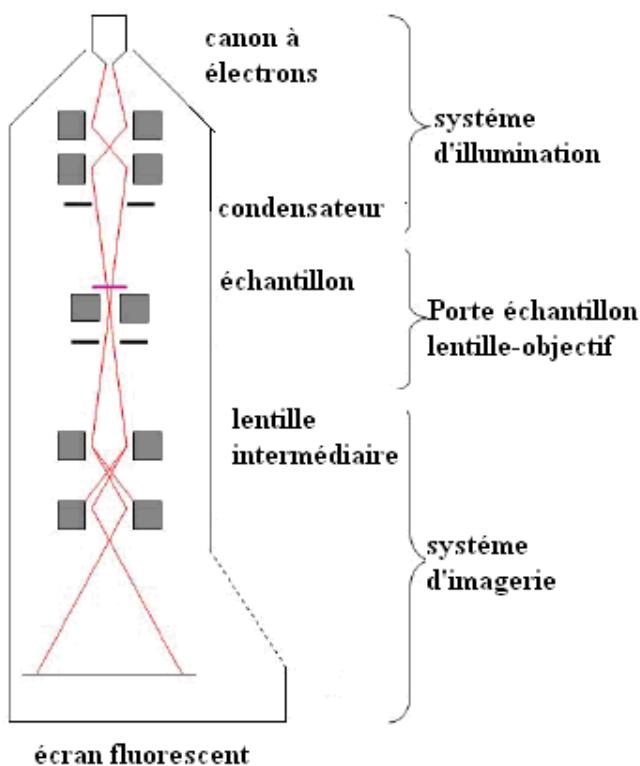


Figure II.4 : Schéma simplifié de l'appareillage du microscope électronique à transmission.

L'interaction électron/ matière conduit à une accumulation des charges au niveau de la surface qui déforment le faisceau d'électrons et modifient son énergie. Ces charges sont dissipées lorsqu'elles sont transportées vers l'intérieur de l'échantillon si ce dernier est conducteur. Dans le cas d'un composé non conducteur, une couche mince d'un matériau conducteur (or, palladium, carbone) est déposée en dessous de l'échantillon.

Par ailleurs, le faisceau incident d'électrons va également exciter les électrons des couches profondes en créant des trous électroniques. Pour revenir à l'état fondamental atomique, les trous vont être comblés par le retour des électrons des couches les plus proches, c'est-à-dire par transitions électroniques s'accompagnant d'une libération d'énergie des niveaux mis en jeu. Ce processus permet soit l'éjection d'un électron appartenant à un niveau encore moins lié, c'est l'émission Auger, soit l'émission d'un photon X caractéristique de l'atome ionisé, comme l'indique la figure (II.5).

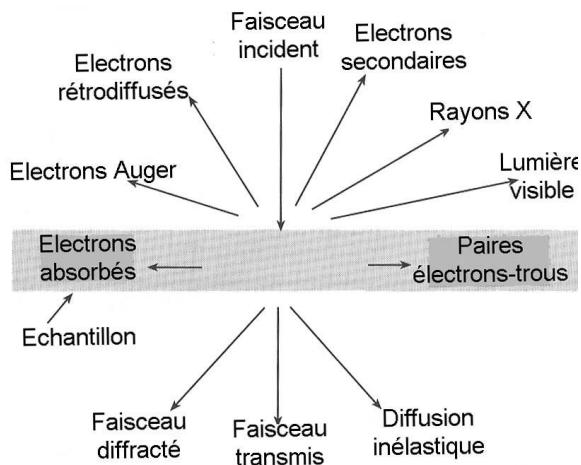


Figure II.5 : Signaux et information générés par l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

II. 2. MET

Dans le cas du MET, seuls les électrons transmis sont analysés. Des secteurs plus foncés de l'image sont produits quand peu d'électrons ont été transmis à travers des secteurs plus épais ou plus denses. Par exemple, il est possible de distinguer des cœurs denses des couronnes des morphologies de particules puisque des électrons sont mieux transmis par le noyau que par la coquille d'une capsule.

Le contraste de cette image est assuré par cet effet de diffusion des électrons. En effet, lorsque le faisceau traverse une zone de l'échantillon pauvre en atomes lourds, les électrons sont directement transmis et la zone apparaît claire sur l'écran. En revanche, lorsque la zone est riche en atomes lourds (silicium par exemple), les électrons sont diffusés hors de l'axe du faisceau incident et la zone apparaît plus sombre à l'écran. Cet effet de contraste d'amplitude doit nous inciter à prendre des précautions lors de l'interprétation des images de microscopie électronique à transmission.

Le système d'imagerie permet d'agrandir et de traiter cette première image, et est constitué de plusieurs lentilles (intermédiaires et projecteurs) et de l'écran phosphorescent. On peut visualiser sur l'écran fluorescent soit le plan focal image (espace direct) soit le plan image (diagramme de diffraction du réseau réciproque).

Le MET peut également fonctionner en mode haute résolution (MET-HD) si l'on fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffusé. Une figure d'interférence est obtenue et les contrastes sur l'image obtenue sont directement corrélés au potentiel projeté de l'échantillon. Une simulation de la figure d'interférence est alors nécessaire pour interpréter l'image obtenue.

III.3. MEB

Dans le cas du MEB, le principe est le même, sauf que c'est uniquement la surface des échantillons qui est observée. Le canon à électrons, le vide, les hautes tensions, le refroidissement sont quasiment identiques dans les deux cas, mais avec des exigences moins sévères dans le cas du MET ; ainsi qu'un nombre de lentilles électroniques beaucoup plus réduit²⁸.

III.4. Analyse dispersive en énergie

L'analyse dispersive en énergie couplé souvent au MET, consiste à étudier les rayonnements X des atomes constituant l'échantillon, comme l'indique la figure(II.5). Le faisceau électronique traversant l'échantillon provoque l'ionisation d'atomes, et ces derniers émettent des rayons X lors de leur désexcitation. L'énergie du rayonnement émis est caractéristique de la nature chimique de l'échantillon et permet donc de faire une analyse élémentaire, c'est-à-dire de savoir quels sont les atomes présents dans l'échantillon. Cette analyse peut être quantifiée à l'aide de modèles²⁹ qui prennent en compte l'absorption, la fluorescence, les caractéristiques matérielles, etc.. et qui permettent de connaître la proportion de chaque élément dans la zone observée.

IV. Fractionnement d'écoulement de champ ou fractionnement par couplage flux-force (FFF)

Le fractionnement d'écoulement de champ ou fractionnement par couplage flux-force (FFF), inventé par Giddings en 1966, est une méthode de caractérisation et de séparation basée sur des principes pareils à la chromatographie c'est-à-dire qu'on utilise une force externe appliquée orthogonalement au flux de l'échantillon afin de séparer les analytes³⁰ (molécules ou macromolécules), ayant une taille variant entre ceux de la macromolécule à la particule³¹. Il existe plusieurs types de méthodes de fractionnement, les plus courantes utilisées pour l'analyse de la taille des particules sont le

²⁸ Klang, V., Matsko, N.B., Valenta, C. Hofer, F., Electron microscopy of nanoemulsions: an essential tool for characterisation and stability assessment. *Micron*, 43(2), 85-103, **2012**.

²⁹ Reichelt, R. Science of Microscopy , 133-272, Hawkes P.W., Spence J.C.H. (eds) Springer, New York, **2007**.

³⁰ Makan, A.C., Spallek, M.J., du Toit, M., Klein, T. Pasch, H., Advanced analysis of polymer emulsions: Particle size and particle size distribution by field-flow fractionation and dynamic light scattering. *Journal of Chromatography A*, 1442, 94-106, **2016**.

³¹ Caldwell, K. D. Field-flow fractionation. *Analytical chemistry*, 60(17), 959A-971A, 1988.

fractionnement d'écoulement de champ par écoulement asymétrique³² (AF4) et le fractionnement par couplage Flux Force de Sédimentation³³ (SDFFF).

IV.1. Principe.

La méthode de Fractionnement d'écoulement de champ ou fractionnement par couplage flux-force (FFF) est basée sur l'application d'un champ externe appliqué³⁴, à une solution contenant des analytes à séparer. La première étape consiste à injecter un échantillon à l'entrée du canal suivi de l'application d'un champ externe ou un écoulement transversale, selon le type de FFF³⁵ utilisé, perpendiculairement à la direction d'écoulement, comme l'indique la figure (II.6). La séparation des analytes désirés s'effectue ensuite dans un canal de faible épaisseur, en fonction de leurs vitesses d'écoulement respectives.

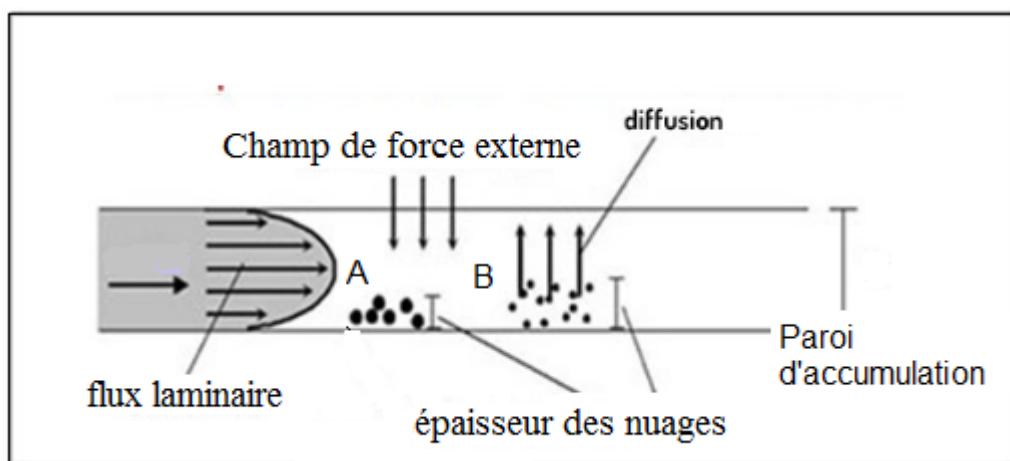


Figure II.6 : Principe de fonctionnement du Fractionnement d'écoulement de champ (FFF)³⁶.

L'établissement d'un écoulement d'un fluide en régime laminaire dans un canal parallélépipédique dont l'épaisseur est très faible représente le facteur commun à toutes les FFF. Un champ externe est appliqué perpendiculairement à l'écoulement du liquide et agit sur les différents composants à séparer, en les accumulant vers l'une des deux parois du canal,

³² Schimpf, M. E. Studies in thermodiffusion by thermal field-flow fractionation. *Entropie*, 35(217), 67-71. **1999**.

³³ Begaud, G., *Fractionnement par couplage Flux Force de Sédimentation: applications au tri cellulaire dans le domaine de l'oncologie*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, **2007**.

³⁴ Giddings, J.C., Field-flow fractionation. *Chem. Eng. News*, 66, 34-45, **1988**.

³⁵ Dorbon, M., Caractérisation des huiles lourdes et des résidus pétroliers, *Revue de l'Institut français du pétrole*, 39(6), 829-837. **1984**.

³⁶ Fraunhofer, W. Winter, G., The use of asymmetrical flow field-flow fractionation in pharmaceutics and biopharmaceutics. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 58(2), 369-383, **2004**.

qu'on appelle paroi d'accumulation (figure) et ce, à une vitesse qui est déterminée par d'une part par la force d'interaction de l'analyte avec le champ et d'autre part par la taille des particules. Si les types d'interactions sont exploités de façon à ce que chaque type de composant soit accumulé à des distances spécifiques de la paroi d'accumulation, alors ils migreront le long du canal à cette distance et donc avec des vitesses spécifiques, ce qui permettra de les séparer . Le flux porteur possède une vitesse plus petite près de la paroi d'accumulation et plus grande au centre du canal. Les molécules qui ont le plus interagi avec le champ, se retrouvent en plus grande quantité sur la paroi d'accumulation (analyte A), donc seront éluées durant une durée plus longue par rapport aux molécules (analyte B) situées au milieu du canal qui s'élueront plus rapidement.

En supposant un flux transversal constant, et en mode Brownien³, le temps de rétention est exprimé en fonction du rayon hydrodynamique par la relation :

$$t_r = \frac{w^2 \pi \eta t_0 Q_c}{V_0 K_B T} R_H \quad (\text{II.13})$$

Ou η est viscosité du fluide utilisé, V_0 le volume du fluide, Q_c la section du flux transversal, K_B la constante de Boltzman, t_0 le temps d'élution à vide, c'est-à-dire le temps d'élution d'une espèce n'interagissant pas avec le fluide, T la température et w étant la vitesse angulaire.

Une fois l'élution effectuée, les molécules séparées sont identifiées à l'aide de différents types de détecteurs situés à l'extrémité du canal d'écoulement tels que détecteur d'adsorption UV-visible, d'indice de réfraction ou encore la diffusion dynamique de la lumière (DDL). Cette dernière est la méthode de détection la plus communément utilisée³⁷ dans l'AFF, permettant ainsi le calcul de taille des particules ainsi que leur masse molaire.

IV.2. Fractionnement par écoulement asymétrique (AF4) de champ

Le fractionnement par écoulement asymétrique de champ (AF4)³⁸ se différencie des autres méthodes FFF par la présence d'une membrane semi-perméable sur la paroi inférieure

³⁷Masuelli, M., Renard, *Advances in Physicochemical Properties of Biopolymers (Part 2)*. Bentham Science Publishers. D. Eds, 2017.

³⁸ Frankema, W., van Bruijnsvoort, M., Tijssen, R. Kok, W.T., Characterisation of core-shell latexes by flow field-flow fractionation with multi-angle light scattering detection. *Journal of Chromatography A*, 943(2), 251-

du canal. Le liquide porteur qui sort du fond du canal crée un écoulement transversal. La détection est effectuée pour des particules peu polydisperses possédant une taille inférieure à 50nm grâce à un spectromètre de diffusion de lumière à angle unique. Néanmoins, si les tailles sont supérieures à cette limite, les temps de corrélations sont souvent très longs³⁸ et les tailles obtenues sont entachées d'erreurs³⁹. Dans ce cas, l'utilisation de détecteurs de type spectromètres à base de spectromètres de type multi-angles⁴⁰, permet une meilleure précision.

En effet, le calcul du rayon de gyration², ainsi que la masse molaire moyenne grâce à l'incrément en indice de réfraction (dn/dc) permet de déterminer le facteur de forme ρ , défini comme :

$$\rho = \frac{R_H}{R_G} \quad (\text{II.14})$$

Le facteur de forme est une indication sur la conformation et la forme des particules⁴¹. Si ρ est égal à 0.778 les particules sont des sphères dures, si ρ est supérieur à 2, la morphologie des particules est allongée. Si ρ compris entre 0.3 et 0.6 permet de déduire à des microgels⁴².

V.Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (CPL-SM)

La chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (CPL-SM) est une méthode d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase liquide et de la spectrométrie de masse afin d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances⁴³.

261, 2002.

³⁹ Galyean, A.A., Vreeland, W.N., Filliben, J.J., Holbrook, R.D. Weinberg, H.S., A separation metric for the optimization of AF4 separations of polydisperse nanomaterials. In *Nanotechnology 2014: Graphene, CNTs, Particles, Films and Composites-2014 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2014*. Nano Science and Technology Institute, 2014.

⁴⁰ Thielking, H. Kulicke, W.M., On-line coupling of flow field-flow fractionation and multiangle laser light scattering for the characterization of macromolecules in aqueous solution as illustrated by sulfonated polystyrene samples. *Analytical chemistry*, 68(7), 1169-1173, 1996.

⁴¹ Broda, A., Gawronska, B., Niwinska, T. Polowinski, S., Polymer fractionation into summative fractions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 29(119), 183-189. 1958.

⁴² Koningsveld, R., Preparative and analytical aspects of polymer fractionation. *Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung*, 1-69. 1970.

⁴³ Vogeser, M. Parhofer, K.G., Liquid chromatography tandem-mass spectrometry (LC-MS/MS)-technique and applications in endocrinology. *Experimental and clinical endocrinology & diabetes*, 115(09), 559-570, 2007.

V.1. Chromatographie en phase liquide

La Chromatographie en phase liquide (CPL) est une technique de séparation des constituants⁴⁴ d'un mélange en solution basée sur le partage des composés entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles et une phase, dite fixe ou stationnaire⁴⁵ qui exerce sur eux un effet retardateur. Ainsi, la séparation des composés repose sur les différences d'affinité et d'interactions des constituants du mélange pour la phase mobile et la phase stationnaire. Ainsi la séparation des composés repose sur les différences d'affinité et d'interactions d'un composé pour la phase mobile et la phase stationnaire. La phase stationnaire peut varier en fonction des interactions requises. Ainsi, selon les phénomènes mis en jeu lors de la séparation, différents types de chromatographies⁴⁶ existent : l'adsorption, le partage, l'échange d'ions, l'échange de ligands, le transfert de charge et l'exclusion stérique⁴⁷, etc..⁴⁸

Le manque de détecteur performant et universel, applicable à une large gamme de composés et associé à la CPL a été surmonté avec le couplage à la détection par Spectroscopie de masse (SM) grâce au développement d'interfaces adaptées. L'intérêt du couplage de la CPL à la SM réside dans la combinaison d'une part du pouvoir de séparation de CPL et d'autre part du pouvoir d'identification⁴⁹ et de confirmation de la SM⁵⁰. De plus, l'un des atouts de la SM est sa capacité à confirmer l'existence de composés de familles chimiques différentes et qui n'ont pas de chromophores comme par exemple les acides phosphoniques, métabolites des organophosphorés⁵¹. De plus, la CPL/SM présente d'autres avantages comme la capacité à détecter des composés très polaires et leurs produits de dégradation sans étape préalable de dérivation⁵².

⁴⁴ Sherma, J. Fried, B. eds., *Handbook of thin-layer chromatography* (Vol. 89). CRC Press. **2003**.

⁴⁵ Berridge, J.C., *Techniques for the automated optimization of HPLC separations*. John Wiley & Sons, **1985**.

⁴⁶ Still, W.C., Kahn, M. and Mitra, A., Rapid chromatographic technique for preparative separations with moderate resolution. *The Journal of Organic Chemistry*, 43(14), 2923-2925, **1978**.

⁴⁷ Monin, J.C. Vignat, A., Mise en évidence d'associations par pont hydrogène dans les asphaltènes par chromatographie d'exclusion stérique. *Revue de l'Institut français du pétrole*, 39(6), 821-827, **1984**.

⁴⁸ Giddings, J.C., *Dynamics of chromatography: principles and theory*. CRC Press, **2002**.

⁴⁹ Churchwell, M.I., Twaddle, N.C., Meeker, L.R. Doerge, D.R., Improving LC-MS sensitivity through increases in chromatographic performance: Comparisons of UPLC-ES/MS/MS to HPLC-ES/MS/MS. *Journal of Chromatography B*, 825(2), 134-143, **2005**.

⁵⁰ Xu, R.N., Fan, L., Rieser, M.J. El-Shourbagy, T.A., Recent advances in high-throughput quantitative bioanalysis by LC-MS/MS. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 44(2), 342-355, **2007**.

⁵¹ Aghostino, P.A. Chanier, C.L., *Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry (DESI-MS) Analysis of Organophosphorus Chemical Warfare Agents: Rapid Acquisition of Time-Aligned Parallel (TAP) Fragmentation Data*, Defence research and development suffield (ALBERTA), **2010**.

⁵² El Mrabet, K., *Développement d'une méthode d'analyse de résidus de pesticides par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem dans les matrices céréalières après extraction en solvant chaud pressurisé* ; Thèse de Doctorat, Université Paris 6, **2008**.

V.2. Spectroscopie de masse

Le principe de la spectrométrie de masse réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Le fonctionnement de la SM repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée, afin d'en déterminer le rapport masse/charge (m/z). Cette technique permet l'identification des molécules par transformation des molécules en ions⁵³. Le spectromètre de masse est composé de différents éléments⁵⁴ : la source d'ionisation , l'analyseur, le détecteur et l'enregistreur. La source permet l'ionisation de l'échantillon à analyser et le transfert des ions vers l'analyseur de l'instrument. Ce dernier trie ensuite les ions en fonction de leur rapport m/z . Enfin le détecteur collecte les ions à la sortie de l'analyseur en leurs associant leurs rapport m/z et une intensité. L'enregistreur permet de traiter le signal et de le convertir les informations en spectres de masses et/ou en chromatogrammes lors d'un couplage avec une technique chromatographique⁵⁵.

⁵³ Davis, M.T., Beierle, J., Bures, E.T., McGinley, M.D., Mort, J., Robinson, J.H., Spahr, C.S., Yu, W., Luethy, R. Patterson, S.D., Automated LC–LC–MS–MS platform using binary ion-exchange and gradient reversed-phase chromatography for improved proteomic analyses. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 752(2), 281-291, 2001.

⁵⁴Hoffman, E.D, Charette, J., Stroobant, V., Spectrométrie de masse, Cours et exercices corrigés, Dunod, 2005.

⁵⁵Krone, N., Hughes, B.A., Lavery, G.G., Stewart, P.M., Arlt, W. Shackleton, C.H., Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) remains a pre-eminent discovery tool in clinical steroid investigations even in the era of fast liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). *Journal of steroid biochemistry and molecular biology*, 121(3), 496-504, 2010.

Chapitre III

Synthèse des

nanoparticules

hybrides de magnétite

NPM/PUDS

I. Aspects techniques

I.1. Produits

Tous les produits chimiques ont été utilisés comme fournis sans aucune autre purification. Le chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 99%, le chlorure ferreux ($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 98%, l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique, le formiate d'ammonium, le citrate trisodique, l'acide undécanoïque 97%, l'hydroxyde de sodium, l'hydrosulfite de sodium et le persulfate de potassium 99% ont été fournis par Sigma-Aldrich, alors que l'éthanol, le méthanol et l'acétonitrile proviennent de Panreac. L'eau utilisée est une eau déminéralisée à partir d'un système de purification de Milli-Q (Merck Millipore). Toutes les solutions ont été stockées à 5° C et ensuite graduellement chauffées à température ambiante avant utilisation.

I.2. Techniques de caractérisation

I.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou Fourier Transform Infra Red spectroscopy FTIR) ont été réalisées sur un équipement de type FT-MIR Bruker Tensor 27, composé d'un spectrophotomètre couplé à un logiciel de type OPUS Version 6.5 (Bruker Optik GmbH).

L'échantillonnage est effectué en mélangeant 2mg de poudre de nanoparticules avec 200 mg de KBr, qui sont ensuite pressés pour former une pastille. Les spectres sont collectés sur une région allant de 650–4000 cm^{-1} , moyennant 40 scans avec une résolution de 2 cm^{-1} .

I.2.2. Diffusion dynamique de la lumière.

a-Mesures des tailles de particules: rayon hydrodynamique

Les mesures de DDL ont été effectuées sur un Malvern zetasizer Nano ZS. L'échantillon destiné à l'analyse est préparé par dilution des NPM en solution dans une eau distillée et déminéralisée avec une proportion de 1/1000 en volume. Cet échantillon est directement introduit dans la cuve de mesure placée dans un bain thermostaté à 25°C. Les mesures sont effectuées sous un faisceau incident de 90°.

b- Mesure de potentiel Zeta

Les mesures de potentiel Zeta ont été effectuées par un Malvern Zetasizer Nano ZS équipé d'un logiciel DTS Nano V4.2. L'équation de Smoluchowski¹ est utilisée pour les mesures du potentiel.

Pour chaque échantillon dont la concentration est de 10 mg/g en NPM/PUDS obtenue en diluant la quantité voulue dans 12 ml d'une solution aqueuse de NaCl (10^{-2} M). Les titrages potentiométriques sont réalisés à l'aide de différentes solutions aqueuses de HCl (0,1 M), NaOH (0,1 M au 0,01 M).

I.2.3. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a été réalisée sur un analyseur de type EuroVector EA3000 mettant en œuvre trois étapes : combustion, séparation rapide des espèces gazeuses résultantes et détection grâce à leurs conductivités thermiques. Cette analyse est couplée à la microscopie électronique. L'instrument a été préalablement étalonné au moyen d'un étalon certifié pour C, H, N, S et O.

I.2.4. Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X du NPM/PUDS ont été enregistrés dans le mode de réfection à l'aide d'un diffractomètre de type Siemens D5000. Un rayonnement monochromatique de cuivre ($K_{\alpha} = 0,1542$ nm), fonctionnant à 40 kV et 30 mA, a été utilisé. Les scans de diffraction ont été recueillis dans la plage de 2Θ allant de 2 à 80°, avec une résolution de 0,020 et 0,336°/seconde par étape.

I.2.5. Microscopie électronique à transmission et à balayage

Les clichés de microscopie électronique à transmission (MET) des échantillons solides NPM/PUDS ont été réalisés à l'aide d'un microscope de type 2100 JEOL avec une haute résolution de 0,194 nm et une tension d'accélération de 200 kV. L'appareil comporte également un système de microanalyse de type Inca énergie 2000.

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été obtenus à l'aide d'un microscope de type JEOL JSM 7800F. Les distributions de tailles ont été analysées avec le logiciel couplé de type Image J².

¹ Hunter, R.J., Zeta Potential in Colloid Science Academic. New York, 69, **1981**.

² Troughton, J., Charbonneau, C., Carnie, M.J., Davies, M.L., Worsley, D.A. Watson, T.M., Rapid processing of perovskite solar cells in under 2.5 seconds. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(17), 9123-9127, **2015**.

I.2.6. Fractionnement d'écoulement de champ ou fractionnement par couplage flux-force

Les mesures des rayons de giration des NP ont été déterminées par Fractionnement d'écoulement de champ par écoulement asymétrique (AF4) sur un appareil de type Postnova AF2000. Le module AF4 est couplé à un détecteur UV ainsi qu'à un spectromètre de diffusion de lumière de type multiangle. Le solvant utilisé étant l'eau, le volume d'injection est de 100 µL à l'aide d'un dispositif d'échantillonnage automatique.

I.2.7. Magnétométrie

Les propriétés magnétiques des NPM/PUDS ont été mesurées à température ambiante à l'aide d'un magnétomètre de type Lake Shore 7407 qui fonctionne avec un champ appliqué maximum de 1,5 Tesla.

II. Stratégies d'élaboration des nanoparticules hybrides NPM/PUDS

II.1. Synthèse du poly-undecylenate de sodium

II.1.1. Synthèse

L'oligomère PUDS a été synthétisé selon la méthode de Gambogi et al.³ comme décrite dans le chapitre I. En pratique, 56,67 g d'acide undécylinique ont été mélangés avec 12,31 g de NaOH (rapport molaire de 1:1) sous agitation dans 250 ml d'eau. L'addition de 6,22 g de persulfate de potassium va initier la réaction de polymérisation à 75 ° C dans un réacteur maintenu sous pression (2 bar) afin d'éviter l'inhibition de la polymérisation par l'oxygène. La réaction dure 20 heures et est stoppée par addition d'éthanol froid (-25 ° C), ce qui entraîne la précipitation de l'oligomère PUDS.

Le précipité est ensuite filtré et séché. Une purification plus poussée a été réalisée en dissolvant le solide obtenu dans l'eau et en effectuant une recristallisation dans l'éthanol froid à cinq reprises. La quantité obtenue de l'oligomère PUDS étant d'environ 22 g, permet d'estimer un rendement d'environ 35 %, résultat cohérent avec ceux de la littérature⁴.

³Gambogi, R.J. Blum, F.D., Dynamics of micellar oligomeric monomeric sodium 10-undecenoate. *Journal of colloid and interface science*, 140(2), 525-534, 1990.

⁴Golas, P.L., Louie, S., Lowry, G.V., Matyjaszewski, K. Tilton, R.D., Comparative study of polymeric stabilizers for magnetite nanoparticles using ATRP. *Langmuir*, 26(22), 16890-16900, 2010.

II.1.2 Caractérisation

L'oligomère synthétisé a été analysé par dans l'intervalle du nombre d'onde de 650 à 4000 cm⁻¹.

