

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des procédés

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté Par :

ZID NADIA / GUESSOUM NADA

Thème :

**Elaboration et caractérisation des nanoparticules
à partir d'extrait aqueux d'une plante
aromatique**

Soutenu publiquement le : 26/06/2021

Devant le jury composé de :

M^{me} KATTEB LAMIA

MAA (UKM Ouargla)

Présidente

M^r ROUANE AZZEDDINE

MAA (UKM Ouargla)

Examineur

M^r Goudjil Med Bilal

MCA (UKM Ouargla)

Encadreur

Année universitaire : 2020/2021



N° d'ordre :....

N° de série :....

Dédicace

Je dédié ce modeste travail à

A ma mère, source d'affectation de courage et d'inspiration qui
autant sacrifié pour me voir atteindre ce jour.

A mon père source de respect, en témoignage de ma profonde
reconnaissance pour tout l'effort et le soutien incessant qui m'a
toujours apporté.

Je souhaite que dieu les garde en bonne et parfaite santé et leur
donne une longue vie.

A mes chères sœurs et frères : SARA, DJAHIDA, BADRO,
MOHAMMED.

A Toute ma famille, mes amies et à mes collègues.

A ma chère sœur et mon binôme : NADA.

A mes enseignants et professeurs du primaire à l'université.

A tous personnes que n'aurions nommées ici et tous que connue
moi.

NADIA

Dédicace

Je dédie ce modeste travail, à mes très chers parents que m'ont soutenue tout au long de mes étude *et la confiance qu'ils m'ont toujours témoigné* et à ma grand-mère la source d'affectation, de courage et d'inspiration.

À mes frères : Taha et Djad et mes sœurs : Amina, Rahma et Selma et Khalti Lamia en reconnaissance de leur affection toujours constante.

A toute ma famille grande et petite.

Ma copine et ma binôme : « Nadia »

A mes enseignants et professeurs du primaire à l'université.

Tous ceux qui me sont chers.

Remerciement

Avant tout, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a accordé la force, la patience, le courage, la volonté et la santé sans les quelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour. Je tiens à remercier très sincèrement Mr GOUDJIL Bilal, mon encadreur et directeur de mémoire. Pour avoir dirigé mon travail avec un grand intérêt et pour la réalisation de ce travail, je le remercie vivement pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'il a fourni pendant toute la durée de ce mémoire. Je remercie également les membres de jury ; président et examinatrice qui ont accepté bien voulu assister, examiner et juger ce travail. A tous les techniciens, mes amis et les administrateurs du département de Génie de procédés Sans oublier l'équipe de laboratoires de recherche De génie de l'eau et l'environnement en milieu saharien et De génie de procédés de l'université KASDI MERBAH -OUARGLA sans n'oublie mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Résumé :

Le développement de la nanotechnologie verte génère l'intérêt des chercheurs pour la biosynthèse écologique des nanoparticules. Dans cette étude, la biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc stable a été réalisée en utilisant l'extrait de la plante *Thymus Capitatus*. Ces nanoparticules biosynthétisées ont été caractérisées à l'aide du spectrophotomètre UV-vis, de la diffraction des rayons X (XRD). La stabilité des nanoparticules d'oxyde de zinc bioréduites a été analysée à l'aide de spectres d'absorption UV-vis. On a observé que l'extrait de *thymus capitatus* peut réduire les ions de zinc dans les nanoparticules d'oxyde de zinc dans une heure du temps de réaction à température 100°C, DRX aussi confirmée la synthèse des NPs de zinc est attribués aux plans Cristallographiques de la phase cristalline ZnO. Ainsi, cette méthode peut être utilisée pour la biosynthèse rapide et écologique de nanoparticules d'oxyde de zinc stables de taille \approx 11-28 nm.

Mots clés : Nanoparticule, oxyde de zinc, synthèse verte, thymus capitatus.

Abstract :

The development of green nanotechnology is generating researchers' interest in the ecological biosynthesis of nanoparticles. In this study, the biosynthesis of stable zinc oxide nanoparticles was performed using the extract of the plant *Thymus capitatus*. These biosynthesized nanoparticles were characterized using the UV-vis spectrophotometer, X-ray diffraction (XRD). The stability of the bio-reduced zinc oxide nanoparticles was analyzed using UV-absorption spectra screw. It was observed that *thymus capitatus* extract can reduce zinc ions in zinc oxide nanoparticles within one hour of reaction time at 100 ° C temperature, DRX also confirmed the synthesis of zinc NPs is attributed to the plans Crystallographic of the crystalline phase ZnO. Thus, this method can be used for the rapid and ecological biosynthesis of stable zinc oxide nanoparticles of size \approx 11-28 nm.

Key words: Nanoparticles, Zinc oxide, Green synthesis, *Thymus capitatus*.

ملخص :

يثير تطوير تقنية النانو الخضراء اهتمام الباحثين بالتخليق الحيوي البيئي للجسيمات النانوية. في هذه الدراسة، تم إجراء التخليق الحيوي لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المستقرة باستخدام مستخلص نبات *Thymus capitatus*. تم تمييز هذه الجسيمات النانوية المُصنَّعة حيويًا باستخدام مقياس الطيف الضوئي UV-vis والأشعة السينية (XRD)، وتم تحليل ثبات الجسيمات النانوية من أكسيد الزنك الحيوي باستخدام أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية. لوحظ أن مستخلص الغدة الصعترية يمكن أن يقلل أيونات الزنك في الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك خلال ساعة واحدة من وقت التفاعل عند درجة حرارة 100 درجة مئوية، كما أكد DRX أن تخليق الجسيمات النانوية لزنك NPs يُعزى إلى الخطط البلورية للمرحلة البلورية ZnO وبالتالي يمكن استخدام هذه الطريقة للتخليق الحيوي السريع والبيئي لجسيمات أكسيد الزنك النانوية المستقرة بحجم \approx 11-28 نانومتر.

الكلمات المفتاحية: جسيمات النانو، أكسيد الزنك، التوليف الأخضر، الزعيترة.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Quelques differences entre les deux structures du ZnO -----	13
Tableau I-2 : Caractéristiques cristallographiques principales du Zno -----	14
Tableau I-3 : Quelques applications de ZnO-----	15
Tableau II-1 : Position taxonomique de T. Capitatus -----	20
Tableau III-1 : Présentation de domaine spectral d'UV -----	26

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : coupe de licurgue (4 ^{ème} après J.c) -----	2
Figure I.2 : Bleu de Maya (300 à 900 J.c) -----	3
Figure I.3 : Gamme de taille des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimique et biologiques -----	5
Figure I.4 : Types des nanoparticules selon leurs dimensions -----	6
Figure I.5 : la structure cristallographique du ZnO (Wurtzite) -----	9
Figure I.6 : Structure de bandes du ZnO -----	10
Figure I.7 : Transmission optique des films minces de ZnO -----	11
Figure I.8 : Structures cristallines du ZnO (a) NaCl (Rocksalt) (b) Zinc blende et (c) Wurtzite -----	12
Figure I.9 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite)-----	13
Figure II.1 : Représentation schématique en photo de T. Capitatus -----	19
Figure III.1 : Organigramme de procédure expérimentale-----	23
Figure III.2 : Les étapes de la synthèse verte en utilisation thymus capitatus-----	26
Figure III.3 : Images d'un spectrophotomètre ultraviolet (DR 6000)-----	27
Figure III.4 : Schéma de diffraction de rayons X sur les plans réticulaire -----	28
Figure III.5 : Spectre UV-Visible de l'absorbance des NPs synthétisés par l'extrait de thymus capitatus à C (ZnO =0.4g/100ml) -----	29
Figure III.6 : Spectre UV-Visible de l'absorbance des NPs synthétisés par l'extrait de thymus capitatus à C (ZnO =0.8g/100ml) -----	29
Figure III.7 : Spectre UV-Visible de l'absorbance des NPs de ZnO synthétisés par l'extrait de thymus capitatus à c (1g/100ml)-----	29
Figure III.8 : Spectre UV-Visible de l'absorbance des NPs synthétisées par l'extrait de Phoenix Dactylifera.L synthétisée à 85°C pendant 1h pour différentes concentrations -----	30
Figure III.9 : Spectres DRX de la poudre synthétisée par la synthèse verte : 0.4g d'oxyde de zinc dans 100 ml d'extrait à 90 C° pendant 2h -----	31
Figure III.10 : Spectre DRX de la poudre synthétisée par la synthèse verte : 0.8g d'oxyde de zinc dans 100 ml d'extrait à 90 C° pendant 2h-----	31
Figure III.11 : Spectres DRX de la poudre synthétisés par la synthèse verte : 1g d'oxyde de zinc dans 100 ml d'extrait à 90 C° pendant 2h-----	32
Figure III.12 : Illustration montrant les informations du pic le plus grand (pour la concentration 0.4g/100ml) -----	33
Figure III.13 : Illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic le plus grand (pour la concentration 0.4g/100ml)-----	33
Figure III.14 : Illustration montrant les informations du pic le plus grand (pour la concentration 08g/100ml) -----	34
Figure III.15 : Illustration montrant les informations du pic le plus grand (pour la concentration 1g/100ml)-----	35
Figure III.16 : Mécanisme de formation des nanoparticules ZnO par l'extrait de thymus Capitatus -----	37

Liste des abréviations

ZnO : Oxyde de zinc.

UV : Ultraviolet visible.

DRX : La spectroscopie de diffraction de Rayon X(XDR).

ISO : L'Organisation International de Normalisation.

Zn : Zinc.

O : Oxygène.

M : Mètre.

Nm : Nanomètre ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$)

µm : Micromètre ($1\text{nm} = 10^{-6}\text{m}$).

Å : Angström ($1 \text{Å} = 10^{-9}\text{m}$).

D : Dimension (épaisseur de nano-cristal).

λ : Longueur d'onde.

NPs : Nanoparticules.

α-Fe₂O₃ : Hématite.

MeV : Milli électron volt.

P : Pression.

E_g : Energie de Gap.

K : Facteur de correction (0,9).

M : Molaire.

H : constante De Planck.

β : Longueur à mi-hauteur.

MEB : Microscope Electronique A Balayage.

Sol-Gel : Solide Gélifié.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier.

θ : L'angle de Bragg 2θ .

NPs-ZnO : Nanoparticules d'oxyde de zinc.

Sommaire

Sommaire

Dédicace-----	I
Dédicace-----	II
Remerciement -----	III
Résumé :-----	IV
Liste des tableaux -----	V
Liste des figures -----	VI
Liste des abréviations -----	VII
Sommaire -----	VIII
Introduction Générale -----	1
chapitre I. Synthèse bibliographique	
I.1 Généralités sur les nanoparticules -----	2
I.1.1. Introduction -----	2
I.1.2. L'histoire de la nanotechnologie -----	2
I.1.3. Définition des nanomatériaux et nanoparticules -----	4
I.1.4. Classement des nanomatériaux -----	5
I.1.4.1. Matériaux de dimension 0 -----	5
I.1.4.2. Matériaux de dimension 1 -----	5
I.1.4.3. Matériaux de dimension 2 -----	5
I.1.4.4. Matériaux de dimension 3 -----	5
I.2 Méthodes de synthèse des nanoparticules: -----	6
I.2.1. Synthèse des NPs par Sol-Gel -----	6
I.2.2. Synthèse par processus hydrothermal -----	7
I.2.3. Synthèse verte -----	7
I.3 L'oxyde de zinc -----	8
I.3.1. Définition -----	8
I.3.2. Propriétés générales -----	9
I.3.2.1. Propriétés structurales -----	9
I.3.2.2. Structure électronique de la bande -----	9
I.3.2.3. Propriétés optiques et photoluminescence -----	11
I.3.2.4. Propriétés cristallines -----	12
I.3.2.5. Propriétés physico-chimique de ZnO -----	14
I.3.3. L'avantage de ZnO -----	14

Sommaire

I.3.4. Applications de ZnO -----	15
I.3.5. Caractérisation Des Nanoparticules -----	16
I.3.5.1. Spectroscopie UV-visible -----	16
I.3.5.2. Diffraction des rayons X (XRD) -----	16
I.3.5.3. Spectroscopie infrarouge -----	17
I.3.5.4. Microscope électronique à balayage (MEB) -----	17
I.4 Conclusion : -----	17
chapitre II. Description botanique de Thymus Capitatus	
II.1 Introduction -----	18
II.2 Les plantes aromatiques -----	18
II.3 La famille Lamiacées -----	18
II.4 Le genre Thymus : -----	19
II.5 Description et classification systématique : -----	19
II.6 Origine et distribution : -----	20
II.7 Noms vernaculaires -----	20
II.8 Substances bioactives -----	20
II.9 Usages traditionnels -----	20
II.10 Conclusion -----	21
chapitre III. Expérimentation, résultats et discussion	
III.1 INTRODUCTION -----	22
III.2 MATERIEL ET METHODE -----	22
III.2.1. Matériel végétal -----	22
III.2.2. Produits chimiques -----	22
III.2.3. Les appareils scientifiques -----	22
III.2.4. Matériel de laboratoire -----	23
III.3 Les différentes étapes de ce chapitre -----	23
III.4 Synthèse des nanoparticules par chimie verte -----	24
III.4.1. Préparation de l'extrait de la plante -----	24
III.4.2. Préparation des NPs d'Oxyde de Zinc -----	24
III.5 Techniques de Caractérisation des nanoparticules de ZnO -----	26
III.5.1. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible -----	26
III.5.1.1. Principe -----	26
III.5.2. Diffraction des Rayons X (DRX) -----	27
III.5.2.1. Principe -----	27

Sommaire

III.6 Résultats et discussion -----	28
III.6.1. Par UV-Visible -----	28
III.6.2. Comparaison -----	30
III.6.3. Par diffraction des rayons X -----	30
III.6.3.1. La formule de Scherrer pour calculer la taille de la particule -----	32
III.6.3.2. Exemple de calcul de la taille d'une particule.....	32
III.6.4. Calcule de la taille moyenne -----	35
III.6.4.1. .Comparaison des figures -----	36
III.7 Conclusion -----	38
Conclusion générale -----	39
Références bibliographiques -----	40

Introduction Générale

Introduction générale :

Les nanosciences et les nanotechnologies représentent l'un des développements les plus prometteurs des sciences de la matière. Le préfixe « nano », qui signifie très petit en grec, Les nanoparticules relèvent de la nanotechnologie. L'intérêt croissant porté à ces systèmes provient des propriétés physiques ou chimiques particulières opérant à cette échelle, très différentes de celles du même matériau à l'état massif ou à l'état atomique. Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. Elles sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle.

Au cours des dernières années, la fabrication de nanomatériaux et leurs utilisations sont en train de devenir une technologie essentielle avec des applications dans de nombreux secteurs industriels. Les nanoparticules, en raison de leurs propriétés électriques, optiques, magnétiques, chimiques et mécaniques spécifiques, sont actuellement utilisées dans de nombreux domaines de haute technologie, tels que le secteur médical pour le diagnostic, l'antimicrobien, la délivrance de médicaments [1], ainsi que dans l'industrie électronique et optoélectronique [2] ou dans le secteur chimique pour la catalyse [3], pour la protection de l'environnement [4] et la conversion de l'énergie [5].

La synthèse des nanoparticules s'effectue habituellement par divers procédés physiques et chimiques tels que l'ablation par laser, la pyrolyse, le dépôt chimique ou physique de vapeur, le sol gel, l'électrodéposition par lithographie, la plupart étant coûteux et où nécessitant l'utilisation de solvants toxiques [6]. Récemment, de grands efforts sont faits pour utiliser des méthodes respectueuses de l'environnement pour la synthèse des nanoparticules de métaux nobles [7].

Ceci est principalement obtenu par l'utilisation d'extraits des plantes ou de fruits [8] et de bio-organismes [9]. Ces méthodes vertes sont peu coûteuses, rapides, efficaces et conduisent généralement à la formation de nanoparticules cristallines avec une variété de formes (sphères, tiges, prismes, plaques, aiguilles, feuilles, ou dendrites) avec des tailles comprises entre 1 et 100 nm. Ces caractérisation dépendant principalement des paramètres du processus, tels que la nature de l'extrait végétal et les concentrations relatives de l'extrait et du (s) sel (s) .la température et le temps de réaction [10].

