CHAPITRE I :

Synthèse bibliographique

1. Définition des nanoparticules

Les termes nanoparticules et nanomatériaux sont dérivés du mot grec ancien (νᾶνος, nanos), qui signifie petit **(Zhypargul, 2017).** La définition des nanoparticules diffère selon les matériaux, les champs et les applications concernés. Dans le sens le plus étroit, ils sont considérés comme des particules de taille inférieure à 100 nm (1 nm = 10^{-9}m) **(Masuo et *al*., 2007 ; Egorova et *al*., 2016).** Ils sont des groupes d'atomes (contiennent 10^3 à 10^6 atomes), d'ions ou de molécules, généralement avec des dimensions de l'ordre de 1-20 nm et un diamètre de 10 à 50 nm. Ils sont formés par la plupart des éléments du tableau périodique et peuvent être classés en fonction des types d'atomes qui les composent et de la nature de la liaison **(Roy et Wilcoxon, 2012 ; Egorova et *al*., 2016).**

2. Origines des nanoparticules

On distingue trois sources de nanoparticules :

2.1. Nanoparticules d'origine naturelle

Une quantité non négligeable des NPs présentes dans l'environnement ont une origine naturelle bien que leur proportion soit plus faible par rapport à l'émission potentielle des NPs manufacturées. Dans l'atmosphère, les NPs proviennent des processus de nucléation et de condensation des gaz et des vapeurs. Les processus de combustion, d'érosion et le volcanisme libèrent des particules ultrafines comportant également une proportion de particules nanométriques jouant un rôle non négligeable dans les processus naturels, dans les systèmes aquatiques, dans les sols et les sédiments **(Buffet, 2012)**.

2.2. Les nanoparticules d'origine anthropique

2.2.1. Les nanoparticules non manufacturées

Certaines NPs sont générées par l'homme involontairement à la suite de processus ayant recours à la combustion (Tableau 01). Ces processus peuvent avoir lieu de manière industrielle lors de la production d'énergie dans les centrales thermiques, pour le transport (automobile et aviation) mais également lors de l'incinération des déchets. De plus, au quotidien l'ébullition, les fritures pour l'alimentation, les feux de chauffage produisent des NPs au niveau domestique. Ces activités génèrent des NPs notamment à proximité des grands centres urbains et industriels **(Buffet, 2012)**. D'autres sont représenté dans les particules contenues dans la fumée de soudage **(Lanone et Boczkowsk, 2010).**

2.2.2. Les nanoparticules manufacturées

L'être humain est exposé depuis toujours à des nanoparticules naturelles. Cependant, c'est seulement depuis la révolution industrielle que cette exposition est devenue élevée. Plus récemment, l'essor des nanotechnologies a entraîné une production plus importante de nanoparticules manufacturées auxquels les travailleurs peuvent être exposés mais aussi les populations en cas de dissémination dans l'environnement **(Angélique, 2008 ; Lanone et Boczkowsk, 2010).**

Tableau 01 : Principales sources de nanoparticules **(Angélique, 2008)**

Naturelles	**Anthropogéniques**	
	Non intentionnelles	**intentionnelles**
Conversions gaz/particules	Combustion des moteurs	Nanomatériaux manufacturés
Feux de foret	Centrales électriques	Nanoparticules, nanotubes,
Lave de volcan	Incinérateurs	Nanofilms
Virus	Avions	Métaux, semiconducteurs
Magnetites biogéniques : Bactéries, protozoaires, **mollusques,** arthropodes, poissons, oiseaux, cerveau humain	Fumés de métaux (soudage, etc...) Fumés de polymères Autres fumées Surface chauffées	Oxydes métalliques, carbone
Ferretine	Fritues, grillades Moteur électrique	

3. Synthèses des nanoparticules

Certains nanomatériaux sont produits en très grandes quantités (ex : noir de carbone, SiO_2, TiO_2, ZnO, l'oxyde de fer, …etc.) tandis que d'autres, qui encore des matériaux technologiquement importants (ex : Ag, Ce-oxydes, CdSe) sont produites en quantités beaucoup plus petites **(Lang et *al*., 2017).**

