

MINISTERE DEL'ENSEIGNEMENTS SUPERIEUR ET DELA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE KASDI MERBAH  
OUARGLA**



**Faculté des Sciences appliquées  
Département de Génie des Procédés**

**Mémoire fin d'études**

**MASTER ACADEMIQUE**

**Domaine : Sciences et Technologies**

**Filière : Industries pétrochimiques**

**Spécialité : Génie de Raffinage**

**Présenté Par :**

**HADID YUCEF et CHETIOUI AHMED**

**Thème :**

**Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules à base  
de  $Fe_2O_3$  et leur application en photocatalyse  
(Élimination de bleu de méthylène)**

**Devant le jury composé de :**

**Dr. Ghiaba Zineb (UKM Ouargla) Présidente**

**Dr. Baameur lotfi (UKM Ouargla) Examineur**

**Dr. Mohamed Bilal GOUDJIL MCA (UKM Ouargla) Encadreur**

**Année Universitaire : 2022/2023**

## ***Dédicace***

*Je dédie cet humble travail à : mes chers  
parents*

*Pour leurs sacrifices et leurs encouragements tout au  
long de ma vie,*

*Pour l'amour et la patience dont tu fais toujours preuve*

*Quant à moi, ils peuvent trouver*

*Mon diplôme ici*

*Mon respect, mes chers frères Abdul-  
Jabbar Ali : Je lui souhaite un avenir*

*Plein de joie, de bonheur et de succès.*

*-Sœurs : Saliha, Halima ,Awatif ,Mabrouka et toutes  
leurs épouses*

*Et tous les amis, que Dieu les protège, pour  
ceux qui me font du bien,  
Même avec un mot gentil*

**YOUCEF**

## ***Dédicace***

*Je dédie et humble travail à : mes chers  
parents*

*Pour leurs sacrifices et leurs  
Encouragement stout au long de ma vie,  
Pour l'amour et la patience dont tu fais  
toujours preuve*

*Quant à moi, ils peuvent trouver mon  
diplôme ici*

*Mon respect, mes chers frères et*

*Sœurs Et tous les amis, que Dieu les*

*Protège, pour ceux qui me font du bien,*

*Même avec*

*Un mot gentil*

***Ahmed***

## *Remerciement*

*Je vous remercie tout d'abord, louanges à Dieu Tout -  
Puissant, Très Miséricordieux,  
Très Miséricordieux de m'avoir donné la volonté et le courage  
de terminer mes études.*

*Mes parents sont la source de mon succès et la source de ma  
fierté.*

*Ils trouvent ici l'expression de ma gratitude. Mes  
remerciements particuliers au gérant.*

*"Mohamed Bilal Gadgil" pour la confiance et l'intérêt que vous  
m'avez témoignés tout au long de l'élaboration de  
Ce travail, pour son aide précieuse et ses conseils si adaptés.*

*Les membres du jury qui ont bien voulu accepter mon jugement  
travaillent ici,*

*Vous y trouverez l'expression de notre gratitude, et Dieu est le  
conciliateur*

## Résumé

La synthèse de nanoparticules par des extraits de plantes a suscité un grand intérêt au cours de la présente décennie, car il s'agit d'un vaste domaine de recherche et l'une des méthodes les plus respectueuses de l'environnement et les moins coûteuses. Dans la présente étude, des nanoparticules d'oxyde de fer ( $Fe_2O_3$ NPs) ont été préparées à l'aide de l'extrait de menthe *Pulgeium* en quatre types de concentration (0,2g, 0,4 g, 0,6 g, 0,8 g). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour confirmer l'existence de divers groupes fonctionnels responsables de la réduction et de la stabilisation au cours du processus de biosynthèse. Le résultat des spectres présente un faible pic à  $457cm^{-1}$  attribués à la vibration des  $Fe_2O_3$ Nps, confirmant la formation de nanoparticules. L'analyse par diffraction des rayons X(XRD) a confirmé la nature cristalline des  $Fe_2O_3$ Nps avec une taille moyenne comprise entre 28.71 et 35.17 nm. Nous avons aussi pu montrer qu'il est possible application des nanoparticules formées dans la dégradation des polluants organiques (bleu de méthylène) où les  $Fe_2O_3$ Nps avec une concentration de 0.6 g ont montré une activité **photocatalyse** plus élevée.