Les nanoparticules d'oxyde de zinc s'intéressent particulièrement à la recherche moderne de nanotechnologie en raison de ses propriétés uniques, qui peuvent être intégrées à une large gamme d'applications étendues telles que les agents antiseptiques dans l'industrie médicale, les cosmétiques, les emballages alimentaires, la bio ingénierie, l'électrochimie, la catalyse et l'environnement.

Chapitre I
Synthèse bibliographique

chapitre I. Synthèse bibliographique :

I.1 Généralités sur les nanoparticules :

I.1.1. Introduction :

La nanotechnologie se développe à plusieurs niveaux : matériaux, dispositifs et systèmes. Le niveau des nanomatériaux est actuellement le plus avancé, tant dans les connaissances scientifiques que dans les applications commerciales [11]. Les nanoparticules sont inférieures à quelques centaines de 100 nm. Cette réduction de taille entraîne des modifications importantes de leurs propriétés physiques par rapport à celles observées dans les matériaux en vrac. Ils peuvent être métalliques, minéraux, à base de polymères ou une combinaison de matériaux [12]. La plupart de ces changements sont liés à l'apparition d'effets quantiques lorsque la taille diminue et sont à l'origine de phénomènes tels que le super paramagnétisme, le blocage de Coulomb, la résonance plasmonique de surface... etc.

L'augmentation du rapport surface / volume est également une conséquence de la réduction de la taille. Il conduit à l'apparition d'effets de surface liés au nombre élevé d'atomes de surface, ainsi qu'à une zone spécifique élevée, qui sont importants du point de vue pratique [11].

I.1.2. L'histoire de la nanotechnologie :

Avant J.C, l'homme a connu les nanomatériaux et les a utilisés comme les chinois et les égyptiens (couleurs)



Figure I.1 : coupe de licurgue (4^{ème} après J.c) [13]



Figure I.2 : Bleu de Maya (300 à 900 J.c) [14]

Les images représentent la découverte accidentelle de nanoparticules

Voici l'histoire des nanotechnologies qui permet d'observer l'évolution :

- a.** 1959 : Richard P. Feynman a déclaré qu'il y a plein de place en bas donc il nous invite à découvrir le nanomonde.
- b.** 1974 : Eric Drexler a ajouté le terme de « nanotechnologie », après que le mot ait
- c.** été utilisée par Norio Taniguchi, de l'université des sciences de Tokyo.
- d.** 1981 : Gerd Bining, Rohrer et Heinrich ont développé le microscope à effet tunnel (STM) du laboratoire IBM de Zurich, pour voir la forme des atomes (prix Nobel de physique en 1986).
- e.** 1989 : Richard Smalley, Robert Curl et Harold Kroto ont découvert des minuscules molécules de carbone pur composés de 60 atomes qui s'appellent les fullerènes.
- f.** 1990 : Donald Eigler a déplacé 35 atomes d'xénon pour dessiner le mot IBM en utilisant la pointe de microscope à effet tunnel.
- g.** 1991 : Sumio Iijima a découvert des nanotubes de carbone (Labo. NEC à Tusukuba).
- h.** 1993 : Donald Eigler a regroupé 48 atomes de fer en un tambour électronique.
- i.** 1996 : Création de 1^{er} transistor qu'il utilise un nanotube carboné.
- j.** 1997 : Création de 1^{er} haut-parleur électromécanique unimoléculaire.
- k.** 1999 : La France lance RMNT parce qu'elle a voulu attacher l'industrie avec laboratoires publics.
- l.** 2000 : Bill Joy s'alarme que les nanotechnologies sont dangereux a la santé (effet viral).
- m.** 2001 : le marché mondial est évalué à environ 40 milliards de dollars.
- n.** 2001 : la NNI est lancée.

- o.** 2002 : la NSF lance le programme « Converging Technologies » qu'il veut converger les biotechnologies, les techniques de l'information et les sciences cognitives.
- p.** Mars 2002 : l'ISN est fondé par l'US army et le MIT.
- q.** 9 mai 2005 : Motorola a utilisé les nanotubes carbonés pour fabriquer un écran.
- r.** 2005 : EPA a défini les risques et établi des règles de sécurité.
- s.** 1^{er} Juin 2006 : inauguration du Minatec.
- t.** 2010 : En Grande-Bretagne, l'utilisation de nanotechnologies dans les produits alimentaire a été contrôlée [15].

I.1.3. Définition des nanomatériaux et nanoparticules :

L'Organisation Internationale de Normalisation (ISO 2008) définit le terme nanomatériau comme un matériau avec des dimensions externes à l'échelle nanométrique ou ayant une structure interne ou structure de surface à l'échelle nanométrique (gamme de taille approximative 1 nm à 100 nm). Suite aux recommandations de la Commission européenne (2011) le nanomatériau signifie un nanomatériau neutre, accidentel ou préparé, contenant des particules, dans un état non lié, comme un agrégat ou sous forme d'agglomérat dans lequel, pour 50% ou plus des particules dans le nombre de distribution de taille, une ou plusieurs dimensions externes est dans la gamme de taille 1 nm-100 nm.

Les nanoparticules (NPs), forme abrégée de particules à l'échelle nano, sont des agrégats atomiques ou moléculaires avec au moins une dimension comprise entre 1 nm et 100 nm. Les nanoparticules ont suscité l'intérêt en raison de leur petite taille, présentant des propriétés émergentes comme les points quantiques ou des propriétés optiques non linéaires, thermiques, électriques et chimiques [16]. **(Figure I.3).**

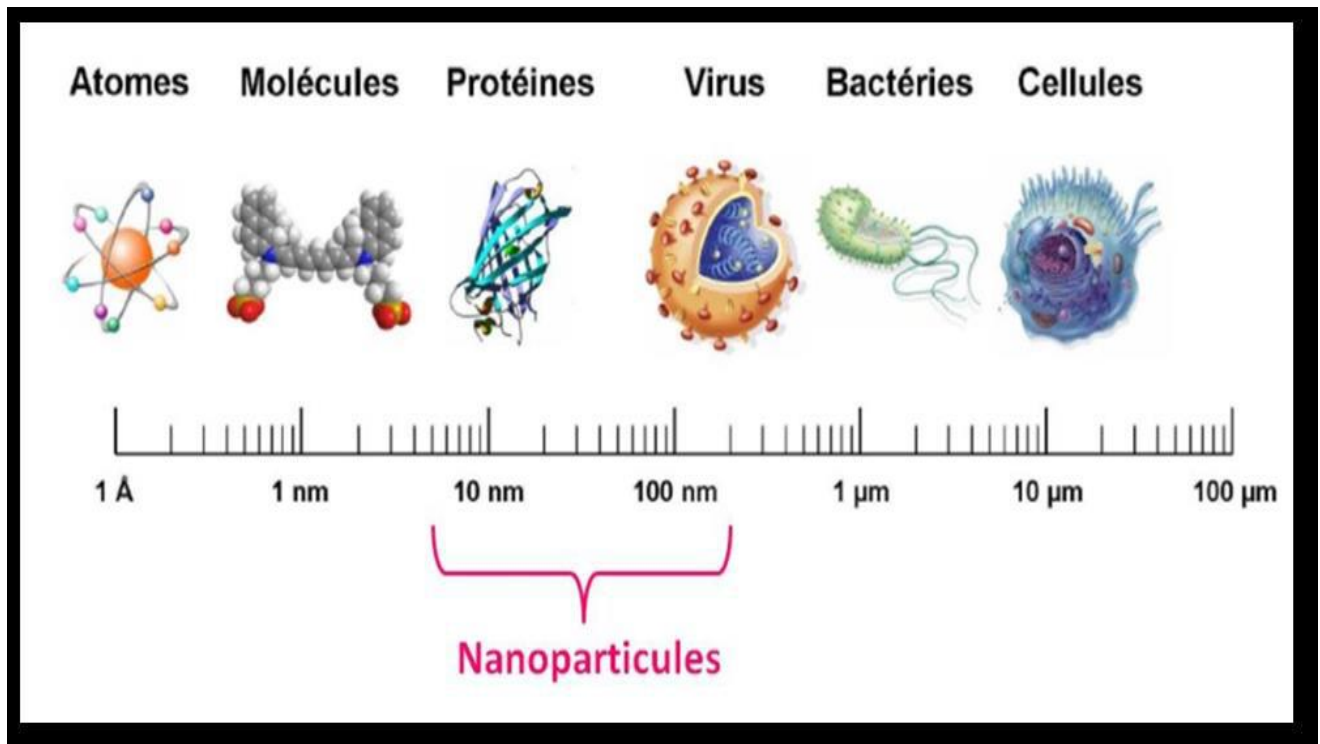


Figure I.3 : Gamme de taille des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimique et biologique [17]

I.1.4. Classement des nanomatériaux :

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisations (*Figure I.4*) :

I.1.4.1. **Matériaux de dimension 0** : Matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée (nanoparticules) comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques, ils peuvent être composés de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes.

I.1.4.2. **Matériaux de dimension 1** : Matériaux sous forme de nano fils ou de nanotubes... dont la dimension nanométrique concerne le diamètre.

I.1.4.3. **Matériaux de dimension 2** : Matériaux sous forme de couche mince déposée sur un matériau massif (substrat), comme dans le dépôt d'agrégats ou le revêtement épais obtenu par projection plasma ou voie électrochimique.

I.1.4.4. **Matériaux de dimension 3** : Matériaux sous forme compacte dans les céramiques et les métaux nanostructures [18].

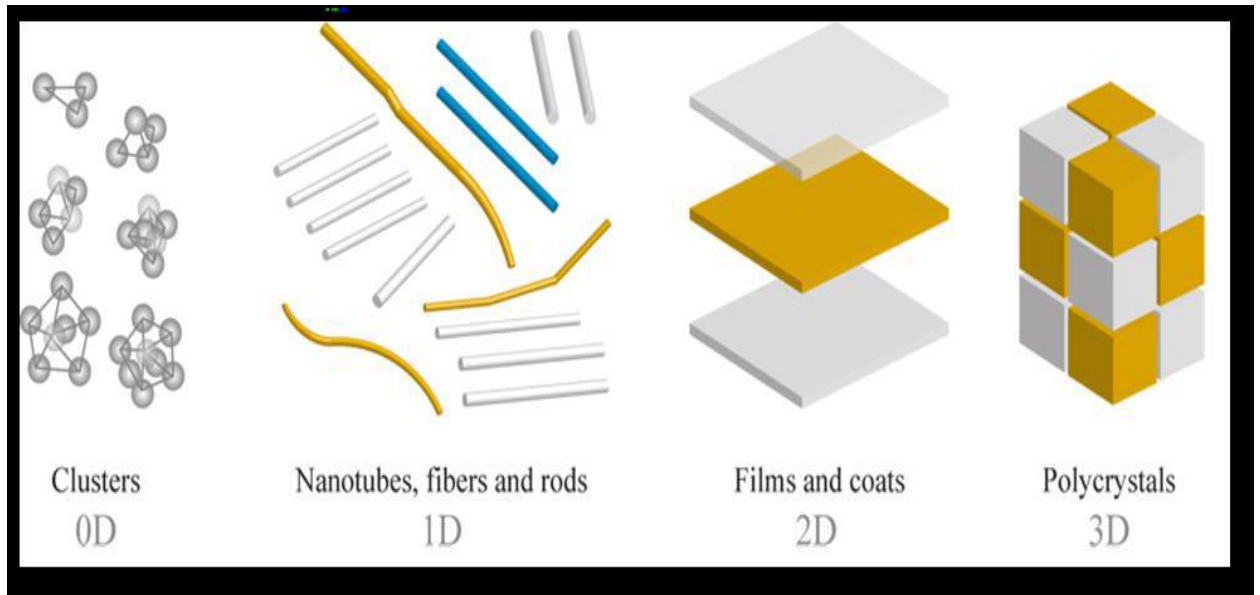


Figure I.4 : Types des nanoparticules selon leurs dimensions [19]

I.2 Méthodes de synthèse des nanoparticules :

Les nanoparticules ont été synthétisées avec un certain nombre de compositions et de structures différentes, y compris TiO_2 , ZnO , WO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ainsi que leur forme dopée. Leur processus de fabrication s'est basé sur des méthodes chimiques, physiques et mécaniques.

L'intérêt technologique repose sur le contrôle de la taille des particules et la morphologie qui est assez difficile. Les méthodes chimiques humides, y compris sol-gel, hydro/solvothermal et le polyol, peuvent offrir un potentiel pour l'obtention des nanoparticules en termes d'homogénéité chimique et diversités morphologiques par rapport aux méthodes physiques et mécaniques.

I.2.1. Synthèse des NPs par Sol-Gel :

Le sol-gel est une combinaison d'une suspension retenue dans un solide gélifié qui peut être soit un colloïde ou un polymère. La méthode de synthèse des nanoparticules d'oxyde par Sol Gel consiste à préparer une solution homogène de précurseurs métalliques puis un traitement thermique de ce dernier pour obtenir l'oxyde et la formation du cristal. Le choix du traitement thermique nous permet d'obtenir soit des poudres ou des xérogels. Les conditions et la nature de substances utilisées conditionnent les résultats voulus.

En plus de la pureté chimique des matériaux obtenus par Sol Gel qui est la propriété principale de son utilisation, cette voie se caractérise par sa simplicité, sa rapidité et sa facilité dans tous les

types de revêtements, en dépit du coût très élevé des précurseurs alcoxydes et la manipulation d'une quantité importante de solvants [20].

La synthèse par voie sol gel se fait par deux méthodes principales :

- Voie métallo-organique
- Voie de Pécini.

I.2.2. Synthèse par processus hydrothermal :

La méthode hydrothermale créée par Roderick Murchison (1792-1871), elle est définie comme une réaction hétérogène sous condition de pression et de température élevées. Son mécanisme de base est la dissolution et la précipitation des précurseurs qui sont insolubles dans les conditions ordinaires et favorise la cristallinité de particules solides formées par nucléation et croissance [21].

Dans le processus de formation des phases stables seul les liaisons iono-covalentes fortes sont impliquées, par ailleurs, les interactions faibles quant a elles favorisent l'auto-assemblage des précurseurs moléculaires. Donc on peut dire que toutes les interactions interviennent dans la formation des cristaux.

I.2.3. Synthèse verte :

Le besoin de biosynthèse de nanoparticules a augmenté étant donné que les processus physiques et chimiques étaient coûteux. Pour réduire les coûts, les chercheurs ont utilisé des extraits de plantes et des microorganismes pour la synthèse de nanoparticules. Les méthodes vertes encouragent les scientifiques à minimiser l'utilisation de produits chimiques toxiques et à réduire la production de déchets en effectuant des opérations en milieu aqueux [22].

La synthèse verte est une nouvelle approche pour lutter contre la pollution en prévenant les problèmes environnementaux.

La synthèse des nanoparticules de ZnO est dominée par diverses méthodes physiques et chimiques qui nécessitent de haute pression et température, En général, les méthodes physiques consomment de l'énergie supplémentaire et le vide poussé obligatoire [23, 24], alors que les méthodes chimiques sont des méthodes de production de masse coûteuses et nuisibles [25,26].Ainsi, Les méthodes de synthèse chimique conduisent souvent à la présence de certaines espèces chimiques toxiques adsorbées sur la surface qui peuvent avoir des effets indésirables dans les applications médicales [27]. La synthèse verte des nanoparticules devance les autres

méthodes car elle est simple, rentable et relativement reproductible et se traduit souvent par des matériaux plus stables. Les matériaux à base de plantes semblent être les meilleurs candidats.

Ce sont des nanoparticules de production à grande échelle et des alternatives respectueuses de l'environnement aux méthodes physiques et chimiques [28].

Des techniques pourraient être envisagées pour la synthèse de nanoparticules de métal d'origine naturelle à l'aide de réactifs tels que des plantes (feuilles, racines, latex, graines et tiges) et des microorganismes.