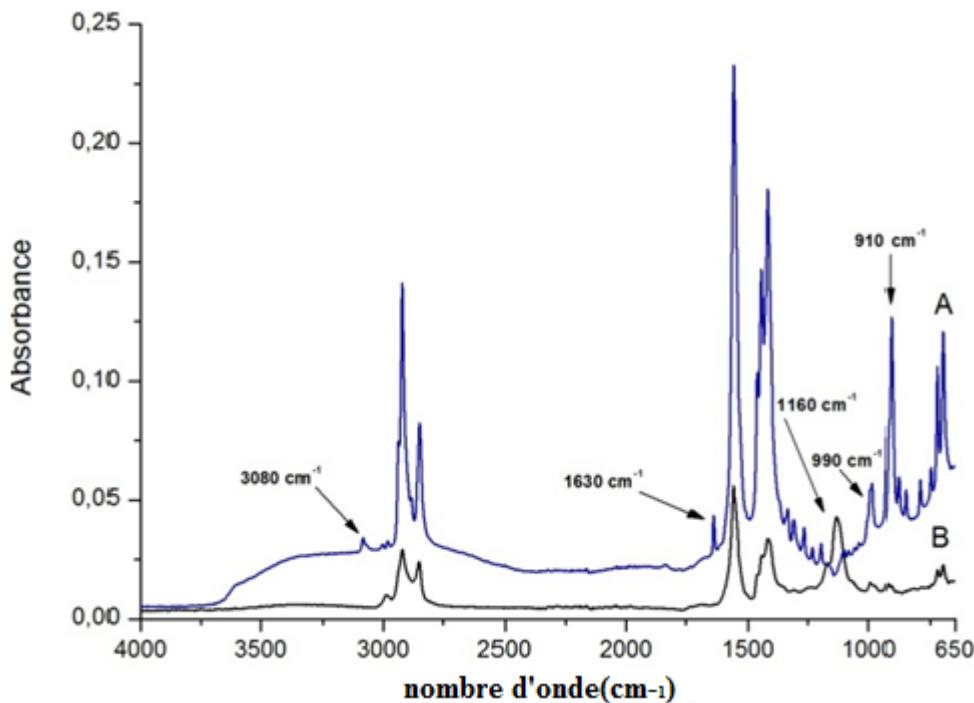


Figure III.1: spectres IR: (A) du monomère (undecylenate de sodium) et (B) de l'oligomère (poly undecylenate de sodium).

La comparaison des spectres FTIR obtenus avant et après la réaction de polymérisation sur la Figure III.1 montre clairement la disparition des pics de vibration d'élongation caractéristiques de la double liaison (par exemple à 3080 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹, 990 cm⁻¹ et 910 cm⁻¹) dans le spectre de l'oligomère. Ceci confirme l'absence de monomère dans le produit final. Un nouveau pic apparaît à 1160 cm⁻¹ dans le spectre du PUDS, il est attribué aux groupements méthylène rigides, indiquant ainsi que la polymérisation a bien eu lieu.

L'analyse du PUDS a été effectuée par chromatographie par perméation de gel ou chromatographie d'exclusion stérique. Cette méthode permet de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Sur la figure III.2, le chromatogramme du PUDS indique la présence d'un seul pic au voisinage de 3300±150 Da, soit un degré de polymérisation de (17±1) unités, ce qui est en bon accord avec les résultats de Gombogi et al. Ces oligomères sont structurés en micelles avec une taille moyenne de 3,1±0,6 nm, résultat obtenu par DDL.

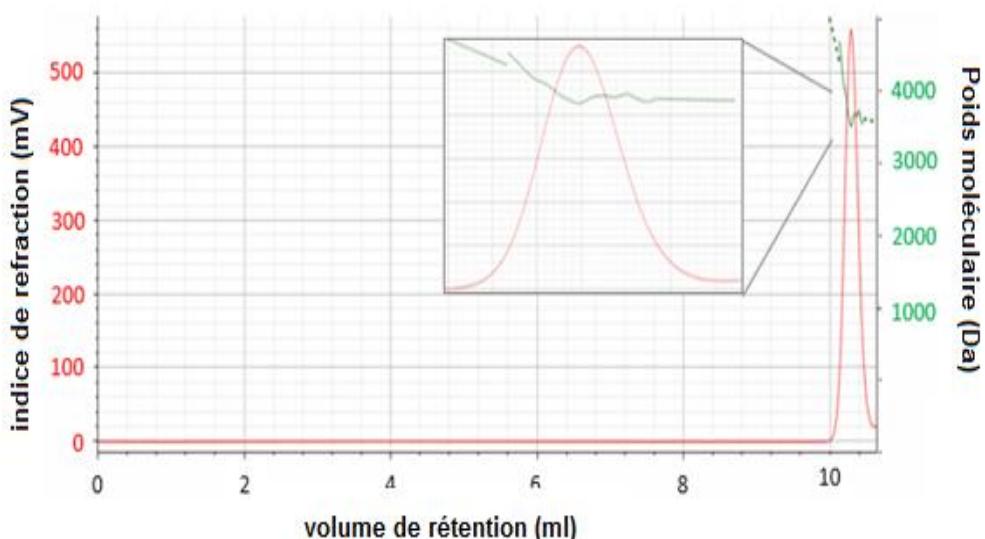


Figure III.2 : Chromatogramme par perméation de gel de l'oligomère PUDS. En insertion, un zoom sur le pic.

II.2. Synthèse de nanoparticules de magnétite pures par coprécipitation

II.2.1. Mise en Œuvre

Les NPM ont été synthétisées selon le procédé Massart⁵ de coprécipitation (voir section II.1, chapitre I). Pour rappel, nous avons porté notre choix sur le protocole de type Massart car connu pour sa reproductibilité et le rendement important en matière synthétisée en une étape^{6,7,8} unique.

L'organigramme de la figure III.3 représente la démarche expérimentale utilisée pour obtenir les NPM. 250 mL d'une solution aqueuse contenant des ions ferriques (840 mg) et ferreux (420 mg) ont été placés dans un réacteur préchauffé à 80° C. Cette solution maintenue sous agitation, on fait barboter de l'azote pendant 5 minutes. La réaction est déclenchée par l'ajout de 100 ml contenant NH₃ (25 % v/v). Un changement de couleur instantanée de l'orange au brun foncé/noir a été observé.

Les NPM obtenues ont été ensuite séparé de la phase aqueuse en utilisant la méthode de séparation magnétique. Un lavage répété à raison de cinq fois (avec 250 mL d'eau) est

⁵ Massart, D.L., Vandeginste, B.G., Buydens, L.M.C., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. Jong, S.D., *Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A*. Elsevier Science Inc, 1997.

⁶ Sun, S., Zeng, H., Robinson, D.B., Raoux, S., Rice, P.M., Wang, S.X. Li, G., Monodisperse mFe₂O₄ (m= Fe, Co, Mn) nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 126(1), 273-279, 2004.

⁷ FunáChin, S., Magnetite ferrofluids stabilized by sulfonato-calixarenes. *Chemical Communications*, (19), 1948-1950, 2007.

⁸ Teodor, E., Litescu, S.C., Lazar, V. Somoghi, R., Hydrogel-magnetic nanoparticles with immobilized L-asparaginase for biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20(6), 1307-1314, 2009.

nécessaire pour obtenir des NP pures. Ces dernières sont lyophilisées et stockées sous vide pour constituer un témoin auquel seront comparées les NPM fonctionnalisées par la suite.

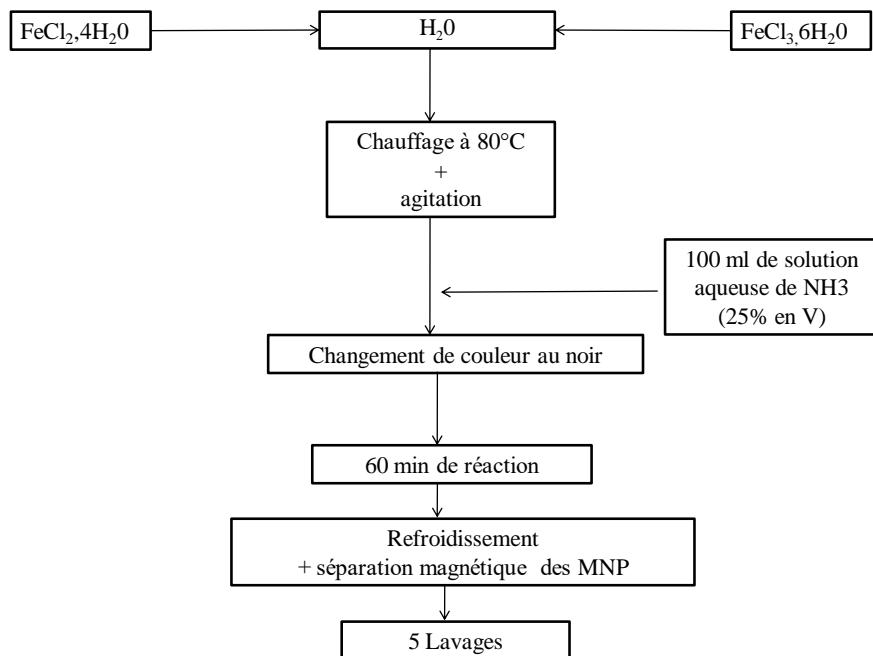


Figure III.3 : Schéma représentant la synthèse de NPM par coprécipitation.

II.2.2. Caractérisation

Comme attendu, les clichés MET montrent assez clairement que les particules d'oxyde de fer synthétisées forment des nanostructures de faibles tailles, aux environs d'une vingtaine de nm en accord avec la littérature⁹. On peut également observer, qu'elles sont agglomérées en grappes de différentes dimensions dévoilant la présence de fortes attractions entre les NPM. Ces forces probablement de nature principalement magnétique sont en fait la cause de l'instabilité des ferrofluides¹⁰.

⁹ Sun, S. Zeng, H., Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124(28), 8204-8205, 2002.

¹⁰ Ali, A., Hira Zafar, M.Z., ul Haq, I., Phull, A.R., Ali, J.S. Hussain, A., Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, science and applications*, 9, 49, 2016.

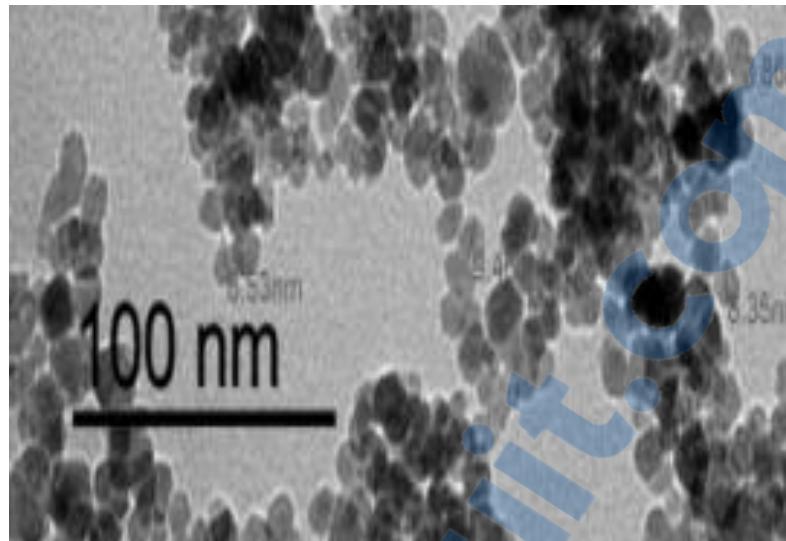


Figure III.4 : Cliché MET des NPM synthétisée selon le protocole de Massart.

II.3. Essais de fonctionnalisation des NPM par le polyundecylenate de sodium

Comme nous l'avons expliqué au chapitre I, la fonctionnalisation est essentielle afin d'éviter la coalescence des NPM nues instables, en raison de l'attraction magnétique. Les essais de fonctionnalisation des NPM synthétisées par coprécipitation par la molécule de greffage sélectionnée (le PUDS) ont été effectués dans des proportions variables des 2 composés (3 :1, 6 :1 et 10 :1). Le protocole de réaction de fonctionnalisation s'effectue de la manière suivante résumée sur le schéma de la figure III.5.

200 mg de NPM ont été ajouté à 25ml d'eau déminéralisée. La quantité de PUDS introduite a été variée entre 0,05 et 2,5 mg, sous agitation manuelle. Pour homogénéiser les dispersions obtenues, l'ensemble des échantillons ont été sonifiés pendant 30 mins. On fait également varier la température de 25 à 85°C. La suspension obtenue est d'aspect limpide et de couleur noire.

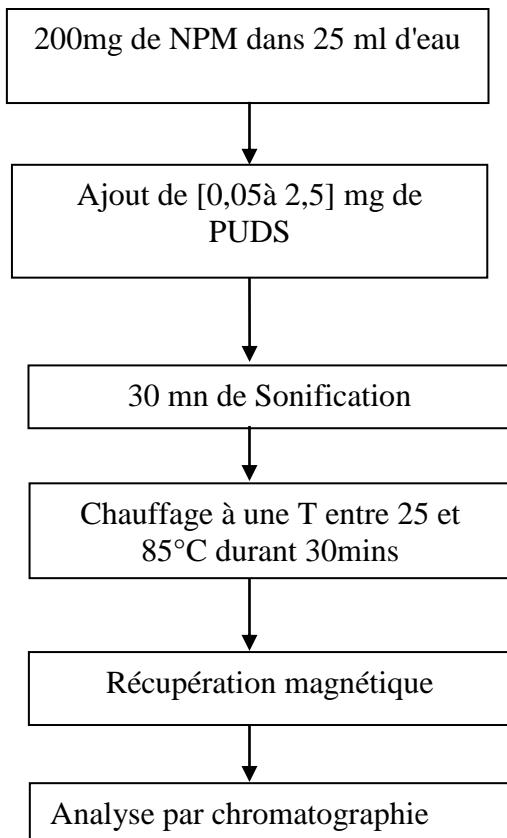


Figure III.5 : Schéma de la fonctionnalisation des NPM par l'oligomère PUDS.

La séparation des nanostructures obtenues à partir des solutions aqueuses a été réalisée en utilisant des aimants. Ensuite, un lavage répété, à raison de cinq fois (avec 250 ml d'eau), est nécessaire pour obtenir des nanoparticules non contaminées. La quantité de PUDS éventuellement adsorbée a été déduite en analysant la quantité par chromatographie à perméation de gel, sachant que l'oligomère présente un seul pic au voisinage de (3300 ± 150) Da(voir figure III.2).

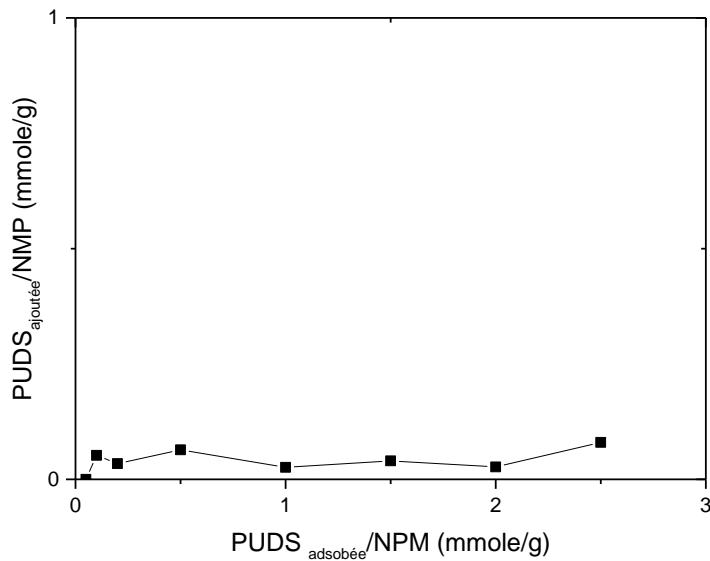


Figure III. 6 : Quantité de PUDS adsorbée par 1 g de magnétite en fonction de la quantité initiale de l'oligomère.

L'analyse chromatographique des eaux résiduelles de la synthèse permettent de d'affirmer que la quantité adsorbée de l'oligomère à la fin de la réaction est très faible, comme l'indique la figure III.6. On en déduit que la quantité de l'oligomère PUDS adsorbé sur les nanoparticules est négligeable. Ces analyses permettent de conclure que l'oligomère n'a pas été greffé à la surface de NPM et ce sur un large éventail de conditions de la réaction.

II.4. Conclusion

Il apparaît que la stratégie utilisée qui consiste à synthétiser en premier les NPM ensuite les fonctionnaliser, ne permet pas d'obtenir un recouvrement des NPM, d'où l'intérêt prouvé ici d'expérimenter la nouvelle approche basée sur une précipitation et fonctionnalisation simultanées.

III. Elaboration des nanoparticules hybrides NPM/PUDS par la méthode simultanée

III.1. Mise en œuvre

Cette stratégie récente¹¹, basée sur la formation et la fonctionnalisation simultanées des NPM, décrite en détail au chapitre I, a été appliquée pour la première fois à la synthèse de NP hybrides de magnétite¹². Le protocole expérimental de synthèse reste pratiquement le même que celui des NPM, sauf que le PUDS est introduit avec NH₃ à la concentration de 30g/l.

Le rendement de la réaction est d'environ 40 % pour le fer. Enfin, les NPM hybrides obtenues sont lyophilisées et stockées sous vide pour obtenir une poudre sèche pour effectuer les caractérisations nécessaires.

III.2 Influence de différents paramètres sur l'élaboration des nanoparticules hybrides NPM/PUDS

III.2. 1 Quantité de base ajoutée (rapport NH₃/Fe)

L'ajout d'une base a une grande importance sur la structure des NPM synthétisées, car un pH très basique est nécessaire afin d'obtenir une structure cristalline et donc un paramètre de maille proche de celui de la magnétite¹³. La présence à ce pH d'hydroxyles à la surface et de ponts oxos rendrait la surface des particules plus résistante vis-à-vis de l'oxydation¹⁴. Afin d'optimiser ce paramètre, nous avons fait varier la quantité de base NH₃ ajoutée au milieu réactionnel de manière à avoir les fractions molaires NH₃ /Fe suivantes : 3, 4, 5, 6 et 7, tout en suivant le même protocole de synthèse décrit.

a- Taille et morphologie:

Sur les clichés de microscopie électronique à transmission des NPM hybrides NPM/PUDS, on remarque que les entités sont constituées d'un noyau en oxyde de fer entouré

¹¹ Karagoz, B., Yeow, J., Esser, L., Prakash, S.M., Kuchel, R.P., Davis, T.P. Boyer, C., An efficient and highly versatile synthetic route to prepare iron oxide nanoparticles/nanocomposites with tunable morphologies. *Langmuir*, 30(34), 10493-10502, **2014**.

¹² Naous, M., García-Gómez, D., López-Jiménez, F.J., Bouanani, F., Lunar, M.L. Rubio, S., Multicore Magnetic Nanoparticles Coated with Oligomeric Micelles: Characterization and Potential for the Extraction of Contaminants over a Wide Polarity Range. *Analytical chemistry*, 89(2), 1353-1361, **2016**.

¹³ Daou, T.J., *Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques*, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg 1, **2007**.

¹⁴Ahn, T., Kim, J.H., Yang, H.M., Lee, J.W. Kim, J.D., Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(10), 6069-6076, **2012**.

de PUDS, comme on peut le voir sur la figure III.7. Les clichés MET montrent que ces noyaux de magnétites sont agrégés en « cluster ». Il est à noter que les tailles des noyaux des NPM/PUDS ont été déterminées en faisant une moyenne sur les tailles recueillies dans chaque échantillon, en utilisant la fonction de distribution de type log-normale, comme l'indique la figure III.8.

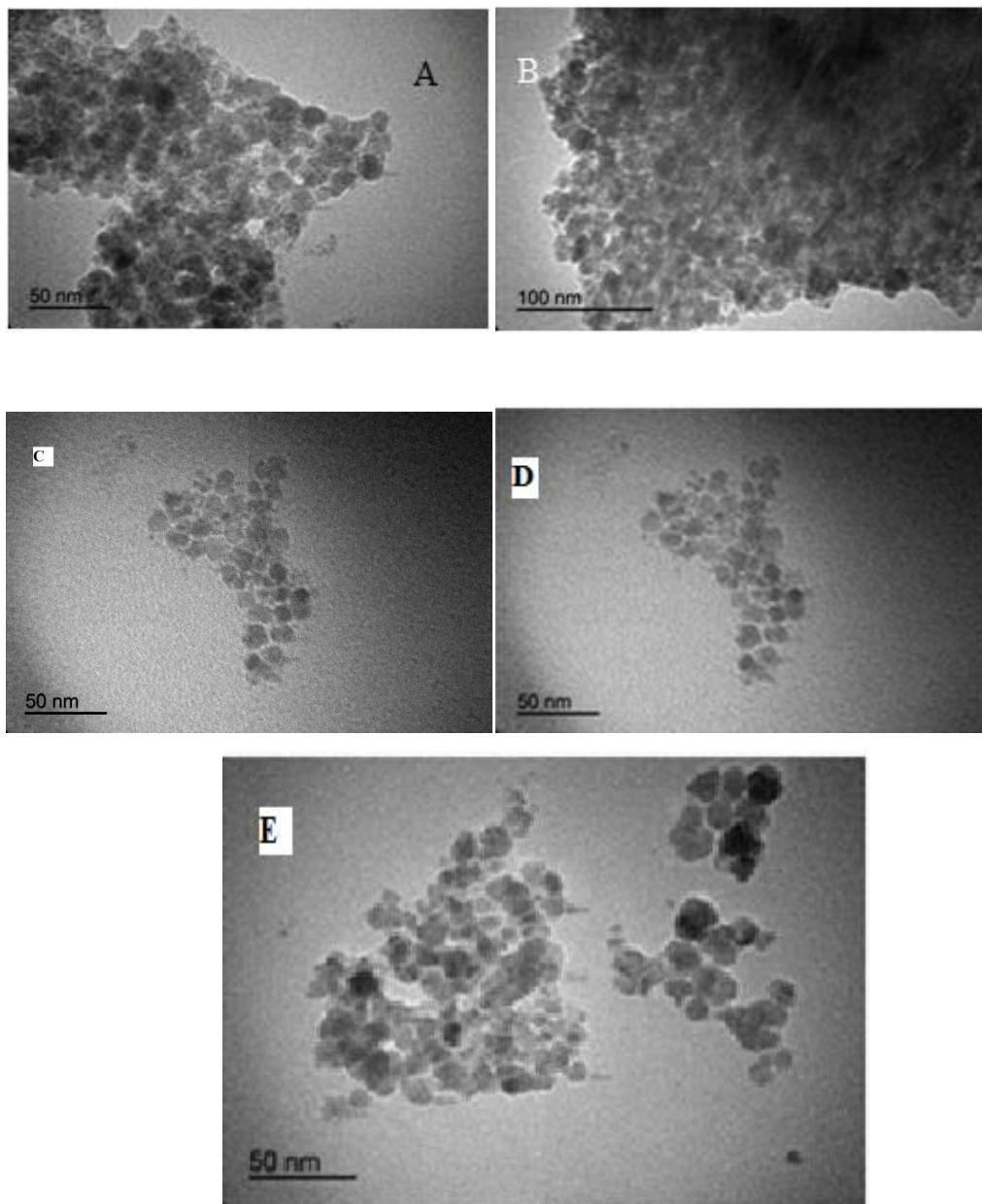


Figure III.7 : Clichés MET représentant des nanoparticules hybrides NPM/PUDS en présence de différentes fractions NH₃/Fe : A : 3, B : 4, C:5, D : 6, E : 7.

Afin de faire une estimation des tailles des noyaux des NPM/PUDS, les particules ont été considérées comme sphériques. Ainsi, les tailles moyennes des noyaux des NPM hybrides varient de 3,9 à 7,6 nm en fonction du rapport molaire NH₃/Fe.

On remarque sur la figure III.7 que la structure E correspondant au rapport NH₃/Fe=5 est la plus stable, résultat qui sera confirmé par les calculs du rayon des noyaux.

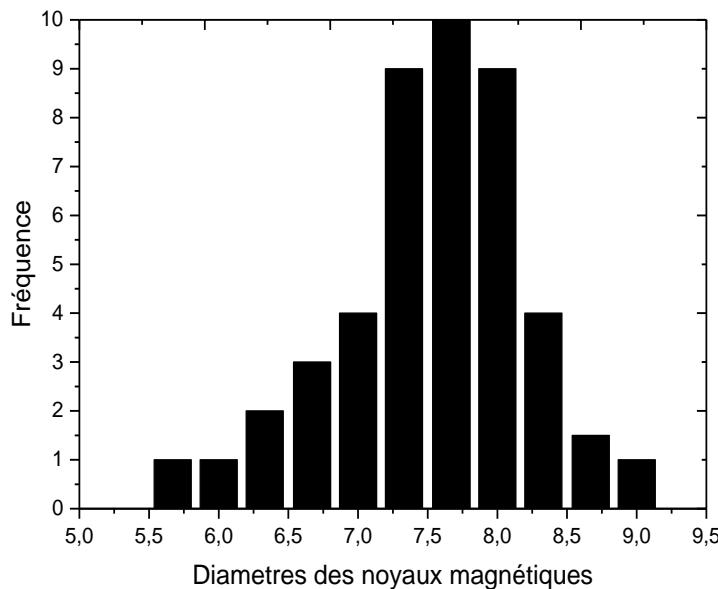


Figure III.7 : Comptage en MET des noyaux magnétiques des nanoparticules et distribution de tailles de type log –normale.

L’analyse des tailles par DDL a permis de mesurer la taille des rayons hydrodynamiques ($R_H \sim 100\text{nm}$). On remarque une grande différence, entre ces deux résultats (MET et DDL), qui ne peut être attribuée à elle seule à la couche d’hydratation. Les rayons de giration (R_g) mesurés par fractionnement de flux de champ d’écoulement asymétrique (FFF), qui sont contrairement à R_H , dépendent de la taille du noyau magnétique permettent d’estimer $R_g \sim 73\text{nm}$.

Le tableau III.1 regroupe les diamètres moyens de particules déterminées par les rayons hydrodynamiques (R_H) obtenus par DDL, ainsi que les rayons de giration R_g déterminés par fractionnement d’écoulement de champ. L’analyse des tailles obtenues en fonction du rapport NH₃/Fe (tableau III.1) montrent que les rayons moyens des noyaux de magnétite varient de 3,9 nm à 7,8 nm, avec une valeur optimum de (3,9 ±0,2) nm pour le rapport molaire NH₃/Fe de 5. Cette valeur minimum correspondant à un meilleur recouvrement par le PUDS, résultat qui sera confirmé ultérieurement par les calculs des quantités adsorbées de l’oligomère. En effet, plus la taille du noyau est faible, plus la surface totale des NPM est grande favorisant ainsi l’incorporation des micelles de l’oligomère PUDS.

Le facteur de forme ($\rho = R_g / R_H$), permet d'estimer l'homogénéité des particules Si ρ est supérieur à 0,77 on peut conclure que les sphères sont homogènes, par contre si ρ est inférieur à 0,77, elles sont hétérogènes. D'après les résultats obtenus, présentés dans le tableau III.1, ρ varie entre 0,42 et 0,75, ce qui permet de déduire que les nanoparticules hybrides formées sont des sphères hétérogènes en termes de densité¹. Ce résultat est confirmé par les clichés MET qui montrent que les nanoparticules sont formées des assemblages (clusters) de différents noyaux de magnétite recouverts par les micelles de PUDS comme l'indique la figure III.10. Des structures similaires² ont été obtenues par Tattaj et al.³, c'est-à-dire des noyaux de magnétite (Fe_3O_4) nanoparticulaire encapsulées dans une coquille de silicate. Dutz et al⁴ ont synthétisé au moyen d'une méthode de précipitation alcaline modifiée, une suspension aqueuse de nanoparticules à noyaux multiples ayant un diamètre moyen de 14 nm par revêtement des particules avec une couche de carboxyméthyldextrane.

¹ Caumont-Prim, C., *Détermination de la distribution de taille des nanoparticules de suie par analyse du spectre d'extinction et de diffusion angulaire de la lumière*, Thèse de Doctorat, INSA de Rouen. **2013**.

² Liu, J., Qiao, S.Z. and Hu, Q.H., 2011. Magnetic nanocomposites with mesoporous structures: synthesis and applications. *small*, 7(4), pp.425-443.

³ Tartaj, P., Veintemillas-Verdaguer, S. Serna, C.J., The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(13), R182. **2003**.

⁴ Dutz, S., Clement, J.H., Eberbeck, D., Gelbrich, T., Hergt, R., Müller, R., Wotschadlo, J., Zeisberger, M., Ferrofluids of magnetic multicore nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(10), 1501-1504, **2009**.

Echantillon	fraction molaire NH ₃ /Fe	Rayon moyen (MET) ^a	R _H (nm) ^b	R _g (nm) ^c	ρ
A	3	3,9 ±0,4	107	60	0,56
B	4	5,1±0,3	103	45	0,44
C	5	3,9±0,2	97	73	0,75
D	6	7,0±0,4	95	41	0,43
E	7	5,01±0,4	98	41	0,42

Tableau III.1 : Tailles des nanoparticules NPM/PUDS en fonction de la fraction molaire NH₃/Fe, selon différentes méthodes a:MET, b : DDL, c : FFF ,et le ρ facteur de forme . Conditions expérimentales : reaction à 80°C, 60 min; quantité PUDS: 3 g.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la contradiction apparente entre les différentes tailles mesurées par DDL et MET ne peut être attribuée au fait que le rayon hydrodynamique déterminé n'est pas celui du rayon de la particule « sèche », mais comprend en plus toutes les couches d'eau (hydratation hydrodynamique) qui entourent les NMP. Effectivement, il y a un facteur 10 entre les deux résultats obtenus. A ce niveau, l'hypothèse formulée que les NPM/PUDS hybrides sont formés de clusters semble unifier l'image quant à la structure de ces NPM/PUDS. Ainsi, les nanoparticules seraient composées des multi-noyaux i.e. plusieurs noyaux de magnétite recouverts et liés entre eux par les micelles du PUDS, comme l'indique la Figure III.9. Ces clusters sont caractérisés par un rayon de giration $\bar{R}_g \sim 73 \text{ \AA}$ qui représente une distance de corrélation du cluster.