**Mots clés** : nanoparticules ; oxyde de fer ; synthèse verte ; *Mentha pulegium* ; bleu de méthylène.

## Abstract

The synthesis of nanoparticles by plant extracts has attracted great interest in the present decade, as it is a wide field of research and one of the most environmentally friendly and inexpensive methods... In the present study, iron oxide nanoparticles ( $Fe_2O_3$ NPs) were prepared using. *Pulgeium* mint extract in four kinds of strength (0.2g, 0.4g, 0.6g, 0.8g). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to confirm the existence of various functional groups responsible for reduction and stabilization during the biosynthetic process. The result of the spectra shows a weak peak at  $457cm^{-1}$  attributed to the vibration of the  $Fe_2O_3$ NPs, confirming the formation of nanoparticles. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the crystalline nature of  $Fe_2O_3$ NPs with an average size between 28.71 and 35.17 nm. We were also able to show that it is possible to apply the nanoparticles formed in the degradation of organic pollutants (methylene blue) where the  $Fe_2O_3$ NPs with a concentration of 0.6 g showed a higher photocatalysis activity.

**Key words**: nanoparticles; iron oxide; green synthesis; *Mentha pulegium*; methylene blue.

## ملخص

جذب تصنيع الجسيمات النانوية بواسطة المستخلصات النباتية اهتماماً كبيراً في العقد الحالي، حيث إنه مجال واسع من الأبحاث وواحد من أكثر الطرق الصديقة للبيئة وغير المكلفة. في هذه الدراسة، تم تحضير جزيئات أكسيد الحديد النانوية ( $Fe_2O_3$ NPs) باستخدام مستخلص نعناع البلجيوم بأربعة أنواع من التركيز (0.2جم، 0.4جم، 0.6جم، 0.8جم). تم استخدام مطيافية فورييه لتحتوي الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لتأكيد وجود مجموعات وظيفية مختلفة مسؤولة عن التخفيض والاستقرار أثناء عملية التكوين الحيوي. تظهر نتيجة الأطياف ذروة ضعيفة عند  $457cm^{-1}$  تُعزى إلى اهتزاز ( $Fe_2O_3$ NPs)، مما يؤكد تكوين الجسيمات النانوية.

أكد تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) الطبيعة البلورية ل ( $Fe_2O_3$ Nps) بمتوسط حجم يتراوح بين 28.71 و 35.17 نانومتر. تمكننا أيضاً من إظهار أنه من الممكن تطبيق الجسيمات النانوية المتكونة في تحلل الملوثات العضوية (الميثيلين الأزرق) حيث أظهر ( $Fe_2O_3$ NPs) بتركيز 0.6 جم نشاط تحفيز ضوئي أعلى.

**الكلمات المفتاحية**: الجسيمات النانوية، ووكسيد الحديد، التركيب الأخضر، نعناع الفليو، أزرق الميثيلين.

# Liste des Tableaux

Tableau I.1:Classification des nanoparticules en fonction de leurs composition chimique.....	9
Tableau II.1: classification de la <i>Menthe pulegium</i> .....	16
TableauII.2 : Composants photochimiques des extraits aqueux pour feuilles de Menthe pulegium.....	17
Tableau IV.1: Résultats de Calcule de la taille de particules composites à différentes concentrations par méthode de <i>Mentha Pulegium</i> .....	36
Tableau IV.2: les valeurs d'absorbance en fonction du temps pour des poudres de différentes concentrations massiques. ....	39
Tableau IV.3: les valeurs de concentration massique de BM en fonction de temps. ....	40