Les nanoparticules peuvent être fabriquées par réduction de taille de fragments de métaux ou d'oxydes, généralement par des méthodes physiques (approche "top-down") ou par des processus de nucléation et de croissance à partir d'atomes isolés (approche "bottom-up") **(Philippot, 2004).**

3.1. Approche ascendante « Bottom-up »

L'approche ascendante « Bottom-up » vise à construire atome par atome ou molécule par molécule (Figure 01) une structure nanoparticulaire (**Buffet, 2012)**.

3.2. Approche descendante « Top-down »

La deuxième approche dite descendante ou « Top-down » consiste à diviser une grande structure en de multiples structures de manière répétée afin d'obtenir des particules nanométriques (Figure 01). La destruction est réalisée par action mécanique, chimique ou par volatilisation par ablation laser ou par four, suivie de la condensation des éléments volatilisés **(Buffet, 2012)**.

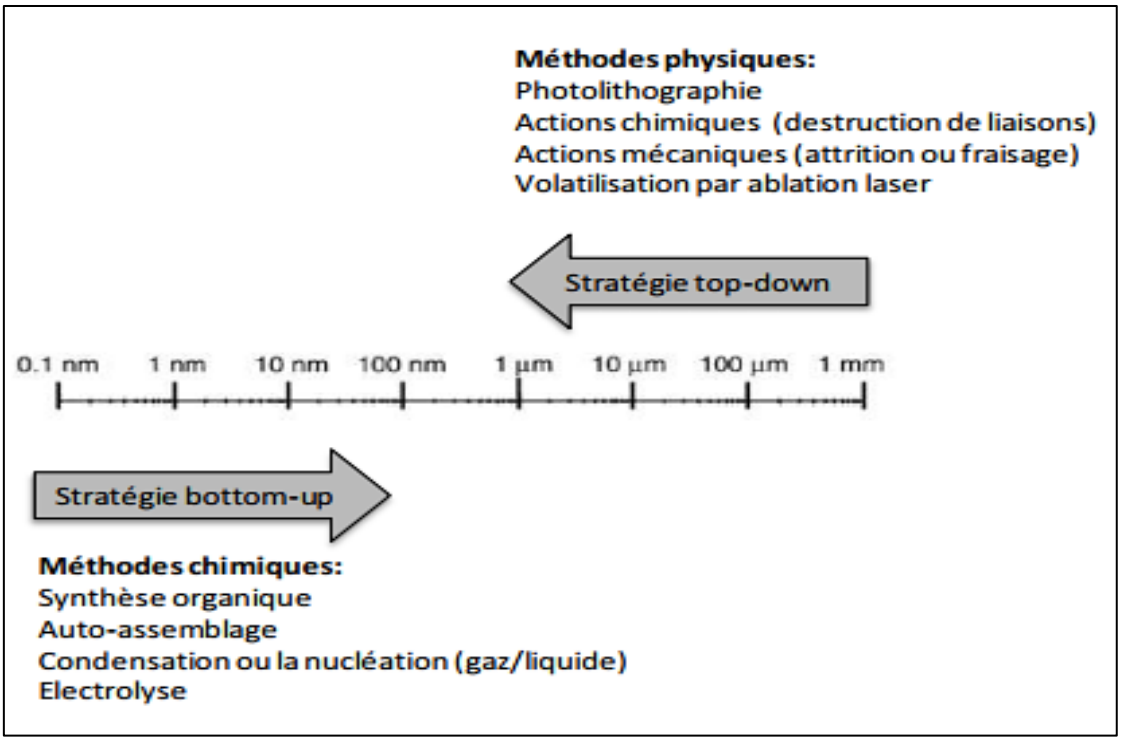


Figure 01 : Stratégies bottom-up et top-down **(Buffet, 2012)**.