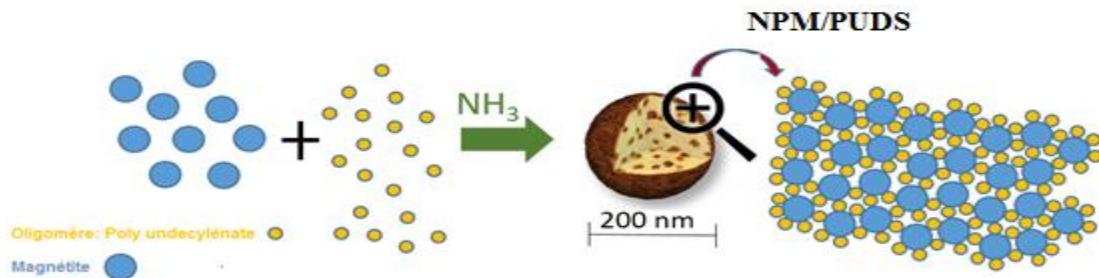


Figure III.9 : Formation de clusters à partir des noyaux de magnétiques et des micelles du PUDS.

b- Adsorption du PUDS

La quantité adsorbée de PUDS sur les NPM, estimée en pourcentage en masse, de carbone adsorbé, a été déterminée par analyse élémentaire en faisant varier le rapport NH₃/Fe. La figure III.10. représente la quantité absorbée de PUDS déduit sur les nanoparticules de magnétite en fonction du rapport NH₃/Fe.

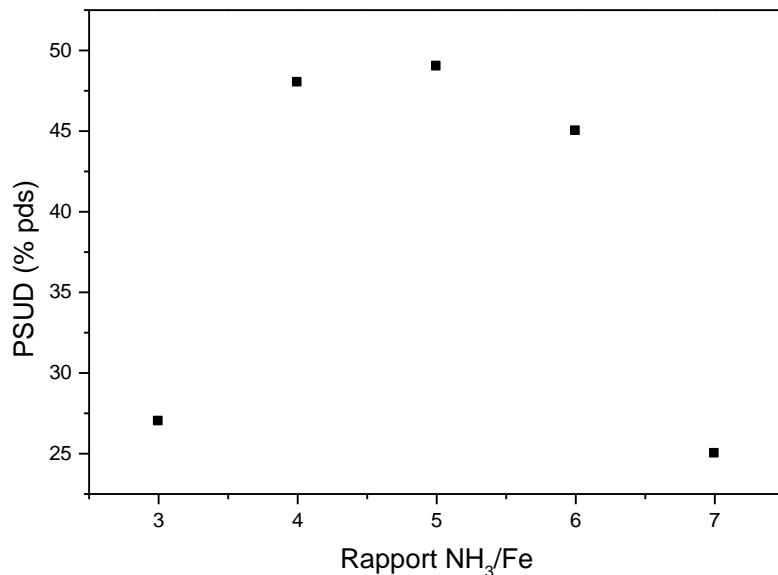


Figure III. 10 : Variation du pourcentage de PUDS adsorbé sur les NPM en fonction du rapport molaire NH₃/Fe.

Il apparaît que pour le rapport NH₃/Fe de 5, le taux absorbé de PUDS atteint une valeur optimum de 49% ; ce taux de greffage étant corrélé à une taille minimale du noyau de magnétite (3,9 nm) déterminée précédemment par MET et indique que le rapport NH₃/Fe de 5 :1 permet d'obtenir une plus grande surface totale des particules, d'où un meilleur recouvrement du noyau de magnétite par le PUDS.

c. Conclusion

En conclusion, le rapport molaire NH₃/ Fe a un impact direct sur la taille du noyau magnétique d'oxyde de fer avec une valeur minimale pour 5 moles d'ammoniac par mole de fer. En raison de la surface importante disponible pour la fonctionnalisation, la plus petite taille du noyau magnétique 3,9 nm favorise l'adsorption du PUDS, atteignant un maximum de 49% en poids.

III. 2.2. Quantité de PUDS

a-Tailles et morphologies

La Figure III.11 montre les clichés MET correspondant à l'ajout d'une quantité variable de PUDS (2, 3 et 4 g) en gardant le protocole expérimental décrit précédemment. Les NPM hybrides exhibent la même structure que celle décrite auparavant, c.a.d qu'elles sont constituées de noyaux de fer entourés d'agrégats d'oligomères, la « clusterisation » est évidente.

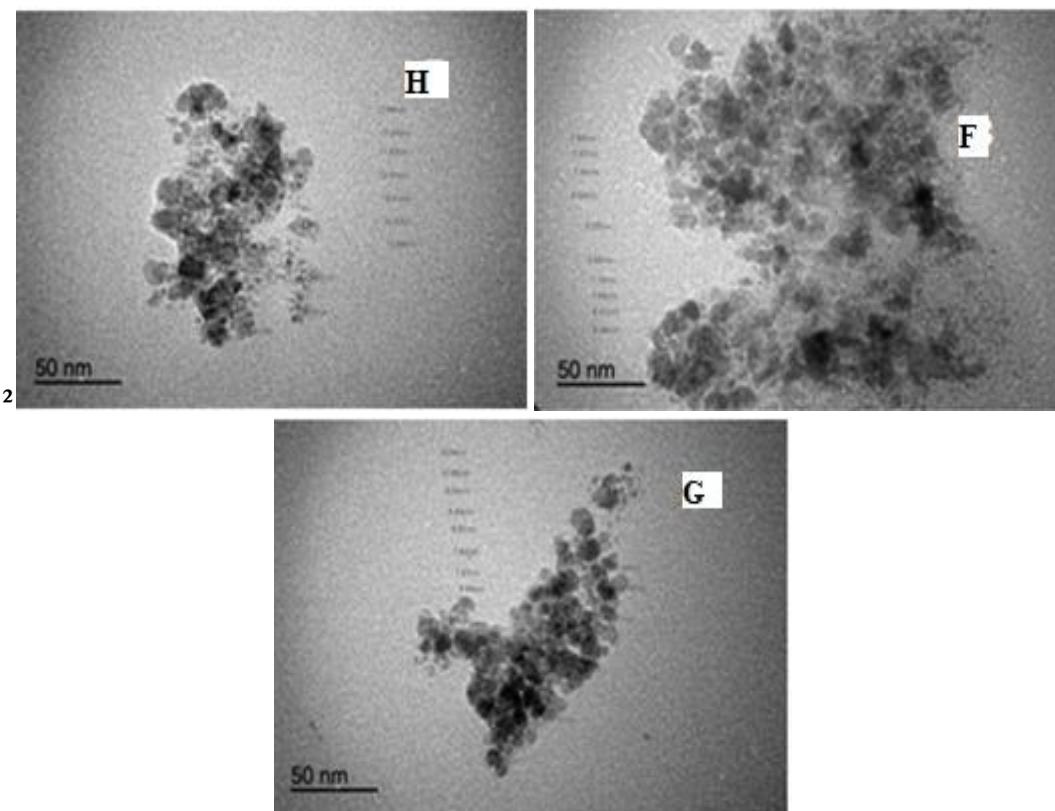


Figure III.11 : Clichés MET représentant des nanoparticules hybrides NPM/PUDS en présence d'une quantité variable de PUDS : (F) 2g, (G) 3g, (H) 4g.

Les différentes tailles des NPM mesurées en MET correspondant à chaque quantité ajouté de PUDS, et reportées sur le tableau III.2, varient de 3,9 nm à 5 nm. Dans le cas de 3 g de PUDS ajoutés, on obtient la plus petite taille des noyaux de magnétite ($3,9 \pm 0,2$) nm correspondant à la surface la plus importante et donc à la nanoparticule la plus stable.

Echantillon	Quantité de PUDS ajoutée	Rayon moyen (MET) ^a	R _H (nm) ^b	R _g (nm) ^c	R _g /R _h
F	2	4,5±0,2	86	43	0,50
G	3	3,9±0,2	97	73	0,75
H	4	5±0,3	84	46	0,55

Tableau III.2 : Variation de la taille des NPM avec la quantité de PUDS.

On remarque d'après les rayons moyens (MET) que c'est la quantité de 3g qui permet d'obtenir la taille la plus faible du noyau de magnétite, d'où une surface totale plus importante. Dans ce cas, le recouvrement des NP par l'oligomère est optimum, induisant une plus grande stabilité.

b-Adsorption du PUDS

La figure III.12 montre comment varie la quantité de PUDS adsorbée en fonction de la quantité initiale. Ainsi la quantité adsorbée à la surface des NPM augmente avec l'augmentation de la quantité de PUDS pour atteindre le maximum de 49% en poids d'oligomère pour la valeur de 3 g de PUDS. Au-delà de cette valeur, le pourcentage d'oligomère adsorbé diminue, probablement à cause de la présence d'un grand nombre de micelles qui induit un encombrement à la surface des NPM, entravant ainsi l'adsorption du PUDS. L'adsorption optimale de PUDS (3g) devrait induire d'une part, une stabilisation électrostatique grâce à la présence des groupements carboxylates à la surface, et d'autre part, une stabilisation stérique due à la taille des micelles d'oligomère.

Ces NMP hybrides ainsi optimisé présentent un potentiel pour l'extraction de différents types d'analytes en raison de la grande diversité des interactions réalisables.

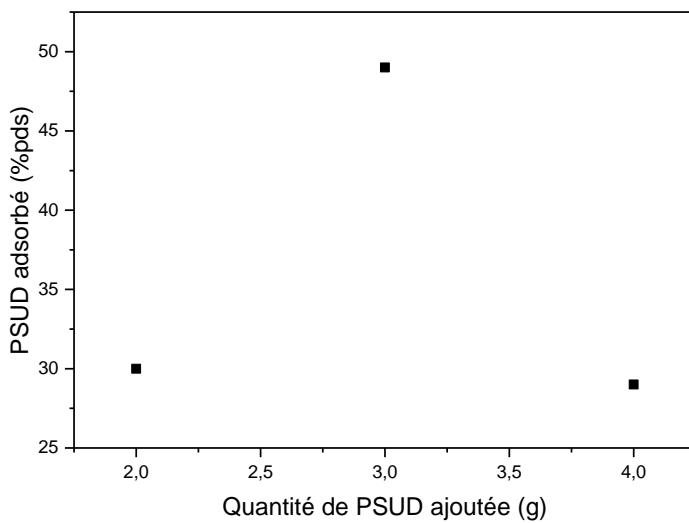


Figure III.12 : Variation de la masse de l'oligomère adsorbée en fonction de la quantité ajoutée.

III. 2. 3. Température et durée de la réaction

L'influence de la température sur la synthèse de NPM/PUDS a également été étudiée. Une diminution de 80 ° C à 40 ° C a produit des NPM fonctionnalisées avec des caractéristiques identiques en termes de taille et de recouvrement de surface. Cependant, aux plus faibles températures, le rendement de la réaction a diminué de 5% d'où l'intérêt d'effectuer la réaction de synthèse à 80°C.

Le temps de réaction a également été varié de 15 mn à 90 mn en analysant le taux de recouvrement et les tailles des NPM/PUDS hybrides. Il a été que presque aucun NPM/PUDS n'a été formé à 15 min de réaction alors qu'à partir de 60 mn, les NPM fonctionnalisées produites gardent des caractéristiques identiques en termes de taille et de revêtement de surface, résultats en accord avec ceux de la littérature⁵.

⁵ Massart, R., Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE transactions on magnetics*, 17(2), 1247-1248. **1981**.

IV Conclusion.

La méthode de synthèse retenue, notamment la méthode simultanée a permis d'obtenir des NPM hybrides stables en quantité suffisante et de composition et caractéristiques reproductibles. Un taux de NH₃ : Fe de 5 et une quantité de 3 g de PUDS ont été considérés comme conditions optimales pour l'élaboration des NPM/PUDS car ils permettent de maximiser l'adsorption de l'oligomère PUDS à la surface des NPM.

Conditions de synthèse	\bar{R}_n MET (nm)	\bar{R} H (DDL) (nm)	\bar{R} g (FFF) (nm)
NH ₃ : Fe = 5 m _{PUDS} =3 g, 80°C	3,9±0,2	97±2	73±2

Tableau III.3 : Tailles moyennes des nanoparticules hybrides NPM/PUDS optimisées selon différentes méthodes.

Par ailleurs, les tailles moyennes des nanoparticules hybrides NPM/PUDS optimisées ont été reportées dans le tableau III.3., selon les différentes méthodes de caractérisation utilisées. La différence de taille relevée entre les valeurs obtenues par MET et par DDL, a été expliquée par la probable existence de clusters de particules magnétiques, c'est-à-dire par des nanoparticules magnétiques multi-noyaux, liées par des micelles de PUDS. Cette hypothèse a été confortée par les mesures des rayons de giration déterminés par fractionnement d'écoulement de champ (\bar{R} g~73nm). Ainsi, les NPM/PUDS sont composés de noyaux de magnétique ayant une taille moyenne ~ 4 nm entourés de clusters de micelles d'oligomère qui constituent une couronne plus ou moins hétérogène. Les tailles obtenues par MET correspondant aux noyaux de magnétite alors que les rayons moyens détectées par la DDL et la FFF correspondent aux clusters multi-noyaux. Une caractérisation structurale plus approfondie de ces NPM hybrides présentée dans le chapitre suivant va permettre d'identifier leur caractéristique minéralogique, magnétique ainsi que leur stabilité colloïdale.

Chapitre IV

Caractérisation des

nanoparticules

hybrides

NPM/PUDS

I. Caractérisation des nanoparticules hybrides NPM/PUDS optimisées

Les NPM/PUDS synthétisées dans des conditions optimales, notamment un taux de NH₃ : Fe de 5 et une quantité de 3 g de PUDS, ont également été caractérisés en ce qui concerne les propriétés physico-chimiques, magnétiques et colloïdales.

I.1 Analyse Structurale par diffraction RX

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur des échantillons (poudres) de NPM/PUDS afin d'évaluer leurs états d'oxydation, leurs tailles ainsi que leur structure. La figure (IV.1.a) représente le diffractogramme des particules NPM/PUDS synthétisées en conditions optimales, comparé à celui de la magnétite pure¹ représentée sur la figure (IV.1.b).

Les valeurs de paramètre de maille permettent de déterminer si les phases obtenues sont proches de la magnétite. En effet, la structure cristalline de la magnétite consiste en un assemblage compact cubique à faces centrées (figure I.4 du chapitre I) avec un paramètre de maille ($8,396 \pm 0,001$) nm à température ambiante².

D'après la reconnaissance des pics, la phase synthétisée contient uniquement de la magnétite avec un paramètre de maille $a = 8,379 \pm 0,002$ Å, indiquant que seule la forme magnétite a été détectée, d'autres formes d'oxydes de fer n'ont pas été décelées. A partir de la méthode de Poix³, la formule de la structure spinelle synthétisée peut s'écrire : Fe₃(1-0,043)O₄.

¹ Daou, T. J. *Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques*, thèse de doctorat, Strasbourg 1, **2007**.

² Eid, C., Brioude, A., Salles, V., Plenet, J.C., Asmar, R., Monteil, Y., Khoury, R., Khoury, A. Miele, P., Iron-based 1D nanostructures by electrospinning process. *Nanotechnology*, 21(12), 125701, **2010**.

³ Poix, P., Sur une méthode de détermination des distances cation-oxygène dans les oxydes mixtes à structure spinelle, Application des valeurs à quelques cas particuliers. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 5, 1085-1087, **1965**.

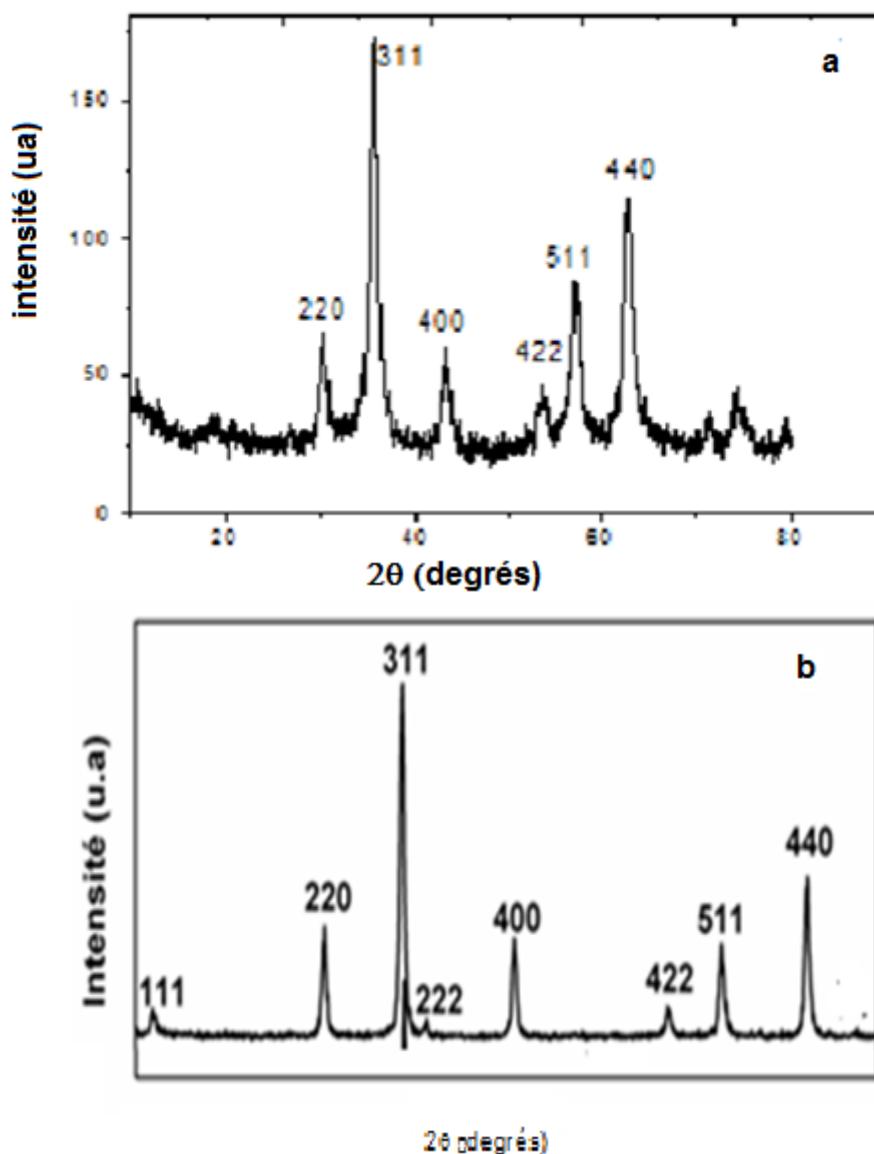


Figure IV.1 : Diffractogramme RX des: (a) nanoparticules hybrides NPM/PUDS sous conditions optimales (b) la magnétite Fe_3O_4 ¹.

Par ailleurs, et en utilisant la méthode Scherrer⁴, les spectres DRX permettent également de déterminer approximativement la taille moyenne des domaines cristallins ordonnés. La formule de Scherrer relie la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites. Si Φ est la taille de la cristallite (son diamètre si on l'estime sphérique), β est la largeur à mi-hauteur corrigée de la largeur instrumentale (en degrés) du pic de diffraction, λ est la longueur de l'onde incidente et θ est la moitié de

⁴Mohammadi, A. Barikani, M., Synthesis characterization of superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles coated with thiodiglycol. *Materials Characterization*, 90, 88-93, 2014.

la déviation de l'onde (la moitié de la position du pic sur le diagramme), alors la formule de Scherrer s'écrit :

$$\phi = 180 \frac{\lambda}{\pi \cdot \beta \cdot \cos\theta}$$

Un diamètre moyenne⁵ de 8,5 nm a été déduit pour les noyaux de magnétite, résultat proche de celui déterminé par MET (7,8 nm) comme reporté dans le tableau (III.1).

I.2 Analyse structurale microscopie électronique à transmission et à balayage

Les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) des NPM hybrides représentés sur la Figure (IV.2), lyophilisées et séchées, mettent en évidence une morphologie approximativement sphérique. Ce résultat est corrélé au le calcul du facteur de forme ρ , (tableau III.1).

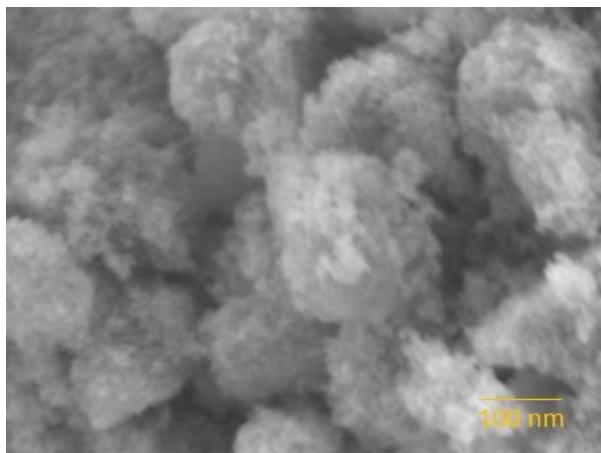


Figure IV.2 : Clichés MEB des NPM/PUDS synthétisées sous conditions optimales.

La figure IV.3 représente un cliché TEM à haute résolution (TEM-HR) d'une nanoparticule NPM/PUDS hybride (lyophilisée et séchée) obtenue dans les conditions optimales. On remarque que cette dernière est constituée de plusieurs noyaux de magnétite ayant une taille moyenne ($\bar{Rn} \sim 3,9$ nm) (tableau III.1) liés entre eux par des micelles de PUDS. Cette concaténation des noyaux d'oxyde de fer constitue l'agrégat

⁵ Maurizi, L., *Elaboration de nanoparticules fonctionnelles: applications comme agents de contraste en IRM*, Thèse de Doctorat, Université de Dijon. 2010.

de grande taille détecté par DDL ($\overline{R_H} \sim 100$ nm) et par FFF ($\overline{R_g} \sim 73$ nm), et confirme donc l'hypothèse du cluster émise précédemment. La structure hétérogène déjà déduite des résultats de la FFF est également observée.

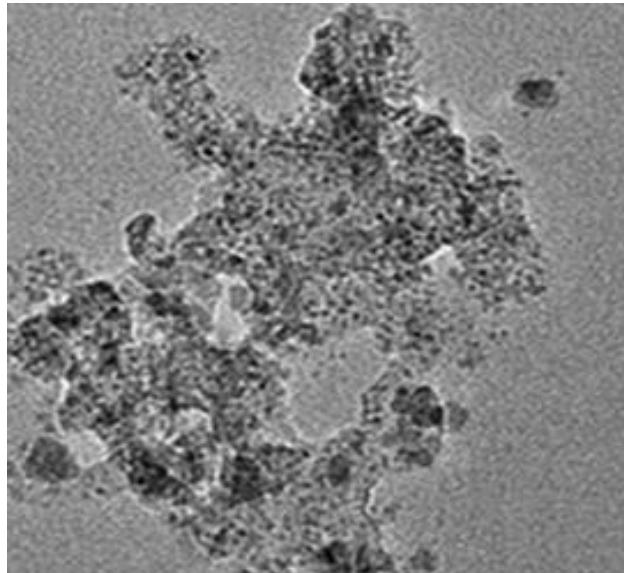


Figure IV.3: Cliché TEM-HR des NPM/PUDS synthétisées sous conditions optimales.

La figure IV.4 représente le comptage des noyaux magnétiques, en utilisant une fonction de distribution de Gauss⁶. Les résultats ont permis l'estimation de la taille moyenne ($\overline{Rn} \sim 3,9$ nm) ainsi que la déviation standard de 0.44, d'où une faible polydispersité ($p=\sigma/\overline{Rn} = 11\%$). Ceci montre que les nanoparticules NPM/PUDS synthétisées sous conditions optimales, constitue un système relativement monodisperse.

⁶ Sorin, B., Thionet, P. *Lois de probabilités de Bessel*, *Revue de statistique appliquée*, 16(4), 65-72, 1968.

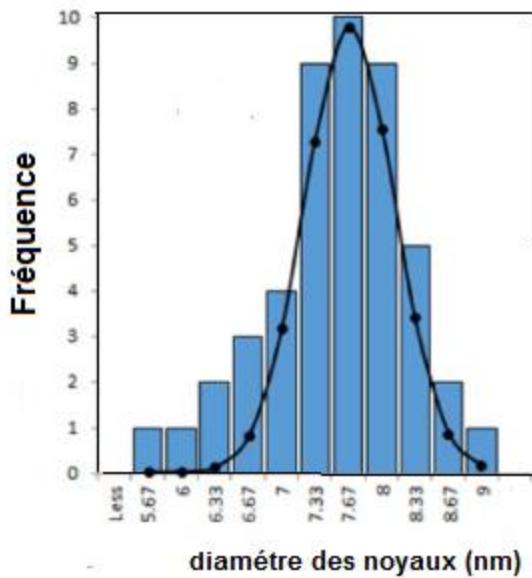


Figure IV.4 : Comptage des noyaux magnétiques des NPM/PUDS à partir du cliché MET en utilisant une fonction de distribution de Gauss.

I.3 Analyse élémentaire couplé à l'analyse dispersive en énergie

La figure IV.5 représente l'analyse dispersive en énergie (EDS) couplée au MET, qui permet l'analyse élémentaire des surfaces des particules de taille nanométrique⁷. Ainsi, les analyses élémentaires indiquent la présence de deux parties distinctes : la première riche en fer et en oxygène (la magnétite) et la deuxième riche en carbone et correspondant aux micelles de PUDS. Il est à noter que la présence de traces de cuivre est due à l'utilisation de grilles à base de ce métal adaptées à cette analyse. Ces résultats confirment la clustérisation , schématisée sur la figure (IV.6), c'est-à-dire des noyaux magnétiques reliés par le PUDS qui formant ainsi la nanoparticule hybride hétérogène.

⁷ Patri, A., Umbreit, T., Zheng, J., Nagashima, K., Goering, P., Francke-Carroll, S., Gordon, E., Weaver, J., Miller, T., Sadrieh, N. McNeil, S., Energy dispersive X-ray analysis of titanium dioxide nanoparticle distribution after intravenous and subcutaneous injection in mice. *Journal of Applied Toxicology*, 29(8), 662-672, 2009.

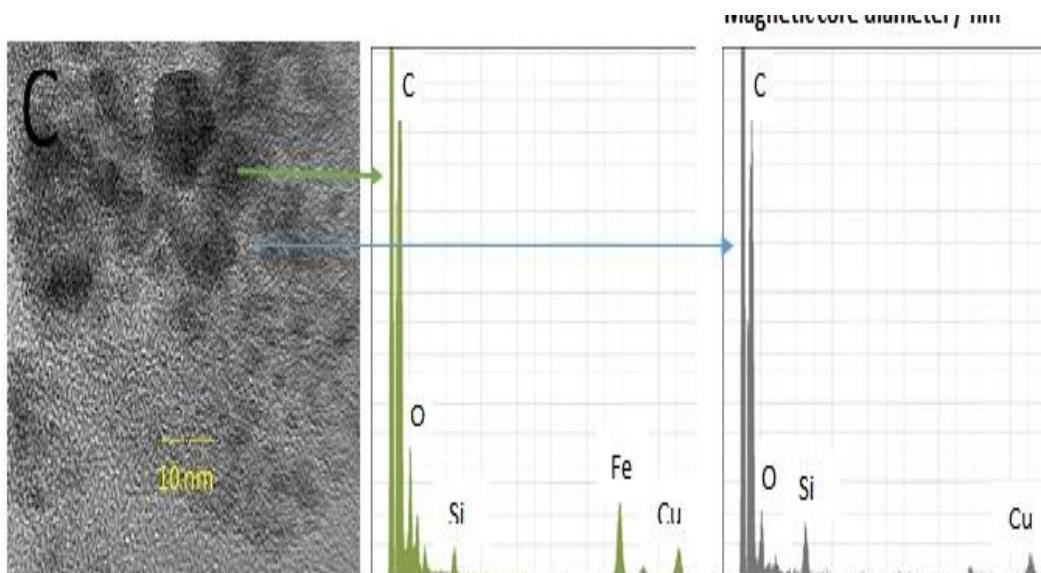


Figure IV.5 : Analyse dispersive en énergie (EDS) couplé au MET des NPM/PUDS synthétisées sous conditions optimales.