# Liste des Figures

Figure I.1: Photo représente les nanoparticules à la microscopie .....	5
Figure I.2: Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse des nanoparticules.....	8
Figure II.1: Quelques herbes fines .....	14
Figure II.2: <i>Menthe Pulegium</i> .....	15
Figure II.3: Feuilles de <i>menthe pulegium</i> .....	15
Figure II.4: Exemple d'un Produit cosmétique.....	17
Figure II.5: Exemple d'un Médicament.....	18
Figure III.1: Organigramme de procédure expérimentale Synthèse verte .....	21
Figure III.2: Extraction de l'extrait aqueux des plantes .....	22
Figure III.3: Schéma illustrant le protocole de préparation de nanoparticule de fer.....	23
Figure III.4 : Mécanisme de formation des nanoparticules Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> par l'extrait des plantes étudiées.....	24
Figure III.5: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible .....	25
Figure III.6: Spectromètre UV-Visible (R-6000).....	26
Figure III.7 : Schéma représentant le principe de diffractomètre de rayon X (DRX) par un réseau cristallin .....	27
Figure III.8: Tamis de diamètre 15 un (METRIC15un).....	30
Figure III.9: diffraction des Rayons X (BTX-716) .....	28
Figure III.10: Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR).....	31
Figure III.11: Bleu de méthylène.....	32
Figure IV.1 : Spectre UV-visible d'échantillon synthétisée et l'extrait de <i>Menthe pulegium</i> (extrait et FeNps).....	32
Figure IV.2 : Spectre FT-IR de l'extrait de <i>Mentha Piperita</i> et des nanoparticules d'oxyde de fer (II) .....	33
Figure IV.3 : Diffraction DRX des nanoparticules d'oxyde de fer (II) synthétisées à l'extrait de menthe .....	37
Figure IV.4 : Illustration montrant les informations du pic le plus grand de <i>Menthe Pulegium</i> .....	35
Figure IV.5: Changement de couleur de bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation .....	38
Figure IV.6 : Courbe d'absorption de bleu méthylène en fonction de la longueur d'onde .....	38
Figure IV.7 : courbe d'étalonnage de bleu de méthylène testé .....	39
Figure IV.8 : Des courbes montrent les valeurs de concentration massique de BM adsorbé par Les nanoparticules en fonction de temps. ....	43

# Liste des Abréviations

**NPs** Nanoparticules de fer

**FeO NPs** Nanoparticules d'agent

**UV-visible** Spectroscopie ultra-violet visible

**FT-IR** Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**DRX** Diffraction des rayons X **BTX\_716**

Instrument de diffractomètre DRX **Fe** fer à  
repasser

**Fe<sup>+2</sup>** ions de fer

**Nm** Nanomètre nanomètre (1nm =10<sup>-9</sup>m)

**Å** Angstroms (1Å=10<sup>-10</sup>).

**D** diamètre

$\lambda$  Longueur d'onde.

**K** Facteur de correction (0,9).

$\beta$  Demi-longueur.

$\Theta$  Angle de Bragg

**CFC** Face Center Cube

# Sommaire

<i>Dédicace</i> .....	2
<i>Dédicace</i> .....	3
<i>Remerciement</i> .....	4
Résumé .....	5
Liste des Tableaux.....	6
Liste des Figures.....	7
Liste des Abréviations.....	8
Sommaire .....	9
Introduction générale.....	12
Introduction générale.....	2
I.1. Introduction .....	5
I.2. Généralités sur les nanoparticules : .....	5
I.2.1. Définition d'une nanoparticule.....	5
I.3. Différents types de nanoparticules .....	6
I.3.1. Liposomes .....	6
I.3.2. Agrégats.....	6
I.3.3. Micelles .....	6
I.3.4. Nanoparticules polymériques .....	7
I.3.5. Nanoparticules lipidiques : .....	7
I.3.6. Nanoparticules inorganiques .....	7
I.4. La classification de nanoparticule.....	7
I.4.1- Classification de nanomatériaux selon leurs formes d'utilisation .....	7
I.4.2. Classification des nanomatériaux en fonction de leur composition chimique .....	9
I.4.3- Classification de nanoparticules en fonction de leurs sources .....	9
I.4.3.1- Origine naturelle Matériaux.....	9
I.4.3.2. Origine humaine.....	9
I.5. Propriétés des nanomatériaux .....	10
I.5.1. Propriétés mécaniques .....	10

I .5.2. Propriétés électriques .....	10
I .5.3. Propriétés optiques .....	10
I .5.4. Propriétés de transfert thermique.....	10
I .5.5. Propriétés de barrière .....	10
I .5.6. Inflammabilité.....	10
I .5.7. Propriétés magnétiques .....	10
I .5.8. Propriétés catalytiques .....	11
<b>I.6-. Paramètres caractéristiques physiques des nanoparticules .....</b>	<b>11</b>
I.6.1-Taille .....	11
I.6.2-Diamètre équivalent .....	11
I.6.2.1. Le diamètre équivalent en masse.....	11
I.6.2.2-Le diamètre équivalent en volume(V).....	11
I.6.3-Forme des particules .....	12
I.6.4-Propriétés de surface.....	12
<b>II.1. Les plantes aromatiques .....</b>	<b>14</b>
II.1.1. Définition.....	14
II.1.2. Types de plantes .....	14
II.1.2.1. Le genre <i>Mentha Pulgeium</i> .....	15
II.1.2.2. Classification botanique de la plante .....	16
II.1.2.3. Classification botanique de la plante .....	16
II.1.2.4. Substances bioactives .....	16
II.1.3. Compositions photochimiques de <i>Menthe pulegium</i> .....	17
II.1.4. Utilisation de la plante menthe .....	17
II.1.4.1. En Cosmétique .....	17
II.1.4.2. En médecine .....	18
II.1.4.3. En cuisine .....	18
<i>Matériels et méthodes</i> .....	19
<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>20</b>
<b>III.2. Les différentes étapes de ce chapitre : .....</b>	<b>21</b>
III.2.1. Techniques de caractérisation .....	24
III.2.1.1. Spectrophotométrie ultraviolet-visible.....	24