4. Applications des nanoparticules

4.1. Applications biomédicales

L'utilisation de nanoparticules permet une libération intracellulaire du principe actif et peut permettre de franchir des barrières biologiques **(Quignard, 2012).** Selon leurs propriétés physiques, chimiques, thermiques et mécaniques mésoscopiques uniques, les nanoparticules superparamagnétiques offrent un potentiel élevé pour plusieurs applications biomédicales **(Gupta A K et Gupta M, 2005**), telles que : développement d'agents antimicrobiens, de marqueurs biologiques pour la recherche et le diagnostic, de procédés de séparation biomagnétiques, des vecteurs d'administration de médicaments, des milieux de

contraste pour l'imagerie par résonance magnétique, des dispositifs orthopédiques et des écrans de protection solaire. En ce qui concerne les soins de santé, les nanomatériaux permettront de réaliser des moyens de diagnostic miniaturisés implantés afin d'obtenir des diagnostics précoces, en chirurgie, d'améliorer l'ingénierie tissulaire et les implants avec des revêtements améliorant la biocompatibilité et la bioactivité, l'analyse d'ADN, la construction d'appareils d'ultraprécision, des systèmes d'analyse et de positionnement, des meilleurs systèmes optiques, des biopuces à haute densité, la biodétection des pathogènes, la détection des protéines…**(Pailleux, 2012).**

4.2. Électronique et communication

Les nanoparticules sont utilisées pour produire les mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés, nouvelles cellules solaires, batteries et cellules à combustion, des composantes digitales logiques, des écrans plats à éclairement brillant, un couplage silice/substances organiques **(Pailleux, 2012).**

4.3. Chimie et matériaux

Le développement des nanocomposites à matrice polymère, élargissement des domaines d'application des polymères et amélioration de certaines propriétés (allègement et renforcement des structures, amélioration des propriétés optiques, augmentation de la durabilité, mais également résistance au feu, aux températures élevées et aux chocs thermiques). Le but est d'obtenir des céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels et plus efficaces, des technologies de collage sans colle, de nouvelles technologies de soudage, des couches fonctionnelles (antiadhésif, antistatique, etc.), des peintures, vitres et vêtements, photo-actifs et autonettoyants, etc. **(Pailleux, 2012).**

4.4. Transport

Les NPs sont utilisées pour réduire le poids des véhicules, augmenter la résistance des pièces automobiles (rayures), augmenter la tenue à la température de certaines pièces, diminuer la consommation d'énergie, limiter les émissions de gaz à effet de serre et augmenter la sécurité et le confort des passagers. Également utilisé dans l'aéronautique et spatial pour améliorer la performance et diminuer le poids des matériaux, augmenter la durée de vie, diminuer la consommation et améliorer la performance des moteurs **(Pailleux, 2012).**

4.5. Cosmétiques

Les nanoparticules peuvent être utilisées dans le domaine de cosmétiques pour améliorer les propriétés des produits cosmétiques telles que la tenue, la transparence, la

brillance et les propriétés optiques (filtration des rayonnements ultraviolets, tenue des crèmes solaires à l'eau, adaptation à l'environnement par effet photochromique, nouveaux effets visuels, anti-vieillissement de la peau **(Pailleux, 2012).** Depuis longtemps les particules de silice sont utilisées dans les formulations cosmétiques pour améliorer les propriétés rhéologiques des émulsions. Les particules de silice utilisées peuvent aussi être entourées d'une couche d'un autre oxyde (majoritairement du dioxyde de titane ou des oxydes de fer) pour améliorer le confort sur la peau ainsi que l'absorption de pigments **(Quignard, 2012).**

4.6. Énergique

On utilise les NPs aussi pour amélioration des performances des systèmes énergétiques, développement d'énergie propres, économies d'énergie, développement de matériaux pour le stockage de l'hydrogène, cellules photovoltaïques, éclairage plus économique, matériaux isolants plus efficaces… **(Pailleux, 2012).**