1.4 Conclusion

D'après les résultats obtenus, les NPM/PUDS sont constitués de clusters, entités composées de plusieurs noyaux de magnétite ($\overline{R_n} \sim 3,9$ nm) liés entre eux par des micelles de PUDS, ces dernières ayant une taille moyenne de 3.1nm. Les clusters examinés par TEM-HR et MEB se présentent comme des particules hybrides avec une taille moyenne $\overline{R_c} \sim 100$ nm et une faible polydispersité.

La figure IV.6 représente le mécanisme de formation des NPM/PUDS. Ces entités sont stabilisées non seulement grâce aux répulsions électrostatiques entre les ions carboxylates, mais également par la possibilité de formation de complexes intermoléculaires et intramoléculaires⁸ entre les ions Fe^{3+} de la magnétite et les groupements carboxylates de l'oligomère.

⁸ Naous, M., García-Gómez, D., López-Jiménez, F.J., Bouanani, F., Lunar, M.L. Rubio, S., Multicore Magnetic Nanoparticles Coated with Oligomeric Micelles: Characterization and Potential for the Extraction of Contaminants over a Wide Polarity Range. *Analytical chemistry*, 89(2), 1353-1361, 2016.

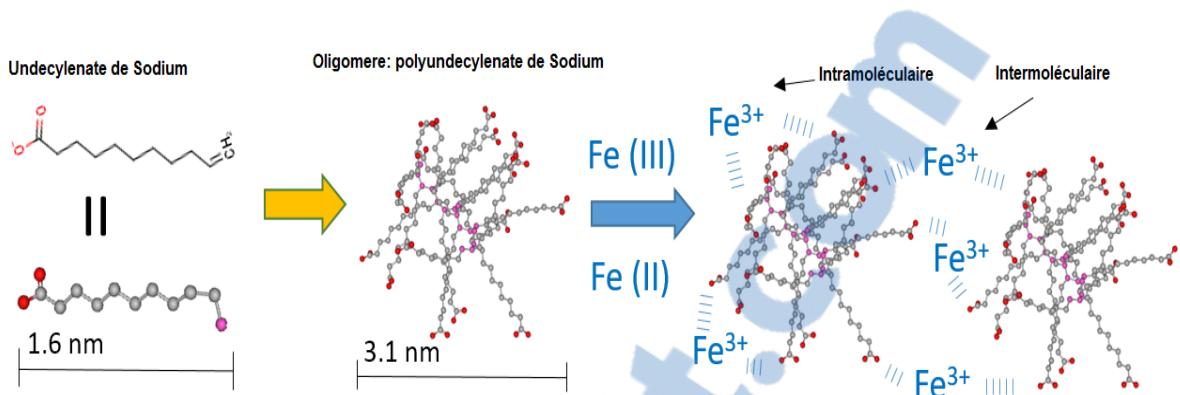


Figure IV.6 : représentation schématique des liaisons inter et intramoléculaire au sein des nanoparticules hybrides NPM-PUDS

II. Stabilité des nanoparticules hybrides NPM/PUDS optimisées

II.1. Potentiel Zeta

II.1.1. Rappels

Comme nous l'avons expliqué au chapitre II, une particule chargée, sous l'influence d'un champ électrique, est amenée à se déplacer et acquiert une vitesse ou mobilité électrophorétique proportionnelle à cette charge. Le potentiel zêta est par définition⁹ proportionnel à cette mobilité, il représente donc la charge portée par la particule.

Les NPM hybrides possèdent des groupements ionisables à la surface qui vont leur conférer une charge de surface en fonction du pH. Ainsi, la mesure du potentiel zêta en fonction du pH devrait permettre la détermination de leur PCN.

II.1.2 Résultats et interprétation

Le potentiel zêta a été mesuré d'une part pour les NPM pures et d'autre part pour les NPM hybrides sur une gamme de pH allant de 2 à 12,5. Afin d'éviter le changement de la force ionique pour ce domaine de pH, des solutions salines de NaCl

⁹ Larcan, A., Stoltz, J. F., Stoltz, M. Modification du potentiel zeta des plaquettes humaines sous l'influence de diverses substances (ADP, ATP, Noradrenaline); considérations théoriques et expérimentales concernant la stabilité de la suspension sanguine. *Biorheology*, 5(3), 227-235. 1968.

à 10^{-2} M ont été utilisées comme milieu dispersant. La température a été fixée à 25°C. La concentration des NPM pures et hybrides est de 0,1g/l.

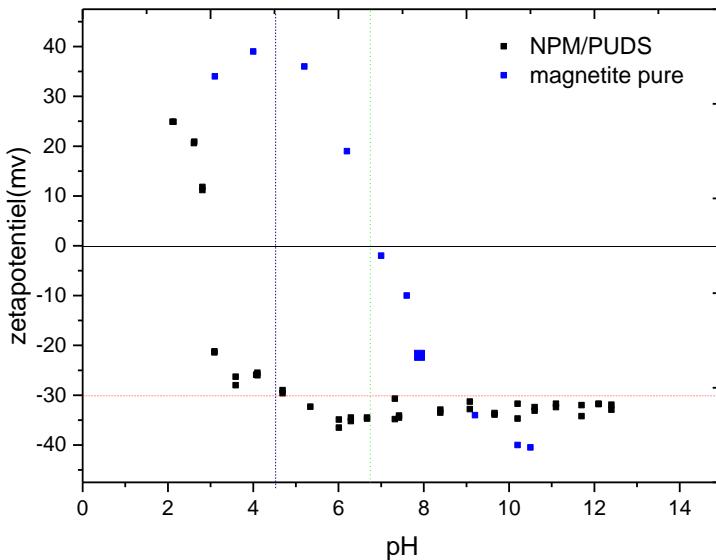


Figure IV.7 : Potentiel Zêta des nanoparticules NPM/PUDS en fonction du pH en solution saline.

La figure IV.7 regroupe les résultats obtenus pour les NPM purs d'une part, et d'autres parts pour les NPM hybrides. On remarque que dans les deux cas le potentiel zêta diminue jusqu'à une valeur négatif (-30mV), indiquant que la surface de ces deux types de particules est chargé négativement. Cet équilibre de charge est atteint à pH=9 pour les NPM de magnétite et pour pH=6 pour les NPM hybrides. L'extrapolation de la courbe ou le potentiel zêta ξ s'annule, permet de déterminer le PCN qui est de 4,8 pour les NPM/PUDS et de 6,8 pour la magnétite. Ces résultats montrent clairement que les propriétés de surface des NPM/PUDS ne sont pas liés à celles de la magnétite pure (PCN= 6.8) mais à l'acide polyundecelyne (pKa : 4,8). On en déduit alors que la surface des nanoparticules hybrides est stabilisée par les groupements carboxylates présents à la surface, ce qui induit un phénomène de répulsion électrostatique et une stabilisation accrue du matériau hybride.

II.2. Hystérosimétrie

II.2.1 Superparamagnétisme

Lorsqu'un matériau est constitué de grains ou de particules magnétiques dont la taille est inférieure à 20-30 nm, il apparaît alors un phénomène de superparamagnétisme. Ce dernier est caractérisé par un T_c inférieure à celle du matériau d'origine qui ne présente pas ces monodomains magnétiques, et aussi par des valeurs de χ_m beaucoup plus grandes. Comme le paramagnétisme, défini dans le chapitre I, le superparamagnétisme ne présente pas d'aimantation.

II.2.2 Résultats et interprétation

Les propriétés magnétiques des NPM/PUDS ont été mesurées en soumettant l'échantillon à un magnétomètre afin d'obtenir la courbe d'hystérésis. Comme l'indique la figure IV.8, le champ coercitif H_c mesuré est de 40 Oe (Oersted) avec une aimantation rémanente de 2,5 uem/g. Ces valeurs étant très faibles et donc pratiquement négligeables, ceci confirme que les NPM/PUDS sont à l'état superparamagnétique à température ambiante. En effet, on peut dire qu'il n'y a pas de phénomène d'hysteresis notable.

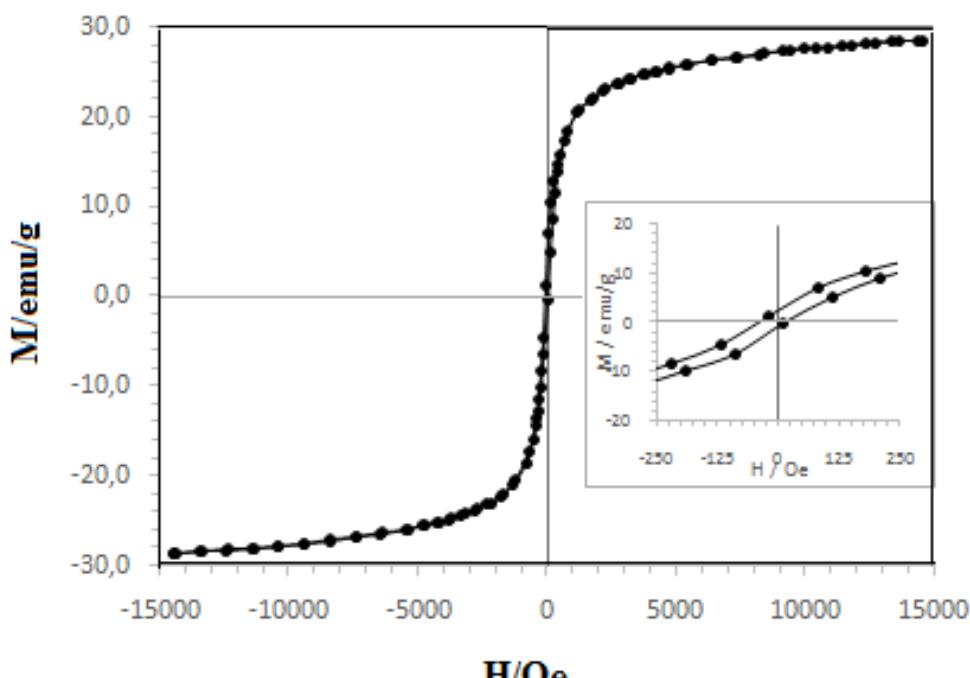


Figure IV.8 : Aimantation des nanoparticules hybrides NPM/PUDS optimisées

La valeur de la saturation magnétique maximale M_s est estimée à 28,5 uem.g⁻¹. Si l'on compare cette valeur avec celles des valeurs théoriques de 92 uem.g⁻¹ pour la magnétite et 78 uem.g⁻¹ pour la maghémite¹⁰, on remarque que M_s représente respectivement 31 et 37 %. Ceci montre que malgré le fait que les oxydes de fer ne représentent que seulement 51 % en poids de NPM/PUDS, ces nanoparticules hybrides conservent leurs excellentes propriétés magnétiques et que leur nature magnétique reste pratiquement inchangée. Par ailleurs, le rapport de l'aimantation M et du champ d'excitation magnétique externe permet de déterminer la valeur de la susceptibilité magnétique $\chi_m=0,574 \cdot 10^{-3}$ uem, valeur très faible qui montre l'absence d'hystérésis et confirme donc le caractère superparamagnétique des NPM hybrides.

III. Conclusion

La combinaison de plusieurs méthodes d'analyse structurales, notamment la microscopie électronique à haute définition et à balayage, la diffusion dynamique de la lumière, la diffraction des RX, la zétamétrie, a permis de mettre en évidence une structure bien particulière des NPM/PUDS élaborées. En effet, ces nanoparticules hybrides sont constituées de clusters, entités composées de plusieurs noyaux de magnétite ($\overline{Rn} \sim 3,9$ nm), liées entre elles par des micelles de PUDS. Alors que la DDL et la FFF ont permis de déterminer les tailles des clusters multi-noyaux représentées sur le tableau IV.1, la microscopie électronique à haute résolution a permis de mettre en évidence une morphologie particulière due à la concaténation des noyaux de magnétite au sein de l'entité cluster. Ces derniers, constitués d'unités de magnétite (noyaux) ayant une taille moyenne $\sim 3,9$ nm liées entre elles par des micelles d'oligomère ($\sim 3,1$ nm), possèdent une dimension beaucoup plus grande ($\overline{Rc} \sim 100$ nm). Cette structure est probablement liée à la formation de complexes intermoléculaire et intramoléculaire entre les ions Fe³⁺ de la magnétite et les groupements carboxylates de l'oligomère. Ce sont ces interactions qui sont à l'origine de l'adsorption chimique du PUDS à la surface des nanoparticules.

¹⁰ Daou, T. J. *Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques*, Thèse de Doctorat, Strasbourg 1. 2007.

	Caractéristiques	Technique d'analyse	Résultats
Structure et dimensions	Taille des Noyaux	MET DRX	3,9 nm 4,25 nm
	Taille des Clusters	MET-HR DDL FFF	3,93 nm 100 nm 73nm
	Paramètre de maille	DRX	$a = 8,379 \pm 0,002 \text{ \AA}$
	Morphologie	MEB FFF	-Sphérique -sphère hétérogène
Stabilité	Point de charge nulle	Zétamétrie	PCN = 4,8
	Propriétés magnétiques	Magnétométrie	$Ms = 28,5 \text{ emu/g}$ $Hc = 40 \text{ Oe}$ $Mr = 2,5 \text{ emu.g}^{-1}$ $\chi_m = 0,574 \cdot 10^{-3} \text{ emu}$

Tableau IV.1 : Propriétés structurales des NPM/PUDS

Les résultats de la magnétométrie montrent de faibles valeurs des propriétés magnétiques (susceptibilité magnétique, aimantation rémanente, etc...) indiquant ainsi l'absence du phénomène d'hystérésis. Ceci met en évidence le caractère superparamagnétique des NPM/PUDS. Par ailleurs, les résultats de la zétamétrie ont démontré la grande stabilité colloïdale bien particulière de ces nanoparticules hybrides. Cette stabilité est due aux répulsions électrostatiques et stériques engendrées par les groupements chargés de l'oligomère. C'est cette structure bien particulière qui va permettre l'application de ces nouvelles NMP/PUDS en tant qu'adsorbants dans la séparation et l'analyse de plusieurs amines aromatiques (AA), dans la suite de notre travail.

Chapitre V

Application à l'extraction des amines aromatiques

Introduction

La pollution chimique d'origine organique constitue une partie importante de la pollution hydrique, des sols, et de l'environnement. Généralement, ce type de pollution chimique est provoquée par les composés hydrocarbonés, plus particulièrement les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)¹, c'est-à-dire des molécules constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène mais dont la structure comprend au moins deux cycles aromatiques condensés.

I. Les Polluants organiques : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Depuis de nombreuses années, les HAP sont très étudiés², car se sont des composés présents dans les milieux environnementaux et montrent une forte toxicité. Les HAP, présents dans l'atmosphère, sont formés au cours des réactions chimiques des combustions ou de pyrosynthèse en synthèse organique. Ils sont issus majoritairement des combustions des dérivés du pétrole, du charbon, du gaz naturel, du bois et plus généralement des combustions de biomasse et d'ordures ménagères³. En milieu urbain, les émissions véhiculaires et le chauffage domestique sont les principales sources de HAP^{4,5}. Certains de ces hydrocarbures s'avèrent très toxiques et sont classés Cancérogène, mutagène et reprotoxique (CMR) d'autres sont irritants et corrosifs pour la peau, les yeux et les voies respiratoires⁶. Plusieurs études^{7,2} portant sur la toxicité des particules dans l'air ambiant ont montré que les dérivés polaires des HAP, tels que les dérivés aminés ou oxygénés sont bien plus toxique que les HAP classiques⁸.

¹ De Jesus, J.H.F., Cunha, G.D.C., Cardoso, E.M.C., Mangrich, A.S. Romão, L.P.C., Evaluation of waste biomasses and their biochars for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Environmental Management*, 200, 186-195, **2017**.

² Albinet, A., *Hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs dérivés nitrés et oxygénés dans l'air ambiant: caractérisation physico-chimique et origine*, thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, **2006**.

³ Besombes, J.L., Maître, A., Patissier, O., Marchand, N., Chevron, N., Stoklov, M. Masclet, P., Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator. *Atmospheric Environment*, 35(35), 6093-6104, **2001**.

⁴ Caricchia, A. M., Salvatore C., Massimo. P., "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples." *Atm. Environ.*, 33.23: 3731-3738, **1999**.

⁵ Robert, L., Épuration des polluants issus de la combustion domestique du bois. *Oil & gas science and technology*, 61(2), 213-223, **2006**.

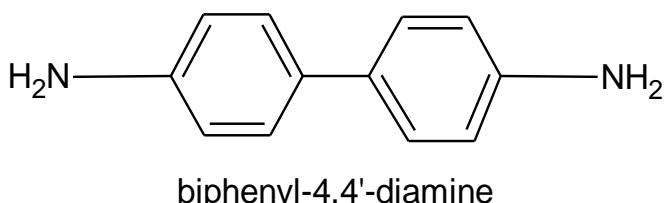
⁶ Pascoe, M. W., "La pollution de l'environnement et ses effets sur les documents d'archives : une étude RAMP." Programme général d'information de l'organisation des Nations Unies, **1991**.

⁷ Eva, L.G., D., Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant (HAP). INERIS DRC/AIRE- - 00-23448 - ELe - 570, **2000**.

⁸ Durant, J.L., Lafleur, A.L., Plummer, E.F., Taghizadeh, K., Busby, W.F. Thilly, W.G., Human

I.1 Amines aromatiques : généralités

Les AA constituent une classe importante des HAP. Ils sont définis comme étant des hydrocarbures aromatiques dans lesquels au moins un hydrogène du cycle a été remplacé par un groupement amine, exemple le benzidine ou le biphenyl-4,4'-diamine dont la formule chimique est la suivante :



Les AA sont largement utilisées comme matière première ou comme additifs dans la fabrication de produits chimiques industriels tels que les pesticides, les médicaments, les colorants, les cosmétiques et les inhibiteurs de corrosion^{9,10}. Néanmoins, ces AA sont rarement destinés à être présents dans le produit final, mais peuvent toutefois être trouvées en quantités résiduelles de réactions incomplètes, sous forme d'impuretés isomériques qui n'ont pas réagi, sous forme de sous-produits ou comme des produits dégradés soit de produits chimiques intermédiaires ou produits finaux¹¹.

D'un point de vu réactivité, l'importance des amines aromatiques comme intermédiaire permet l'introduction d'autres substituant sur le cycle benzénique dans le cas de réactions de substitution. Ainsi, le groupe amine se comporte comme activant de nombreuses substitutions comme l'halogénéation, la sulfonation et la nitration¹².

lymphoblast mutagens in urban airborne particles. *Environmental science & technology*, 32(13), 1894-1906, **1998**.

⁹ Othemer, K., Kirk, O., *Encyclopedia of Chemical Technology*. J Wiley and Sons Edts, **1986**.

¹⁰ Desai, M.N. Shah, V.K., Aromatic amines as corrosion inhibitors for 70/30 brass in nitric acid. *Corrosion Science*, 12(9), 725727-726730, **1972**.

¹¹ Mortensen, S.K., Trier, X.T., Foverskov, A. Petersen, J.H., Specific determination of 20 primary aromatic amines in aqueous food simulants by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1091(1), 40-50. **2005**.

¹² Soncu, E.D., Haskaraca, G. Kolsarıcı, N., Presence of acrylamide and heterocyclic aromatic amines

I.2. Amines aromatiques et environnement

La majeure partie des amines aromatiques (AA) ont été classées par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) comme étant potentiellement cancérogènes chez l'humain^{13,14,15}, et donc appartenant au Groupe 2B¹⁶. Les études effectuées démontrent la présence de cancérogénicité chez l'animal. D'autres effets engendrés par l'exposition aux AA peuvent être cités comme, l'anémie hémolytique ou la sensibilisation cutanée. En effet, de nombreux composés aromatiques aminés peuvent convertir le fer ferreux (Fe^{2+}) de l'hémoglobine en une forme ferrique oxydée (Fe^{3+}), la méthémoglobin qui est impropre au transport de l'oxygène, on parle de méthémoglobinémie¹⁷.

Par ailleurs, le mode d'absorption de ces polluants par le corps humain peut s'effectuer à travers toutes les voies, notamment la voie cutanée. Comme exemple, la méthylène-bis ortho chloro aniline marquée pénètre au sein des cellules de la peau 4 heures suite à l'application du produit. Certain amines aromatiques primaires (AAP) sont considérés comme cancérogènes par modification d'ADN¹⁸. La toxicité des AA dépend de l'activation métabolique du groupe amine, qui peut générer l'hydroxylamine intermédiaire réactive connue pour endommager l'ADN et les protéines¹⁹.

in breaded chicken meat products and dietary exposure of Turkish population from Ankara based on the food frequency questionnaire study. *European Food Research and Technology*, 1-11, **2017**.

¹³Roemer, E., Meisgen, T., Diekmann, J., Conroy, L. Stabbert, R., Heterocyclic aromatic amines and their contribution to the bacterial mutagenicity of the particulate phase of cigarette smoke. *Toxicology letters*, 243, 40-47, **2016**.

¹⁴Gibis, M., Heterocyclic aromatic amines in cooked meat products: causes, formation, occurrence, and risk assessment. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(2), 269-302, **2016**.

¹⁵Steinberg, P., Behnisch, P.A., Besselink, H. Brouwer, A.A., Screening of molecular cell targets for carcinogenic heterocyclic aromatic amines by using CALUX reporter gene assays. *Cell biology and toxicology*, 33(3), 283-293, **2017**.

¹⁶Meurillon, M. Engel, E., Mitigation strategies to reduce the impact of heterocyclic aromatic amines in proteinaceous foods. *Trends in Food Science & Technology*, 50, 70-84. **2016**.

¹⁷Stellman, J.M., *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*, 2 Organisation internationale de travail, **2000**.

¹⁸Yahagi, T., Degawa, M., Seino, Y., Matsushima, T., Nagao, M., Sugimura, T. Hashimoto, Y., Mutagenicity of carcinogenic azo dyes and their derivatives. *Cancer Letters*, 1, 91-96, **1975**.

¹⁹ Brüschiweiler, B.J. Merlot, C., Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 88, 214-226, **2017**.

Par ailleurs, ces espèces diffusent dans le sol grâce à diverses voies, tels que la gestion des déchets, la conversion des colorants azoïques en AA²⁰, l'application des pesticides.

I.3. Normes et réglementation

La présence des amines aromatiques dans les matériaux utilisés dans différents produits commerciaux tels que les textiles et cuirs, est régie par une réglementation spécifique en particulier dans l'Union européenne²¹, les Etats Unis d'Amérique²², Chine²³ etc.. Ces textes réglementaires de l'UE contrôlent les principales AA considérées potentiellement comme cancérogènes en imposant des limites de concentration, Par exemple les niveaux maximums admis pour AA libérées par les composés portant des groupements azoïques sont de 30 mg kg⁻¹²⁰.

Par ailleurs, et en prenant toujours l'exemple de l'UE, une liste de 22 amines aromatiques ont été interdites d'utilisation²⁰ dans les articles destinés au consommateur final, notamment les articles en tissu et en cuir susceptibles d'entrer en contact direct et prolongé avec la peau humaine ou la cavité buccale. Cette interdiction limite les concentrations par rapport à un seuil de 30 ppm, pour chaque AA, dans les articles finis.

En Algérie, la législation n'est pas très claire en matière d'AA, néanmoins elle interdit toute importation de produit textile ayant fait l'objet d'une interdiction de mise sur le marché, dans le pays d'origine ou de provenance²⁴. Ainsi la fabrication, l'importation et la commercialisation de textiles contenant des pouvant, par contact avec la peau, porter atteinte à la santé du consommateur sont également interdites. Par contre, la liste des produits chimiques interdits²⁵ dans la fabrication des textiles ne contient que trois amines aromatiques : le benzedine 4-amino-biphényl, le para

²⁰ Pace, C.M., Donnelly, J.R., Jeter, J.L., Brumley, W.C. Sovocool, G.W., Determination of aromatic amines in soils. *Journal of AOAC International*, 79(3), 777-783, 1996.

²¹ Directive 2002/61/EC of the European Parliament and of the Council of 19 July 2002 amending for the nineteenth time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations.

²² U.S. Food and Drug Administration. CFR , Code of Federal Regulations Title 21. Part 74 - Listing of color additives subject to certification, U.S.A

²³ GB 18401-2010 China's National General Safety Technical Code for Textile Products, China.

²⁴ Décret exécutif n° 97-429 du 10 Rajab 1418/11 Novembre 1997 relatif aux spécifications techniques applicables aux produits textiles,

²⁵ Arrêté interministériel du 3 Moharram 1430 fixant la liste des produits de consommation présentant un caractère de toxicité ou un risque particulier31 décembre, 2008.

biphénylamine et le 2- naphthylamine dont les formules sont représentés sur le tableau IV.1.

Amine Aromatique	Formule chimique	Abbreviation	réserves
Naphtylamine (β -naphtylamine)		BNA	Interdiction pour tous les produits de consommation (y compris le textile)
4-Aminobiphenyl		4-ABP	Interdiction pour tous les produits de consommation (y compris le textile)
Benzidine ou le biphenyl-4,4'-diamine		BEN	Interdiction pour tous les produits de consommation (y compris le textile)

Tableau V.1 : Amines aromatiques interdites dans la fabrication des textiles en Algérie²⁵.

II. Extraction en phase solide

II.1 Extraction en phase solide

Le principe de l'extraction en phase solide (EPS) repose sur la distribution des composés à extraire ou analytes entre une phase liquide, et une phase solide, l'adsorbant. Cette distribution est gouvernée par des mécanismes de rétention basés sur les différences d'interactions moléculaires entre l'analyte, l'adsorbant et la phase liquide.

Les paramètres qui influencent la méthode EPS sont par exemple : la nature de l'adsorbant, le volume de l'échantillon, nature de la phase, l'éluant, etc.... Certains de ces paramètres ont une influence directe sur l'efficacité, d'autres sur le temps d'analyse etc.... L'optimisation de chacun de ces paramètres est nécessaire, afin de développer une méthode efficace, rapide et fiable. La mise en place d'un protocole EPS dépend essentiellement²⁶ de l'adsorbant ainsi que de la connaissance approfondie

²⁶ De Alda, M.J.L., Barceló, D., Use of solid-phase extraction in various of its modalities for sample

des interactions moléculaires avec les analytes. Plusieurs types d'adsorbants ont été utilisés pour l'extraction des polluants HAP²⁷ dans l'eau. On peut citer, la silice greffée octadecyle C₁₈ ou encore C₈ et le disques à membrane de du styrène avec le divinylbenzène (SDB) ou encore des cartouches de C₁₈...etc^{28,29,30,31}.

Cette méthode permet de conserver l'échantillon en limitant la dégradation des molécules précieuses et dans certain cas de changer le solvant dans lequel se trouve les analytes³² Par ailleurs, cette méthode répond également aux exigences environnementales comme la réduction des volumes de solvants utilisés^{33,34}.

II.2. Extraction en phase solide magnétique

L'extraction en phase solide magnétique (EPSM) est une extraction en phase solide dont la particularité est l'addition d'un adsorbant magnétique dans l'échantillon liquide permettant ainsi un contact optimum entre l'adsorbant et l'analyte. Une fois l'analyte adsorbé sur l'adsorbant magnétique, il peut être isolé facilement grâce à l'application d'un champ magnétique extérieur³⁵. Dans ce procédé, une large gamme d'adsorbants ont été utilisés, tels que les solides magnétiques chimiquement

preparation in the determination of estrogens and progestogens in sediment and water. *Journal of Chromatography A*, 938(1), 145-153. **2001**.

²⁷ Marcé, R.M. Borrull, F., Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds. *Journal of Chromatography A*, 885(1), 273-290. **2000**.

²⁸ Reemtsma, T., Methods of analysis of polar aromatic sulfonates from aquatic environments. *Journal of Chromatography A*, 733(1-2), 473-489, **1996**.

²⁹ Sargent, S.R. McNair, H.M., Comparison of solid-phase extraction and supercritical fluid extraction for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from drinking water. *Journal of Microcolumn Separations*, 10 (1), 125-131, **1998**.

³⁰ Nirmaier, H.P., Fischer, E., Meyer, A. Henze, G., Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples using high-performance liquid chromatography with amperometric detection. *Journal of Chromatography A*, 730(1-2), 169-175, **1996**.

³¹ Urbe, I. and Ruana, J. Application of solid-phase extraction discs with a glass fiber matrix to fast determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Journal of Chromatography A*, 778(1-2), 337-345, **1997**.

³² Berrueta, L.A., Gallo, B. Vicente, F., A review of solid phase extraction: basic principles and new developments. *Chromatographia*, 40(7-8), 474-483, **1995**.

³³ Tong, C., Guo, Y. Liu, W., Simultaneous determination of five nitroaniline and dinitroaniline isomers in wastewaters by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. *Chemosphere*, 81(3), 430-435, **2010**.