1)Le principe UV-VIS .....	25
2)Appareillage.....	25
III.2.1.2. Caractérisation Diffraction des rayons X(DRX).....	25
III.2.1.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR): .....	27
III.2.1.4. Test photo catalytique.....	28
<i>Résultat et discussion</i> .....	30
IV.1. Caractérisation des nanoparticules Fer .....	32
IV.1.1. UV –Visible.....	32
IV.1.1.1. Discussion des résultats (UV-VIS) .....	32
IV.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR): .....	33
IV.1.2.1. Discussions sur les résultats FT-IR : .....	34
IV.1.2.2. Diffraction des rayons X.....	34
IV.1.3. Analyse et discussion de la diffraction des rayons X(DRX) : .....	35
IV.2. Test photo catalytique .....	37
IV.2.1. Spectre d'absorption de BM en UV-visible .....	38
IV.2.1.1. Courbe d'étalonnage de BM.....	39
Conclusion générale .....	43

---

# **Introduction générale**

---

## Introduction générale

---

### Introduction générale

Le mot « nano » est dérivé du mot grée « Nanos » qui signifie « nain » et que l'échelle nanométrique représente une partie d'un milliard, un nanomètre équivaut donc  $10^{-9}$  mètres soit à peu près la longueur de trois atomes côte à côte [1]. Les nanomatériaux sont des matériaux avec un ou plusieurs composants qui ont au moins une dimension dans la plage de 1 à 100 nm et comprennent des nanoparticules, des nano fibres, des nanotubes, des matériaux composites et des surfaces nanostructures [2,3].

Le terme « nanotechnologie » a été défini pour la première fois par l'Université des sciences de Tokyo, Norio Taniguchi dans un article de 1974 comme suit : « La nanotechnologie » consiste principalement en la transformation de séparation, consolidation et

La nanotechnologie fait référence à une technologie mise en œuvre à l'échelle nanométrique et ayant des applications dans le monde réel. Les propriétés physiques et chimiques uniques des nanomatériaux peuvent être exploitées pour les applications qui profitent à la société [5]. La nanoscience est un domaine scientifique moderne bien connu qui comprend l'étude des propriétés de base des objets de taille nanométrique [6,7].

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 [8]. Récemment, de grands efforts sont faits pour utiliser des méthodes respectueuses de l'environnement pour la synthèse des nanoparticules de métaux nobles [9]. Ceci est principalement obtenu par l'utilisation d'extraits des plantes ou de fruits [10], et de bio-organismes [11]. 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 caractérisations dépendent 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.

L'objet de notre travail consiste à synthétiser et caractériser des nanoparticules d'oxyde métallique  $Fe_2O_3$  par le procédé de chimie verte en utilisant l'extrait de la plante

## Introduction générale

---

*Mentha pulegium*, suivi par des caractérisations par diffraction des rayons X, FT-IR et UV-visible, puis étudier leur application dans le domaine de purification et le traitement des colorants organiques tels que le colorant de bleu de méthylène.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

- Le premier chapitre est consacré à la description et généralité de nanoparticules ou recherche bibliographique touchant les principales propriétés de nanoparticules.
- Le deuxième chapitre on va présenter la plante entièrement consacrée à différentes techniques de caractérisations structurales et physiques de nos échantillons. Les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales et physiques comme la diffraction des rayons X (DRX), et l'ultraviolet UV-VIS.
- Le dernier chapitre : est réservé sur la discussion des résultats.

Enfin une conclusion générale.