4.7. Alimentaire

L'utilisation des nanoparticules atteint les aliments où ils sont utilisés pour revêtement imperméable, membranes pour le traitement des liquides alimentaires, marquage pour la traçabilité **(Pailleux, 2012).**

4.8. Environnemental

L'une des applications environnementales les plus prometteuses et les plus développées de la nanotechnologie est l'assainissement et le traitement de l'eau, dans lesquels les nanomatériaux purifient l'eau par divers mécanismes, y compris l'adsorption des métaux lourds toxiques, des composés nocifs et autres polluants, l'élimination et l'inactivation des pathogènes, et la transformation des matériaux toxiques en composés moins toxiques **(Zhypargul, 2017).**

5. Les effets des nanoparticules sur l'homme et l'environnement

Les nanoparticules sont aujourd'hui au cœur de multiples débats quant à leur toxicité. Cette inquiétude grandissante quant à leurs effets sur notre santé est liée à leur utilisation de plus en plus massive que ce soit dans l'alimentation, les produits cosmétiques ou encore les protections solaires. En effet, du fait de leur taille nanométrique, ces particules peuvent pénétrer les barrières physiologiques (respiratoire, encéphalique, cutanée ou digestive) beaucoup plus facilement que leur pendant massif **(Vichery, 2012)**.

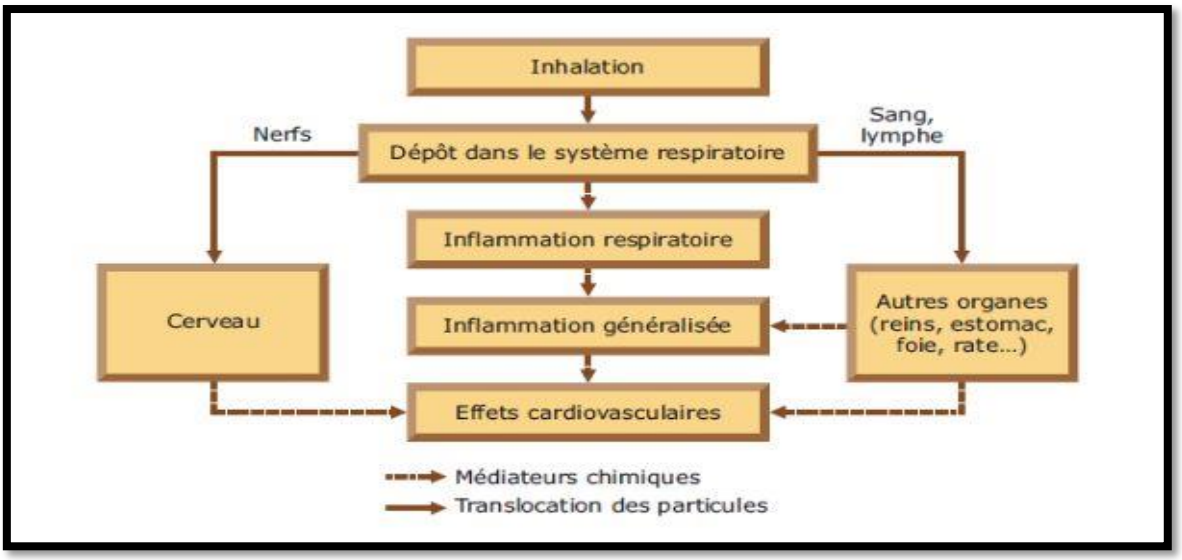


Figure 02 : Principaux effets des nanoparticules sur l'homme

(http://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/effets-sante.html)

Pour l'environnement, Les travaux concernant le devenir des nanoparticules dans l'environnement et leurs effets sur les écosystèmes sont encore très rares. Des études commencent à montrer l'impact que pourrait avoir les nanoparticules sur l'environnement, le relargage des nanoparticules peut s'effectuer sous forme de poussières ou de suspension liquide au moment de leur fabrication, par abrasion ou l'altération des structures qui les maintiennent, par rejet d'effluents liquides ou gazeux par les installations de production ou de traitement **(Baratli, 2015)**.