L'utilisation des plantes pour synthétiser des nanoparticules de zinc a pour principal avantage de permettre leur disponibilité, de les manipuler en toute sécurité et d'avoir une grande capacité de transformation des métabolites lorsqu'elles peuvent contribuer à la réduction.

La synthèse verte de nanoparticules est un type d'approche ascendante dans laquelle la réaction principale est la réduction / oxydation. Les phytochimiques végétaux antioxydants ou les enzymes microbiennes sont généralement responsables de la réduction des composés métalliques dans leurs propres nanoparticules. L'agent actif primordial dans certaines de ces synthèses est les composés phénoliques.

De nos jours, on s'intéresse de plus en plus à l'utilisation de précurseurs non toxiques et respectueux de l'environnement, l'abaissement de la température de réaction, l'absence de rejets de sous-produits non désirés et la pollution sont les principaux problèmes qui méritent une attention particulière dans une stratégie de synthèse verte.

I.3 L'oxyde de zinc :

I.3.1. Définition :

L'oxyde de Zinc est un composé chimique de formule «ZnO», Il est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge de ce fait. Le ZnO est un semi-conducteur du groupe II-VI de largeur de bande 3.30 eV [29], piézoélectrique avec le coefficient piézoélectrique le plus élevé et la plus grande énergie de liaison d'excitons ($E = 60 \text{ MeV}$) de tous les semi-conducteurs. Il n'absorbe donc pas la lumière visible ce qui explique sa transparence. Il se caractérise aussi par un coefficient de transmission environ 80 % dans le spectre visible.

L'oxyde de Zinc se présente sous la forme d'une poudre inodore, de couleur blanche habituellement appelée « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Les principales applications de

l'oxyde de zinc étaient dirigées vers les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique, pendant de nombreuses années. Actuellement, les matériaux à base de ZnO sont largement utilisés pour différentes applications, ceci a été alimenté par la non-toxicité, le contrôle sur la forme et la taille, le faible coût de production et la disponibilité. Plusieurs facteurs influençant les propriétés de ZnO à savoir le temps de vieillissement de la solution de départ [30], la nature de solvant [31], la concentration de la solution aqueuse [32, 33], le traitement thermique [34].

I.3.2. Propriétés générales :

I.3.2.1. Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc se présente sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale (Phase B4), la structure blende (phase B3) et la structure Rocksalt (phase B1) qui se forme à haute pression (10-15 GPa).

A température et pression ambiante, le ZnO se cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace $P63mc$. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction [0002] appelé également l'axe c.

Les paramètres de la maille élémentaire sont $a = 0.32496$ nm, $c = 0.52042$ nm et $\beta = 120^\circ$, (**Figure I.5**). Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement.

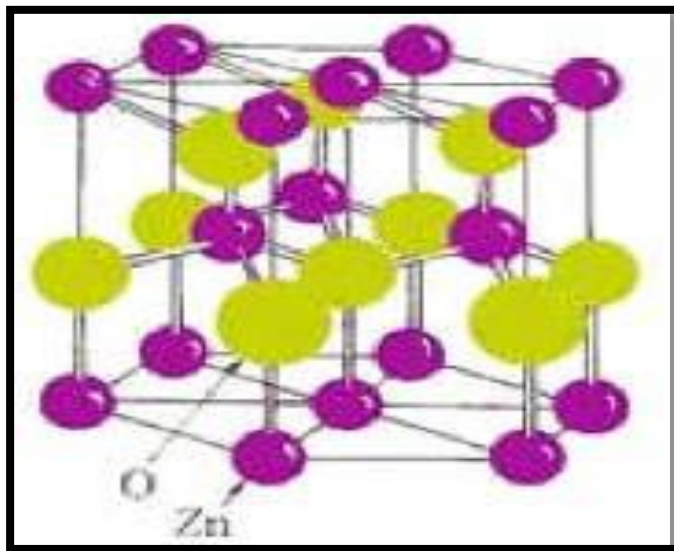


Figure I.5 : la structure cristallographique du ZnO (Wurtzite)

I.3.2.2. Structure électronique de la bande :

La structure électronique de ZnO est représentée sur la (**Figure I.6**). On constate sur cette figure l'existence d'une bande vide d'états entre 0 et 3,4 eV. Cette bande est la bande interdite ou "gap" du matériau.

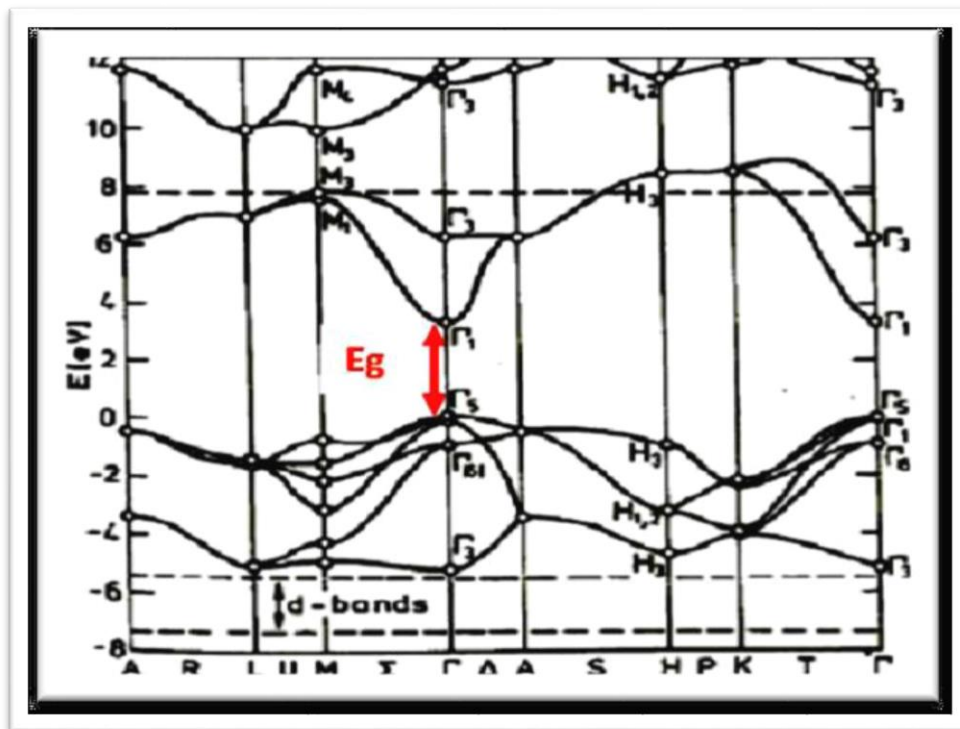
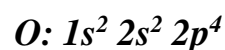
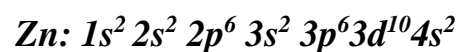


Figure I.6 : Structure de bandes du ZnO [35]

Egalement, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même axe Γ , ce qui permet de classer le ZnO parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Le gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. La **figure I.6** illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ [36].

On rappelle que les structures électroniques de bande du zinc et de l'oxygène sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ses deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



I.3.2.3. Propriétés optiques et photoluminescence :

ZnO est un matériau transparent dans le visible. Il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite, qui permet d'émettre de l'ultraviolet au visible. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [37].

En couches minces, on peut distinguer trois zones, selon le spectre de la réflexion et de la transmission de ZnO :

- Dans l'ultraviolet, il y a une absorption totale de la lumière par les électrons de la bande de valence qui transitent vers la bande de conduction. La transmission décroît rapidement et s'annule.
- Dans le visible, la transmission est élevée ; alors que l'absorption est très faible.
- Dans l'infrarouge, la zone d'absorption par les porteurs libres est marquée par une transmission faible à nulle et une réflexion élevée [38].

La courbe de la (**Figure I.7**) [39] résume les différentes zones de transmission :

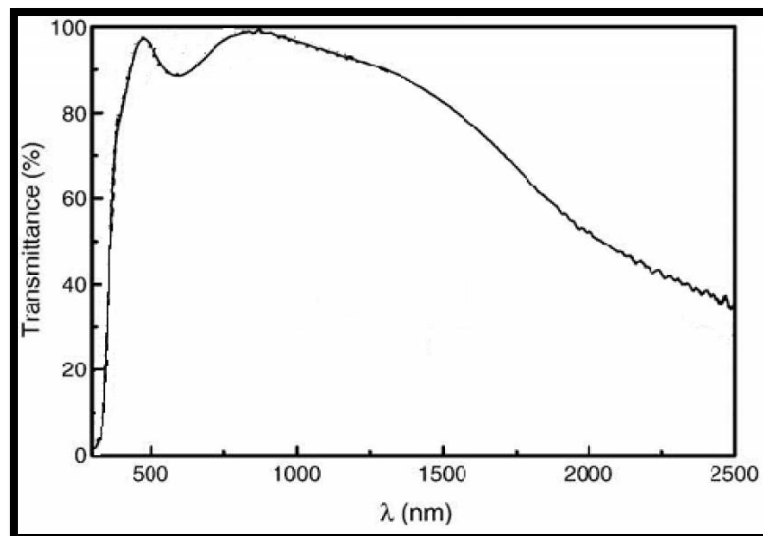


Figure I.7 : Transmission optique des films minces de ZnO [39]

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène. Fons et

al ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Les défauts présents dans ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers) en présence des impuretés.
- Défauts anti-structure c'est-à-dire les atomes du métal en position d'atomes d'oxygène ou vice-versa.

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons....) [40].

1.3.2.4. Propriétés cristallines :

Principalement l'oxyde de Zinc cristallise selon trois structures cristallographiques différentes : Ce sont la structure cubique nommée Rock Salt, la structure blende et la structure hexagonale nommée Würtzite [41-42].

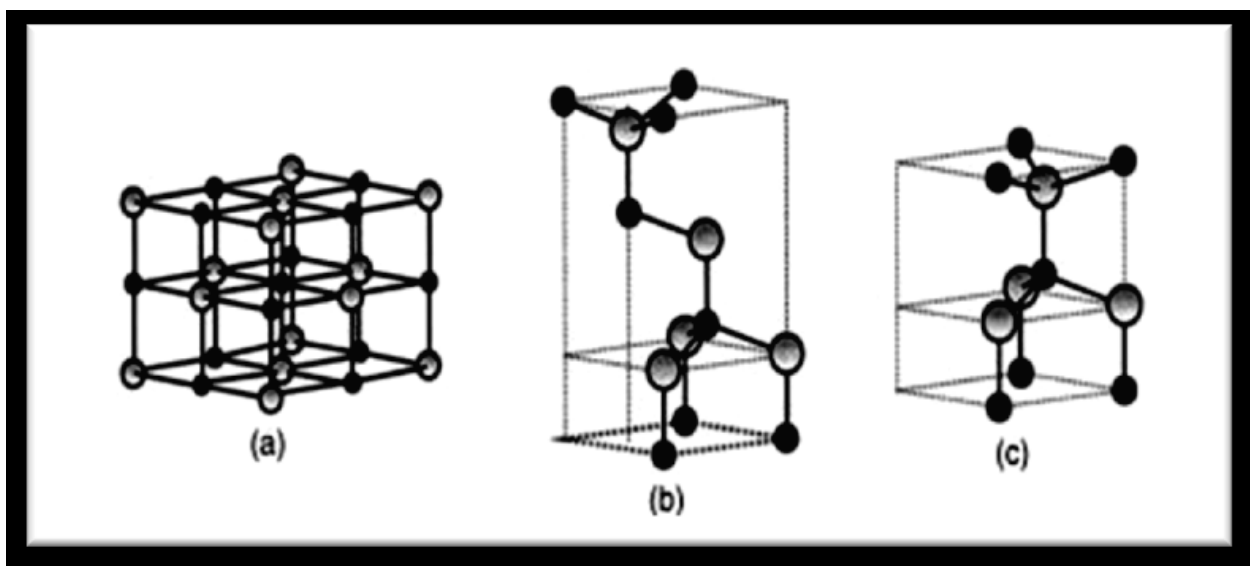


Figure I.8 : Structures cristallines du ZnO (a) NaCl (Rocksalt) (b) Zinc blende et (c) Würtzite [43

La structure Würtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement la plus stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) peut être déposée sur certains substrats de symétrie cubique, et la structure Rock Salt est obtenue lorsque la structure Würtzite est sous pression hydrostatique (10-15 GPa), Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique [44]. Le (*Tableau I.1*) illustre la différence entre les structures Würtzite et zinc blende.

Tableau I-1 / Quelques différences entre les deux structures du ZnO [44]

	Paramètres de maille (Å°)	Coordination (Z)	Densité (g/cm ³)	Groupe spatial	(kpa) Condition d'apparition
Wurtzite	a=3.2498 c=5.2066	2	5.7	P63mc	Pression atmosphérique
Zinc blende	a=4.28	4	6.9	Fm3m	Haute Pression p≥100

La structure hexagonale compacte de type Wurtzite est décrite par deux réseaux hexagonaux compacts ; l'un de Zn⁺² et l'autre de O⁻² décalés d'un vecteur $u = 0,379 c$, qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. Il en résulte une structure avec un empilement de tétraèdres ZnO imbriqués les uns dans les autres. La (**Figure I.9**), représente la maille primitive de la structure hexagonale Wurtzite ZnO dont les paramètres de maille sont : $a = 3.2498 \text{ \AA}$ et $c = 5.2066 \text{ \AA}$.

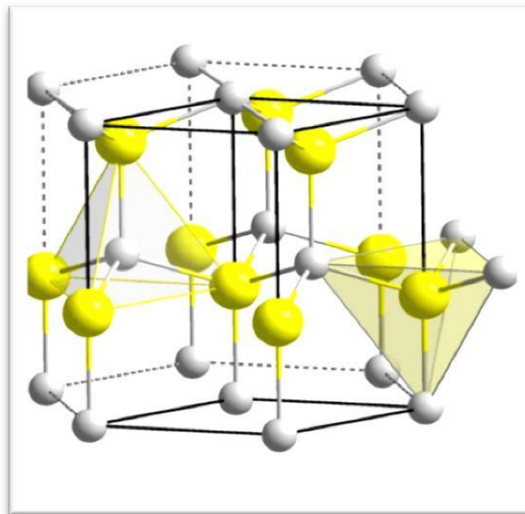


Figure I.9 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite) [45]

En réalité, l'atome de Zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11 \AA dans la direction parallèle à l'axe c . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [46]. D'après les principales caractéristiques structurales d'oxyde de zinc (**tableau I.2**), on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et de l'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0.95 \AA . Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en

position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [47].

Tableau I-2 / Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO [47]

Caractéristique	Hexagonal Wurtzite	
Paramètre de maille	$a = 3.2499 \text{ \AA}$ $c = 5.2060 \text{ \AA}$ $c/a=1.6019$	
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺	Suivant l'axe c	$d=1.96 \text{ \AA}$
	Pour les autres voisins	$d=1.98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+} = 0.60 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$	

1.3.2.5. Propriétés physico-chimique de ZnO :

L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche dont les caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes [48,49] :

- Masse molaire : $M=81.37\text{g}$.
- Température de fusion très élevée : 1975°C .
- Mode de réseau : hexagonal.
- Densité : $d=5.06\text{g/cm}^3$.
- Force de liaison chimique O-Zn : 66Kcal/mol .
- Résistivité électrique : à 1073°K , $\rho=67\Omega.\text{m}$ et 1623°K , $\rho=1.2.10^{-2} \Omega.\text{m}$.
- Température de vaporisation : $1370^{\circ}\text{C}-1400^{\circ}\text{C}$.
- Pression de vapeur : à 1300°C , 200N/m^2 , à 1400°C , 400N/m^2 et à 1500°C , 1387N/m^2 .
- Solubilité : ZnO n'est pas soluble dans l'eau.
- Réaction avec l'oxyde de baryum:
 - $ZnO (s) + BaO (s) \rightarrow BaZnO_2 (s)$ à 1100°C .
 - Il est soluble dans l'acide chloridrique et forme $ZnCl_2$.
 - Il est soluble dans l'acide acétique et forme l'acétate de zinc de forme $Zn(C_2H_3O_2)_2$.