# *Chapitre I*

---

## *Généralités sur les Nanoparticules*

---

## I.1. Introduction

Le domaine de recherche de la nanotechnologie est l'une des plus grandes enquêtes énergétiques des sciences des matériaux. Récemment, la synthèse verte de nanoparticules d'oxyde métallique est un sujet remarquable de La nanoscience, Pour plus d'informations on va étudier les nanoparticules du fer et cette propriété à partir d'une plante aromatique *Mentha pulegium*

## I.2. Généralités sur les nanoparticules :

### I.2.1. Définition d'une nanoparticule

Une nanoparticule est selon la norme ISOTS/27687 un nano-objet dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire une particule dont le diamètre nominal est inférieur à 100 nm environ. D'autres définitions évoquent un assemblage d'atomes dont au moins une des dimensions se situe à l'échelle nanométrique (ce qui correspond au « nano-objet » tel que défini par la norme ISO précitée) ou insistent sur leurs propriétés nouvelles (dues au confinement quantique et à leur surface spécifique) qui n'apparaissent que pour des tailles de moins d'une centaine de nanomètres.

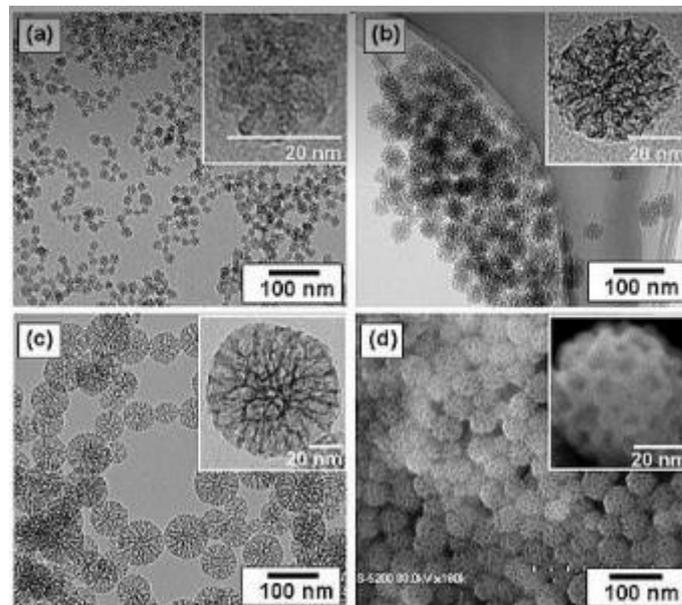


Figure I.1 : Photo représente les nanoparticules à la microscopie

**Source** : Institut national de recherche et de sécurité (INRS), Les nanomatériaux, Paris, juin 2008. A.B.D. Nanisant, S.-G Kim, F. Sikandar et K. Okayama, 2009, 447–453

### **I.3. Différents types de nanoparticules**

La composition du cœur des nanoparticules est très variée : il peut s'agir d'assemblages organiques ou inorganiques [12].

Nous allons décrire ici les nanoparticules les plus courantes.

#### **I.3.1. Liposomes**

Les liposomes sont des vésicules constituées d'une ou plusieurs doubles couches concentriques de phospholipides et de molécules de cholestérol encapsulant un réservoir aqueux. La taille des liposomes varie entre 30 nm et plusieurs micromètres [13].

#### **I.3.2. Agrégats**

Un agrégat est un objet résultant de la réunion d'un ensemble d'éléments distincts de même nature. En physique les agrégats, plus souvent désignés par l'anglicisme clusters, sont des ensembles de quelques atomes à quelques dizaines de milliers d'atomes ou de molécules (~1 à quelques 100 nanomètres de diamètre). Les agrégats constituent un état intermédiaire entre l'atome isolé et le cristal pour lequel toutes les propriétés de la matière changent. Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.

#### **I.3.3. Micelles**

Une micelle est un agrégat de molécules d'agent tensioactif dispersées dans un colloïde liquide. Une micelle typique dans le soluté forme un agrégat avec les régions principales hydrophiles en contact avec le dissolvant environnant, séquestrant les régions hydrophobes de queue au centre de micelle. La forme des micelles est généralement sphérique, et peut être ellipsoïdale ou cylindrique.

**I.3.4. Nanoparticules polymériques**

Les premières nanoparticules polymériques, ont été développées par Couvreur et al dans les années 1980<sup>[14]</sup>. Différents polymères ont ensuite été utilisés avec succès pour former des nanoparticules. Les plus couramment utilisés actuellement étant le poly (acide lactique), le poly (acide glycolique) et leur copolymère le poly (l'acide- coglycolide), respectivement abrégés.