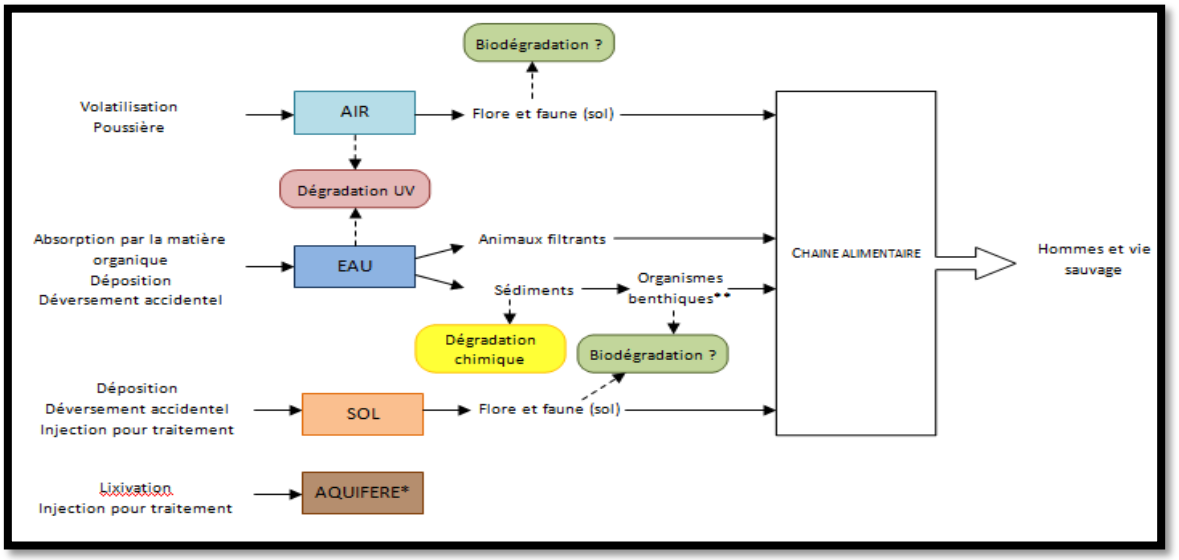


Figure 03 : Les effets des nanoparticules sur l'environnement. **(http://uved.univ-nantes.fr/GRCPB/sequence2/html/chap3_part12_3.html)**

6. Les nanoparticules d'oxyde métallique

Il en existe de nombreuses natures, mais les plus courantes, car produits à grande échelle, sont : les oxydes de titane, les oxydes de fer, les oxydes de zinc, les oxydes d'aluminium et la silice. Ils sont utilisés tels quels ou enrobés, principalement dans le domaine de la rhéologie, des plastiques et du caoutchouc en tant qu'agents actifs et d'additifs (SiO_2), des crèmes solaires (TiO_2, ZnO) et de pigments pour la peinture (TiO_2). D'autres oxydes métalliques sont également produits dont les oxydes de cérium, de fer, de cuivre, de zirconium, d'aluminium, de nickel, d'antimoine, de baryum, de manganèse de même que des nano-argiles **(Claude et *al*.,2010).**

6.1. Nanoparticules d'oxyde de fer

L'oxyde de fer c'est un matériau bon marché non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. **(Henning, 2016**). C'est le quatrième élément le plus abondant dans la nature et dans la croûte terrestre (roche, minerai), dans l'eau (érosion par l'eau, rivières ...) et dans les organismes biologiques (corps humain, animaux, plantes). Les oxydes de fer peuvent être classifiés dans 16 formes minérales. A l'état naturel, l'oxyde de fer a de nombreuses phases en l'occurrence l'oxyde ferrique (Fe_2O_3), l'oxyde ferro- ferrique (Fe_3O_4) et l'oxyde ferreux (FeO). Elles sont les principales formes, le plus utilisées dans diverses applications dans la vie quotidienne. **(Bazine, 2017).**