1.3.3. L'avantage de ZnO :

- L'effet piézoélectrique élevé ($e_{33}=1,2\text{C/m}^2$. Le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- Conductivité thermique élevé de $0,54 \text{ w.cm}^{-1}.\text{k}^{-1}$ (0,5 pour le GaAs).

- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs des 60 MeV, la bande interdite directe de 3,37eV.
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- Matériau que ses composants sont non toxiques et très abondants sur terre [50].

I.3.4. Applications de ZnO :

Grace à ces propriétés semi-conductrices piézoélectriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc massifs ou sous forme de nanoparticules à de multiples applications. Historiquement, le ZnO a été utilisé, d'abord pour son effet piézoélectrique en tant que transducteur dans les récepteurs de radio sans fil dans les années 1920, avant de subir un essor considérable dans les années 1970 dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (peinture, crèmes solaires...). Depuis les années 2000, la plus grande partie de la production mondiale de l'oxyde de zinc, synthétisé en poudre nanométrique, est utilisé dans l'industrie du caoutchouc et du pneumatique (57 % du marché) comme catalyseur dans le procédé de vulcanisation, les produits chimiques, les peintures pour sa protection contre les UV, l'agriculture, la céramique et les cellules solaires photovoltaïques en tant que fenêtre optique. Les propriétés catalytiques du ZnO suscitent aussi un grand intérêt depuis ces dernières années notamment dans le domaine de la dépollution de l'eau, parmi ses divers domaines d'applications. Le (tableau I.3) résume quelques applications de ZnO [51].

Tableau I-3 : Quelques applications de ZnO

Les applications de ZnO massif	Les applications des nanoparticules de ZnO
- Peintures	-Céramique
- Diodes lasers UV	-Produits alimentaires (additif)
- Cellules photovoltaïques	-Fabrication du béton (additif)
- Des traceurs biologiques	-Protection contre les rayons ultraviolets
- L'alimentation du bétail	-La protection des dispositifs électroniques
- L'industrie pharmaceutique	-Crèmes solaires
- L'industrie du caoutchouc et les plastiques	-Caoutchouc et des cigarettes
- Dispositifs à onde acoustique de surface	-Réacteurs photo catalytiques
- Capteurs à gaz conducteurs	-Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.
- Diodes électroluminescentes	
- Cellules solaires basés sur le Si-H	
- Détecteur de gaz	
- Fenêtres optiques comme électrodes pour des piles solaires.	

I.3.5. Caractérisation Des Nanoparticules :

Compte tenu du caractère nanométrique et cristallin des matériaux synthétisés dans cette étude, l'utilisation de nombreuses méthodes expérimentales a été nécessaire. Cette partie a pour but de décrire les conditions sous lesquelles les caractérisations ont été réalisées.

I.3.5.1. *Spectroscopie UV-visible* :

Spectroscopie ultra-violet (UV-Vis), permet de déterminer la bande d'absorption [52]. La spectroscopie est une technique utilisée pour quantifier la lumière qui est absorbée et dispersée par un échantillon. Les nanoparticules plasmonique d'oxyde de zinc ont des propriétés optiques qui sont sensibles à la taille, la forme, la concentration, l'état d'agglomération, et l'indice de réfraction près de la surface des nanoparticules, ce qui fait de la spectroscopie UV-Vis un outil précieux pour identifier, caractériser, et l'étudier les nanomatériaux. Le spectre UV-Vis, connu sous le nom de bande d'absorption de surface plasmon, est produit par le mouvement des électrons de conduction dans les particules en conséquence du champ de lumière électrique incidente, ce qui entraîne un déplacement des charges négatives et positives du métal [53].

I.3.5.2. *Diffraction des rayons X (XRD)* :

La diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer la structure cristalline des solides, y compris les constantes et la géométrie du réseau, l'identification des matériaux inconnus, l'orientation des monocristaux, les défauts, etc. Les diagrammes de diffraction des rayons X sont obtenus en mesurant les angles auxquels un faisceau de rayons X est diffracté par les phases cristallines de l'échantillon. L'équation de BRAGG rapporte la distance entre deux plans hkl (d) et l'angle de diffraction (2θ) comme : $n\lambda = 2d\sin\theta$

Où :

λ = longueur d'onde des rayons X

n = un nombre entier connu sous le nom d'ordre de réflexion (h, k et l représentent les indices de Miller des plans respectifs).

A partir des diagrammes de diffraction, on peut déterminer l'unicité de la structure des nanocristaux, la pureté de la phase, le degré de cristallinité et les paramètres des cellules unitaires des matériaux nanocristallins. La technique de diffraction des rayons X est non destructive et ne nécessite pas de préparation d'échantillons élaborée, ce qui explique en partie la large utilisation des méthodes de DRX dans la caractérisation des matériaux. L'analyse d'élargissement par

diffraction des rayons X a été largement utilisée pour déterminer la taille des cristaux de matériaux à l'échelle nanométrique. La taille moyenne des nanoparticules peut être estimée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer : $D = K\lambda / \beta \cos\theta$

Où :

D = épaisseur du nano-cristal

K= est une constante

λ = longueur d'onde des rayons X

β = largeur à mi-hauteur de la réflexion (111) à l'angle de Bragg 2θ [54, 55].

I.3.5.3. Spectroscopie infrarouge :

L'infrarouge est une méthode très utilisée pour la caractérisation et l'identification des composés ou de leurs groupements fonctionnels (liaisons chimiques) dans un mélange d'extraits. L'identification des liaisons se fait à l'aide du nombre d'onde correspondant et la détermination de groupe caractéristique par un spectre d'un composé inconnu qui sera identifié par comparaison à la bibliothèque des composés connus [56].

I.3.5.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Cette technique consiste en la détection des signaux prévenants de l'interaction d'un faisceau d'électrons d'énergie E_0 sur la surface d'un échantillon, ce phénomène produit plusieurs particules. Les plus utilisées en microscopie électronique à balayage sont : les électrons secondaires (topographie de l'échantillon), les électrons rétrodiffusés (image de l'échantillon) et les rayons X (analyse élémentaire de l'échantillon EDS) [57].

I.4 Conclusion :

Après le chapitre précédent, on peut dire que les nanoparticules sont des particules Infinitement petites de 10^{-7} m à 10^{-9} m qui sont classées selon leurs dimensions (0D, 1D, 2D ou 3D), leurs phases (monophasé ou multi-phase), leurs suspensions (dans un solide, dans un liquide ou dans l'air) et leurs origines (naturelle ou humaine). Les nanoparticules sont utilisées dans différents secteurs industriels (construction, cosmétique, énergie, santé, plasturgie et textile...etc.) De plus, on peut dire que la nanoparticule de ZnO a une structure la plus riche, il peut émettre les couleurs (bleu, jaune ou blanche). Ces nanoparticules sont des semi-conducteurs. Ces propriétés permettent d'utiliser ces particules dans plusieurs secteurs industriels.

Chapitre II

Description botanique de Thymus Capitatus

chapitre II. Description botanique de *Thymus Capitatus*

II.1 Introduction :

La flore algérienne est caractérisée par sa diversité florale : méditerranéenne, saharienne et une flore paléo tropicale, estimée à plus de 3000 espèces appartenant à plusieurs familles botaniques [58]. Dans le cadre de la valorisation de la flore algérienne on s'est intéressé aux espèces de la famille des Lamiacées (*Thymus Capitatus*).

Les thymus (*Thymus*) sont des plantes basse sous-ligneuse érigées ou prostrées, et très odorantes appartenant à la famille des *Lamiacées* ou *Labiacées*, qui regroupe un grand nombre d'espèces, sous-espèce et variétés de plantes sauvages [59]. En Algérie, le genre *Thymus* regroupe 12 espèces qui sont : *Thymus fontanesii*, *Thymus commutatus*, *Thymus dreatensis*, *Thymus umidicus*, *Thymus guyonii*, *Thymus lanceolatus*, *Thymus pallidus*, *Thymus glandulosus*, *Thymus hirtus*, *Thymus algeriensis*, *Thymus ciliatus*, et *Thymus capitatus* (L.) [60].

II.2 Les plantes aromatiques :

Les propriétés antimicrobiennes des plantes aromatiques et médicinales sont connues depuis l'antiquité. Toutefois, il aura fallu attendre le début du 20^{ème} siècle pour que les scientifiques commencent à s'y intéresser [61].

Récemment, l'attention s'est portée sur les herbes et les épices comme source d'antioxydants, qui peuvent être employés pour se protéger contre les effets du stress oxydant [62].

II.3 La famille Lamiacées :

La famille des Lamiacées comprend de 187 genres et de 3000 espèces. Elle est la plus homogène de la sous classe des Gamopétales, et la plupart des genres sont riches en huiles essentielles. L'ancien nom des Lamiacées, Labiées dérive du nom latin "labium" signifie lèvre, en raison de la forme particulière des corolles [63].

Cette famille est l'une des familles les plus utilisées comme source d'épices et d'extraits à fort pouvoir antimicrobien, antifongique, anti -inflammatoire et antioxydant [64].

Un très grand nombre de genres de la famille des Lamiacées sont des sources riches en terpénoides, flavonoïdes, iridoïdes glycosylés et composés phénoliques [65].

II.4 Le genre *Thymus* :

Le genre *thymus* regroupe un grand nombre d'espèces, sous-espèces et variétés de plantes sauvages.

Plusieurs de ces espèces sont caractéristiques de l'aire méditerranéenne. Elles sont utilisées à l'état frais ou sec comme plantes culinaires. Leurs HE sont largement utilisés dans la médecine alternative grâce à leurs propriétés antiseptiques, antispasmodique et antimicrobiennes[66].

Ce genre inclut environ 300 espèces à travers le monde dont 11 sont localisées en Algérie[67].

II.5 Description et classification systématique :

C'est un arbrisseau nain à odeur fortement aromatique de 20-50cm de haut, à rameaux dressés à érigés, ligneux, clairs, jeunes blanc feutré, souvent seules les touffes des aisselles feuillues. Feuilles des longues pousses caduques si sécheresse, sessiles, presque triangulaires, linéaires, pointues, 6-12 cm de long, 1-1,8 mm de large, bord \pm plat, \pm nu, ciliées à la base, les 2 faces vert-gris ponctués de glandes. Pseudo verticilles en inflorescences denses, Calice 1 mm de long, lèvre supérieure à 3 dents, plus courte qu'inférieure à 2 dents, toutes les dents ciliées, Tube calice, au contraire de toutes les autres espèces de *Thymus*. A 20-22 nervures, aplaties au dos. Corolle rose-pourpre, jusqu'à 1 cm de long, bilabée. Lèvre supérieures à 2 fentes, 4 étamines (Figure II.1) [68].

Habita : garrigues, versant secs, sur calcaire.

Distribution : M, Portugal, pas en France.



Figure II.1 : Représentation schématique en photo de *T. Capitatus*

D'après **Quezel et Santa**, la systématique de *T. capitatus* est la suivante (Tableau II.1) [69]:

Tableau II-1 : Position taxonomique de *T. Capitatus*

Taxonomie	Description
Règne	Plante
Embranchement	Angéosperme
Sous embranchement	Eudicots
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsita
Sous-classe	Asteridae
Ordre	<i>Lamiales (Labiales)</i>
Familles	<i>Lamiaceae (Labiacées)</i>
Genres	<i>Thymus</i>
Espèce	<i>T. capitatus</i>

II.6 Origine et distribution :

Il pousse spontanément dans le Nord de l'Afrique (Maroc, Tunisie, Algérie, et Libye), l'Egypte, l'Espagne ainsi qu'en Sibérie et en Europe Nordique [70].

II.7 Noms vernaculaires :

Origan d'Espagne, Thymbra Capitata, Thym à têtes, Zaatar, Thym, الزعتر او الصعتر,

II.8 Substances bioactives :

Il constituée les acides phénoliques : acide caféique [71]. Acide coumarinique [72]. Les flavonoïdes : hespéridine, eriotécine, narirutine lutéoline. Les polyphénols : tanins [73].

II.9 Usages traditionnels :

T. capitatus est très utilisé en médecine traditionnelle sous plusieurs formes : les feuilles sont utilisées en infusion contre la toux, en décoction pour guérir les maux de tête, hypertension et gastrites, en usage externe comme cicatrisants et antiseptiques.

II.10 Conclusion :

Ce chapitre nous a permis de connaître toutes les propriétés caractéristiques et sa classification liées à la Thymus Capitatus.

Thymus Capitatus est une plante aromatique et médicinale qui utilisé dans plusieurs secteurs depuis au moins 7 000 ans avant notre ère par les Hommes et sont à la base de la phytothérapie [74].Constituent une richesse naturelle très importante dont la valorisation demande une parfaite connaissance des propriétés à mettre en valeur, dans ce chapitre plusieurs points ont été soulignés qui permis de connaître toutes les propriétés caractéristiques et sa classification liées à la Thymus Capitatus.

Le thym de la famille des lamiacée utilisé dans le monde entier pour ses propriétés médicales, quelques propriétés ont été décrites dans ce chapitre avec une présentation botanique de la famille des lamiacées et les métabolites secondaires les plus courants dans ce genre.

Cette dernière perspective permet d'élargir le champ de valorisation des plantes aromatiques, (autrefois restreint du point de vue économique, à l'extraction de molécules olfactives), par l'exploitation de nombreuses et diverses activités biologiques, substantiellement évoquées par la médecine traditionnelle.

Chapitre III
Expérimentation, Résultats et
Discussion

chapitre III. Expérimentation, résultats et discussion :**III.1 INTRODUCTION :**

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude.

Le but de ce chapitre est de présenter la méthode de synthèse des NPs de zinc par Chimie verte utilisée dans notre travail avec des tailles et des formes bien contrôlées qui restent toujours un défi majeur. Dans ce contexte, nous cherchons à développer de nouvelles stratégies de synthèse simples, reproductible en utilisant le minimum possible de réactifs chimiques non toxiques, afin de limiter les sous-produits de réactions et/ou ions résiduels qui risqueraient d'inhiber les propriétés intrinsèques du matériau final.

La voie verte des nanoparticules métalliques (NPs) a attiré une attention considérable ces dernières années car ces protocoles sont peu coûteux et plus respectueux de l'environnement que les méthodes de synthèse standard. Dans ce chapitre, nous rapportons une méthode simple et respectueuse de l'environnement pour la synthèse des NPs de Zinc en utilisant une solution aqueuse d'extrait de plante *Thymus Capitatus*. Entant que bioréducteur. Les NPs de Zinc préparés sont caractérisés en utilisant une spectroscopie ultraviolette visible, diffraction des rayons X (DRX) sur NPs.

III.2 MATERIEL ET METHODE :**III.2.1. Matériel végétal :**

Le matériel végétal utilisé dans cette étude c'est les thymus capitatus sa source l'Ouest Algérien.

III.2.2. Produits chimiques :

- Eau distillée
- Oxyde de zinc
- l'extrait de plante de *Thymus capitatus* (recueilli dans la willaya Ouargla)

III.2.3. Les appareils scientifiques :

- Balance électrique
- Agitateur magnétique
- L'étuve statique
- Appareil centrifugeuse
- Appareil spectroscopie Ultra-violet UV
- Appareil diffraction des rayons X

III.2.4. Matériel de laboratoire :

- Bêchers.
- Verre de montre.
- Spatule.
- Entonnoir.
- Erlenmeyer.
- Barreau magnétique.
- Papier filtre.