³⁴ Aznar, M., Canellas, E. Nerín, C., Quantitative determination of 22 primary aromatic amines by cation-exchange solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(27), 5176-5181, **2009**.

³⁵ Zhang, M., Huang, G., Huang, J., Zhong, L. Chen, W., Magnetic solid phase extraction with octahedral structured Fe₃O₄@SiO₂@polydimethylsiloxane magnetic nanoparticles as the sorbent for determining benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water samples. *RSC Advances*, 7(66), 41862-41868, **2017**.

modifiés³⁶, ou encore des NPM, permettant ainsi d'obtenir de grandes surfaces³⁷, avec une variété d'applications telles que l'isolation, l'immobilisation et la séparation de plusieurs analytes comme les cellules, enzymes, protéines et des composés organiques³⁸.

Récemment, L'EPSM a reçu une attention considérable^{39,40} en raison de sa polyvalence en matière d'analytes, également de part sa simplicité et la facilité de l'isolement des analytes⁴¹. Cette polyvalence s'illustre par l'extraction de plusieurs colorants azoïques et d'AA présents dans plusieurs types de matrices⁴² tels que les eaux usées, les textiles, urine, etc.. Par ailleurs, la compatibilité de la EPSM avec plusieurs techniques analytiques, introduites afin de déterminer les concentrations résiduelles des analytes, tels que : la chromatographie liquide à haute performance (HPLC)⁴³, la spectrophotométrie et l'électrophorèse capillaire (EC)⁴⁴ est également un avantage de cette technique.

II.3. Extraction en phase solide magnétique et amines aromatiques

Les AA rejetées dans l'atmosphère, l'eau et les textiles, constituent une classe importante de polluants environnementaux⁴⁵. Bien que les techniques de séparation et de détection soient de plus en plus performantes, l'analyse des amines aromatiques

³⁶ Dodds, W.J., Stewart, E.T. Logemann, J.A., Physiology and radiology of the normal oral pharyngeal phases of swallowing. *AJR. American journal of roentgenology*, 154(5), 953-963, **1990**.

³⁷ Šafaříková, M. and Šafařík, I., Magnetic solid-phase extraction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 194(1), 108-112, **1999**.

³⁸ Pan, Y., Du, X., Zhao, F. Xu, B., Magnetic nanoparticles for the manipulation of proteins and cells. *Chemical Society Reviews*, 41(7), 2912-2942, **2012**.

³⁹ Zhao, Y., Wan, L.H., Bai, X.L., Liu, Y.M., Zhang, F.P., Liu, Y.M. and Liao, X., Quantification of mycotoxins in vegetable oil by UPLC-MS/MS after magnetic solid-phase extraction. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 1-10. **2017**.

⁴⁰ Hashemi, M., Taherimaslak, Z. Rashidi, S., Application of magnetic solid phase extraction for separation and determination of aflatoxins B 1 and B 2 in cereal products by high performance liquid chromatography-fluorescence detection. *Journal of Chromatography B*, 960, 200-208, **2014**.

⁴¹ Rodriguez, J.A., Ibarra, I.S., Miranda, J.M., Barrado, E. Santos, E.M., Magnetic solid phase extraction based on fullerene and activated carbon adsorbents for determination of azo dyes in water samples by capillary electrophoresis. *Analytical Methods*, 8(48), 8466-8473. **2016**.

⁴² Amiri, A., Baghayeri, M. Nori, S., Magnetic solid-phase extraction using poly (para-phenylenediamine) modified with magnetic nanoparticles as adsorbent for analysis of monocyclic aromatic amines in water and urine samples. *Journal of Chromatography A*, 1415, 20-26, **2015**.

⁴³ Wang, R. Chen, Z., A covalent organic framework-based magnetic sorbent for solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, and its hyphenation to HPLC for quantitation. *Microchimica Acta*, 1-8, **2017**.

⁴⁴ Ramana, P., Adams, E., Augustijns, P. Van Schepdael, A., Trapping magnetic nanoparticles for in-line capillary electrophoresis in a liquid based capillary coolant system. *Talanta*, 164, 148-153, **2017**.

⁴⁵ Juricek, L., Bui, L.C., Busi, F., Pierre, S., Guyot, E., Lamouri, A., Dupret, J.M., Barouki, R., Rodrigues-Lima, F. Coumoul, X., « Les amines aromatiques: contaminants alimentaires caractérisés comme nouveaux activateurs du récepteur Ah. *Nutrition clinique et métabolisme* », 28(S1), 43. **2014**.

dans les différentes matrices (alimentaires, textiles, les urines, les eaux usées...) se traduit généralement par un processus difficile, impliquant plusieurs étapes, sachant que l'analyse des échantillons environnementaux nécessite au préalable une étape de prétraitement. Cette dernière est réalisée en raison de différents objectifs comme la détermination de la pré-concentration des polluants en trop faible teneur (ne pouvant être détectés directement), ou encore la purification de l'échantillon lorsque la matrice est trop complexe ou présente des artefacts. Ainsi, la mise en œuvre d'une extraction nécessite une connaissance approfondie, non seulement de la matrice d'analyse, mais également de la concentration des analytes dans l'échantillon⁴⁶.

L'EPSM permet de conserver l'échantillon en limitant la dégradation des molécules précieuses et dans certain cas de changer le solvant dans lequel se trouvent les analytes. Durant la dernière décennie, plusieurs adsorbants magnétiques constitués : d'alumine⁴⁷, de zéolite⁴⁸, de polymères à base de gel de silice⁴⁹, des membranes⁵⁰, et des matériaux carbonées ont été appliqués comme adsorbants dans l'EPSM de différents polluants organiques et inorganiques⁵¹.

Si l'on prend comme exemple les nanoparticules NPM/PUDS, le mécanisme d'extraction d'amines aromatiques est basé, comme l'indique le schéma (IV.2), sur l'adsorption et/ou la solubilisation des polluants polaires par les micelles de l'oligomère qui recouvrent les noyaux magnétiques. Une fois les polluants piégés au sein des NPM/PUDS, la séparation de ces derniers est réalisée par un aimant externe suivie d'un lavage.

⁴⁶ Yu, Y., Jimmy, C.Y., Chan, C.Y., Che, Y.K., Zhao, J.C., Ding, L., Ge, W.K. Wong, P.K., Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61(1), 1-11, **2005**.

⁴⁷ Sun, L., Sun, X., Du, X., Yue, Y., Chen, L., Xu, H., Zeng, Q., Wang, H. Ding, L., Determination of sulfonamides in soil samples based on alumina-coated magnetite nanoparticles as adsorbents. *Analytica chimica acta*, 665(2), 185-192, **2010**.

⁴⁸ Liu, X., Sun, Z., Chen, G., Zhang, W., Cai, Y., Kong, R., Wang, X., Suo, Y. You, J., Determination of phthalate esters in environmental water by magnetic Zeolitic Imidazolate Framework-8 solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1409, 46-52, **2015**.

⁴⁹ Huang, C. Hu, B., Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica acta part B: Atomic spectroscopy*, 63(3), 437-444, **2008**.

⁵⁰ Díaz-Álvarez, M., Barahona, F., Turiel, E. Martín-Esteban, A., Supported liquid membrane-protected molecularly imprinted beads for micro-solid phase extraction of sulfonamides in environmental waters. *Journal of Chromatography A*, 1357, 158-164, **2014**.

⁵¹ Yener, J., Kopac, T., Dogu, G. Dogu, T., Dynamic analysis of sorption of methylene blue dye on granular and powdered activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 400-406, **2008**.

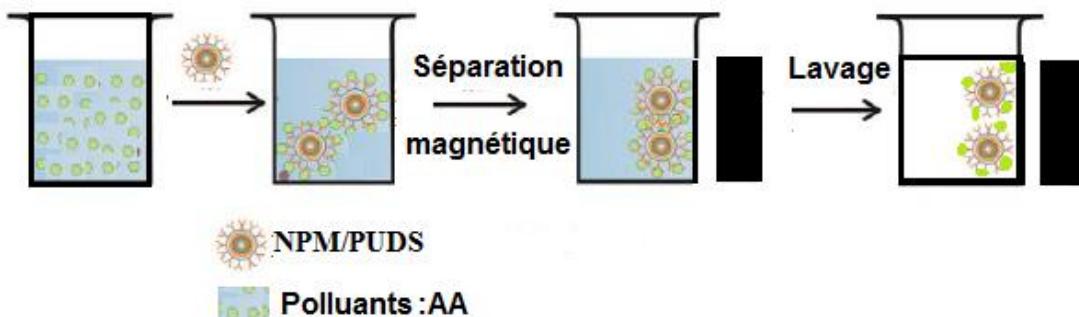


Figure V.1 : Schéma représentant l'extraction magnétique des amines aromatiques nanoparticules

III. Extraction et analyse des AA

III.1. Extraction en phase solide magnétique de différentes amines aromatiques par les NPM/PSUD

Le mécanisme d'extraction en phase solide en lui même, lors de l'analyse des échantillons aqueux, dépend principalement des interactions de dispersion et d'adsorption⁵², ce qui limite généralement son applicabilité aux composés hydrophobes, comme par exemple les HAP^{53,54}. La particularité d'introduire des nanoparticules hybrides recouvertes par des micelles, dans le processus d'extraction, consiste d'une part dans le caractère amphiphile des agrégats de l'oligomère greffé (PUDS) qui va permettre la solubilisation de composés lipophiles et lipophobes et d'autre part dans la stabilité de cette couronne et la variété d'interactions mises en jeu. En effet, la couronne de PUDS, composée de micelles-oligomères, présentant des régions de polarités différentes, va permettre la solubilisation de composés hydrophobes tels que les interactions hydrophobes⁵⁵ (chaînes hydrocarbonées), et

⁵² Wierucka, M. Biziuk, M., Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 59, 50-58, **2014**.

⁵³ Karagoz, B., Yeow, J., Esser, L., Prakash, S.M., Kuchel, R.P., Davis, T.P. and Boyer, C., An efficient highly versatile synthetic route to prepare iron oxide nanoparticles/nanocomposites with tunable morphologies. *Langmuir*, 30(34), 10493-10502, **2014**.

⁵⁴ Ballesteros-Gómez, A. Rubio, S., Hemimicelles of alkyl carboxylates chemisorbed onto magnetic nanoparticles: study and application to the extraction of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. *Analytical chemistry*, 81(21), 9012-9020, **2009**.

⁵⁵ Petcu, A.R., Lazar, C.A., Rogozea, E.A., Olteanu, N.L., Meghea, A. Mihaly, M., Nonionic microemulsion systems applied for removal of ionic dyes mixtures from textile industry wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 158, 155-159, **2016**.

également celle de composés hydrophiles grâce aux interactions de type électrostatiques et polaires comme les liaisons hydrogène et interaction dipôle-dipôle dans les têtes carboxylate. D'autre part, la stabilité de cette couronne, due à l'adsorption des agrégats de PUDS à l'aide d'un mécanisme de chimisorption⁵⁶, ainsi que la formation de complexes intermoléculaires et intramoléculaires entre les ions Fe³⁺ de la magnétite et les groupements carboxylates de l'oligomère, (voir Chapitre III) va permettre une stabilité accrue de l'absorbat au cours de l'extraction⁵⁷.

III.2 Analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CPL-SM).

La séparation et l'identification des dix neuf AA a été réalisée par chromatographie en phase liquide couplé à la spectroscopie de masse. La phase stationnaire consiste en une colonne en C₁₈ de 15 cm de long et de 4,6 mm de diamètre, alors que la phase mobile est composée d'un mélange de formate et de méthanol circulant à un débit de 1ml min⁻¹. La mesure des temps d'élution va permettre à travers les courbes d'étalonnage d'identifier les différentes AA.

III.3 Optimisation et mise au point du protocole d'extraction en phase solide magnétique de différentes amines aromatiques par les NPM/PSUD

III.3.1. Produits utilisés

Dix-neuf des amines aromatiques fournies par Sigma-Aldrich ont été utilisées sans aucune autre purification, et sont représentées sur le tableau IV.2. Ces AA ont été choisies en raison de leurs importance en tant que polluants, mais également en raison d'une polarité très large, log K_p variant de (-0.80 à 4.05).

Des solutions mères d'AA ayant une concentration de 1 mg/ml ont été préparées dans le méthanol, et stockées à l'abri de la lumière à 5° C. A chaque analyse, les solutions ont été préparées, en diluant la quantité adaptée de la solution

⁵⁶ Jiang, C., Sun, Y., Yu, X., Gao, Y., Zhang, L., Wang, Y., Zhang, H. Song, D., Application of C 18-functional magnetic nanoparticles for extraction of aromatic amines from human urine. *Journal of Chromatography B*, 947, 49-56, 2014.

⁵⁷ Fitzgerald, P.A. Warr, G.G., Structure of polymerizable surfactant micelles: insights from neutron scattering. *Advances in colloid and interface science*, 179, 14-21, 2012.

mère. Les nanoparticules NPM/PSUD ont été synthétisées selon la procédure décrite dans le chapitre 3.

Aromatic Amine	Acronyme	Formule	$\log K_p$	pKa	IARC ^a
2,4-diaminoanisole	DAA	C ₇ H ₉ N	-0.80	5.3	2B
2,4-diaminotoluene	DAT	C ₇ H ₁₀ N ₂	-0.41	5.1	2B
Benzidine (dianiline)	BEN	C ₇ H ₉ NO	1.34	4.7	1
4-4'-oxydianiline	ODA	C ₆ H ₆ ClN	1.35	5.5	2B
o-anisidine (2-methoxyaniline)	ANI	C ₉ H ₁₃ N	1.18	4.5	2B
o-toluidine (2-methylaniline)	Tol	C ₈ H ₁₁ NO	1.32	4.5	1
4,4'-methylenedianiline	MDA	C ₇ H ₁₀ N ₂ O	1.59	5.3	2B
o-dianisidine (3,3'-dimethoxybenzidine)	DAN	C ₇ H ₈ ClN	1.81	4.7	2B
4-chloroaniline	CIA	C ₁₀ H ₉ N	1.83	4.0	2B
o-tolidine (3,3'-dimethylbenzidine)	DMB	C ₁₂ H ₁₁ N	2.34	4.6	2B
Cresidine (2-methoxy-5-methylaniline)	CRE	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	1.74	4.7	2B
4,4'-thiodianiline	TDA	C ₁₃ H ₁₄ N ₂	2.18	4.6	2B
2-naphthylamine	2NA	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O	2.61	4.2	1
4-chloro-o-toluidine	CIT	C ₁₄ H ₁₆ N ₂	2.58	3.8	2A
4,4'-methylenedi-o-toluidine	MDT	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ S	2.56	5.2	2B
2,4,5-trimethylaniline	TMA	C ₁₅ H ₁₈ N ₂	2.33	5.0	2B
4-aminobiphenyl	ABP	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	2.77	4.3	1
3,3'-dichlorobenzidine	DCB	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ N ₂	3.81	2.7	2B
2,2'-dichloro-4,4'-methylenedianiline	DCM	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₂ N ₂	4.05	3.3	1

Tableau V.2: Quelques propriétés physico-chimiques et biologiques des AA sélectionnées. ^a Classement du pouvoir cancérigène selon le CIRC : 1 : cancérigène. 2A: probablement cancérigène 2B: cancérigène possible

III.3.2 Paramètres chimiques analytiques

- **Coefficient de partage :**

Le caractère hydrophile/hydrophobe des AA est quantifié grâce à la mesure du coefficient de partage ($\log K_p$) qui représente le logarithme du rapport des solubilités

de la substance étudiée dans l'octanol et dans l'eau, appelée aussi solubilité différentielle S_d .

$$S_d = \log k_p = \log\left(\frac{C_{oct}}{C_{eau}}\right)$$

Cette valeur permet de quantifier le caractère hydrophile ou lipophile des AA. En effet, si S_d est très élevé, la molécule est lipophile, par contre, si S_d est négatif, la molécule est hydrophile et donc polaire.

- **Temps d'élution ou temps de rétention (T_r)**: représente temps que met le soluté à sortir de la colonne de l'appareillage c'est à dire le temps écoulé entre l'injection de l'échantillon et la sortie vers le détecteur.

- **Pourcentage de récupération** : correspond à la différence (en pourcentage) entre la concentration mesurée d'un échantillon fortifié et la concentration mesurée du même échantillon non fortifié, divisée par la concentration de la substance ajoutée. En effet, en absence de contaminants dans les échantillons réels, le pourcentage de récupération peut être calculé en ajoutant à ces derniers une concentration de la substance à doser se situant entre 3 et 10 fois la limite de détection d'une méthode (LDM). Le taux de récupération s'écrit comme suit⁵⁸:

$$\text{Récupération (\%)} = \frac{C_a - C_f}{C_a} \times 100$$

Où

C_f : concentration mesurée d'un échantillon fortifié (ou une quantité connue de la substance a été ajoutée à l'échantillon),

C : concentration mesurée d'un échantillon non fortifié ;

C_a : concentration de la substance ajoutée

- **Limite de détection d'une méthode (LDM)** est la plus basse concentration pour un composé analysé dans une matrice réelle qui, lorsqu'il subit toutes les étapes d'une méthode complète, incluant les extractions chimiques et le prétraitement, produit un signal détectable avec une fiabilité définie statistiquement différent de celui produit par un « blanc » dans les mêmes conditions. La limite de détection d'une méthode d'analyse est donnée par :

⁵⁸ Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O. Kroiss, H., The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water research*, 39(1), 97-106, 2005.

$$\text{LDM} = 3 \times s$$

où LDM est limite de détection de la méthode ; s l'écart type des mesures répétées.

- **Limites de quantification d'une méthode (LQM)** sont les concentrations la plus basse et la plus élevée, correspondant au nombre d'espèces isolées dans un volume donné d'échantillon à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie et qui constitue la zone quantifiable d'une méthode.

Les concentrations des AA contenus dans l'ensemble des échantillons traitées dans ce chapitre (eaux usées, urine ou encore textiles) ont été analysées et mesurées grâce à la méthode d'analyse CPL-SM⁵⁹.

III.3.2 Mise au point d'un protocole pour l'extraction amines aromatiques.

Afin de déterminer la quantité d'amines aromatiques adsorbées sur les NPM/PUDS synthétisés, il est nécessaire de mettre au point un protocole expérimental uniforme via l'EPSM pour toutes les extractions. Tout d'abord il est nécessaire de réduire les colorants (polluants) présents dans la matrice, en utilisant l'hydrosulfite de sodium dans les échantillons à analyser afin de libérer les amines aromatiques. Ensuite les NPM hybrides sont ajoutées afin d'adsorber les amines libérées. Une fois l'extraction effectuée, la séparation des AA est réalisée grâce à l'application d'un champ magnétique externe. Les amines aromatiques libérées sont alors éluées en deux étapes en ajoutant un mélange d'eau et d'acétonitrile. Finalement, les éluât récupérés sont analysés par CPL-SM, afin d'identifier les amines aromatiques et de calculer leurs quantité initiales dans l'échantillon. La figure V.2 schématise le protocole d'extraction mis en place.

⁵⁹ Naous, M., García-Gómez, D., López-Jiménez, F.J., Bouanani, F., Lunar, M.L. Rubio, S., Multicore Magnetic Nanoparticles Coated with Oligomeric Micelles: Characterization and Potential for the Extraction of Contaminants over a Wide Polarity Range. *Analytical chemistry*, 89(2), 1353-1361. 2016.

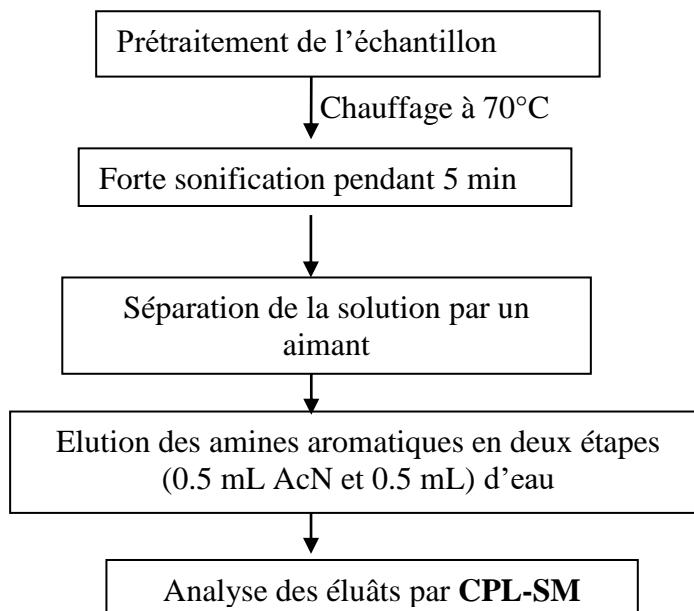


Figure V.2 : représentation schématique du protocole d'extraction des AA.

L'analyse des dix-neuf AA de concentrations connues (200 ng mL^{-1}) a permis de réaliser des chromatogrammes de référence (figure V.3), qui vont servir à établir des courbes d'étalonnage pour chaque AA.

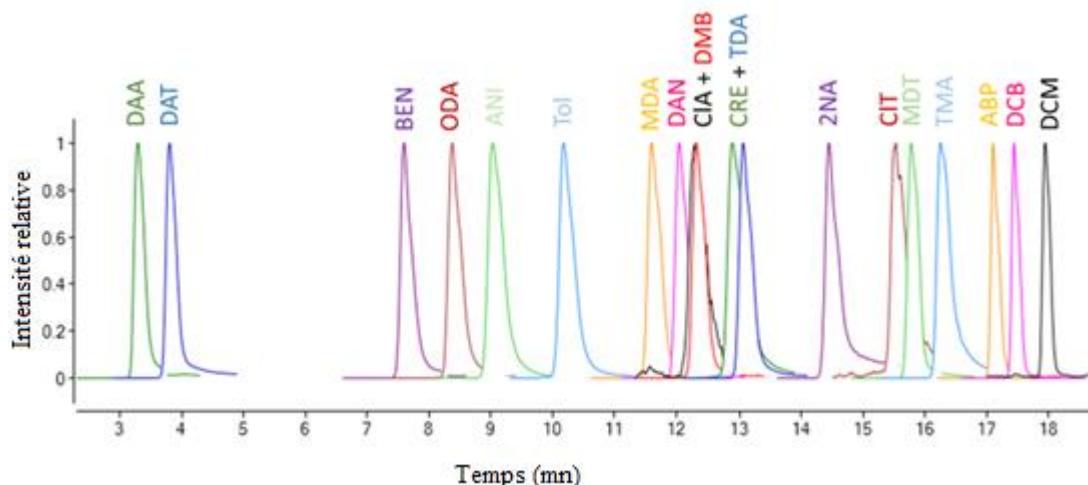


Figure V.3 : Chromatogramme (CPL-SM) d'échantillon contenant les dix-neuf amines aromatiques étudiées.

L'ordre de ces temps de retentions est directement tirés des courbes de chromatographies permettant ainsi l'identification des AA. En cas d'interférence entre

courbes comme dans le cas du o-tolidine (DMB) et la 4-chloroaniline (CIA), il suffit d'augmenter la résolution de l'appareillage. Les valeurs de T_r sont regroupées dans le tableau(V.3).

Amine Aromatique	DAA	DAT	BEN	ODA	ANI	Tol	MDA	DAN	CIA	DAA
Temps de retention(mn)	3,3	3,9	7,6	8,4	9,1	10,3	11,6	12,1	12,3	12,4
Amine Aromatique	DMB	CRE	TDA	2NA	CIT	MDT	TMA	ABP	DCB	DCM
Temps de retention(mn)	12,4	12,9	13,1	14,6	15,8	15,8	16,3	17,2	17,6	18

Tableau V.3 :Temps de retention des 19 amines aromatiques

III.4 Optimisation du protocole d'extraction des AA par les nanoparticules

NPM/PUDS

Parmi les dix-neuf amines aromatiques (tableau 1), cinq amines aromatiques seulement (DAT, Tol, DAN, 2NA et DCP), ayant des coefficients de partage qui varient de -0,41 à 3,81, ont été choisis, pour optimiser le protocole d'extraction. Ces AA ont été selectionnées en raison de leur importance en tant que contaminants dans différentes matrices tels que les textiles⁶⁰, l'urine⁶¹ et les eaux usées³⁰etc...L'influence de plusieurs paramètres tels que le rapport adsorbant/analyte, le temps d'élution, ainsi que le pH a été étudiée sur l'efficacité du protocole d'extraction des AA.

a- Influence du rapport NPM/PUDS / AA

L'influence du rapport massique adsorbant/ analyte, a été étudié en faisant varier la masse des nanoparticules NPM/PUDS de 0,2 à 8 mg / μ g d'AA. Le taux de

⁶⁰ Del Nogal Sánchez, M., Santos, P.M., Sappó, C.P., Pavón, J.L.P. Cordero, B.M., Microextraction by packed sorbent and salting-out-assisted liquid–liquid extraction for the determination of aromatic amines formed from azo dyes in textiles. *Talanta*, 119, 375-384, 2014.

⁶¹ Lin, Z., Zhang, J., Cui, H., Zhang, L. Chen, G., Determination of aromatic amines in environmental water sample by hollow fiber-liquid phase microextraction and microemulsion electrokinetic chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1217(26), 4507-4510. 2010.

récupération est porté sur la figure V.4 en fonction de la quantité ajoutée de NPM/PUDS.

On remarque que, pour les cinq AA, le pourcentage de récupération augmente de manière linéaire jusqu'à atteindre un maximum à 0.2mg d'adsorbant/ μg d'analyte, puis se stabilise à une valeur optimum. Cette dernière correspond à un taux de récupération supérieur à 90 % pour les AA les moins polaires, à savoir les DCB, 2NA, DAN comme l'indique la figure V.4. Concernant les deux amines aromatiques les plus polaires Tol et DAT, la quantité de nanoparticules NMP/PUDS requise pour atteindre l'équilibre augmente (rapport de 4 mg d'adsorbant/ μg d'analytes), permettant d'obtenir uniquement un taux de récupération inférieur par rapport aux AA les moins polaires (70% pour l'amine DAT et 80 % pour Tol). En comparant ces résultats avec ceux de la littérature, en particulier avec le taux d'extraction de différents HPA, on remarque que la quantité de NMP/PSUD nécessaire à une extraction optimale est trois fois plus faible que celle obtenue par des micelles de tensioactif anionique⁵⁴. Ceci montre la grande capacité de solubilisation des micelles d'oligomère PUDS due non seulement, à la forte densité des micelles présentes à la surface des noyaux, mais également et la variété des interactions⁶² mise en jeu cet adsorbant.

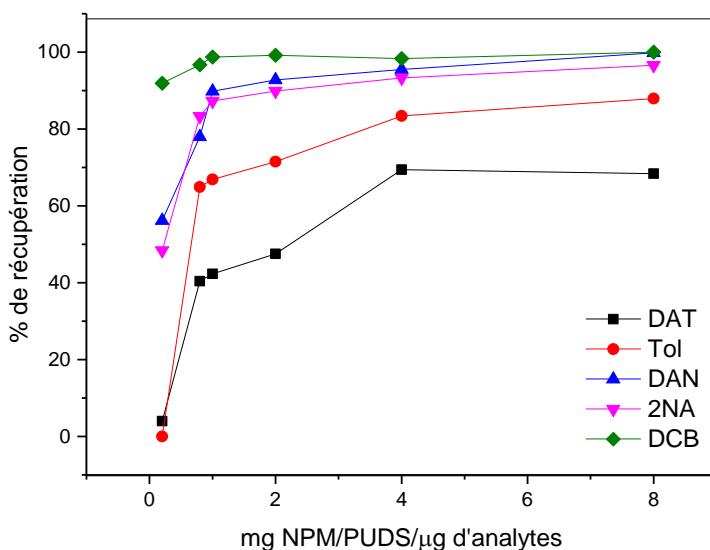


Figure V.4 : Variation du pourcentage de récupération en fonction du rapport NPM/PUDS /analyte.

⁶² Belhadj, M. « Elucidation de la structure interfaciale d'un système micellaire non ionique fluoré par diffusion de neutrons aux petits angles », Thèse de Magister, Université d'Oran, 2014.

b-Influence du PH

L'influence de pH, représentée sur la Figure V.5, a été étudié en mesurant le taux de récupération des AA en faisant varier le pH de la solution, la quantité ajoutée de nanoparticules hybrides étant fixée à 200mg /10µg de d'A.A. On remarque que pour les amines aromatiques non polaires, les taux de recouvrement sont tout à fait indépendants du pH, alors que ceux des AA polaires augmentent jusqu'à atteindre, un maximum de récupération à pH=7. On déduit qu'un milieu neutre est favorable à une extraction optimum.