6.1.1. Applications d'oxyde de fer

Les oxydes de fer sont utilisés dans des nombreuses disciplines de recherche due à leurs abondances et leurs propriétés biochimique et la participation dans des nombreux processus biologiques essentiels. Ils sont utilisés dans la synthèse des pigments pour la peinture de céramique et de porcelaine. Des catalyseurs pour la synthèse industrielle, dans des applications biomédicales, dans le domaine de l'imagerie par résonance magnétique et des agents thérapeutiques pour le traitement du cancer **(Henning, 2016).**

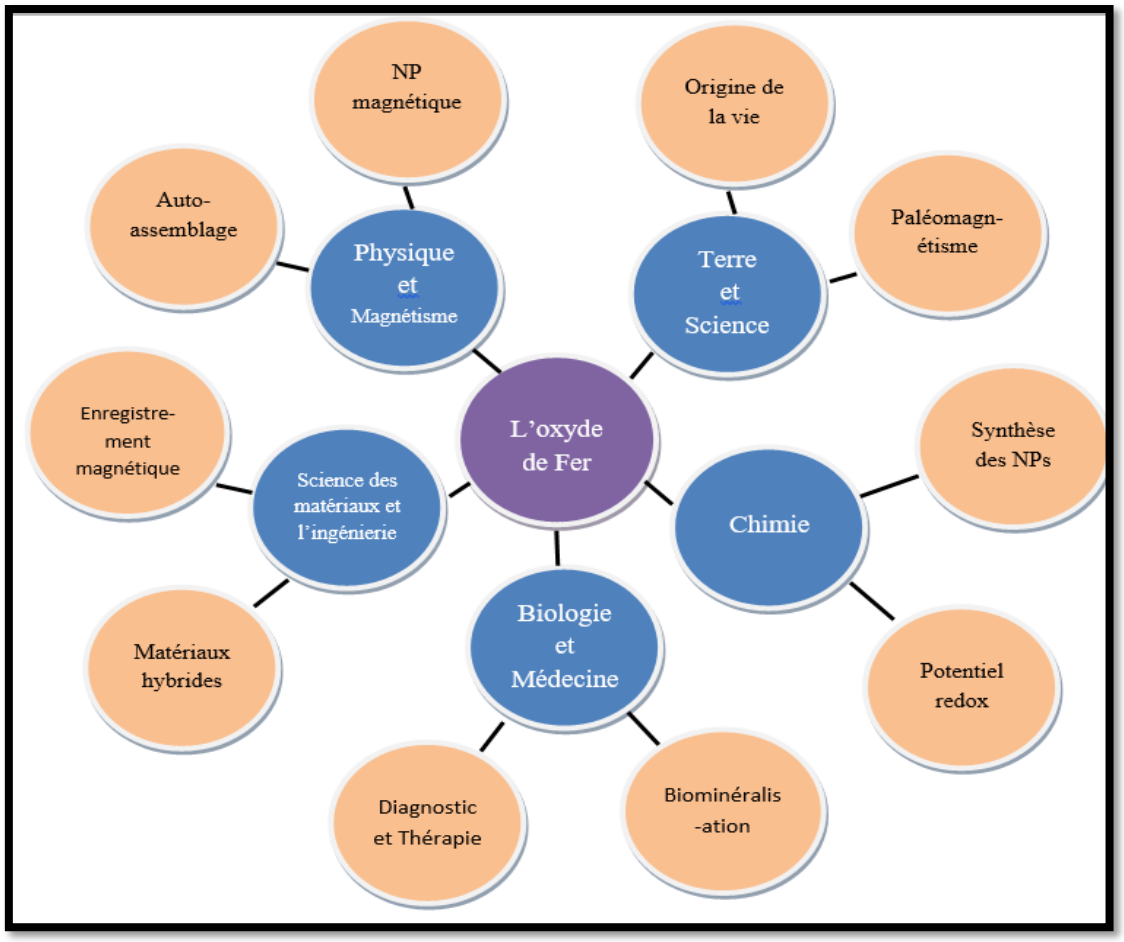


Figure 04 : Les oxydes de fer au cœur d'un intérêt pluridisciplinaire **(Faivre et Frankel, 2016)**