III.3 Les différentes étapes de ce chapitre :

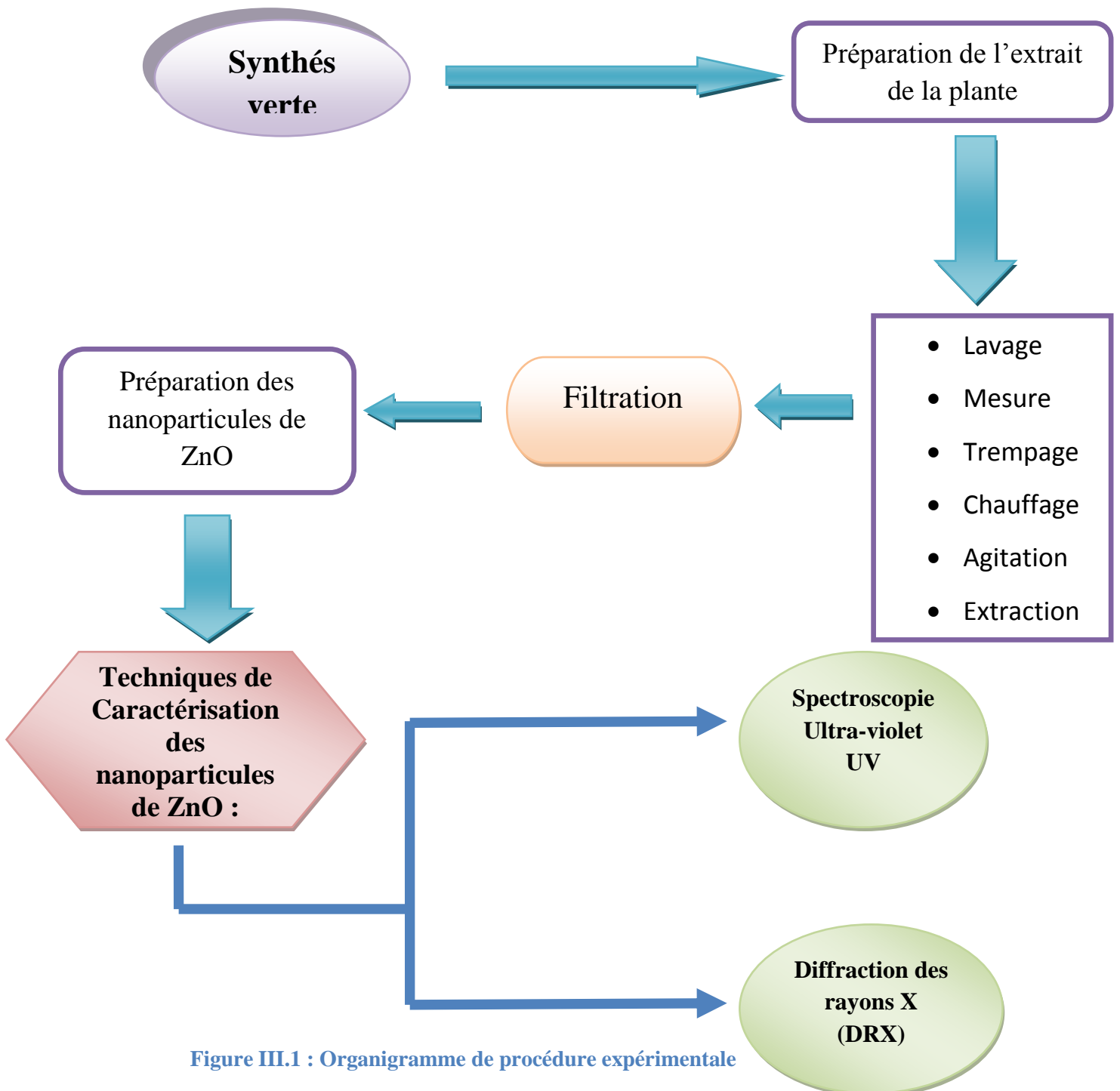


Figure III.1 : Organigramme de procédure expérimentale

III.4 Synthèse des nanoparticules par chimie verte :

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire universitaire.

III.4.1. Préparation de l'extrait de la plante :

La plante est d'abord été lavée plusieurs fois à l'eau du robinet, puis suivies d'eau distillée pour éliminer les impuretés et la poussière. Les thymus obtenus ont été séchées à température ambiante pendant 5 à 7 jours. L'extrait a été préparé en mettant 30g de la plante avec 300ml d'eau distillée dans un bécher de verre de 500ml. de plus on fait une agitation magnétique de 350 tr/min et chauffage à une température 90° pendant 1 heure. L'extrait a été filtré avec un papier filtre.

III.4.2. Préparation des NPs d'Oxyde de Zinc :

Préparation des échantillons de concentrations massiques respectivement 0.4g d'oxyde de Zinc/100 ml d'extrait, 0.8g d'oxyde de Zinc/100 ml d'extrait et 1g d'oxyde de Zinc /100 ml d'extrait. Chauffage à (90 °C) avec une agitation (350 tr/min) pendant 2 heures et séchage à (100°C) pendant un jour dans l'étuve statique. On ajoute à l'échantillon l'eau distillée et les laisse dans machine de centrifugation EZ Swing 3K (2800 tr/5 mn) pendant 5mn trois fois remplacement le liquide par l'eau distillée.

Enfin, on détermine leurs propriétés à l'aide des spectroscopies UV et RX [75].



La plante (*Thymus Capitatus*) est nettoyée et séchée à T ambiante, et on mesure 30g



Macération 30g de la plante + 300ml d'eau distillée. Mélange sous agitation magnétique pendant 1h



Filtration



Mesure la poudre d'oxyde de zinc



On ajoute l'oxyde de zinc respectivement : 0.4g - 0.8g - 1g à chaque 100ml de l'extrait



Chauffage 90c° + agitation 380 tr/min



Séchage 100c°



Récupération de la poudre



Centrifugation



Spéctroscopie UV (la nature d'absorption)



Diffraction des rayons X

Figure III.2 : Les étapes de la synthèse verte en utilisation thymus capitatus

III.5 Techniques de Caractérisation des nanoparticules de ZnO :

Compte tenu du caractère nanométrique et cristallin des matériaux synthétisés dans cette étude, l'utilisation de nombreuses méthodes expérimentales a été nécessaire. Cette partie a pour but de décrire les conditions sous lesquelles les caractérisations ont été réalisées.

III.5.1. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le (*Tableau III.1*) représente le domaine spectral.

Tableau III-1 : Présentation de domaine spectral d'UV

	Visible	Proche UV	UV lointain
Domaine spectral	800 nm (rouge) – 400 nm (indigo)	400 nm - 200 nm	200 nm – 10 nm

III.5.1.1. Principe :

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergies des molécules. Lorsque une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l , une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Suivant la loi de Beer-Lambert, l'intensité de la lumière monochromatique décroît de façon exponentielle lorsqu'elle traverse un milieu transparent en fonction de la distance parcourue et de la densité des espèces absorbantes dans ce milieu (*Figure III.3* qui montre l'appareil d'UV).

La loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = a \times l$$

- I_0 : est l'intensité de la lumière incidente
- I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
- l : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)
- C : est la concentration des espèces absorbantes

- a : est le coefficient d'absorption, a est cm^{-1}

- $I/I_0 + T$ est la transmittance : $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A)

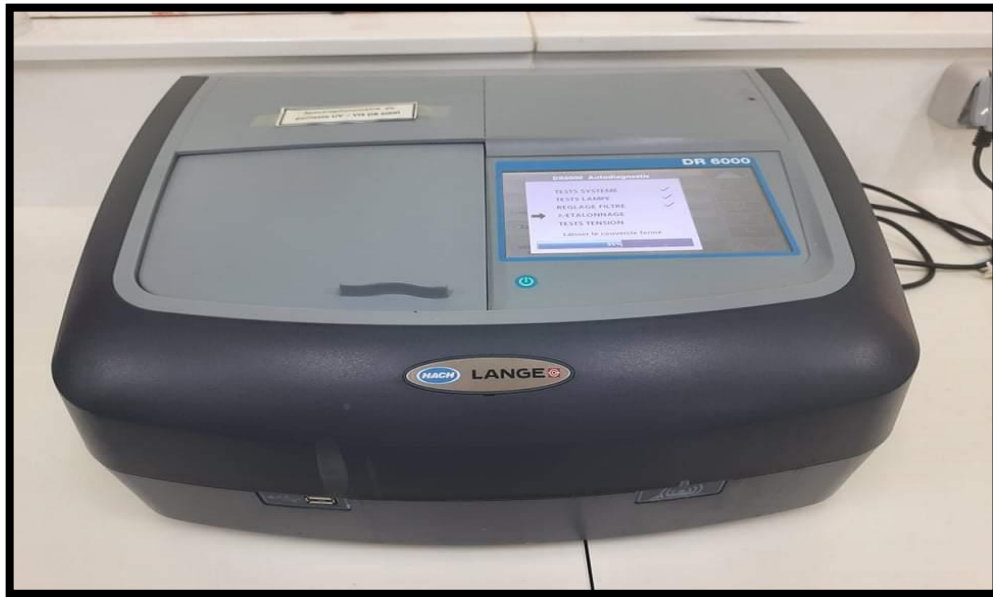


Figure III.3 : Images d'un spectrophotomètre ultraviolet (DR 6000)

III.5.2. Diffraction des Rayons X (DRX) :

III.5.2.1. Principe :

La technique de diffraction des rayons X est une méthode qui permet de déterminer les phases cristallisées d'un échantillon et d'identifier l'arrangement de ces atomes ainsi que leur distance interatomique. Cette technique consiste à observer l'interaction des rayons X avec la matière, lorsque la matière est bombardée par des rayons X un rayonnement émis dans toutes les directions avec des ondes de même phase, de la même longueur d'onde, cette diffusion entraîne l'interférence entre les ondes diffusées par chaque plan atomique formant ainsi une onde diffractée dont les caractéristiques dépendent de la structure cristalline de la matière, le diffractogramme est enregistré sous forme d'un spectre. Les spectres peuvent être obtenus à partir d'un fragment solide ou de petite quantité de poudre [76].

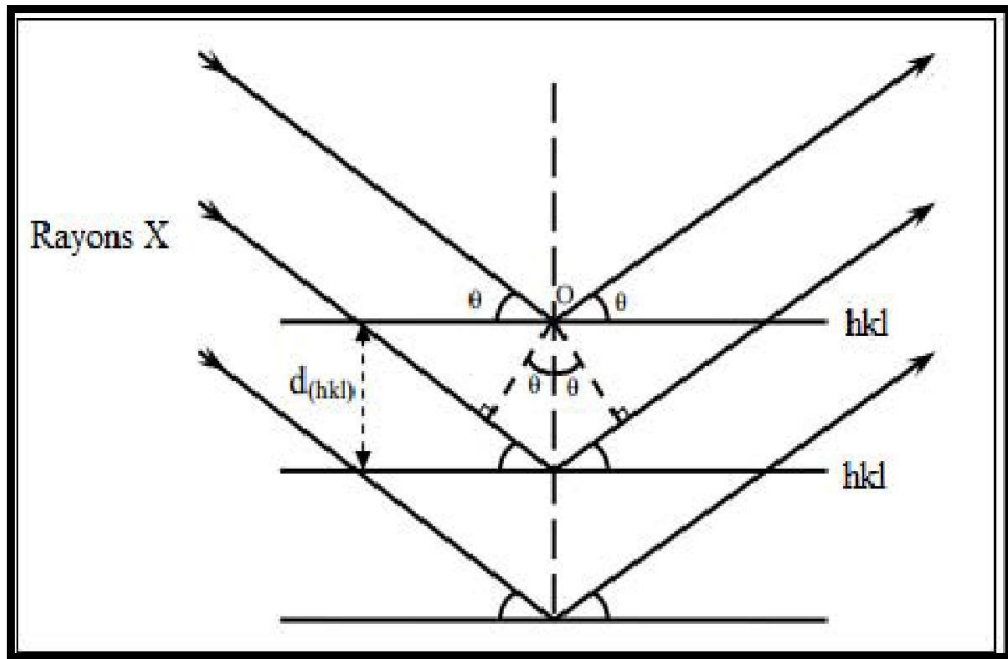


Figure III.4 : Schéma de diffraction de rayons X sur les plans réticulaire

III.6 Résultats et discussion :

III.6.1. Par UV-Visible :

Spectres UV-Vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisé, à l'aide de l'extrait de *Thymus Capitatus* sont représentées dans les (**Figures III.5, III.6, III.7**) Comme on peut le voir sur ces figures, On remarque l'absorption maximale de large bande on dans toute la gamme spectrale spécialement entre 350 et 500nm, ce qui est attribué à la formation d'oxyde de zinc. Une augmentation de l'intensité du pic de la bande avec la concentration d'oxyde de zinc est observée. Cela peut être dû au nombre croissant de nanoparticules formées en raison des transformations des ions de zinc, qui peuvent être causées par l'enlèvement complet des (ions de zinc) par l'extrait. Le ZnO synthétisées révèle une absorption continue dans la gamme visible de 300 à 800 nm sans aucun pic d'absorption fort.



Figure III.5 : Spectre UV-Visible de l'absorbance des NPs synthétisés par l'extrait de thymus capitatus à C (ZnO =0.4g/100ml)

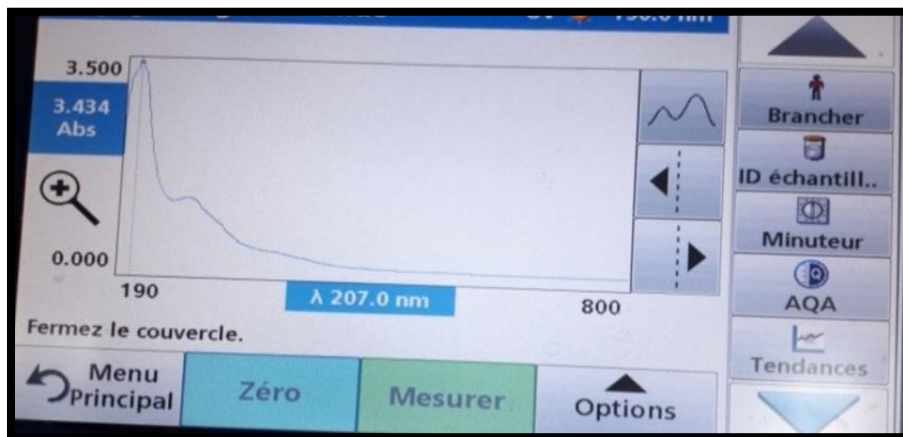


Figure III.6 : Spectre UV-Visible de l'absorbance des NPs de ZnO synthétisés par l'extrait de thymus capitatus à c (0.8g/100ml)

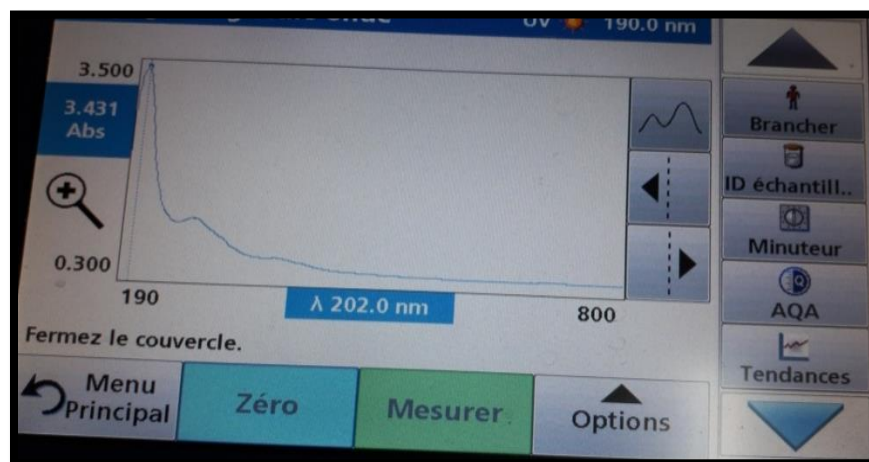


Figure III.7 : Spectre UV-Visible de l'absorbance des NPs synthétisés par l'extrait de thymus capitatus à C (ZnO =1g/100ml)