**I.3.5. Nanoparticules lipidiques :**

Ces nanoparticules sont constituées d'un cœur lipidique, généralement à base de triglycérides biodégradables, bio assimilables et non toxiques. Parmi les particules entrant dans cette catégorie, les nanoparticules lipidiques solides ou SLN pour Solid Lipide Nanoparticules sont les plus étudiées <sup>[15,16]</sup>. Le cœur de ces particules, développées au cours des années 1990, est constitué d'une matrice de lipides qui est solide à température ambiante mais également à la température du corps humain. Cette matrice plus ou moins cristallisée est stabilisée par une couche de surfactant. De telles particules ont une stabilité et une capacité à encapsuler les molécules lipophiles supérieure à celle des liposomes. Elles peuvent de plus être synthétisées en l'absence de solvant organique

**I.3.6. Nanoparticules inorganiques**

Outre les nanoparticules organiques, des nanoparticules inorganiques ont également été développées. Les plus courantes sont les nanoparticules métalliques d'or <sup>[17,18]</sup>, ou d'argent (qui font l'objectif de travail), les nanoparticules magnétiques<sup>[19]</sup>, les nanoparticules en silice <sup>[20]</sup>, et les nano cristaux semi-conducteurs <sup>[21,22]</sup>.

**I.4. La classification de nanoparticule****I.4.1- Classification de nanomatériaux selon leurs formes d'utilisation**

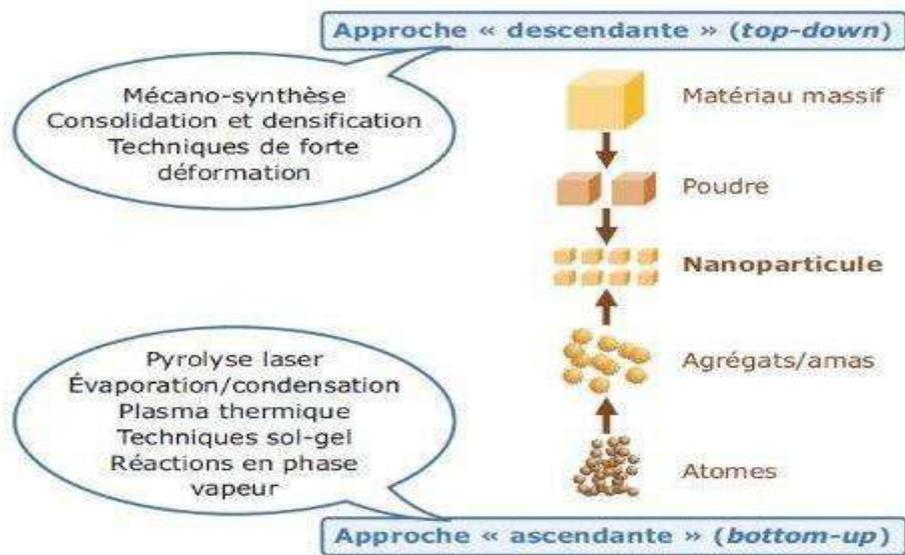
Deux grandes familles de nanomatériaux sont ainsi distinguées : les nano-objets, qui sont des « matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique ».

Parmi les nano-objets, trois catégories sont discernées : les nanoparticules, qui désignent des « nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique », les nano fibres, nanotubes, nano filaments, nano tiges ou nano bâtonnets, qui se rapportent à des « nano-objets dont deux dimensions externes similaires sont à l'échelle nanométrique et dont la troisième dimension est significativement supérieure »,

Les nano feuillets, nano plats ou nano plaquettes, qui définissent des « nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et dont les deux autres dimensions sont significativement plus grandes »

Les matériaux nanostructures, qui sont des « matériaux qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique ».

Parmi les matériaux nanostructures, plusieurs sous-familles sont proposées : les poudres nanostructures, les nano composites, les nano mousses solides, les matériaux nano poreux et les nano dispersions fluides.



**Figure I.2: Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse des nanoparticules**

**I.4.2. Classification des nanomatériaux en fonction de leur composition chimique**

Tableau I.1: Classification des nanoparticules en fonction de leur composition chimique<sup>[23]</sup>.