6.1.2. La toxicité de nanoparticule d'oxyde de fer

La cytotoxicité attribuée aux nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer est considérée comme dose-dépendante et elle est associée à divers effets. Les nanoparticules d'oxyde de fer peuvent interférer avec les interactions normales de la surface cellulaire lorsqu'elles sont attachées à la membrane externe. D'autres effets cytotoxiques possibles peuvent apparaître d'un déséquilibre des ions de fer cytoplasmiques qui peut provoquer un stress oxydatif entraînant une toxicité cellulaire, une altération du métabolisme cellulaire et une augmentation concomitante de l'apoptose **(Agotegaray et lassalle, 2017).**

Une fois que les nanoparticules atteignent la cellule, elles sont collectées ou métabolisées. Ils peuvent conduire à différentes sources possibles de toxicité. Les produits de décomposition peuvent interagir avec différents composants du corps ou des cellules. Les nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer induisent des dommages oxydatifs sur l'ADN d'une lignée cellulaire épithéliale pulmonaire humaine **(Agotegaray et lassalle, 2017).**

6.2. Nanoparticules de SiO_2

Le silicium (Si) est un élément chimique caractérisé comme un métalloïde tétravalent. C'est le huitième élément le plus commun dans l'univers en termes de masse. Cependant, il est rarement sous forme pure dans la croûte terrestre parce que le silicium n'existe pas en tant que minéral pur en raison de la réaction facile avec l'oxygène et l'eau à température ambiante. Dans notre planète, l'oxyde de silicium est largement distribué, 26% de la croûte et le deuxième composé le plus abondant après l'oxygène. Le dioxyde de silicium, SiO_2, est connu sous le nom de silice. Il peut être trouvé seulement polymérisé ou en combinaison avec d'autres métaux connus sous le nom de silicates. Dans la nature, il est généralement sous la forme de quartz, et le plus grand composant de sable. Il existe également d'autres formes cristallines de SiO_2 telles que la tridymite et la cristobalite et aussi exister sous des formes amorphes. On peut trouver également dans le squelette de certains organismes vivants. Par exemple, les éponges siliceuses (les *Demospongiae* et les *Hexactinellida*) sont des métazoaires dont le squelette inorganique est formé par de la silice amorphe **(Agotegaray et lassalle, 2017).**



Figure 05 : Différentes formes de silice naturelle **(Agotegaray et lassalle, 2017)**

Actuellement, le silicium est considéré comme un oligo-élément essentiel à la vie chez l'homme, étant le plus abondant dans l'organisme après le fer et le zinc. Des études biologiques liées à l'importance du silicium en biologie ont débuté dans l'année 1970, révélant que la déficience alimentaire en silicium entraînerait des altérations du tissu conjonctif et du système squelettique **(Agotegaray et lassalle, 2017).**

6.2.1. Applications de SiO_2

Ils trouvent les nanoparticules de SiO_2 dans les puces d'ordinateur, les peintures, les céramiques de caoutchouc, l'industrie métallurgique, les systèmes photovoltaïques au silicium et même en médecine et ingénierie tissulaire en tant qu'implants de silicone **(Agotegaray et lassalle, 2017).**

6.2.2. La toxicité des nanoparticules de SiO_2

Pendant longtemps, la recherche sur la silice et les dérivés a été axée sur leurs effets toxiques. Celles-ci étaient dues à l'inhalation de poussières contenant de la silice, responsable de la silicose qui est une maladie inflammatoire des poumons à l'origine de la fibrose et de la dyspnée chronique. La toxicité orale est également possible par ingestion de silice cristalline ou amorphe **(Agotegaray et lassalle, 2017).**