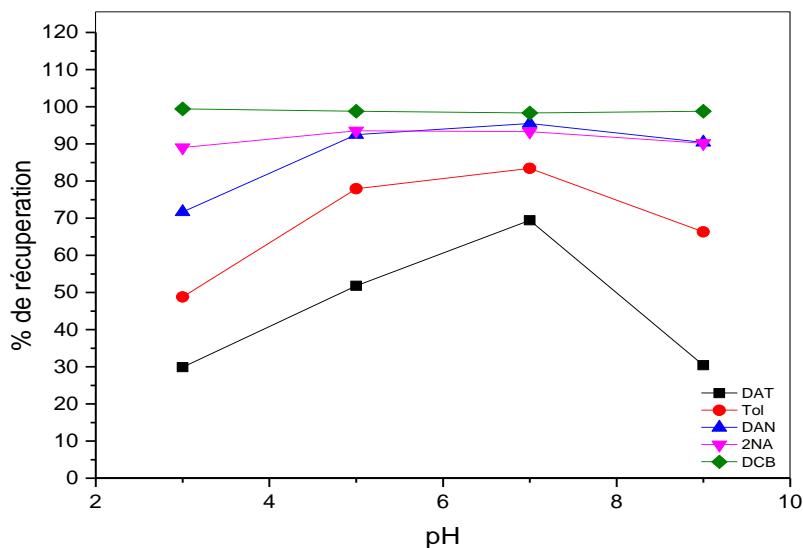


Figure V.5 : influence de pH sur le l'extraction

c-Influence du temps

En variant le temps de réaction qui représente le temps d'interaction entre les analytes (AA) et les nanoparticules NPM/PUDS de 0 à 30 mn, le taux de recouvrement a été mesuré pour chacune des cinq 5 AA. L'extraction est effectuée à pH =7, avec une quantité initiale de NPM/PUDS de 200 mg, sachant que la quantité ajoutée de chacune des AA à 10 µg. Les résultats obtenus montrent que le temps d'extraction n'a eu aucun effet majeur, sur le taux de récupération, quelque soit la polarité de l'AA. On remarque que l'équilibre est atteint au bout de 5 minutes, comme l'indique la Figure IV.6, indiquant ainsi l'efficacité et la rapidité des NMP

hybrides dans l'adsorption des AA. Précisément, cette adsorption est liée à la solubilisation des AA par les micelles de PUDS qui sont très denses (49% en poids), et également par les différents types d'interactions caractéristiques des micelles⁶³.

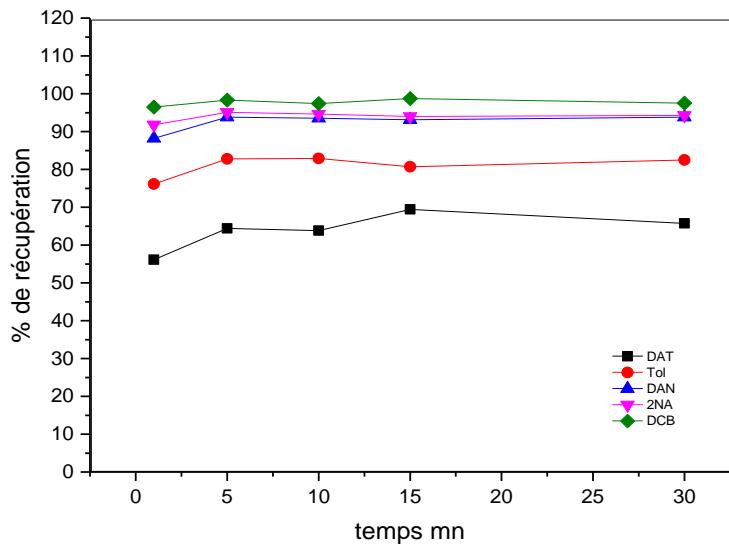


Figure V.6 : influence du temps d'extraction sur le pourcentage de récupération

d- Influence du solvant d'élution.

A la suite de l'adsorption des amines aromatiques sur les NPM/PUDS, il est nécessaire selon le protocole expérimental (détailé en section II.2) d'ajouter un solvant afin d'éluer les A.A extraites. La désorption d'amines aromatiques adsorbées sur les NPM/PUDS a été étudiée en présence de différents solvants, notamment, le méthanol (MeOH), l'acetonitrile (AcN), l'eau (H_2O) et un mélange équimolaire (MeOH : H_2O), en milieu neutre ou acide. On a également fait varier le volume de solvant ajouté de 0,2 à 2,0 mL, en maintenant fixes l'ensemble des paramètres optimisés antérieurement ($pH=7$, $m_{NPM/PUDS}=200\text{mg}$, $m_{A.A.}=10\mu\text{g}$). On remarque que:

-les meilleurs taux de récupérations (supérieur à 90 %) ont été obtenus avec l'acetonitrile, à l'exception de la 2,4-diaminotoluene (DAT), comme l'indique la figure V.7.

⁶³ H.Belarbi, « Système micellaire mixte DTAB/FSO100 : relation structure /propriétés de surface », thèse de Doctorat Université d'Oran, 2014.

-L'addition d'acide (HCl) au solvant a augmenté l'ionisation des AA, ce qui entraîne l'augmentation de la solubilité de ces dernières. Par ailleurs, on remarque que pour la DAT un taux de récupération de 90% est obtenu en utilisant l'eau acidifiée, comme l'indique la figure V.5.

On en conclue que pour les AA peu polaires, possédant une solubilité $1 < \log K_p < 4$, l'AcN est le solvant adapté, par contre pour l'amine la plus polaire (DAT) ($\log K_p = -0,41$) l'eau acidifiée donne un meilleur résultat, d'où la difficulté de choisir un solvant unique adapté aux AA polaires et non polaires.

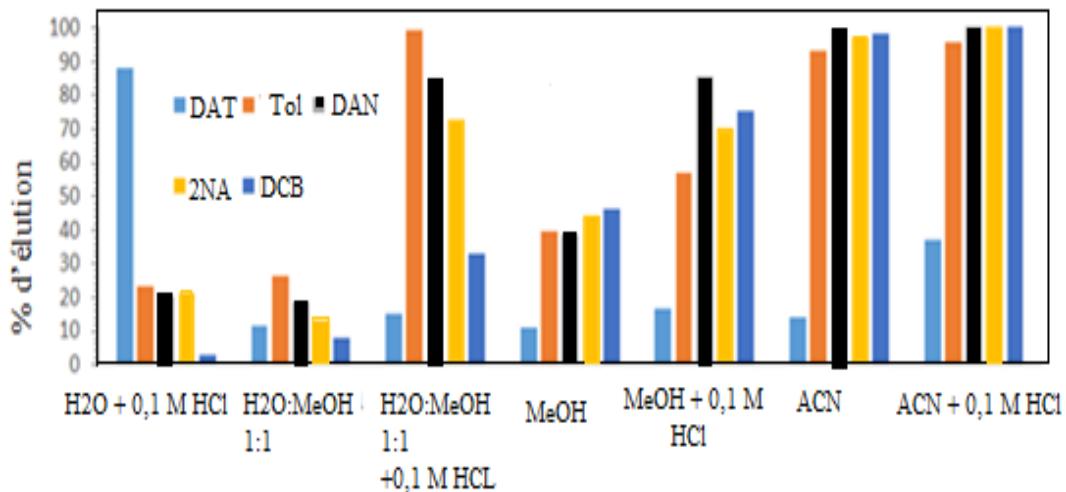


Figure V.7 : variation de taux d'AA désorbées (éluées) en fonction de différents solvants.

Ainsi, le choix d'une élution en deux étapes : en premier par l'acétonitrile couvrant une large gamme de polarité, ensuite par l'eau pour désorber les AA les plus polaires, permettra d'éluer l'ensemble des AA, sur une large gamme de polarité.

III.5. Conclusion

Le protocole expérimental d'extraction retenu a permis d'obtenir, après optimisation, des différents paramètres, une méthode d'extraction magnétique en phase liquide facile et reproductible. Toutes les caractéristiques optimisées de ce protocole d'extraction des amines aromatiques sont reportées dans le Tableau IV.4.

Paramètre	Intervalle exploré	Résultats
Durée de l'extraction	(0 – 30) mn	-pas d'influence -Extraction à partir de 5mn
pH	3; 5; 7; 9	-Aucune d'influence sur les AA non polaire -Extraction optimale à pH=7
Quantité d'adsorbant	0,2 à 8 mg de NPM/PUDS par µg d'analytes	-2mg pour les moins polaires -4mg pour un les plus polaire
Solvant d'élution	le Méthanol, l'acetonitrile (AcN), eau -mélanges : MeOH/H ₂ O AcN/eau, en présence et en absence de 0,1 M HCl V _{éluants} de 0,2 à 2,0 mL	- mélange AcN/eau - V _{min} de 0,5 mL pour une séparation satisfaisante - favorisée en milieu acide

Tableau V.4 : Tableau récapitulatif des résultats de l'optimisation de l'extraction EPSM par NPM/PUDS.

IV. Extraction en phase solide magnétique de différentes amines aromatiques

Afin d'appliquer le protocole d'extraction mis au point précédemment, nous avons choisi trois échantillons réels : le premier, un textile, le deuxième composé d'une urine humaine ainsi que d'un échantillon d'eau usée. Concernant l'échantillon textile, notre choix s'est porté sur une lingette jaune et une paire de jeans bleu, tous deux dans le commerce local. Quant à l'urine, un échantillon ponctuel (environ 150 ml) a été recueilli auprès d'un individu masculin non fumeur de 46 ans. Enfin, les eaux usées ont été collectées auprès d'une usine textile d'Ontinyent située à Valence (Espagne).

IV.1 Prétraitement des échantillons

Un prétraitement des échantillons pollués, a été réalisé selon le protocole de Sanchez et al.⁶⁴ Il diffère selon la nature de l'échantillon lui-même.

a -Echantillon 1 : 15 mL d'une solution de tampon citrate (pH 6.0, 70 ° C) ont été ajouté à 0,20 g de textile, ainsi que 5 mL d'une solution de dithionite de sodium, Na₂S₂O₄ utilisée comme un agent réducteur permettant de rompre les fonctions azotées⁶⁵. Le tout a été chauffé à 70°C, à pH neutre les solutions obtenues et conservés à 4°C.

b- échantillon 2 : 10 ml d'une solution de HCl ont été ajouté à 50 mL d'urine et chauffés à 80 ° C, pendant 1 heure pour hydrolyser tous les amines conjuguées possibles. Après refroidissement, une solution NaOH 12 M a été ajoutée goutte à goutte afin de neutraliser le milieu.

c- échantillon 3 : 50 ml d'eaux usées d'une usine textile ont été filtrés à travers un filtre de 20 µm et ont été utilisés directement sans autre traitement.

L'ensemble des échantillons prétraités résultants ont été ajustés à pH= 7 et maintenus à une température de 4 ° C jusqu'à l'analyse.

IV.2. Extraction des amines aromatiques

Suite au prétraitement effectué, les trois échantillons ont été soumis séparément au protocole d'extraction optimisé précédemment (voir Figure V.2). 3 mL de l'échantillon 1 (textile prétraité) ou 50 mL des échantillons 2 et 3 (urine ou eaux usées prétraitées) ont été prélevés et mélangés chacun à 100g de nanoparticules hybrides NPM/PUDS. Les amines aromatiques recueillies après le protocole d'extraction ont été élues NPM/PUDS en utilisant un mélange de 5 mL d'acetonitrile et 5 mL d'eau. L'identification des AA présentes et le calcul de leurs concentrations résiduelles a été réalisée par CPL-SM.

a-Echantillon1 : Les dix neuf AA représentées au tableau IV.2 ont été testées dont seize n'ont pas été identifiées. Seuls trois amines aromatiques qui sont :

⁶⁴ Del Nogal Sanchez, M.; Santos, P. M.; Sappo, C. P.; Pavon, J. L.P.; Cordero, B. M. *Talanta* 2014, 119, 375–384, **2014**.

⁶⁵ Ahlström, L.H., Eskilsson, C.S. Björklund, E., Determination of banned azo dyes in consumer goods. *Trends in Analytical Chemistry*, 24(1), 49-56, **2005**.

benzidine (Ben), anisidine (Ani) et la toluidine (Tol) a été testées positives dans les échantillons de textile Jaune avec des concentrations allant de 1,8 à 5,4 mg kg⁻¹. La figure V. 8 représente un chromatogramme obtenu à partir de l'échantillon 1.

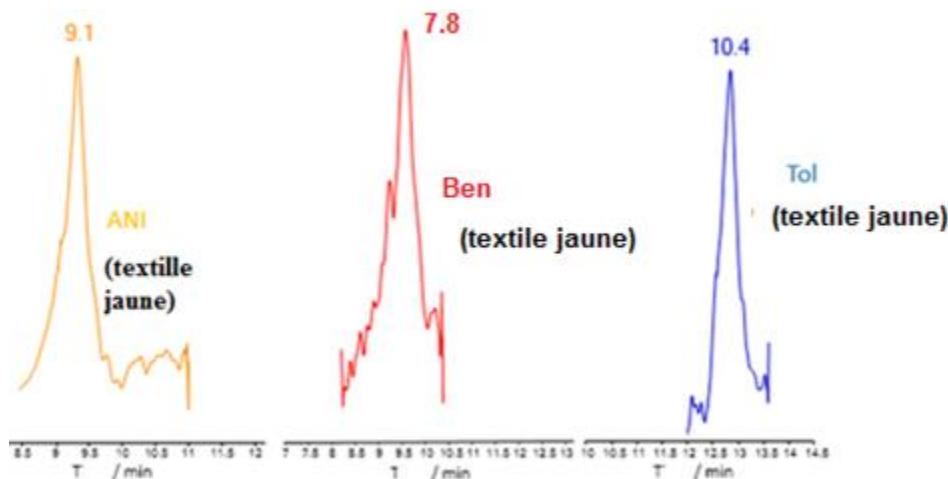


Figure V.8 : Chromatogramme de quelques AA testées positifs en : ANI, Tol, Ben dans un textile jaune.

b- Echantillon 2 : En ce qui concerne l'urine, trois amines aromatiques, l'anisidine, la cresidine et le 4-aminobiphényle ont été isolées, comme l'indique le tableau V.5.

c-Echantillon3 : deux amines aromatiques ont été identifiées et isolées dans les eaux usées testées : la 4,4'-méthylène dianiline (MDA) et le 4-aminobiphényle (ABP).

Les analyses effectuées par CPL-SM ont été reproduites trois fois de suite durant 03 jours.

IV.3 Résultats et interprétation

Le tableau V.5 représente les concentrations moyennes obtenues des AA testées positivement dans les trois échantillons. Trois AA ont été détectées dans l'échantillon de textile jaune avec une concentration allant de 1,8 à 5,4 mg Kg⁻¹. Ces AA sont produites par la réduction des colorants azoïques comme, par exemple, le jaune de Benzidine ou le Bleu de Toluidine, colorants commercialisés et très

utilisés dans le domaine des textiles⁵⁴. On remarque aussi que les quantités détectées d'AA présents dans le textile sont bien au-dessous des niveaux autorisés par l'UE (30 mg kg⁻¹) .

On remarque que trois amines aromatiques ont été identifiées dans l'urine humaine que sont : ANI, la cresidine(CRE), et la 4-aminobiphenyl (ABP). Ces résultats obtenus sont en bon accord avec des études récentes⁶⁶ qui ont démontré la présence d'amines aromatiques dans l'urine non seulement des travailleurs exposés au travail ou des fumeurs, mais aussi dans la population non professionnelle et non-fumeuse^{67,20,22}.

	Echantillon 1 (textile jaune)			Echantillon 2 (urine)			Echantillon 3	
Amines isolées	ANI (mg kg ⁻¹)	Tol (mg kg ⁻¹)	Ben (mg kg ⁻¹)	ANI µg L⁻¹	CRE µg L⁻¹	ABP µg L⁻¹	MDA µg L⁻¹	ABP µg L⁻¹
[AA]± Δ[AA]	3.0±0.3	5.4±0.3	1.8±0.1	0.23±.03	13±1	29±3	0.34±0.04	25±2
Limite de detection	0,08	0,08	0,007	0,08	0,1	0,08	0,02	0,08

Tableau V. 5 : Concentrations moyennes des AA isolées dans les 03 échantillons et les limites de détection.

Dans les effluents d'une usine de textile (échantillon3), deux AA ont été détectées, la 4,4' -methylenedianiline et la 4-aminobiphenyl. Ces deux amines proviennent respectivement de la réduction de colorants tels que le Jaune Cartasse⁶⁸ et celle des colorants azoïques à base de benzidine⁶⁹ .

On remarque aussi que les seuils de détection des AA présents dans les échantillons 2 et 3 (urine et eaux usées) sont très faibles (0, 2 à 25 µg.L⁻¹). La

⁶⁶ Lamani, X., Horst, S., Zimmermann, T. Schmidt, T.C., Determination of aromatic amines in human urine using comprehensive multi-dimensional gas chromatography mass spectrometry (GC_xGC-qMS). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 407(1), 241-252, **2015**.

⁶⁷ Riedel, K., Scherer, G., Engl, J., Hagedorn, H.W. Tricker, A.R., Determination of three carcinogenic aromatic amines in urine of smokers and nonsmokers. *Journal of analytical toxicology*, 30(3), 187-195, **2006**.

⁶⁸ Allen, R., *Chemical safety data sheets* (Vol. 4). Royal Society of Chemistry, **1991**.

⁶⁹ Manning, B.W., Cerniglia, C.E. Federle, T.W., Metabolism of the benzidine-based azo dye Direct Black 38 by human intestinal microbiota. *Applied and environmental Microbiology*, 50(1), 10-15, **1985**.

reproductibilité pour les concentrations d'amines aromatiques dans les échantillons, exprimé en termes d'écart-type relatifs, était la plupart du temps <15%.

Amines Aromati que	Technique d'extraction	Conditions d'extraction	(%) de récupérat ion	Technique de Detection	LDM LQM (mg kg ⁻¹)
19 ⁷⁰	-EPSM -ELL	-22 min -7 min	1-96 26-98	-CG-MS - CG-MS	0.0034-16 0.0034-1.2
21 ⁷¹	EPSM	-Echantillonnage précis, -Désorption et extraction à 300 °C, 30 min	56-106	-CG-MS	0.1-3
18 ⁷²	ELL	20 mL methyl tertiobutyl ether, evaporation du solvant	33-113	-CPL /MS	0.019-2.3
18 ⁷³	Micro extraction en phase solide (MEPS)	Fibre de Carbowax-divinylbenzene, 10 min	54.4-99.8	GC-MS	15 75 (DDA, DAT)
19	EPSM par NPM/PUDS	100 mg d'adsorbant, 5 min, 0.5 mL AcN pour l'élution	74-118	CPL-MS	0.02-0.1

Table V.6. : Comparaison du protocole EPSM/NPM hybrides développée dans ce travail avec des méthodes similaires.

⁷⁰ del Nogal Sánchez, M., Santos, P. M., Sappó, C. P., Pavón, J. L. P., Cordero, B. M. Microextraction by packed sorbent and salting-out-assisted liquid–liquid extraction for the determination of aromatic amines formed from azo dyes in textiles. *Talanta*, 119, 375-384, **2014**.

⁷¹ Dong, H., Yan, F., Ji, H., Wong, D.K. Ju, H., Quantum-Dot-Functionalized Poly (styrene-co-acrylic acid) Microbeads: Step-Wise Self-Assembly, Characterization, and Applications for Sub-femtomolar Electrochemical Detection of DNA Hybridization. *Advanced Functional Materials*, 20(7).1173-1179, **2010**.

⁷² Sutthivaiyakit, P., Achatz, S., Lintelmann, J., Aungpradit, T., Chanwirat, R., Chumanee, S., Kettrup, A. LC-MS/MS method for the confirmatory determination of aromatic amines and its application in textile analysis. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 381(1), 268-276, **2005**.

⁷³ Li, Y., Koshizaki, N., Wang, H., Shimizu, Y. Untraditional approach to complex hierarchical periodic arrays with trinary stepwise architectures of micro-, submicro-, and nanosized structures based on binary colloidal crystals and their fine structure enhanced properties. *ACS nano*, 5(12), 9403-9412, **2011**.

Le protocole d'EPSM à base des NPM hybrides développé dans ce travail, et dont les paramètres analytiques ont été reportés dans le tableau V.6, a été comparé avec des méthodes précédemment utilisées dans la littérature^{74,75,76,77,78} pour la détermination d'AA dans des échantillons de textiles. Ces derniers ont été mis au point dans le but de dépasser les limites des méthodes officielles⁷⁴ (c'est à dire extraction dans 80 mL de méthyl, tertiobutyl éther et nécessite évaporation du solvant), en utilisant des techniques de microextraction^{74,75,76}. On remarque que les principaux inconvénients des méthodes classiques^{73,75} sont les faibles taux de récupérations obtenues pour les amines les plus polaires. Ceci induit des limites de quantification (LQM) au-dessus des limites imposées par la loi européenne⁷⁵, et la nécessité de prendre un temps quantification relativement long et inapproprié. Par ailleurs, en comparant le protocole développé ici avec les méthodes basées sur l'extraction Liquide-liquide (ELL)⁷⁷, on remarque que ces dernières ne donnent que de très faibles taux de recouvrement, en particulier pour les AA polaires et nécessitent une évaporation de solvant, des temps d'analyses long et des procédés couteux.

Conclusion

L'application des nanoparticules hybrides synthétisées NPM/PUDS, en tant qu'adsorbant, a permis de développer un protocole d'extraction simple, rapide et indépendant du type de la matrice utilisée. La forte densité des micelles et la variété des interactions mise en jeu cet adsorbant, l'a rendu très performant pour l'extraction de dix neuf AA dans une large gamme de polarité, et présents dans trois types de matrices (textiles, l'urine et eaux usées). L'analyse des quantités extraites (adsorbées) après prétraitement des échantillons a été réalisée par chromatographie LC-MS/MS

⁷⁴ del Nogal Sánchez, M., Santos, P. M., Sappó, C. P., Pavón, J. L. P., Cordero, B. M. Microextraction by packed sorbent and salting-out-assisted liquid–liquid extraction for the determination of aromatic amines formed from azo dyes in textiles. *Talanta*, 119, 375-384, 2014.

⁷⁵ Yang, L., Yiwei, W., Caiying, L., Yan, Z. Determination of aromatic amines from textiles using dispersive liquid–liquid microextraction. *Journal of separation science*, 36(5), 947-952, 2013.

⁷⁶ Cioni, F., Bartolucci, G., Pieraccini, G., Meloni, S., Moneti, G. Development of a solid phase microextraction method for detection of the use of banned azo dyes in coloured textiles and leather. *Rapid communications in mass spectrometry*, 13(18), 1833-1837, 1999.

⁷⁷ Zhang, Q., Wang, C., Bai, H., Wang, X., Wu, T., Ma, Q. Determination of aromatic amines from azo dyes reduction by liquid-phase sorbent trapping and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of separation science*, 32(14), 2434-2441, 2009.

⁷⁸ Sutthivaiyakit, P., Achatz, S., Lintelmann, J., Aungpradit, T., Chanwirat, R., Chumanee, S., Kettrup, A. LC-MS/MS method for the confirmatory determination of aromatic amines and its application in textile analysis. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 381(1), 268-276, 2005.

après traitement des échantillons. Ainsi les seuils de détection des AA présents dans le textile ($0,007\text{-}2 \text{ mg kg}^{-1}$) étaient bien au-dessous des niveaux autorisés par l'UE (30 mg kg^{-1}), alors que ceux dans l'urine et les eaux usées étaient très faibles. Tous les échantillons analysés ont été positifs en amines aromatiques.

Par ailleurs, la comparaison des caractéristiques principales du protocole d'extraction mis au point ici avec celles de méthodes, reportées antérieurement dans la littérature, permet d'affirmer que cette méthode, est bien plus efficace car les taux de récupérations obtenus sont nettement supérieurs à ceux des méthodes classiques en particulier pour les AA très polaires. Par ailleurs, les limites de quantifications et de détections restent au dessous des limites législatives.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire concerne la synthèse de nanoparticules hybrides de magnétite et d'oligomère : les NMP/ PUDS selon un nouveau procédé , la méthode de synthèse simultanée, avec non seulement la prise en compte des aspects chimiques et physico-chimiques qui s'y rattachent, mais également une étude structurale basée principalement sur des méthodes de caractérisation tells que la DDL, le MET ou encore la FFF avec le souci d'approfondir la connaissance des interactions mises en jeu.

Cette démarche a visé à obtenir une connaissance plus approfondie des propriétés colloïdales et magnétiques des nanoparticules hybrides obtenues, aussi bien dans les noyaux de magnétite, qui sont à l'origine du caractère superparamagnétique tant recherché dans les NP, que dans les agrégats de PUDS qui permettent de stabiliser les noyaux de magnétite , permettant ainsi d'obtenir un matériaux hybride stable et riche en interactions.

En premier lieu, la synthèse des NMP/PUDS pour la première fois grâce à la méthode simultanée a mis en évidence que les NPM hybrides obtenues sont stabilisées par le greffage de l'oligomère qui induit ainsi deux phénomènes : stabilisation électrostatique et stérique. Le taux absorbé de PUDS à la surface des NPM a atteint une valeur optimum de 49%. Les tailles moyennes obtenues par MET et DRX varient respectivement entre 3,9 et 4,3 nm selon la méthode utilisée. Par contre, les mesures effectuées par DDL permettent d'obtenir un rayon moyen $\sim 100\text{nm}$. Cette différence de taille relevée entre les valeurs obtenues par MET et par DDL a été expliqué par l'existence de clusters de particules magnétiques, c'est-à-dire par la présence de nanoparticules magnétiques multi-noyau liées entre elles par des micelles de PUDS, hypothèse confortée par les mesures des rayons de giration déterminés par fractionnement d'écoulement de champ qui permettent d'obtenir des $\bar{R} \text{ g} \sim 73\text{nm}$. Ainsi, les NPM/PUDS apparaissent comme des clusters composés de noyaux de magnétite ayant une taille moyenne $\sim 3,9 \text{ nm}$ entourés par une couronne plus ou moins hétérogène composée de micelles d'oligomère. Ainsi, il s'avère qu'au moyen de la combinaison de ces diverses méthodes expérimentales, nous avons pu accéder à une connaissance plus approfondie de la structure de ces nanoparticules

Conclusion générale

hybrides et en particulier unifier les images des MNP/PUDS déduites d'expériences de MET, DDL et de FFF.

A partir des mesures zétamérie et de magnétométrie, il s'est avéré que la stabilité colloïdale et structurale bien particulière de ces nanoparticules hybrides est liée non seulement au caractère superparamagnétique des NPM, mais également aux propriétés particulières des micelles de PUDS. En effet, la formation de complexes intramoléculaires entre les ions ferreux et ferriques d'une part et les groupements ioniques de l'agent de greffage d'autre part, mais également de complexes intermoléculaire entre les NPM va permettre une stabilisation électrostatique et stérique des NPM. C'est cette structure bien particulière qui a permis l'application de ces nouvelles NMP en tant qu'adsorbants dans la séparation et l'analyse de plusieurs amines aromatiques (AA).

Enfin, l'étape de synthèse des MNP/PUDS a servi de socle à la conception d'une application de ces nanomatériaux à la séparation et l'analyse de différentes AA via l'extraction en phase solide magnétique. Cette application des NPM/PUDS en tant qu'adsorbant dans l'extraction de dix neuf AA, a été couronnée de succès et a permis la mise au point d'un protocole d'extraction simple, rapide et indépendant du type de la matrice utilisée. La forte densité des micelles et la variété des interactions mise en jeu par cet adsorbant, l'a rendu très performant pour l'extraction de dix neuf AA dans une large gamme de polarité, présents dans des textiles, l'urine et des eaux usées. En effet, les résultats de l'analyse des quantités extraites (adsorbées) effectuées par chromatographie LC-MS/MS a permis l'identification, la détection et la séparation de différentes AA présentes dans des échantillons pollués bien au-dessous des niveaux autorisés par l'UE.

En perspective, il apparaît que les propriétés uniques du NPM/PUDS pourraient être exploitées dans le domaine de l'extraction et de la séparation de nombreux autres analytes avec des fonctionnalités différentes et dans d'autres domaines tels que l'assainissement de l'eau où ils présenteraient éventuellement un potentiel très intéressant comme agents de dépollution.