	<b>Matériaux à base de carbone</b>	<b>Matériaux à base de métaux</b>	<b>Dendromètres</b>	<b>Matériaux Opposites</b>
<b>Définitions</b>	Matériaux à base De carbone qui ont soit une forme sphérique métallique ou tubulaire	Matériaux ayant un Élément Chimique Métallique	Polymères Assembles de Façon ramifiée et aux cavités Intérieures vides	Matériaux résultant d'une combinaison entre des Nanoparticules et un autre matériau à la nano-échelle

**I.4.3-Classification de nanoparticules en fonction de leurs sources**

**I.4.3.1-Origine naturelle Matériaux**

**I.4.3.1.1-Biologique :**

Dont l'ADN – diamètre de l'ordre de 2,5 nm, plusieurs bactéries - 30 nm à 10 µm, plusieurs virus 10 à 60 nm)

**I.4.3.1.2. Minérale ou environnementale**

(la fraction fine du sable de désert, les fumées originaires d'activité volcanique ou de feux de forêt et certaines poussières atmosphériques).

**I.4.3.2. Origine humaine**

« Les engineered nanoparticles » ou nanoparticules manufacturées, qui sont les nanomatériaux fabriqués dans un but d'application technologique. Comme les particules ultrafines d'oxyde de titane et des métaux ultrafins, les pigments de peinture, etc. Les of « Bulk nanoparticles » le noir de carbone, la fumée de silice, la fumée d'huile ,le «smog et les particules diesel etc. [24].

**I .5. Propriétés des nanomatériaux**

Les nanomatériaux, comme cela est décrit dans le rapport « les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement » (AFSSET, 2006), présentent de nombreuses propriétés particulières dont les principales sont les suivantes :

**I .5.1. Propriétés mécaniques**

La structure nanométrique améliore la résistivité mécanique [25].

**I .5.2. Propriétés électriques**

La conductivité électrique de matière est modifiée par l'utilisation des NPs ou les nanotubes [26].

**I .5.3. Propriétés optiques**

Les NPs peuvent améliorer la transparence de la matière grâce à ces dimensions :

Dimension de la nanoparticule « longueurs d'onde de la lumière visible [27]. La présence des NPs peut améliorer la conductivité thermique de matière [28].

**I .5.4. Propriétés de transfert thermique**

La présence des NPs peut améliorer la conductivité thermique de matière [29].

**I .5.5. Propriétés de barrière**

L'ajout d'argile à Les nano composites à matrice polymère peut augmenter l'épaisseur de barrière contre l'eau et le gaz [29].

**I .5.6. Inflammabilité**

L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas mais forme une nanostructure multicouche de silicate améliorant les propriétés de barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions de produits volatils issus de la combustion [30].

**I .5.7. Propriétés magnétiques**

Les cristallins (nanomatériaux de dimension 0) peuvent effectuer d'une manière importante le comportement magnétique des matières [31].

**I .5.8. Propriétés catalytiques**

Il existe des nanomatériaux qui peuvent jouer le rôle d'un catalyseur pour une réaction spécifiée par exemple les nanoparticules d'or avec la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO). (A été montrée par Haruta M., 1987)<sup>[32]</sup>.

**I.6-. Paramètres caractéristiques physiques des nanoparticules****I.6.1-Taille**

On appelle nanoparticules, ou particules ultrafines, les particules de dimension inférieure à 100nanomètres (nm), en notant que cette valeur est arbitraire, choisie par l'observation mais non représentative d'un quelconque arrière physique. Les particules nanostructures sont des agglomérats comportant des caractéristiques structurales inférieures à 100 nm qui peuvent influencer ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Ce sont des groupes de particules liées par des forces relativement faibles, comme les forces de Van der Waal, les forces électrostatiques ou encore les forces provoquées par les tensions de surface. Leur dimension totale peut être supérieure à cette valeur de 100 mn mais c'est - leurs éléments constitutifs qui sont de taille inférieure ou égale à 100 mn.

**I.6.2-Diamètre équivalent**

Les nanoparticules sont rarement sphériques, mais plutôt de formes irrégulières. Il est donc nécessaire pour caractériser la taille de ces particules, de définir des diamètres qui seront associés à d'autres propriétés. Ces diamètres sont les suivants : diamètres équivalents en masse, en volume, optique, diamètre aérodynamique, de Stokes, thermodynamique, de mobilité électrique. Nous définissons ici les plus utilisés :

**I.6.2.1. Le diamètre équivalent en masse**

Correspond au diamètre d'une sphère de même densité et de même masse que la particule étudiée. On le notera DM.