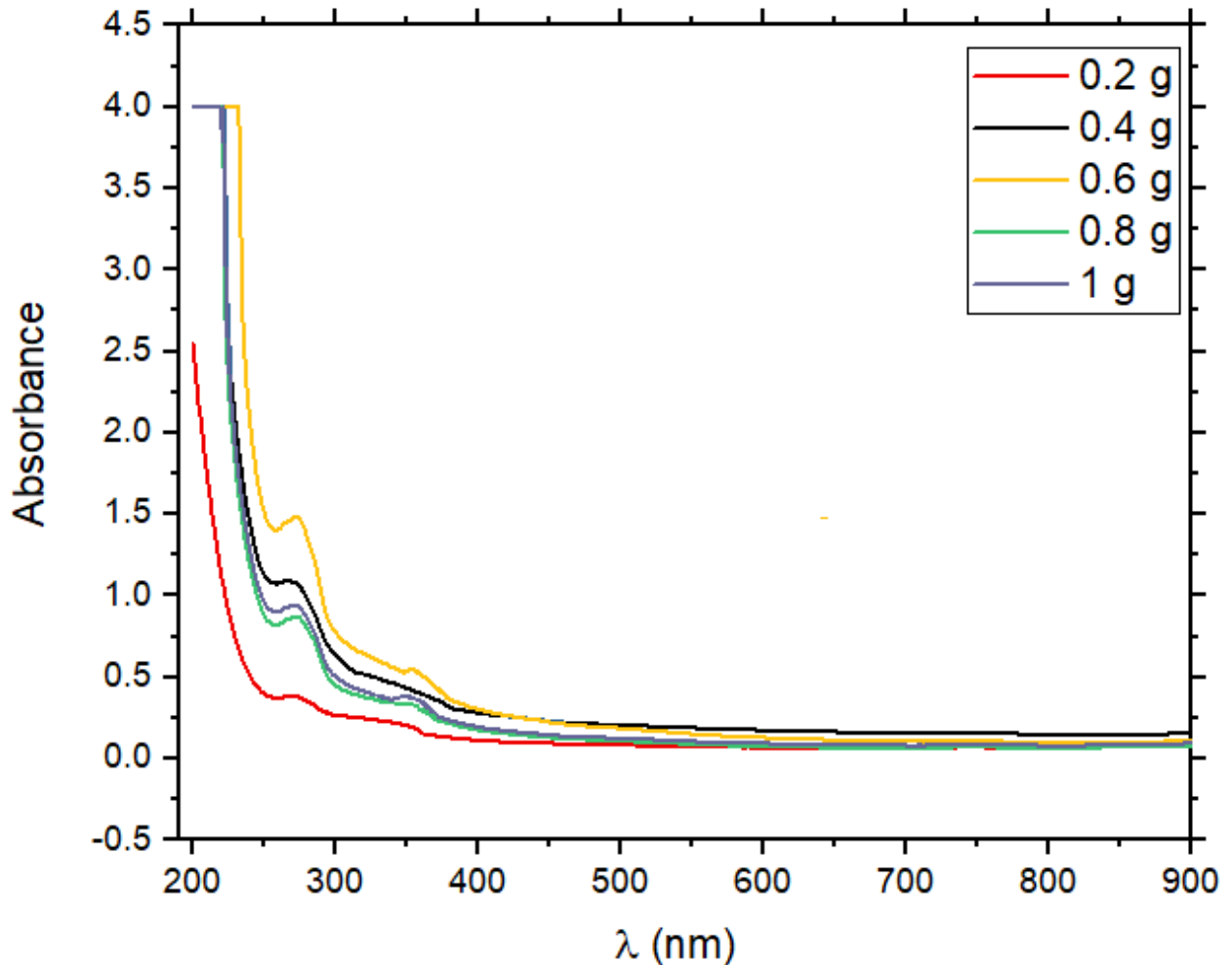


Figure III.8 : Spectre UV-Visible de l'absorbance des NPs synthétisées par l'extrait de Phoenix Dactylifera.L synthétisée à 85°C pendant 1h pour différentes concentrations [77]

III.6.2. Comparaison :

D'après cette étude (mémoire Synthèse de nanoparticule de ZnO par l'extrait de Feuilles De Phoenix Dactylifera.L) nous confirmons la possibilité de la formation et l'existence des nanoparticules dans le domaine ~ 200-300 nm.

III.6.3. Par diffraction des rayons X :

L'objectif c'est la vérification que la poudre résultante est formée par les nanoparticules d'oxyde de zinc. La caractérisation DRX a été faite en utilisant un diffractomètre de type PROTO où un rayonnement X provenant de l'émission $K\alpha$ du cuivre, de longueur d'onde $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$.

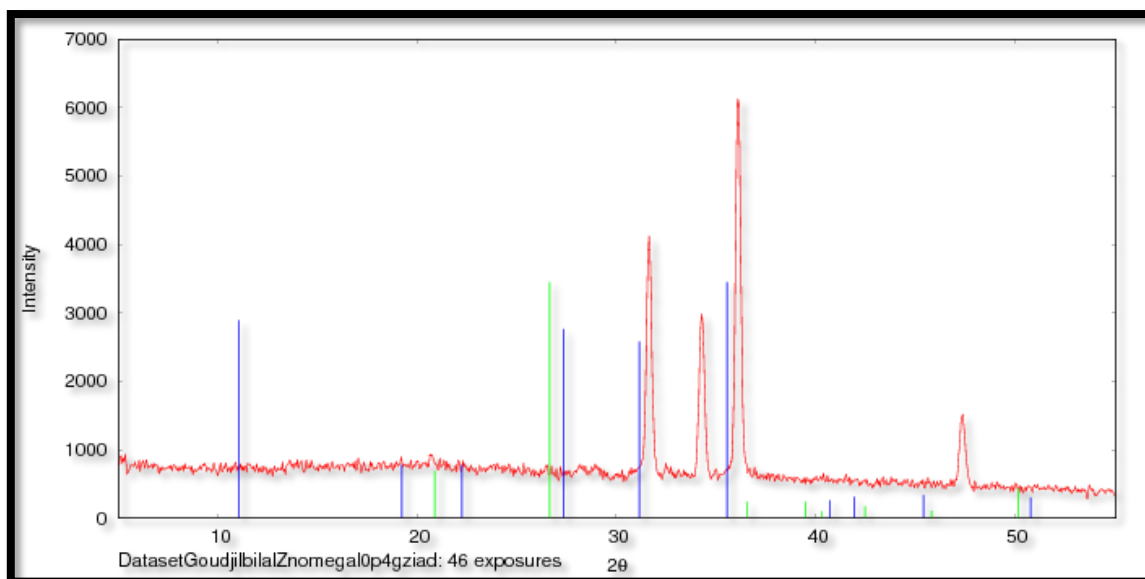


Figure III.9 : Spectres DRX de la poudre synthétisée par la synthèse verte : 0.4g d'oxyde de zinc dans 100 ml d'extrait à 90 C° pendant 2h

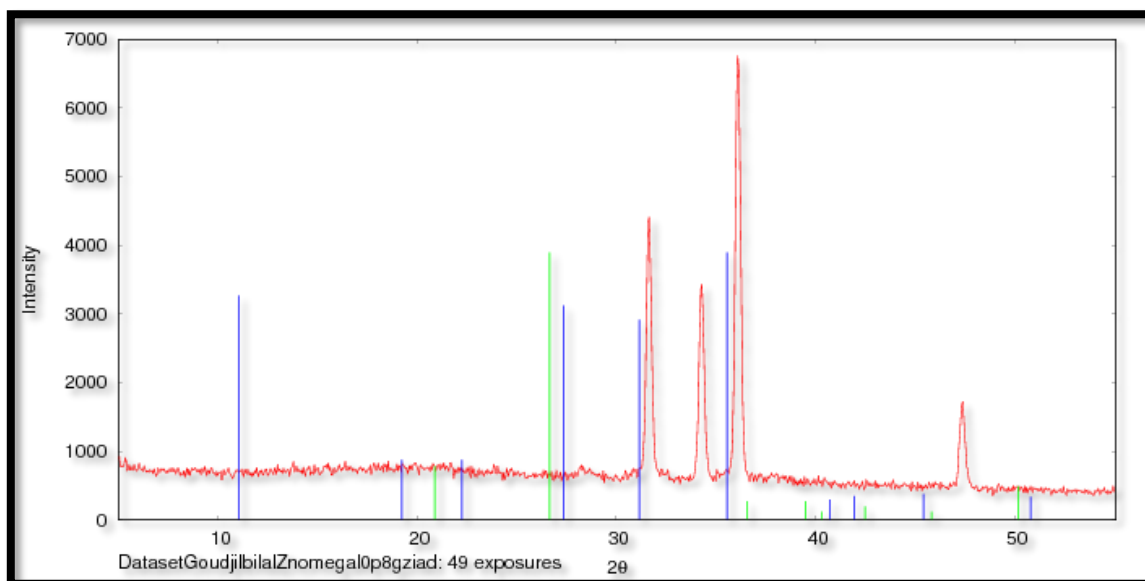


Figure III.10 : Spectre DRX de la poudre synthétisée par la synthèse verte : 0.8g d'oxyde de zinc dans 100 ml d'extrait à 90 C° pendant 2h

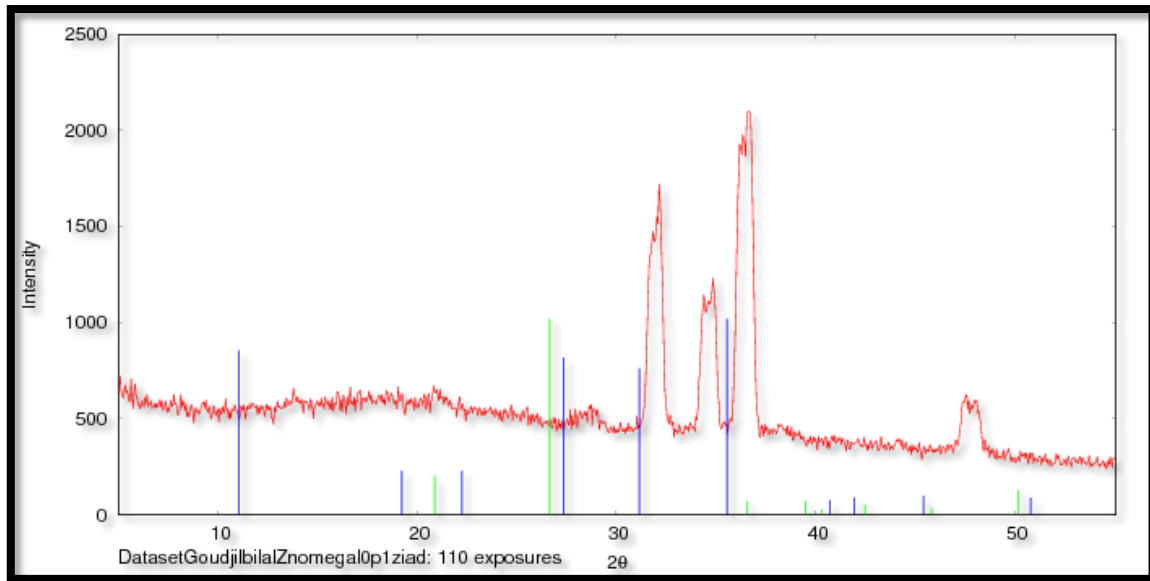


Figure III.11 : Spectres DRX de la poudre synthétisés par la synthèse verte : 1g d'oxyde de zinc dans 100 ml d'extrait à 90 C° pendant 2h

III.6.3.1. La formule de Scherrer pour calculer la taille de la particule :

On calcule la taille de la nanoparticule en utilisant la formule de Scherrer [78] :

$$D = K \lambda / \beta \cos\theta$$

D : La taille de la particule (nm).

λ: Longueur d'onde des rayons X. Pour Mini XRD, moyenne de Cu Kα = 1,54178 Å

θ: Position de pic XRD, la moitié de 2θ.

β: FWHM (pleine largeur à mi-hauteur) du pic XRD.

III.6.3.2. Exemple de calcul de la taille d'une particule :

On prend le plus grand pic comme un exemple pour calculer la taille des particules. La largeur à mi-hauteur et la position du pic sont estimées en utilisant le logiciel « Origin Pro 8.5 » comme il est mentionné dans la (Figure III.12) :

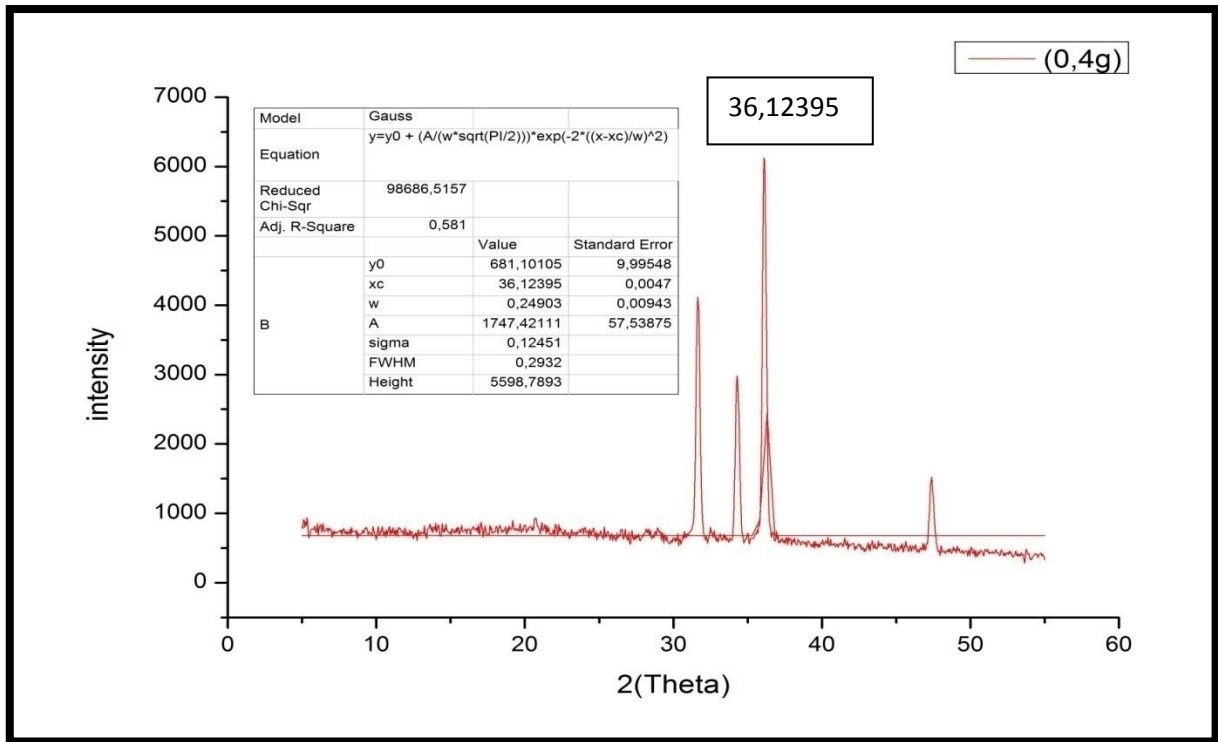


Figure III.12 : Illustration montrant les informations du pic le plus grand (pour la concentration 0.4g/100ml)