Après plusieurs études de recherche pionnières visant à évaluer la toxicité des nanoparticules de silice ont été réalisées dans des cultures cellulaires. Les auteurs ont observé que les plus petites nanoparticules de SiO_2 induisaient des agrégats nucléoplasmiques de topoisomérase I qui résolvent les problèmes topologiques émergeant lors de la réplication de l'ADN, la transcription, l'assemblage de la chromatine, la recombinaison et la ségrégation des chromosomes. L'agrégation d'autres protéines telles que l'ubiquitine, les protéasomes, les protéines cellulaires répétées de la glutamine et la huntingtine a également été observée. Ces effets sont associés à l'inhibition de la réplication et de la transcription. D'autre part, des altérations de la viabilité cellulaire ou de l'activité du protéasome n'ont pas été observées. Les résultats obtenus dans cette étude suggèrent que des nanoparticules de silice capables d'entrer dans le noyau peuvent déclencher une pathologie subnucléaire liée à des troubles neurodégénératifs induits par des altérations de la polyglutamine **(Agotegaray et lassalle, 2017).**



Figure 06 : Mécanisme cytotoxique induit par les nanoparticules de silice magnétique

(Agotegaray et lassalle, 2017).

7. La bioaccumulation

On désigne par bioaccumulation le processus d'absorption par lequel les êtres vivants peuvent accumuler dans leur organisme des nutriments, toute autre substance présente naturellement dans son environnement ou encore un polluant organique de synthèse, quelle que soit la voie de pénétration dans l'organisme considéré **(Ramade, 2007).**

Ainsi, le concept de bioaccumulation résulte de la balance nette des processus de capture, de stockage et d'excrétion d'une substance dans un organisme, due à une exposition dans l'eau, la nourriture, le sédiment et l'air **(Neff, 2002)**.

Le processus se déroule en trois temps :

- L'assimilation.
- La bioaccumulation par l'individu à partir du milieu, ou la bioconcentration.
- La bioaccumulation entre les individus, ou bioamplification.

- **L'assimilation :**

Il existe deux voies de principale d'exposition aux polluants : la voie externe, par contact (par l'air ou l'eau…) qui provoque un phénomène d'absorption (la substance toxique reste à la surface), et la voie interne par assimilation ou absorption. La partie soluble biodisponible, assimilable, se concentre dans certains organes.

On appelle facteur de bioaccumulation F_{BA} le rapport entre la concentration d'un polluant dans les tissus d'un organe donné, à sa concentration dans le biotope. **(Ramade, 2007)**

- **La bio-concentration :**

On désigne par bioconcentration le processus par lequel une substance prélevée dans un biotope par un être vivant va se rencontrer dans l'organisme de ce dernier à des concentrations supérieures à celles auxquelles il se trouve selon le cas dans les eaux, l'air et/ou les sols **(Ramade, 2007).**

- **La bioamplification ou la biomagnification :**

La bioamplification ou la biomagnification correspond au processus de circulation du polluant dans les réseaux trophiques. En effet, les êtres vivants possèdent la propriété de stocker, à des dégrées différents, dans leurs organismes qui ont concentré un polluant, vont servir de nourriture a d'autre espèces animales qui les accumuleront à leurs tours dans leurs tissus **(Ramade, 2011).**

8. Facteurs qui favorisent la bioaccumulation

- **Les facteurs extrinsèques :** ce sont les facteurs écologiques susceptibles de modifier la forme physico chimique du polluant ou l'activité biologique. (PH, salinité, turbidité, température, éclairement, disponibilité de la nourriture). Ainsi la forme physico chimique du polluant détermine sa biodisponibilité.
- **Les facteurs intrinsèques :** les facteurs biotiques sont principalement l'appartenance à une espèce, le stade vital ou de développement, le sexe, la maturité sexuelle et l'âge **(Amirade, 2011)** .