Multicore Magnetic Nanoparticles Coated with Oligomeric Micelles: Characterization and Potential for the Extraction of Contaminants over a Wide Polarity Range

Mohamed Naous, Diego García-Gómez, Francisco José López-Jiménez, Farida Bouanani, María Loreto Lunar, and Soledad Rubio

Anal. Chem., Just Accepted Manuscript • DOI: 10.1021/acs.analchem.6b04411 • Publication Date (Web): 12 Dec 2016

Downloaded from <http://pubs.acs.org> on December 14, 2016

Just Accepted

"Just Accepted" manuscripts have been peer-reviewed and accepted for publication. They are posted online prior to technical editing, formatting for publication and author proofing. The American Chemical Society provides "Just Accepted" as a free service to the research community to expedite the dissemination of scientific material as soon as possible after acceptance. "Just Accepted" manuscripts appear in full in PDF format accompanied by an HTML abstract. "Just Accepted" manuscripts have been fully peer reviewed, but should not be considered the official version of record. They are accessible to all readers and citable by the Digital Object Identifier (DOI®). "Just Accepted" is an optional service offered to authors. Therefore, the "Just Accepted" Web site may not include all articles that will be published in the journal. After a manuscript is technically edited and formatted, it will be removed from the "Just Accepted" Web site and published as an ASAP article. Note that technical editing may introduce minor changes to the manuscript text and/or graphics which could affect content, and all legal disclaimers and ethical guidelines that apply to the journal pertain. ACS cannot be held responsible for errors or consequences arising from the use of information contained in these "Just Accepted" manuscripts.



ACS Publications

Analytical Chemistry is published by the American Chemical Society. 1155 Sixteenth Street N.W., Washington, DC 20036

Published by American Chemical Society. Copyright © American Chemical Society. However, no copyright claim is made to original U.S. Government works, or works produced by employees of any Commonwealth realm Crown government in the course of their duties.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12 **Multicore Magnetic Nanoparticles Coated with Oligomeric Micelles: Characterization**
13
14 **and Potential for the Extraction of Contaminants over a Wide Polarity Range**
15
16
17
18
19

20 Mohamed Naous,^a Diego García-Gómez,^b Francisco José López-Jiménez,^b Farida
21 Bouanani,^{a,c} María Loreto Lunar^b and Soledad Rubio^{b*}
22
23
24
25

26 ^a *Laboratoire de Chimie physique Macromoléculaire, BP 1524 Université d'Oran1 Ahmed
27 Benbella, 31000 Oran, Algeria*
28
29
30

31 ^b *Department of Analytical Chemistry, Institute of Fine Chemistry and Nanochemistry, Marie
32 Curie Building (Annex), Campus of Rabanales, University of Córdoba. 14071 Córdoba.*
33
34
35

36 ^c *Département de Physique-Chimie, Ecole Nationale Polytechnique d'Oran, B.P. 1523 El
37 M'Nanouer ,31000, Oran, Algeria*
38
39
40

41 *Corresponding author, email: galrubrs@uco.es, Fax: 34 957 218644
42
43
44
45
46
47
48
49

50 **Keywords:** Oligomeric Micelles, Magnetic Nanoparticles, Extraction, Aromatic Amines,
51
52 Liquid Chromatography, Tandem Mass Spectrometry.
53
54
55
56
57
58
59
60

ABSTRACT

Oligomeric micelles from sodium undecylenate (oSUD) were chemisorbed to magnetic iron oxide nanoparticles (MNPs) through a single-step synthetic route involving the simultaneous nanoparticle formation and functionalization in an aqueous medium. The resulting spherical nanoparticles (MNPs-oSUD) consisted of a concatenation of iron oxide cores, with an average size of 7.7 nm, bound by oSUD micelles (particle average diameter ca. 200 nm). Micellar coverage was around 50% by weight of the MNP-oSUD and offered multiple retention mechanisms (e.g. dispersion, hydrogen bonding, polar and ionic) for solute solubilization while keeping it intact during analyte elution. The high density of micelles and variety of interactions provided by this sorbent rendered it highly efficient for the extraction of aromatic amines in a wide polarity range ($\log K_{ow}$ from -0.80 to 4.05) from textiles, urine and wastewater. Extraction took 5 min, no cleanup or evaporation of the extracts was needed and the method, based on LC-MS/MS quantitation, proved matrix-independent. Recoveries for 17 aromatic amines in samples were in the range 93-123% while those with negative $\log K_{ow}$ values were in the range 69-87%. Detection limits for aromatic amines in textiles ($0.007\text{-}2 \text{ mg kg}^{-1}$) were well below the EU legislated limits (30 mg kg^{-1}) and those in urine and wastewater ($0.004\text{-}1.5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) were at the level usually found in real-world. All the analyzed samples were positive in aromatic amines. The easy synthesis and excellent extraction properties of MNPs-oSUD anticipate their high potential not only for multiresidue analysis but also in other fields such as water remediation.

INTRODUCTION

In recent years, magnetic nanoparticles (MNPs) have attracted a considerable amount of attention due to their outstanding properties.¹ Several different applications have been proposed in fields such as biomedicine, information storage, catalysis, water remediation and in analytical chemistry as magnetic solid-phase extractants (MSPE).² The emergence of MNPs is attributed to the fact that they represent a critical link between current technologies and future applications, due to their small size, large surface-to-volume ratio and size-dependent properties.

Iron oxides, such as magnetite (Fe_3O_4), and its oxidized form maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), are so far the most commonly used materials for MNPs synthesis.¹ However, bare iron oxide-NPs tend to agglomerate by strong magnetic dipole-dipole attractions between particles, resulting in low colloidal stability. Since high stability is needed for the above-mentioned applications, MNPs have been covered with anionic stabilizers such as carboxylates,³ phosphates and sulfates,⁴ as well as silica,⁵ liposomes,⁶ dendrimers,⁷ and polymers⁸ (e.g. PEG, dextran and chitosan). On the other hand, simultaneous MNP formation and functionalization has been recently proved as a highly versatile synthetic route to prepare iron oxide nanoparticles/nanocomposites with tunable morphologies.⁹ It is based on the formation of intermolecular and intramolecular complexes of Fe^{3+} with carboxylate groups of triblock copolymers in $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ mixtures, and alkaline coprecipitation of the Fe^{3+} and Fe^{2+} salts. This synthetic route gives usually MNPs with average sizes below 10 nm, which is ideal for bio-applications and allows for simple surface functionalization.

MSPE has received great interest in the last years because of its easy and rapid isolation of analytes from samples using a magnetic field.² Initially, the extraction mechanism depended mostly on dispersion interactions,² which restricted its applicability to hydrophobic compounds, as for example, the extensively determined polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).^{10,11} Lately, some strategies have been developed to expand this technique to more polar analytes such as the formation of mixed hemimicelles¹² or the chemical derivatization of the silica shell with polar groups.^{11,13} However, mixed hemicelles are prone to disruption during analyte elution, which results in extracts containing a high concentration of surfactant that cause interferences in MS, UV and fluorescence detection. On the other hand, the approaches involving silanization of the cover shell are complex and limited by the significant number of synthetic steps and high consumption of organic solvents.¹⁴

Oligomeric surfactants,¹⁵ sometimes called oligomeric micelles, “surfmers” or “polysoaps”, are a family of amphiphiles whose insights have started to be revealed in the last decade. Sodium undecylenate (SUD), the most studied surfmer, in which molecules are covalently bonded tail-to-tail,¹⁶ has been proved to have no critical micelle concentration (cmc), which implies the formation of aqueous micelles at all concentrations.¹⁷ These micelles show high stability because of the fact that surfactant molecules do not exchange with the equilibrium solution or with each other. So, there is the chance for keeping intact the micellar structure of oligomeric SUD during its chemisorption to MNPs, thus potentially leading to their functionalization with admicelles while maintaining intact the surfactant coverage of MNPs during analyte elution.

This work was intended to get magnetic solid-phase sorbents, through a single-step synthetic route, able to extract solutes in a wide range of polarity without leaching of the

1
2
3 surfactant during analyte elution. For this purpose, three strategies were combined, namely
4 the multiple retention mechanisms provided by amphiphiles (e.g. dispersion, hydrogen
5 bonding, polar, ionic, etc.),¹⁰ the excellent stability of coatings based on chemisorption,¹⁸
6 and the simultaneous formation and functionalization of nanoparticles.⁹ In order to achieve
7 this target, MNPs covered by oligomeric SUD (MNPs-oSUD) were synthesized,
8 characterized and applied to the extraction of 19 aromatic amines (Table S1 in Supporting
9 Information), which were selected on the basis of their importance as contaminants¹⁹, their
10 occurrence in different matrices (e.g. textiles²⁰, environmental²¹ and waste-¹³ waters,
11 urine,²² etc.) and their wide polarity range ($\log K_{ow}$ from -0.80 to 4.05). These aromatic
12 amines are widespread carcinogenic and/or genotoxic contaminants. They are mainly used
13 as precursors in the production of dyes, pesticides and drugs and they can be released from
14 azo dyes upon reduction. Restrictions on the use of azo dyes in textiles have been legislated
15 worldwide (e.g. European Union,²³ United States²⁴, China,²⁵ etc.), and maximum permitted
16 levels for the aromatic amines formed by reductive cleavage of one or more azo groups
17 have been set (e.g. 30 mg kg⁻¹ each in the EU).

18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38 The variables governing the synthesis of MNPs-oSUD were optimized, the sorbents
39 obtained under different experimental conditions were characterized, the parameters
40 affecting the extraction of the target aromatic amines from wastewater, urine and textile
41 were evaluated and the analytical method based on amine quantification by LC-MS/MS
42 was validated.

54 EXPERIMENTAL SECTION

55 Chemicals

All chemicals were of analytical grade and used as supplied by manufacturers (see Supporting Information). Nineteen aromatic amines (AA, Table S1) were purchased from Sigma-Aldrich. Stock solutions of AA (1 mg/mL) were prepared in methanol, stored under dark conditions at 5°C, and brought to room temperature before use. Working solutions were prepared daily by diluting the proper amount of stock solutions in water. Oligomeric undecylenate (oSUD) was synthesized through a procedure adapted from Gambogi et al.¹⁷ Both, synthesis and characterization of oSUD, are reported in Supporting Information.

Synthesis and Characterization of MNPs Covered with Oligomeric Undecylenate

Simultaneous formation of MNPs and functionalization with oligomeric SUD (MNPs-oSUD) was carried out as follows: 250 mL of an aqueous solution containing ferric (840 mg) and ferrous (420 mg) ions were added into a closed 80°C-preheated jacketed glass reactor. This solution was stirred and bubbled with nitrogen for 5 minutes. Afterwards, the reaction was started under inert atmosphere by the addition of a 100 mL aqueous solution containing 3 g of oSUD and 10 mL of NH₃ (25% v/v). An instant color change from orange to dark brown/black was observed. Reaction was considered to be completed after 60 minutes. MNPs were then separated from the aqueous residue using an Nd-Fe-B magnet and washed five times with 250 mL of water. Finally, MNPs were freeze-dried and stored under vacuum. The yield of the reaction was of around 40% for iron. The techniques and procedures used for the characterization of MNPs-oSUD are described in SI.

Determination of Aromatic Amines in Textiles, Sewage and Human Urine

Sample Collection and Pretreatment

1
2
3 Two textiles, one from a yellow wipe and another from a pair of blue denim jeans, both
4 bought in local shops, were assayed. Regarding urine, a spot sample (ca. 150 mL) was
5 collected from a 46 years-old non-smoker male individual. Finally, sewage was collected
6 from a textile factory in Ontinyent (Valencia, Spain).
7
8

9
10 Sample pretreatments were adapted from official and/or conventional methods.
11 Briefly, 0.20 g of textile, 15 mL of citrate buffer solution (pH 6.0, 70 °C) and 5 mL of
12 sodium dithionite solution used as reductive cleavage agent¹⁹ (200 mg mL⁻¹, freshly
13 prepared, 70 °C) were mixed and heated for 30 minutes. Fifty mL of urine were added to 10
14 mL of HCl_{cc} and heated (80 °C) for 1 hour to hydrolyze any possible conjugates. After
15 cooling, a 12M solution of NaOH was added dropwise until neutral pH. Finally, 50 mL of
16 sewage from a textile factory were filtered through a 20 µm filter (Glass microfiber filter,
17 GF/F, Whatman). In all cases, the resulting liquids were adjusted to pH 7 and kept at 4°C
18 until analysis.

36 *MNPs-oSUD-Based Extraction of Aromatic Amines*

37 Magnetic solid-phase extraction (MSPE) of aromatic amines from the pretreated samples
38 was performed as follows: 100 mg of MNPs-oSUD were added to 3 mL of pretreated
39 textile or the whole volume of the pretreated urine or sewage. The mixtures were
40 vigorously shaken in an ultrasonic bath (50W, Selecta, Barcelona, Spain) for 5 min and
41 then MNPs-oSUD were separated from the solution using a Nd-Fe-B magnet (viz. a disk 22
42 mm in diameter and 10 mm thick from Farplas, S.L, Barcelona, Spain). Aromatic amines
43 were eluted from the MNPs-oSUD in two steps (0.5 mL AcN and 0.5 mL distilled water),
44 both with sonication for 5 min in an ultrasonic bath (50 W, Selecta, Barcelona, Spain), and
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 the MNPs were separated with the Nd-Fe-B magnet. Both eluates were mixed at equal
4 proportions and an aliquot analyzed by LC-MS/MS.
5
6
7
8
9
10
11

12 *Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry* 13

14
15 The separation and quantitation of the 19 aromatic amines (Table S1) was carried out in a
16 reversed-phase LC (Waters, Milford, MA, USA) coupled to ESI-tandem mass spectrometry
17 (Triple Quad 6420, Agilent, Waldbronn, Germany). The stationary-phase was a C18
18 column (length 15 cm, internal diameter 4.6 mm, particle size 5 μm). The column
19 temperature was set at 25°C and the injection volume at 20 μL . The mobile phase was
20 made up of a mixture of (A) ammonium formate (20 mM) and (B) methanol at a flow rate
21 of 1mL min⁻¹. The gradient elution program was as follows: 0 min, 25% B; 13 min, 60% B;
22 16 min, 80% B; and 19 min, 80% B. The parameters for the ESI source were set at 350°C
23 and 12 L min⁻¹ for gas temperature and flow, respectively, 35 psi of pressure and +3500V
24 as capillary voltage. The cone potential was set at 100V. Collision energies and MS/MS
25 transitions set for the target aromatic amines as well as linearity are given in Table S2.
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46

47 RESULTS AND DISCUSSION

51 Characterization of Oligomeric Undecylenate (oSUD)

52
53 Oligomeric undecylenate (oSUD), synthetized as described in SI, was
54 characterized by different techniques. The comparison of the FTIR spectra obtained before
55
56
57
58
59

1
2
3 and after the polymerization reaction (Figure S1) clearly showed the disappearance of
4 peaks in the spectrum of oSUD characteristics of double bond stretching and bending
5 vibrations (e.g. at 3080 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 990 cm^{-1} and 910 cm^{-1}). This fact confirmed that
6 there was no contamination from the monomer in the final product. A new peak at 1160 cm^{-1}
7 in the spectrum of oSUD, assigned to rigid methylene groups, suggested a successful
8 polymerization. The GPC analysis of oSUD (Figure S2) showed a single peak with a
9 molecular mass of around $3300\pm150\text{ Da}$, which resulted in a degree of polymerization of
10 17 ± 1 , that was in good agreement with previous results.¹⁶ The oligomers arranged in
11 micelles, with a micellar size, determined by DLS, of $3.1\pm0.6\text{ nm}$.
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

Synthesis and Characterization of MNPs Covered with Oligomeric Undecylenate (MNPs-oSUD)

31 Preliminary experiments were conducted to functionalize commercial MNPs
32 (mean particle size ca. 9 and 50 nm) with oSUD by chemisorption, but very low reaction
33 yields were obtained under all the experimental conditions tested (data not shown). So, the
34 simultaneous formation of the iron oxide NPs by co-precipitation and their
35 functionalization by chemisorption were investigated. Figure 1 shows a scheme of the
36 possible interactions produced during the formation of MNPs-oSUD, including the
37 formation of intermolecular and intramolecular complexes of Fe^{3+} with carboxylate groups
38 and the alkaline co-precipitation of the Fe^{3+} and Fe^{2+} salts.⁹
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

50 Co-precipitation is the simplest and most efficient way of obtaining MNPs although
51 it usually results in a wide particle size distribution.¹ However, a very narrow distribution
52 can be obtained, and even tailored, by adjusting a number of different key factors, mainly
53 pH and nature and concentration of the stabilizer.¹ Following these criteria, MNPs-oSUD
54
55
56
57
58
59
60

were synthetized under different NH₃:Fe molar ratios and amounts of oSUD. Table 1 shows some of the characteristics of the MNPs-oSUD obtained.

The NH₃:Fe molar ratio had a clear impact on the magnetic core size determined by TEM (i.e. the size of the iron oxide nucleus) with a minimum value at 5 moles of ammonia per mol of iron. Because of the higher surface area available for functionalization, the decrease of the magnetic core size favored the incorporation of oSUD to the nanoparticle, reaching a maximum at 7.5 nm of 49% by weight of MNPs-oSUD. The amount of oSUD in the synthetic solution also influenced the magnetic core size and, consequently, the incorporation of oSUD to the nanoparticles.

The analysis of the MNPs-oSUD obtained under different synthetic conditions by DLS gave values almost constant for their hydrodynamic radii (R_H), with overall sizes around 100 nm (Table 1). The difference in sizes obtained by TEM and DLS for MNPs-oSUD suggested the existence of clusters of magnetic particles (i.e. multi-core magnetic nanoparticles) connected by oSUD (Figure 1). The radii of gyration (R_g) determined by asymmetric flow field flow fractionation (AF4), unlike R_H , was magnetic core size dependent. Based on shape factors ($\rho = R_g/R_H$), this may reflect that higher core sizes result in heterogeneous spheres in terms of density whilst lower core sizes result in spheres closer to the theoretical homogeneous sphere ($\rho:0.77$). We hypothesize that this is the consequence of a slightly preference of higher MNPs toward the core of the whole particle. This fact results in a large change in shape factors since there is a big difference in densities when comparing MNPs (5.2 g/cm³) with oSUD (1.63 g/cm³). An NH₃:Fe ratio of 5 and an amount of 3 g of oSUD were taken as optimum for the synthesis of MNPs-oSUD since they maximize oSUD content and, therefore, the number of carboxylate groups available for MNP stabilization and solute extraction. Furthermore, these conditions minimize the core

size, which may enhance some desirable nano-properties, such as magnetization and heating capacity.²⁶

The HR-TEM images of MNPs-oSUD, synthetized under optimum conditions, as well as their corresponding particle core size distribution (Figure 2A and B) confirmed that the magnetic particles were grouped in clusters (i.e. multi-core MNPs). Thus, a MNPs-oSUD particle (average size: ca. 200 nm) consists of a concatenation of iron oxide cores, with an average size of 7.7 nm, bound by oSUD micelles. The concatenation of oSUD and magnetic zones within the MNPs-oSUD particles was further confirmed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) for TEM (Fig. 2C). The SEM images of these particles (Fig. S3) showed that their morphology was roughly spherical as it was anticipated by the values of shape factors (ρ , Table 1).

The influence of two other factors (i.e. temperature and time) on the synthesis of MNPs-oSUD was also investigated. Regarding temperature, a decrease from 80°C to 40°C produced functionalized nanoparticles with identical characteristics in terms of size and surface covering. However, the reaction yield was reduced to 5% and XRD analysis showed lower crystallinity when compared with higher temperatures. Similar results were found when reducing the reaction time. Almost no MNPs-oSUD were formed at 15 min while the reaction yield rose up to 40% at 60 min.

The MNPs-oSUD synthetized under optimized conditions were also characterized regarding physicochemical, magnetic and colloidal properties. The spectra obtained by XRD (e.g. Figure S4 A) matched those of magnetic iron oxides, with no contamination by any other non-magnetic ones. XRD also allows the determination of the mean size of the ordered crystalline domains by the Scherrer equation. A value of 8.5 nm was found, close to the magnetic core size determined by TEM.

Magnetic properties of MNPs-oSUD were measured by vibrating sample magnetometry, obtaining the hysteresis curve (Fig. S4 B). As can be seen in the inset of this figure, coercivity (40 Oe) and remanent magnetization (2.5 emu/g) were almost negligible confirming that, as expected, MNPs-oSUD were in the superparamagnetic state at room temperature (25°C) since magnetic core size is smaller than the single magnetic domain²⁷. Magnetic saturation showed a value of 28.5 emu/g, a 31 and 37% of those for bulk magnetite and maghemite (92 and 78 emu/g, respectively). Keeping in mind that iron oxides only mean a 51% by weight in MNPs-oSUD, it is clear that they still retain excellent magnetic properties and that their magnetic nature remains virtually unchanged. Additionally, an equation²⁸ has been proposed for the calculation of the magnetic particle size from the room temperature magnetization curve. From a magnetic susceptibility value of 5.74×10^{-2} emu/g, a size of 9.4 nm was calculated, which is in good agreement with those obtained from XRD and TEM.

Colloidal properties of MNPs-oSUD were investigated by determining their zeta potential (ζ) at different pHs (Figure S4 C). As can be seen, their stability in solution was good for pH values above 5. Below this value, their stability continuously decreased, reaching the point of zero charge (pzc) at pH 3. These results clearly showed that the surface behavior of MNPs-oSUD was not linked to the characteristics of bare iron oxides (pzc at 6.8) but to the acidity constant of undecylic acid (pK_a : 4.8) and confirmed that carboxylic groups were available at the surface.²⁹ Similar results were found for the study of size vs. pH (Fig. S4 D), showing minimum hydrodynamic radii (ca. 100 nm) and size dispersion in the range of pH from 5 to 9.

1
2
3 **MNPs-oSUD as Magnetic Solid-Phase Extractants (MSPE). Optimization of the**
4 **Extraction of Aromatic Amines**

5
6
7 As a result of the amphiphilic character of oSUD, the surface coverage of MNPs-
8 oSUD exhibits regions of different polarity that should allow the solubilization of
9 compounds of highly different nature through multiple retention mechanisms acting
10 cooperatively (e.g. dispersion interactions in the hydrocarbon chains and electrostatic,
11 hydrogen bonding and dipole-dipole interaction in the carboxylic/carboxylate groups).

12
13 To check this hypothesis, MNPs-oSUD were applied to the extraction of nineteen
14 legislated carcinogenic aromatic amines (Table S1) from urine, textile and wastewater,
15 prior to their quantification by LC-MS/MS. Five aromatic amines (i.e. DAT, Tol, DAN,
16 2NA and DCP), covering logs K_{ow} from -0.41 to 3.81 and pK_a 's from 2.7 to 5.1, were
17 initially selected as models for optimization of the extraction process regarding amount of
18 sorbent, pH, time and elution solvent. Figure 3 (A,B,D) shows the most representative
19 results obtained from the extraction of spiked water.

20
21 It was found that ratios as low as 0.2 mg sorbent/ μ g analyte provided recoveries
22 above 90% for the less polar aromatic amines (Figure 3A). The amount of sorbent required
23 for extraction increased as the polarity of the analyte did (e.g. ratios of around 4 mg
24 sorbent/ μ g analyte were needed to reach recoveries around 80% for Tol -log K_{ow} 1.32-, and
25 a plateau at ca. 70% for DAT, log K_{ow} -0.41). It should be highlighted the great extraction
26 capacity showed by MNPs-oSUD. Optimized ratios were up to 3 orders of magnitude lower
27 than those optimized for the extraction of PAHs by hemimicelles of alkyl carboxylates¹⁰
28 and similar to those found for the extraction of aromatic amines with very complex and
29 specific extractants formed by calixarenes.³⁰

Regarding pH (Figure 3B), recoveries were quite independent of this variable for nonpolar aromatic amines while they showed a maximum around pH 7 for the most polar ones. Therefore, the extraction of polar compounds with moderate to high water solubility and low $\log K_{ow}$ values was favored in the neutral form. Accordingly, hydrogen bonding, dipole-dipole and dispersion interactions were presumed to drive the extraction of aromatic amines. Furthermore, neutral pH also matched with the stability and low size dispersion pH range for the MNPs-oSUD (Figure S4 C-D) and, subsequently, neutral pH it is recommended for extraction of aromatic amines. Finally, extraction time had no major effect, the equilibrium for the extraction process being reached in 5 minutes (Figure 3D).

Desorption of aromatic amines from MNPs-oSUD was studied with MeOH, AcN, H_2O and MeOH: H_2O (1:1), in the presence and absence of 0.1 M HCl, using solvent volumes from 0.2 to 2.0 mL. Except for DAT, the best recoveries (above 90%) were found for acetonitrile (Figure 3C). It should be noted that the addition of acid (0.1 M HCl) to MeOH and MeOH: H_2O increased recoveries, probably because the enhanced solubility of ionized amines in the elution solvent compared to their neutral form. Good recoveries for DAT were obtained by elution in acidified water. This behavior reflects the difficulties when analyzing highly polar compounds ($\log K_{ow}$: -0.41 for DAT) by MSPE. Nevertheless, extraction with acetonitrile can cover a wide range of polarity ($\log K_{ow}$ from 1 to 4 at least), that can be extended to hydrophilic compounds ($\log K_{ow} < 0$), if necessary, by using a two-step (acetonitrile + water) elution protocol. It was also found that a minimum volume of 0.5 mL was necessary for both acetonitrile and water to achieve a correct separation from the MNPs. Both eluates were mixed in equal proportions for LC-MS/MS analysis of aromatic amines. It was checked that the chemisorbed oligomer had excellent chemical stability and

not leaching of it was observed under the recommended extraction conditions, as checked by chromatographic analysis of the extracts.

The influence of matrix components on the extraction capability of MNPs-oSUD was investigated by applying the optimal experimental conditions found in distilled water (viz. 4 mg sorbent/ μ g analyte, pH 7, extraction time 5 min, two-step acetonitrile/water elution) to the extraction of the 19 target aromatic amines in textiles, urine and wastewater. Recoveries near 100% were found for all the aromatic amines in urine and wastewater, except for DAA and DAT ($\log K_{ow}$ -0.80 and -0.41, recoveries 70-80 %), when working with 2 mg of MNPs-oSUD per mL of sample (Figure 3E). The larger amount of sorbent required in samples (viz. 50 mg/ μ g analyte) compared to water (viz. 4 mg / μ g analyte) was a clear consequence of the competition of aromatic amines and matrix components for sorbent binding sites. These recoveries kept constant with the volume of sample up to about 50 mL (Figure 3F). Accordingly, under the experimental conditions selected, the concentration factor was 50, which was high enough to detect most amines at the low ng L⁻¹ level. Even though higher concentration factors could be reached by evaporation of the eluates or injecting separately water and acetonitrile eluates, we recommend avoiding these strategies in order to keep the procedure as simple and fast as possible for routine analysis.

Regarding textiles, no major matrix components were expected in the sample extracts obtained after reductive cleavage of dye azo groups. However, because of the much higher concentration of aromatic amines usually found in these extracts compared to wastewater and urine, only a fraction of these extracts were subjected to analysis (i.e. 3 out of 20 mL, obtained from 0.2 g of textile)

Analytical Performance

Table S2 lists the analytical figures (i.e. calibration parameters, instrumental detection limits and precision) and some chromatographic and MS parameters (i.e. retention times, MS/MS transitions and collision energies) of the proposed method. Instrumental LODs were all equal to or below 10 ng mL^{-1} except for CIA and CIT owing to their comparatively poor fragmentation.³¹ Repeatability and reproducibility at LOQs and at medium and high concentration levels, expressed as relative standard deviation, were mostly below 10% and 15%, respectively. Figure S5 shows the extracted ion chromatogram obtained from a standard solution of aromatic amines (200 ng mL^{-1} each).

The potential interference of matrix components coeluting with aromatic amines was evaluated by comparing the slope of the calibration curve obtained from standards ($n=8$) with those obtained from sample extracts (textiles, wastewater and urine), spiked with the analytes ($n=5$) at concentrations within the respective linear ranges. The differences for slope values were not statistically significant, the calculated p-values³² being above the critical value (0.05, Table S3). Therefore, matrix components were not expected to interfere with the determination of the aromatic amines.