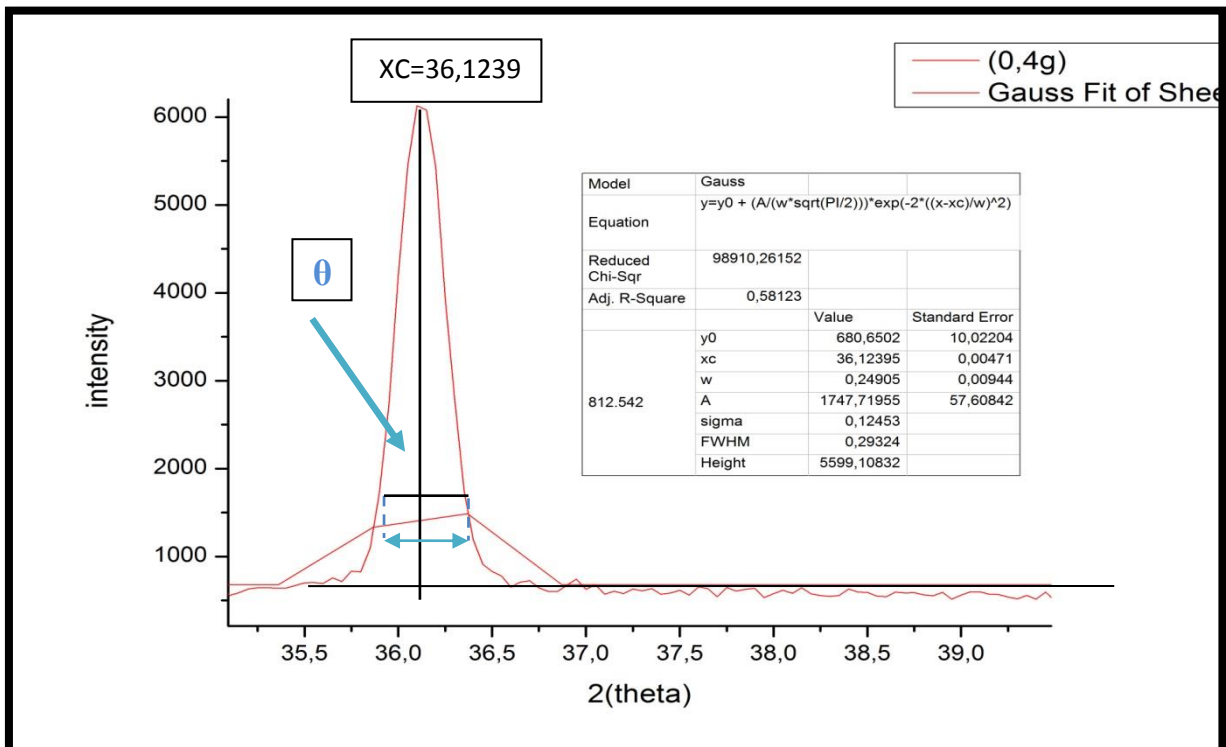


Figure III.13 : Illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic le plus grand (pour la concentration 0.4g/100ml)

D'après la (Figure III.12) on a :

- $2\theta = X_c = 36,12395^\circ \rightarrow \theta = X_c/2 = 36,12395^\circ/2 = 18,061975^\circ$
- $\beta (^\circ) = \text{FWHM} = 0,29334^\circ$

$1(^\circ) = 0,0174533 \text{ rad.}$

Alors : $\beta (^\circ) = \text{FWHM} = 0,29334^\circ = 0,005119751022 \text{ (rad)}$

Et : $\theta = 18,061975^\circ = 0,315241068 \text{ (rad)}$

Avec : $\lambda = 1,54178 \text{ \AA.} = 0.154178 \text{ nm}$ et $k = 0.9$

Donc :

$$D = \frac{(0,9 \cdot 0,15406)}{0,0051197510 \cdot \cos(0,3152410)} = 28,4859258 \text{ (nm)}$$

Alors la taille de particule en utilisant l'équation de Scherrer est égale à : **28,48 (nm)**

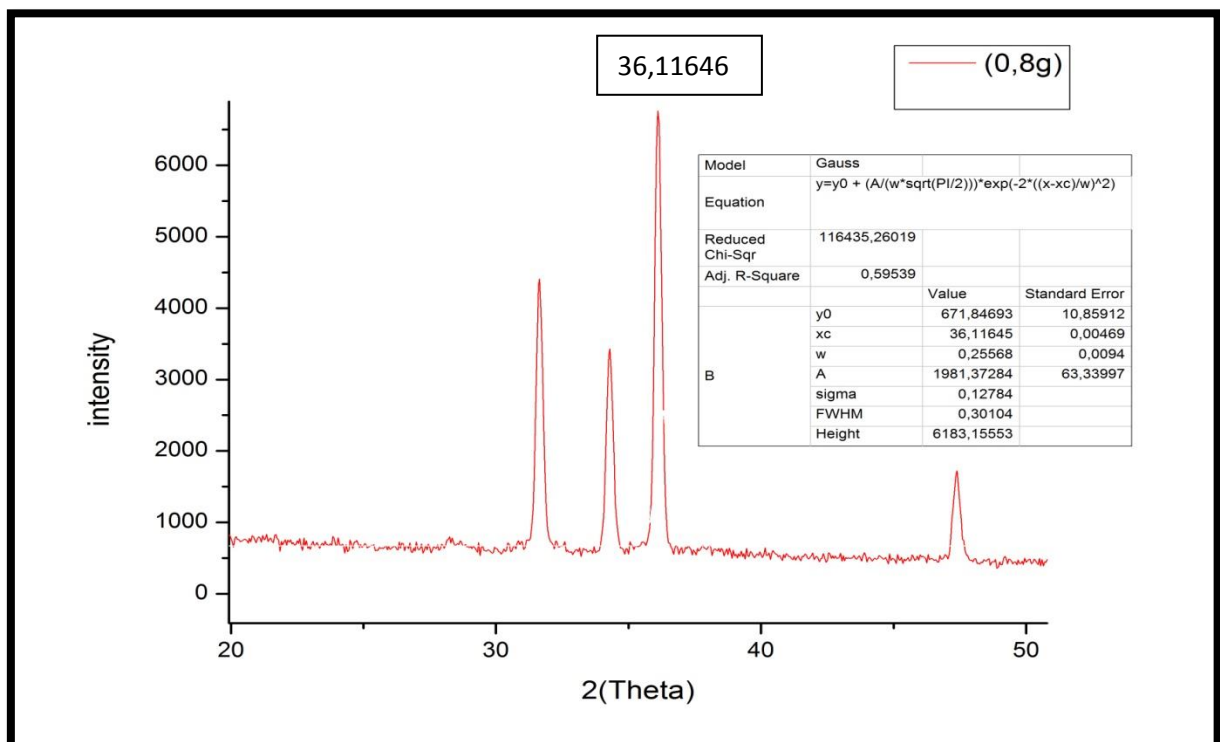


Figure III.14 : Illustration montrant les informations du pic le plus grand (pour la concentration 08g/100ml)

- $\theta = \frac{X_c}{2} = \frac{36,11646}{2} = 18,05823^\circ$
 - $\beta (^\circ) = \text{FWHM} = 0,30108$
- } \Rightarrow D = 27,7530336 (nm)

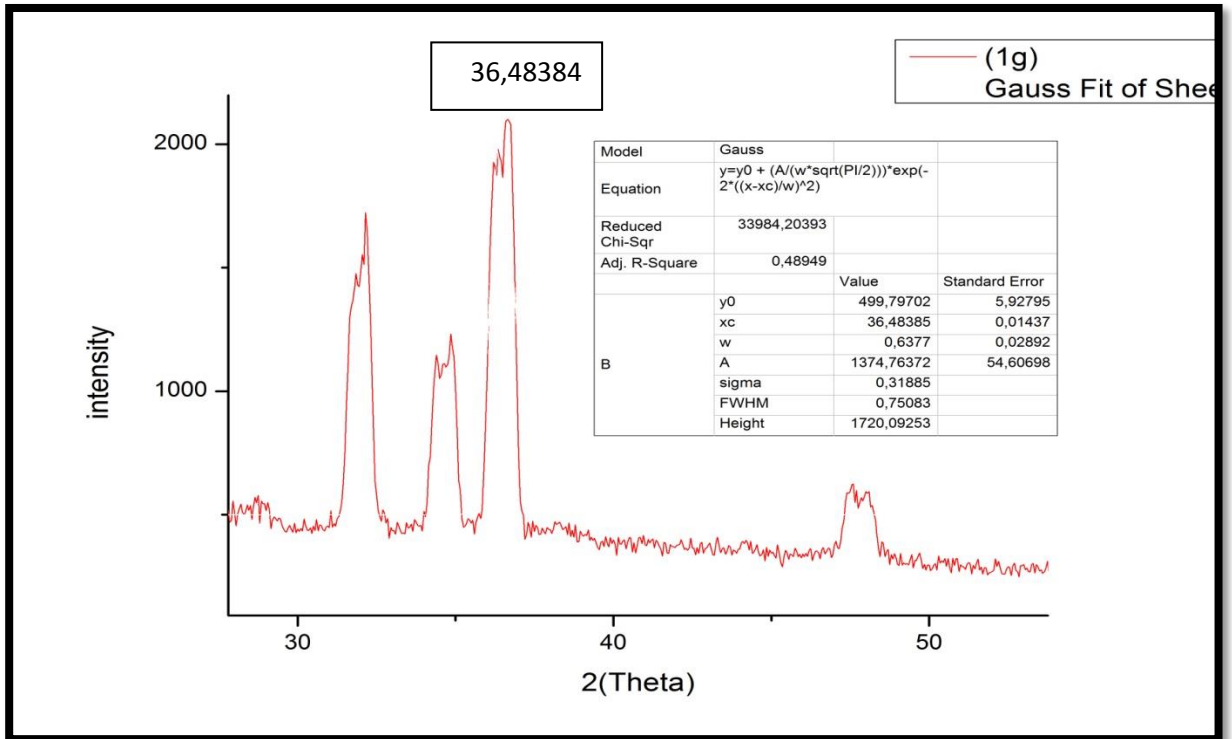


Figure III.15 : Illustration montrant les informations du pic le plus grand (pour la concentration 1g/100ml)

- $\theta = \frac{X_c}{2} = \frac{36,48384}{2} = 18,24192^\circ$
 - $\beta (^\circ) = \text{FWHM} = 0,75108^\circ$
- } \Rightarrow D = 11,1368561 (nm)

III.6.4. Calcule de la taille moyenne :

$D_{\text{moy}} = (28,48+27,75 + 11,13) / 3 = 22,45 \text{ (nm)}$

a) Remarque :

$10^{-8}(m) \leq 22,45 \text{ (nm)} \leq 10^{-7}(m)$

b) Déduction :

On déduit que les particules synthétisées sont des nanoparticules.

III.6.4.1. Comparaison des figures :

Les figures III12, III14, III15 :

a) Remarque :

Si on augmente la concentration d'oxyde de zinc, la taille de la particule se diminue.
Si le pic plus large, la concentration des NPs-Zn dans la solution plus élevée.

b) Dédution :

La concentration d'oxyde de zinc se change inversement avec la taille de la particule car la taille de noyaux crée pendant la phase de nucléation se commencent à augmenter à cause de la richesse de la solution des atomes de ZnO (richesse en Zn^{2+}) ; la concentration massique la plus faible provoque une NP d'oxyde de zinc avec une taille plus élevée.

c) Démonstration :

- Si on augmente la concentration d'acétate de zinc, les intensités des pics s'augmentent.

→ θ s'augmente et *FWHM* se diminue.

- Si $(30 \leq 2\theta \leq 50) \rightarrow (15 \leq \theta \leq 25)$ Alor : $\cos 10 \geq \cos \theta \geq \cos 15$

Exemple précédent (effet de l'augmentation de la concentration) :

- $0,75108^\circ > 0,30108^\circ > 0,29334^\circ$ pour *FWHM*.
- $\cos 18,05823^\circ > \cos 18,061975^\circ > \cos 18,24192^\circ$

Alors on remplace dans $D = K \lambda / \beta \cos \theta$, on trouve que :

$$D(0,4g) > D(0,8g) > D(1g)$$

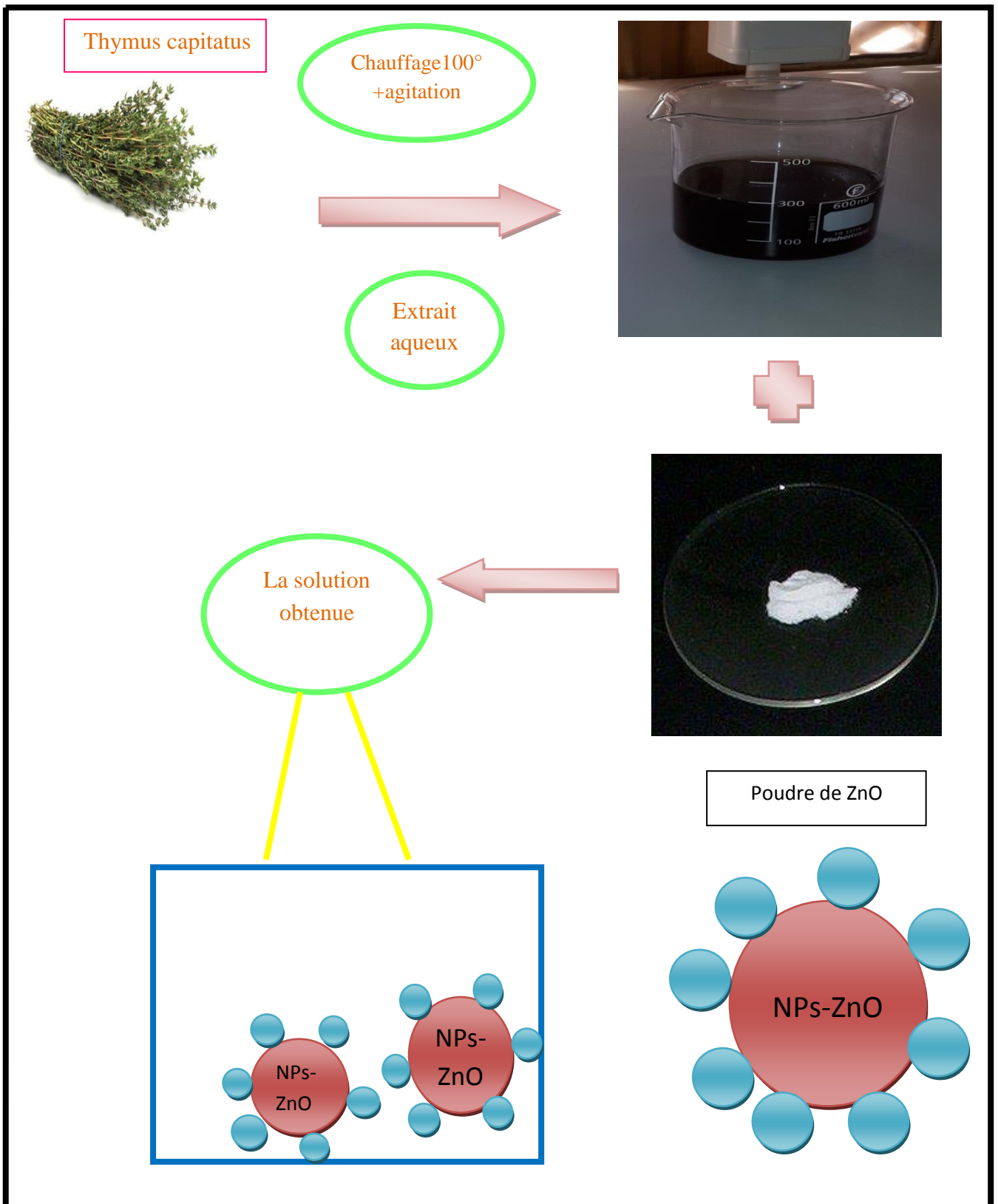


Figure III.16 : Mécanisme de formation des nanoparticules ZnO par l'extrait de thymus Capitatus

III.7 Conclusion :

L'objectif de ce travail est l'élaboration et l'étude des propriétés structurales des nanopoudres de ZnO pur, partant du fait que la diminution de la taille des particules, jusqu'à l'échelle nanométrique, présente des propriétés physiques nouvelles et ouvre des perspectives prometteuses en termes d'applications.

Les échantillons ont été élaborés par la synthèse verte, une méthode simple, non couteuse et facile à mettre en œuvre, en faisant varier la concentration massique d'oxyde de zinc. La caractérisation structurale a été effectuée par les techniques :

Diffraction des Rayons X, qui a montré que les poudres synthétisées de ZnO à partir de la synthèse verte, cristallisent dans une structure hexagonale Würtzite, le calcul de la taille des particules et a montré ces derniers sont d'un ordre nanométrique.

Conclusion générale :

Les synthèses chimiques et physiques des nanoparticules ne peuvent pas être développées facilement à une production à grande échelle en raison de plusieurs inconvénients tels que la présence de solvants organiques toxiques, la production de sous-produits dangereux et des composés intermédiaires et une forte consommation d'énergie.