Analysis of Textiles, Wastewater and Urine Samples

In order to show the suitability of the proposed method for the determination of legislated aromatic amines in real-world, samples with different matrix composition (i.e. two textiles, effluents from a textile factory and urine from a healthy individual) were analyzed according to the procedure described in Supporting Information. Table 2 shows the results obtained, expressed as the mean value of triplicate determinations along with their corresponding standard deviations. This table also includes method detection limits and

1
2
3 reproducibility (three determinations by three days), as well as the recoveries obtained in
4
5 the analysis of spiked samples.
6
7

8 Up to 3 different aromatic amines were found in textiles: benzidine, anisidine and
9 toluidine in concentrations ranging from 1.8 to 5.4 mg kg⁻¹. These compounds are clearly
10 linked with the reductive cleavage of azo dyes as, for example, "Benzidine Yellow G" or
11 "Toluidine Blue".²⁰ Regarding urine, three aromatic amines were found, anisidine,
12 cresidine and 4-aminobiphenyl. This result is in good agreement with recent studies that
13 have shown the occurrence of aromatic amines in the urine of not only occupational
14 exposed workers or smokers but also in the non-occupational and non-smoker population.³³
15 The two aromatic amines found in the effluent of a textile factory (i.e. 4,4'-
16 methylenedianiline and 4-aminobiphenyl) are respectively linked to the reductive cleavage
17 of dyes such as Cartasol Yellow (around 10 tones/year are imported to the EU)³⁴ and
18 benzidine-based azo dyes (e.g. Direct Black 38).³⁵ Figure S6 shows some of the extracted
19 ion chromatograms obtained from positive samples.
20
21

22 Recoveries in the range 93-123% were found for 17 ($\log K_{ow}$ from 1.34 to 4.05) out
23 of 19 aromatic amines, independently of the type of sample and spiked concentration
24 (Table 2). Recoveries for highly polar aromatic amines (e.g. DAA and DAT, $\log K_{ow}$ -0.80
25 and -0.41, respectively) were between 69 and 87%. These results show the high capability
26 of MNPs-oSUD to extract compounds within a wide polarity range.
27
28

29 Method detection limits for aromatic amines in textiles (0.007-2 mg kg⁻¹) were well
30 below the legislated limits (viz. 20-30 mg kg⁻¹),^{23,25} while those in wastewater and urine
31 were of a few ng L⁻¹ (e.g. 4-150 ng L⁻¹), except for CIA and CIT (0.8 and 1.5 µg L⁻¹,
32 respectively) owing to their lower response in mass spectrometry. Such general low MDLs
33 were all achieved without the need for solvent evaporation. Reproducibility for aromatic
34

1
2
3 amines in samples, expressed as relative standard deviation, was mostly below 15% (Table
4
5
6).
7
8
9
10

CONCLUSIONS

11
12 We have shown in this work the great extraction capabilities exhibited by the
13 hitherto unexplored combination of magnetic nanoparticles and oligomeric micelles. The
14 proficiency of these sorbents to expand the usually restricted range of extractable polarity
15 from log K_{ow} values above 4 up to highly hydrophilic negative values has been proved by
16 the extraction of 19 aromatic amines in textiles, urine and wastewater prior to their
17 determination by LC-MS/MS. The method, suitable for the routine determination of
18 aromatic amines in these types of samples, is simple, robust and matrix-independent.
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29

30 A major general advantage of “surfmers” for MNP functionalization is the
31 maintenance of the micellar structure during chemisorption, which results in magnetic
32 sorbents that offer regions of different polarity for solubilization while keeping intact their
33 structure during solute elution. The synthetic route here explored, involving simultaneous
34 nanoparticle formation and functionalization in an aqueous medium, greatly simplifies
35 obtaining magnetic sorbents in terms of time and solvent consumption. Many synthetic
36 routes are now being explored for the cooperative self-assembly of different types of
37 nanoparticles and copolymers.^{36–38}
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

50 Comparison of representative extraction and quantification features of the method
51 here proposed with those previously reported for the determination of aromatic amines in
52 textiles,^{20,39,40,41,31} urine^{42,22,14,13} and wastewater^{43,44} (Table S4) confirms the above-
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 mentioned statements. Only methods based on MS or MS/MS detection, except those using
4
5 MSPE as sorbents,^{14,13} have been considered.
6
7
8

9 Regarding textiles, reported methods have tried to surpass the limitations of
10 official methods (e.g. extraction with 80 mL tert-butylmethyl ether and need for solvent
11 evaporation)⁴⁵ using microextraction techniques.^{20,39,40,41} Major limitations of these
12 techniques are the low absolute recoveries obtained for the most polar amines,²⁰ which
13 sometimes renders in MQLs above the legislated limits,⁴⁰ and the need for time-consuming
14 quantitation (e.g. use of the standard addition method or standards subjected to the whole
15 process). Methods based on LLE also give poor recoveries for polar amines.³¹
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25

26 Methods reported for urine^{42,22,14,13} only include some of the aromatic amines here
27 investigated, all of them with intermediate or low polarity. LLE combined with GC-MS^{42,22}
28 requires repetitive extraction, solvent evaporation and analyte derivatization. The use of
29 MSPE greatly simplifies sample treatment but syntheses of the magnetic sorbents are
30 complex (e.g. 2-3 time-consuming steps in organic media) and they do not offer appropriate
31 interactions for solubilization of highly polar aromatic amines. Similar considerations can
32 be made for the determination of the target aromatic amines in wastewater.^{43,44}
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42

43 Finally, it should be highlighted that, even though it has not been assayed in this
44 work, the unique properties of MNPs-oSUD could be really fruitful for the extraction of
45 many other analytes with different functionalities and in other fields such as water
46 remediation and biomedicine, where they could exhibit a very interesting potential as drug
47 delivery systems.
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

SUPPORTING INFORMATION

Characterization techniques for multicore MNPs and oligomeric undecylenate, Figures S1-S6, and Tables S1-S4.

Acknowledgements

Authors thank the financial support provided by Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO, Project CTQ2014-53539-R) and the instrumental support provided by the Institute of Fine Chemistry and Nanochemistry and the “Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI)” from the University of Córdoba. Likewise, they thank the collaboration of Professors V. Franco from the University of Sevilla and J.M. Fernández-Rodríguez from the University of Córdoba. J. Masiá (Ontinyent, Valencia) is gratefully acknowledged for providing wastewater samples. DGG thanks MINECO for his “Juan de la Cierva – Formación” contract.

REFERENCES

- (1) Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Elst, L. V.; Muller, R. N. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064–2110.
- (2) Wierucka, M.; Biziuk, M. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2014**, *59*, 50–58.
- (3) Mamani, J. B.; Costa-Filho, A. J.; Cornejo, D. R.; Vieira, E. D.; Gamarra, L. F. *Mater. Charact.* **2013**, *81*, 28–36.
- (4) Sahoo, Y.; Pizem, H.; Fried, T.; Golodnitsky, D.; Burstein, L.; Sukenik, C. N.; Markovich, G. *Langmuir* **2001**, *17*, 7907–7911.
- (5) Del Campo, A.; Sen, T.; Lellouche, J. P.; Bruce, I. J. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *293*, 33–40.
- (6) Bulte, J. W. .; Cuyper, M. De. *Methods Enzymol.* **2003**, *373*, 175–198.

- 1
2
3 (7) Pan, B. F.; Gao, F.; Gu, H. C. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *284*, 1–6.
4
5 (8) Xie, S.; Zhang, B.; Wang, L.; Wang, J.; Li, X.; Yang, G.; Gao, F. *Appl. Surf. Sci.*
6 **2015**, *326*, 32–38.
7
8 (9) Karagoz, B.; Yeow, J.; Esser, L.; Prakash, S. M.; Kuchel, R. P.; Davis, T. P.; Boyer,
9 *C. Langmuir* **2014**, *30*, 10493–10502.
10
11 (10) Ballesteros-Gómez, A.; Rubio, S. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 9012–9020.
12
13 (11) Wang, H.; Zhao, X.; Meng, W.; Wang, P.; Wu, F.; Tang, Z.; Han, X.; Giesy, J. P.
14 *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 7667–7675.
15
16 (12) Zhao, X.; Shi, Y.; Wang, T.; Cai, Y.; Jiang, G. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1188*, 140–
17 147.
18
19 (13) Amiri, A.; Baghayeri, M.; Nori, S. *J. Chromatogr. A* **2015**, *1415*, 20–26.
20
21 (14) Jiang, C.; Sun, Y.; Yu, X.; Gao, Y.; Zhang, L.; Wang, Y.; Zhang, H.; Song, D. *J.
22 Chromatogr. B* **2014**, *947*, 49–56.
23
24 (15) Fitzgerald, P. A.; Warr, G. G. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, *179–182*, 14–21.
25
26 (16) Gambogi, R. J.; Blum, F. D. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *140*, 525–534.
27
28 (17) Paleos, C. M.; Stassinopoulou, C. I.; Malliaris, A. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 251–254.
29
30 (18) Roonasi, P.; Holmgren, A. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 5891–5895.
31
32 (19) Ahlström, L. H.; Sparr Eskilsson, C.; Björklund, E. *TrAC - Trends Anal. Chem.*
33 **2005**, *24*, 49–56.
34
35 (20) del Nogal Sánchez, M.; Santos, P. M.; Sappó, C. P.; Pavón, J. L. P.; Cordero, B. M.
36 *Talanta* **2014**, *119*, 375–384.
37
38 (21) Lin, Z.; Zhang, J.; Cui, H.; Zhang, L.; Chen, G. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 4507–
39 4510.
40
41 (22) Lamani, X.; Horst, S.; Zimmermann, T.; Schmidt, T. C. *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**,
42 *407*, 241–252.
43
44 (23) Directive 2002/61/EC of the European Parliament and of the Council of 19 July
45 2002 amending for the nineteenth time Council Directive 76/769/EEC relating to
46 restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and
47 preparations (azocolourants).
48
49 (24) U.S. Food and Drug Administration. CFR - Code of Federal Regulations Title 21.
50 Part 74 - Listing of color additives subject to certification.
51
52 (25) GB 18401-2010 China's National General Safety Technical Code for Textile
53 Products
54
55 (26) Balakrishnan, S.; Bonder, M. J.; Hadjipanayis, G. C. *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**,
56 *321*, 117–122.
57
58
59
60

- (27) Muñoz-Bonilla, A.; Marcelo, G.; Casado, C.; Teran, F. J.; Fernández-García, M. J. *Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, *50*, 5087–5096.
- (28) Mohammadi, A.; Barikani, M. *Mater. Charact.* **2014**, *90*, 88–93.
- (29) Yu, S.; Moog, G. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2781–2786.
- (30) Aksoy, T.; Erdemir, S.; Yildiz, H. B.; Yilmaz, M. *Water. Air. Soil Pollut.* **2012**, *223*, 4129–4139.
- (31) Sutthivaiyakit, P.; Achatz, S.; Lintelmann, J.; Aungpradit, T.; Chanwirat, R.; Chumanee, S.; Kettrup, A. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *381*, 268–276.
- (32) Martínez-Galera, M.; López-López, T.; Gil-García, M. D.; Martínez-Vidal, J. L.; Picón-Zamora, D.; Cuadros-Rodríguez, L. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *375*, 653–660.
- (33) Riedel, K.; Scherer, G.; Engl, J.; Hagedorn, H.-W.; Tricker, A. R. *J. Anal. Toxicol.* **2006**, *30*, 187–195.
- (34) 4'4'-Methylenedianiline, United Nations Environment Programme Publications, Available on: <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/101779.pdf>
- (35) Manning, B. W.; Cerniglia, C. E.; Federle, T. W. *Appl. Environ. Microbiol.* **1985**, *50*, 10–15.
- (36) Yang, C.; Li, Q.; Cai, C.; Lin, J. *Langmuir* **2016**, *32*, 6917–6927.
- (37) Li, Y.; Koshizaki, N.; Wang, H.; Shimizu, Y. *ACS Nano* **2011**, *5*, 9403–9412.
- (38) Dong, H.; Yan, F.; Ji, H.; Wong, D. K. Y.; Ju, H. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1173–1179.
- (39) Yang, L.; Yiwei, W.; Caiying, L.; Yan, Z. *J. Sep. Sci.* **2013**, *36*, 947–952.
- (40) Cioni, F.; Bartolucci, G.; Pieraccini, G.; Meloni, S.; Moneti, G. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 1833–1837.
- (41) Zhang, Q.; Wang, C.; Bai, H.; Wang, X.; Wu, T.; Ma, Q. *J. Sep. Sci.* **2009**, *32*, 2434–2441.
- (42) Weiss, T.; Angerer, J. *J. Chromatogr. B* **2002**, *778*, 179–192.
- (43) Del Nogal Sánchez, M.; Sappó, C. P.; Pavón, J. L. P.; Cordero, B. M. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *404*, 2007–2015.
- (44) Singh, V.; Gupta, M.; Jain, A.; Verma, K. K. *Polymer (Guildf).* **2003**, *1010*, 243–253.
- (45) EN 14362-1:2012 Textiles-Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants, Beuth Verlag, Berlin, **2012**.

1
2
3 **Table 1. Characteristics of MNPs-oSUD Synthesized under Different NH₃:Fe Molar Ratios**
4 **and Amounts of Oligomeric Undecylenate (oSUD)**
5
6

Reaction conditions	^c Magnetic core size (nm)	^d oSUD (% w/w)	MNP-oSUD size		
			^e R _g (nm)	^f R _H (nm)	^g ρ
^a NH ₃ :Fe molar ratio					
3	15.3±0.4	27	60	107	0.56
4	10.1±0.3	48	45	103	0.44
5	7.5±0.2	49	73	97	0.75
6	14.0±0.4	45	41	95	0.43
7	14.1±0.4	25	41	98	0.42
<u>^boSUD (g)</u>					
2	9.0±0.2	30	43	86	0.50
3	7.5±0.2	49	73	97	0.75
4	10.0±0.3	37	46	84	0.55

24 Synthetic conditions: ^{a,b} Reaction at 80°C for 60 min; ^aoSUD: 3 g; ^bNH₃:Fe molar ratio: 5. ^c Obtained by HR-TEM. ^d
25 oSUD in MNP-oSUD. ^eRadius of gyration obtained by asymmetric flow field flow fractionation with multi-angle light
26 scattering (AF4-MALS). ^fHydrodynamic radius obtained by dynamic light scattering (DLS). ^gShape factor: R_g/R_H. In
27 bold, optimum conditions.

1
2 **Table 2. Mean Concentrations ± Standard Deviations^a (X±SD) of the Aromatic Amines Found in Textiles, Wastewater from a Textile Factory and**
3 **Human Urine; Recoveries ± Standard Deviations^a (R±SD) Obtained upon Spiking with the Target Analytes; Method Detection Limits and**
4 **Reproducibility^b (RSD)**

SAMPLE	DAA	DAT	BEN	ODA	ANI	Tol	MDA	DAN	CIA	DMB	CRE	TD _A	2NA	CIT	MDT	TMA	ABP	DCB	DCM
<i>Textiles</i>																			
7 <i>MDL (mg kg⁻¹)</i>	0.03	0.03	0.007	0.03	0.08	0.08	0.02	0.01	1.3	0.01	0.1	0.02	0.2	2.0	0.02	0.1	0.08	0.02	0.3
8 ^c RSD (%)	7.7	4.3	2.0	14	4.4	11	5.0	3.9	12	15	3.2	5.2	16	11	9.9	7.4	1.7	3.2	12
9 <i>Yellow cloth</i>																			
11 X±SD (mg kg ⁻¹)	nd	nd	1.8±0.1	nd	3.0±0.3	5.4±0.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12 ^d R±SD (%)	79±2	74±2	100±1	95±1	102±2	103±3	102±1	93±1	100±12	109±2	103±3	108±2	108±3	95±11	110±3	107±2	103±3	98±2	98±2
13 <i>Blue Jeans</i>																			
16 X±SD (mg kg ⁻¹)	nd	nd	nd	nd	nd	4.0±0.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
18 ^d R±SD (%)	80±2	87±2	100±1	111±1	108±2	107±3	102±1	116±1	118±14	103±2	112±3	105±2	115±3	111±12	117±3	96±2	110±3	95±2	103±2
<i>Urine</i>																			
22 ^h MDL (μg L ⁻¹)	0.005	0.015	0.004	0.02	0.075	0.06	0.015	0.007	0.8	0.005	0.075	0.01	0.150	1.5	0.008	0.060	0.05	0.015	0.25
23 X±SD (μg L ⁻¹)	nd	nd	nd	nd	0.23±0.03	nd	nd	nd	nd	nd	13±1	nd	nd	nd	nd	nd	29±3	nd	nd
24 ^e R±SD (%)	75±9	80±11	97±5	106±6	111±14	99±19	100±4	109±6	<LOQ	94±9	112±21	101±8	95±17	<LOQ	110±10	107±14	102±19	92±16	100±11
26 ^f R±SD (%)	80±2	75±2	112±2	118±2	107±2	116±3	111±1	118±1	100±12	122±3	100±3	107±2	118±3	95±11	122±3	93±2	116±3	112±2	93±1
28 ^g RSD (%)	12	11	6.0	7.8	7.7	3.2	2.5	1.3	7.2	5.4	3.9	2.8	3.2	9.1	6.7	8.7	6.4	3.5	3.6
<i>Wastewater</i>																			
31 X±SD (μg L ⁻¹) ⁱ	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.34±0.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	25±2	nd	nd
32 ^c RSD (%)	69±7	77±9	101±5	105±6	93±11	91±15	115±7	100±5	<LOQ	104±9	96±17	108±8	102±20	<LOQ	117±9	100±15	111±15	89±16	99±11
34 ^f R±SD (%)	74±2	83±2	94±1	123±2	96±2	106±3	119±1	116±1	118±14	100±2	115±3	111±2	120±3	95±11	122±3	98±2	103±3	100±2	108±2
35 ^g RSD (%)	9.3	13	15	1.9	5.0	15	8.4	2.2	7.9	2.6	2.1	3.4	1.9	8.7	11	19	8.3	6.4	9.0

37
38 nd: non detected, ^a n= 3; ^b Three days, 3 measurements each; Spiked concentrations of each aromatic amine: ^c 0.5 mg kg⁻¹; ^d 15 mg kg⁻¹; ^e 2 μg L⁻¹, ^f 330 μg L⁻¹;
39 ^g 2 μg L⁻¹; ^h Method detection limits for urine and wastewater.

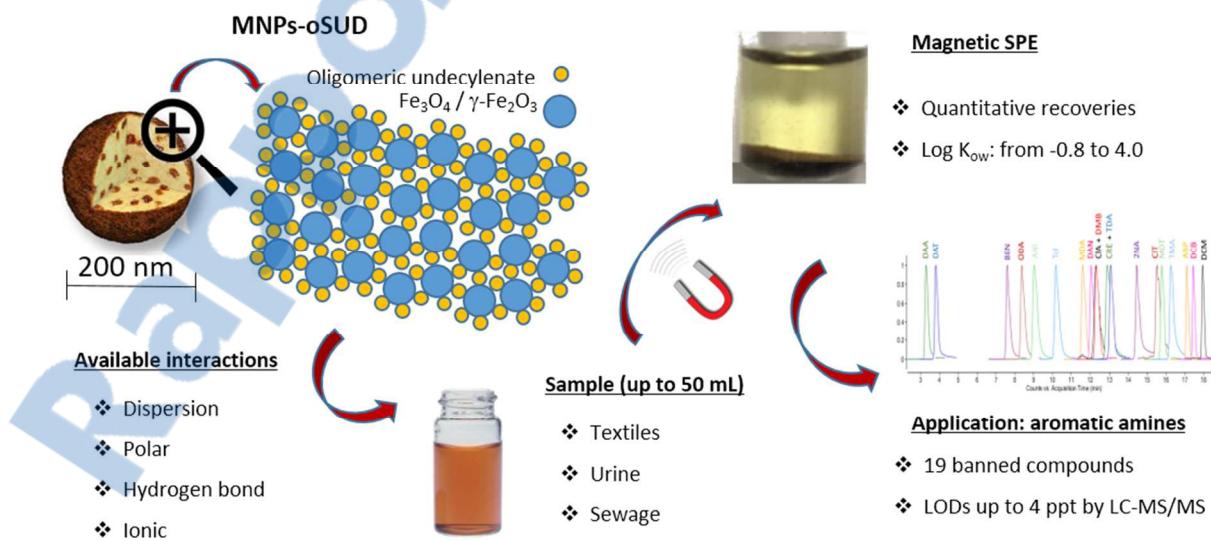
1
2
3
4
5
6
7 **FIGURE CAPTIONS**
8
9
10
11
12
13

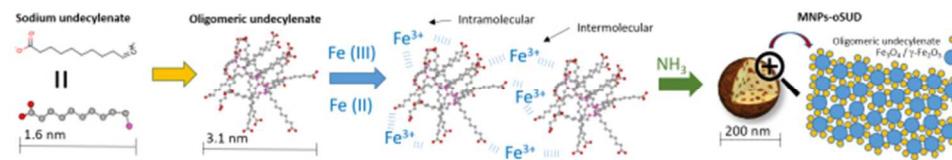
Figure 1. Schematic illustration of the synthesis of MNPs-oSUD

Figure 2. (A) HR-TEM image of a MNP-oSUD particle synthetized under optimum conditions, (B) histogram of the magnetic core size distribution, and (C) energy-dispersive X-ray spectra of oSUD and magnetic domains.

Figure 3. (A-D) Recoveries obtained for five aromatic amines from distilled water as a function of the (A) amount of MNP-oSUD/ μg analyte, (B) sample pH, (D) extraction time and (C) type of solvent elution. (E,F) Average recoveries obtained for the 19 target aromatic amines from urine and wastewater as a function of the (E) amount of MNP-oSUD/mL sample and (F) sample volume.

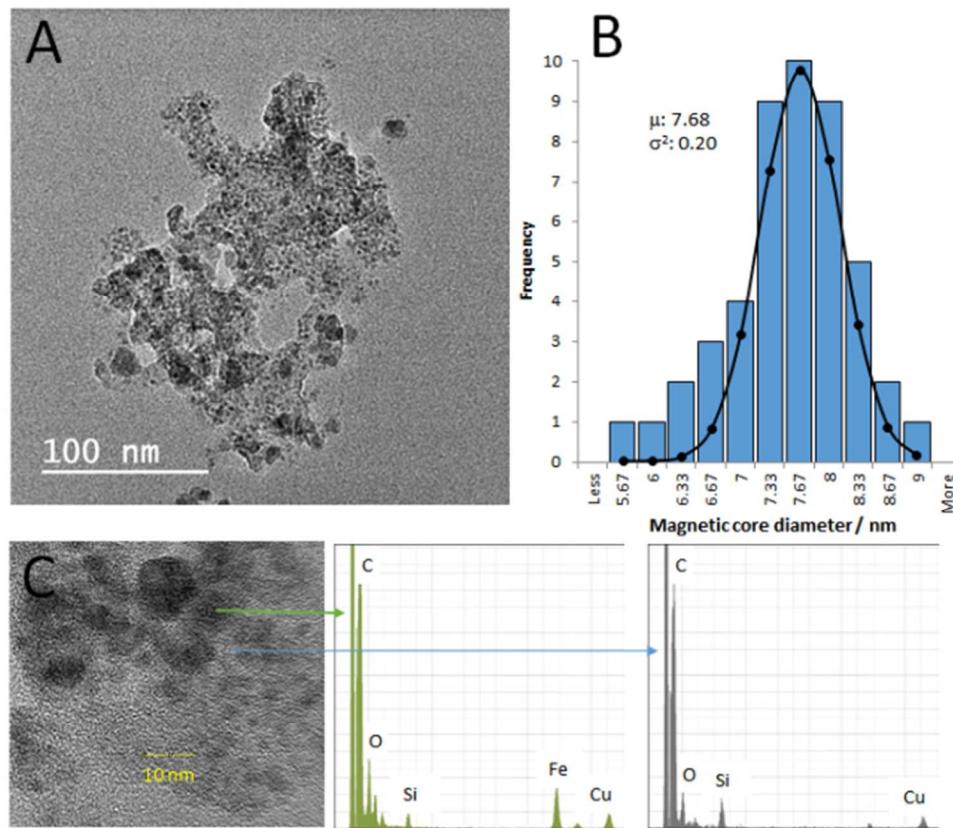
32
33
34
35
36
37 **For TOC only / Graphical abstract**
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60





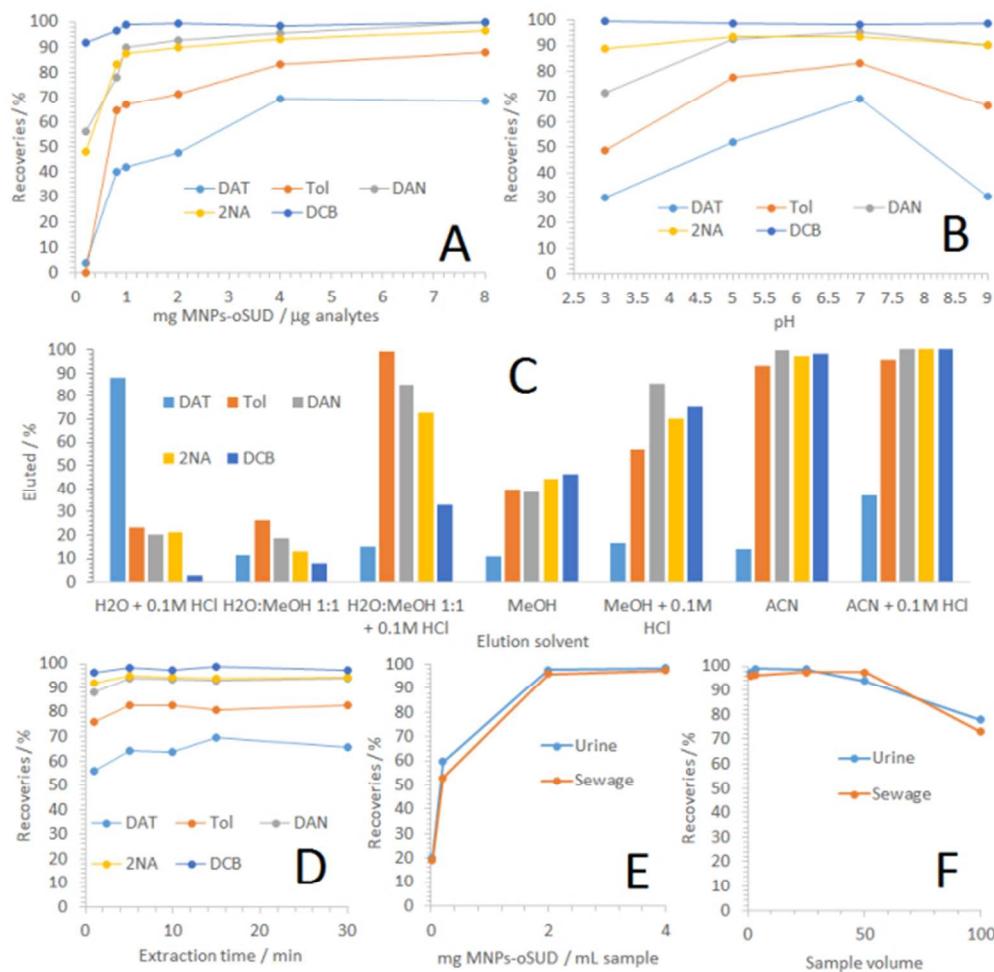
Schematic illustration of the synthesis of MNPs-oSUD

177x32mm (96 x 96 DPI)



(A) HR-TEM image of a MNP-oSUD particle synthetized under optimum conditions, (B) histogram of the magnetic core size distribution, and (C) energy-dispersive X-ray spectra of oSUD and magnetic domains.

191x164mm (89 x 89 DPI)



(A-D) Recoveries obtained for five aromatic amines from distilled water as a function of the (A) amount of MNP-oSUD/µg analyte, (B) sample pH, (D) extraction time and (C) type of solvent elution. (E,F) Average recoveries obtained for the 19 target aromatic amines from urine and wastewater as a function of the (E) amount of MNP-oSUD/mL sample and (F) sample volume.

224x218mm (76 x 76 DPI)

RESUME

la synthèse des NMP/PUDS pour la première fois grâce à la méthode simultanée a mis en évidence que les NPM hybrides obtenues sont stabilisées par le greffage de l'oligomère qui induit ainsi deux phénomènes : stabilisation électrostatique et stérique. Le taux absorbé de PUDS à la surface des NPM a atteint une valeur optimum de 49%. Les tailles moyennes obtenues par MET et DRX varient respectivement entre 3,9 et 4,3 nm selon la méthode utilisée. Par contre, les mesures effectuées par DDL permettent d'obtenir un rayon moyen ~ 100nm. Ainsi, les NPM/PUDS apparaissent comme des clusters composés de noyaux de magnétite ayant une taille moyenne ~3,9 nm entourés par une couronne plus ou moins hétérogène composée de micelles d'oligomère. A partir des mesures zétamérie et de magnétométrie, il s'est avéré que la stabilité colloïdale et structurale bien particulière de ces nanoparticules hybrides est liée non seulement au caractère superparamagnétique des NPM, mais également aux propriétés particulières des micelles de PUDS. C'est cette structure bien particulière qui a permis l'application de ces nouvelles NMP en tant qu'adsorbants dans la séparation et l'analyse de plusieurs amines aromatiques (AA). La forte densité des micelles et la variété des interactions mise en jeu par cet adsorbant, l'a rendu très performant pour l'extraction de dix neuf AA dans une large gamme de polarité, présents dans des textiles, l'urine et des eaux usées. La détection et la séparation de différentes AA présentes dans des échantillons pollués bien au-dessous des niveaux autorisés par l'UE.

Mots clés :

Nanoparticules hybrides; Magnétite; Amines aromatiques; Extraction; Phase solide magnetique; Micelle polymérique; Chromatographie en phase liquide en tandem; PUDS; DRX; MET.