Cela pourrait conduire à une augmentation de la réactivité et de la toxicité des particules, ce qui pourrait nuire à la santé humaine et à l'environnement en raison de la composition de l'ambiguïté et du manque de prévisibilité. Par conséquent, cela conduit à des méthodes biologiques qui pourraient être plus respectueuses de l'environnement et ne causent aucun dommage à la santé des animaux humains et domestiques.

L'objectif principal de ce travail est de proposer de nouvelles voies de biosynthèse des nanoparticules métalliques d'oxyde de zinc (ZnO) en vue de remplacer l'utilisation des réducteurs chimiques. A cet effet, nous avons choisi une plante médicinale qui est *Thymus Capitatus* a fin de mettre en œuvre la fabrication de nanoparticules biologiques.

Nous avons démontré une approche verte pour la synthèse des NPs de ZnO en utilisant *Thymus Capitatus* comme un bioréducteur. En appliquant cette méthode, on a préparé des NPs de ZnO sans utiliser d'agents de réduction ou de coiffage nocifs.

Les résultats ont montré que ces particules pourraient être synthétisées aux conditions optimales qui conduisent à former des nanoparticules de ZnO ayant **22,45 (nm)** comme une taille moyenne. Elles sont utilisées dans le domaine du raffinage comme catalyseur et dans le domaine de la pétrochimie comme antioxydant grâce à ces propriétés qui sont caractérisées à l'aide de spectroscopies UV, IR et RX.

Le protocole présenté ici pour la synthèse des ZnO-NPs peut être étendu à d'autres NPs métalliques en raison du fait que l'extrait végétal de *Thymus Capitatus* est fortement oxydé dans la nature et est très susceptible de réduire les métaux dans des conditions physiologiques. De plus, son abondance et son faible coût rendent également l'extrait végétal de *Thymus Capitatus* potentiellement attrayant pour la mise à l'échelle de nanomatériaux métalliques pour explorer diverses applications catalytiques.

Références bibliographiques

- [1]: Parveen S, Misra R, Sahoo SK. Nanoparticles: a boom to drug delivery, therapeutics, diagnostics and imaging. *Nanomed-Nanotechnol* 2012;8
- [2] : Phillips J, Bowen W, Cagin E, Wang W. Electronic and optoelectronic devices based on semiconducting zinc oxide. In: Pallab B, Roberto F, Hiroshi K, editors. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*. Elsevier Science; 2011.101–27.
- [3]: Gulians VV, Shiju NR. Recent developments in catalysis using nanostructured materials. *Appl Catal A Gen* 2009; 356:1–17.
- [4]: Lead JR, Ju-Nam Y. Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Sci Total Environ* 2008;400:396414.
- [5] : Kim W, Kim K, Jung B, Kim J. Effects of embedding non-absorbing nanoparticles inorganic photovoltaics on power conversion efficiency. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2010;94:1835–9.
- [6]: Park HH, Choi YJ. Direct patterning of SnO(2) composite films prepared with various contents of Pt nanoparticles by photochemical metal-organic deposition. *Thin Solid Films* 2011; 519:6214–8.
- [7]: Hubenthal F. Noble metal nanoparticles: synthesis and optical properties. In: Andrews DL, Scholes GD, Wiederrecht GP, editors. *Comprehensive Nanoscience and Technology*. Nanomaterials Elsevier Science; 2011. p. 375–435.
- [8]: Jin ES, Ghodake GS, Deshpande NG, Lee YP. Pear fruit extract-assisted room temperature biosynthesis of gold nanoplates. *Colloids Surf B* 2010; 75:584–9.
- [9]: Sanghi R, Verma P. Biomimetic synthesis and characterisation of protein capped silver nanoparticles. *Bioresour Technol* 2009; 100:501–4.
- [10] : Noruzi M, Zare D, Khoshnevisan K, Davoodi D. Rapid green synthesis of gold nanoparticles using *Rosa hybrida* petal extract at room temperature. *Spectrochim Acta A* 2011;79:1461–5.
- [11]: O. Salata, « APPLICATIONS DE NANOPARTICULES EN BIOLOGIE ET EN MEDECINE, » *J Nanobiotechnology*, 2004.
- [12] : Sachindri Rana ; P. T. Kalaichelvan, « ÉCOTOXICITE DES NANOPARTICULES, » pp.1-11, 2013.
- [13] : Chuchotezvous. (2014). Technologies Of Ancient Civilisations : The Lycurgus Cup. [Image en ligne] <<http://www.chuchotezvous.ru/gallery/tehnologii-drevnih-civilizacij-gallery/ancient-civilizations-technologies12-3200.html>>. (Consultée le 21 mai 2018).

Références Bibliographiques

- [14]: Jeff, H. (2008). The Mayans used their fabled Maya blue color in offerings, murals and pottery [Image en ligne].
- [15] : Chronologie. (2013)"Nanotechnologie : les découvreurs, COURRIER INTERNATIONAL PARIS." Courrier international. [en ligne]
Disponible:<<https://www.courrierinternational.com/article/2013/07/04/nanotechnologie-les-decouvreurs>>.(Consultée le 28 mai 2018).
- [16] : Ministère de l'écologie et du développement(MED) ,2006. Nanotechnologies et Nanoparticules quels dangers quels risques. p53.
- [17] : D.E. Belfennache, Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂, [Thèse de Doctorat], Département De Physique, Université MENTOURI, Constantine, 2012, pp.5-6.
- [18] : Bekhti, Widad. Synthèse par voie hydrothermal et caractérisation des micro/nanostructures d'oxyde de zinc [thèse doctorat].Oran : Université OranI, spécialité : Sciences des Matériaux ; 2015.
- [19]:C. Delerue and M. Lanno. Nanostructures – Theory and Modeling .Nanosci. Technol. Springer Berlin Heidelberg (2004).
- [20]:L. Marusak, J. Phys. Chem. Solids 41, 981 (1980).
- [21]:K. Byrappa, N. Keerthiraj, and S. M. Byrappa, in Handb. Cryst. Growth Second (2015).
- [22]:X. Wang, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang, "Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves," *Science*, vol. 316, pp. 102-105, 2007.
- [23]:K. Ellmer, "Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes," *Nature Photonics*, vol. 6, p. 809, 2012.
- [24]: S. Ameen, M. S. Akhtar, and H. S. Shin, "Highly dense ZnO nanowhiskers for the low level detection of p-hydroquinone," *Materials Letters*, vol. 155, pp. 82-86, 2015.
- [25]:Y. Chen and S. Ma, "Preparation and photoluminescence studies of high-quality AZO thin films grown on Zno buffered Si substrate," *Materials Letters*, vol. 162, pp. 75-78, 2016.
- [26]: F. Fan, Y. Feng, P. Tang, and D. Li, "Facile synthesis and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles self-assembled spherical aggregates," *Materials Letters*, vol. 158, pp. 290-294, 2015.
- [27]: U. K. Parashar, P. S. Saxena, and A. Srivastava, "Bioinspired synthesis of silver nanoparticles," *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, vol. 4, 2009.

Références Bibliographiques

- [28]: P. Mohanpuria, N. K. Rana, and S. K. Yadav, "Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications," *Journal of nanoparticle research*, vol. 10, pp. 507-517, 2008.
- [29]: Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of applied physics*, vol. 98, p. 11, 2005.
- [30]: Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen, and A. Wang, "Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 4543-4547, 2010.
- [31]: N. Talebian, M. R. Nilforoushan, and N. Maleki, "Ultraviolet to visible-light range photocatalytic activity of ZnO films prepared using sol–gel method: The influence of solvent," *Thin Solid Films*, vol. 527, pp. 50-58, 2013.
- [32]: C. Amutha, A. Dhanalakshmi, B. Lawrence, K. Kulathuraan, V. Ramadas, and B. Natarajan, "Influence of concentration on structural and optical characteristics of nanocrystalline ZnO thin films synthesized by Sol-Gel dip coating method," *Progress in Nanotechnology and Nanomaterials*, vol. 3, pp. 13-18, 2014.
- [33]: L. Xu, G. Zheng, J. Miao, and F. Xian, "Dependence of structural and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films on sol concentration," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 7760-7765, 2012.
- [34]: M. Wang, J. Wang, W. Chen, Y. Cui, and L. Wang, "Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol–gel method," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 97, pp. 219-225, 2006.
- [35]: W. Hirschwald, "Zinc oxide," *Current Topics in Materials Science*, vol. 7, pp. 143-303, 1981.
- [36]: V. Srikant and D. R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, pp. 5447-5451, 1998.
- [37]: J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, "The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process", *Applied Surface Science* 255 (2009) 3959–3964.
- [38]: J. EL GHOUL, "élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, université de Tunis El MANAR (2007).
- [39]: Y. LI, X. LIU, Y. ZOU, Y. GUO, "The growth morphology of ZnO hexangular tubes synthesized by the solvothermal method", *Materials Science-Poland*, Vol. 27, No. 1, 2009.
- [40]: *The Oxide Handbook* Edited by G.V.Samsonov 1973.

Références Bibliographiques

- [41]: S. Desgreniers, "High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters," *Physical Review B*, vol. 58, p. 14102, 1998.
- [42]: A. J. Skinner and J. P. LaFemina, "Surface atomic and electronic structure of ZnO polymorphs," *Physical Review B*, vol. 45, p. 3557, 1992.
- [43]: Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of applied physics*, vol. 98, p. 11, 2005.
- [44]: P. Erhart, "Intrinsic point defects in zinc oxide: modeling of structural, electronic, thermodynamic and Kinetic properties," Technische Universität, 2006.
- [45]: H. Morkoc and Ü. Özgür, "Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. 2009," ed: Weinheim: Wiley-VCH.
- [46]: J. Jousot-Dubien, "Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5," ed: Masson & Cie, Paris, 1962.
- [47]: A. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, "First-principles study of native point defects in ZnO," *Physical Review B*, vol. 61, p. 15019, 2000.
- [48]: S. Liebus. Thèse de doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1, (2000).
- [49]: P. Jenouvrier, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2003).
- [50]: Elaborisation par <<SPRAY PYROLYSE>> Et caractérisations optique et électrique de couches minces d'oxydes métallique : effet de la molarité et du recuit 2016/2017
- [51]: A. Rosset, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, UNIVERSITÉ DE PERPIGNAN VIA DOMITIA, 2017.
- [52]: Hett A Nanotechnology: small matters many unknown.2004
- [53]: Iravani, S., "Green synthesis of metal nanoparticles using plants". *Green Chem*, 2011. **13**: p. 2638-2650.
- [54]: Rau, R.C. Mon, «applicabilité de méthodes de routine d'analyse de taille de cristallite,» 1962.
- [55]: LS .Birks, H. Friedman, «Détermination de la taille des particules à partir de l'élargissement de la ligne des rayons X,» *J Appl Phys*, 1946.
- [56]: Mollick MMR, Rana D, Dash SK, Chattopadhyay S, Bhowmick B, Maity D, Mondal D, Pattanayak S, Roy S, Chakraborty M.(2015). Studies on green synthesized silver nanoparticles

Références Bibliographiques

using *Abelmoschus esculentus* (L.) pulp extract having anticancer (in vitro) and antimicrobial applications. *Arabian journal of chemistry*.

[57]: C. Fong, D. Wells, I. Krodkiewska, P. G. Hartley, and C. J. Drummond, *Chem. Mater.* 18, 594 (2006).

[58] : TEHAMI, W., *Caractérisation phytochimique et évaluation du potentiel antioxydant, antimicrobien et anti-inflammatoire de Salvia argentea*. 2017. thèse de doctorat .université de Sidibel abbas.

[59] : Samira BENYAHYA, Thèse Sur : Activités Antimicrobiennes Et Insecticides De *Thymus Capitatus*, *Daucus Crinitus* Et *Tetraclinis Articulata* Sur La Mineuse *Tuta A Absoluta*(Meyrick) Et La Microflore Pathogène De La Tomate *Lycopersicum Esculentum*. Université de Tlemcen, 2014.

[60] : Quezel P., SantaS. *Nouvelle Flore De l'Algérie Et Des Régions Désertiques Méridionales*, Tome 2, Edition. CNRS, Paris, 1963.

[61] :(Yano *et al.* 2006)

[62] : (Mata *et al.* 2007).

[63] : Figueredo, G., *Etude chimique et statistique de la composition d'huiles essentielles d'origans (Lamiaceae) cultivés issus de graines d'origine méditerranéenne*. 2007, Thèse de doctorat Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.

[64] : Imene, L., *Etude des activités antioxydante et antifongique de l'huile essentielle des fleurs sèches de La vandula officinalis*. *Revue de Nature & Technologie*. 2015.

[65] : Benayache, F., *Etude phytochimique et biologique de l'espèce Thymus numidicus Poiret*. 2013. mémoire magister universite Constantine 1.

[66] : El Ajjouri, M., et al. *Activité antifongique des huiles essentielles de Thymus bleicherianus Pomel et Thymus capitatus (L.) Hoffm. & Link contre les champignons de pourriture du bois d'œuvre*. *journal of Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 2008. 12(4): p. 345351.

[67] : Wafaa, R. and K. Zeyneb, *Initiation à l'Elaboration d'une carte de répartition du genre Thymus et l'étude de la composition chimique des huiles essentielles de Thymus Serpyllum L. récoltée du massif Dahra Zaccar région d'El Amra-wilaya de Ain Defla*. 2017. Mémoire de Master, université de khims miliana.

Références Bibliographiques

- [68] : Bayer, E., Buttler, K., Finkenzeller, X., & Grau, J. *Guide de la flore méditerranéenne*. Delachaux et Niestlé : France.2005.
- [69] : Quezel P., SantaS. *Nouvelle Flore De l'Algérie Et Des Régions Désertiques Méridionales*, Tome 2, Edition. CNRS, Paris, 1963.
- [70] : Yawo, M.K., *Caractérisation chimique des huiles essentielles de différentes provenances de Thymus satureioides C. & B. dans le Sud-Ouest Marocain et évaluation de leur potentiel bio insecticide contre Varroa destructor Anderson & Trueman (Arachnida : Acari:Varroidae) dans le Gharb*.2014.Thèse de Doctorat, Ecole Nationale ForestIre.
- [71] : Cowan, M.M., *Plant products as antimicrobial agents*. Clinical microbiology reviews, 1999. **12**(4): p. 564-582.
- [72] : Takeuchi, H., Z.-G. Lu, and T. Fujita, *New monoterpene glucoside from the aerial parts of thyme (Thymus vulgaris L.)*.Journal of Bioscience, biotechnology, and biochemistry, 2004.**68**(5): p. 1131-1134.
- [73] : Remaci, D., *Effets antimicrobiens de l'extrait à l'hexane aqueux de Thymus vulgaris (Thym) récolté dans la région de Naama sur la croissance des germes lactiques : Streptococcus thermophilus et Lactobacillus bulgaricus*. 2017. mémoire de master , université de Mostaganem .
- [74] : (Tardivon et Chadouli, 2012).
- [75] : TEDJANI Mohammed, TEDJANI Mohammed Laid, TOUATI Brahim Omar. Synthèse de nanoparticule de ZnO par l'extrait de Feuilles de Phoenix Dactylifera.L : Caractérisation par spectroscopie ultra-violet [Mémoire de Master].Eloued, Faculté De La Technologie ; 2018.
- [76] : Shin Y, Bae I-T, Arey BW, Exarhos GJ. (2008). Facile stabilization of gold-silver Alloy nanoparticles on cellulose nanocrystal. The Journal of Physical Chemistry C **112**(13):4844-4848.
- [77] : TEDJANI Mohammed, TEDJANI Mohammed Laid, TOUATI Brahim Omar. Synthèse de nanoparticule de ZnO par l'extrait de Feuilles de Phoenix Dactylifera.L : Caractérisation par spectroscopie ultra-violet [Mémoire de Master].Eloued, Faculté De La Technologie ; 2018.
- [78] : S.A. Speakman, Estimating crystallite size using XRD, MIT Center for Materials Science and Engineering, (2014) 03-08.