**I.6.2.2-Le diamètre équivalent en volume(V)**

Correspond au diamètre d'une sphère de même volume que la particule, en incluant les cavités inaccessibles par le fluide environnant. On peut donc confondre diamètre équivalent en masse et en volume pour les particules non poreux

**I.6.3-Forme des particules**

Les diamètres équivalents ne suffisent pas toujours à caractériser complètement les nanoparticules. On définit également la forme des particules à l'aide de plusieurs facteurs. Facteur de forme dynamique, morphologie fractale des particules, diamètre des particules primaires, nombre de particules primaires, rayon d'ignition de l'agrégat ces différents paramètres permettent de caractériser plus précisément les particules, mais surtout les agrégats de particules, pouvant prendre des formes complexes.

**I.6.4-Propriétés de surface**

Les réactions ayant lieu entre les nanoparticules et le milieu environnant se produisent pour la majorité à la surface de ces particules. On pourra donc caractériser les nanoparticules en fonction de la surface exposée, ou tout du moins les comparer entre elles à surface exposée égale. Les nanoparticules réagissent aussi en fonction de la nature et de la composition de la surface : présence de sites actifs comme des ions métalliques ou des radicaux, caractère hydrophile / hydrophobe, charges superficielles [35].

## *Chapitre II*

---

### *Présentation des plants étudiés*

---

**II.1. Les plantes aromatiques**

Les plantes aromatiques sont un ensemble de plantes utilisées en cuisine et en phytothérapie pour les arômes qu'elles dégagent, et leurs huiles essentielles que l'on peut extraire. Ces plantes aromatiques sont cultivées selon les besoins pour leurs feuilles, tiges, bulbes, racines, graines, fleurs, écorce, etc.

Les arômes qu'elles dégagent résultent de la sécrétion de composés organiques volatils synthétisés dans des cellules situées dans l'appareil végétatif de ces plantes (lorsqu'ils sont sécrétés au niveau des fleurs, on parle alors de plante à parfum).

**II.1.1. Définition**

Les plantes aromatiques comprennent les plantes utilisées comme épices, aromates ou condiments, parfois combinées en mélanges aromatiques. La distinction entre ces trois groupes est confuse et dépend surtout de l'utilisation que l'on va faire de la plante.

**II.1.2. Types de plantes**

Les plantes aromatiques ont des provenances très variées, tant du point de vue géographique que botanique.

De nombreuses plantes nécessitent des conditions d'humidité ou de température bien précises pour offrir toutes leurs propriétés. Ainsi la composition des huiles essentielles de thym varie notablement en fonction des conditions et du lieu de culture [34].



Persil(*Petroselinum crispum*)



Ciboulette (*Allium schoenoprasum*)

**FigureII.1: Quelques herbes fines**

**II.1.2.1. Le genre *Mentha Pulegium*****Présentation de la plante**

Souche [33] ou herbe à chat[34], ou albatul [35], ou balaya[36], ou felia (de l'espagnol : poleo) ou menthe européenne Il est très similaire à la menthe ordinaire, son nom scientifique est (*Mentha pulegium* L). Il pousse et se multiplie dans les zones montagneuses près des cours d'eau ou des endroits humides, avec une hauteur de 10 à 55 centimètres. Il a des feuilles aromatiques avec un arôme fort et distinctif. Il fleurit pendant la période estivale entre juillet et septembre avec des fleurs blanches, un peu entre les feuilles. La menthe sauvage entre dans la préparation du sirop de raisin sec de Mosul et dans l'imprégnation des fèves, ainsi que dans de nombreux plats du Khûzistân et du sud de l'Irak.



***Figure II.2 : Menthe Pulegium.***



***Figure II.3 : Feuilles de menthe pulegium***

## II.1.2.2. Classification botanique de la plante

Tableau II.1: classification de la Menthe pulegium

Taxonomique	Description
Règne	Plante
Embranchement	Spermaphytes
Sous embranchement	Angiospermes
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida (Dicotylédones)
Sous-classe	Dialypétales
Ordre	Lamiales(Labiales)
Familles	Lamiaceae(Labiacées)
Genres	Mentha
Espèce	<i>Menthe pulegium</i>

## II.1.2.3. Classification botanique de la plante

→Noms vernaculaires :

→Nom italien : *Menthe pulegium*.

→Nom Français : *Menthe poivrée*.

→Nom anglais : *Mint*.

→Nom arabe : النعناع

## II.1.2.4. Substances bioactives

Il constituée les acides phénoliques : acide caféique, Acide coumarinique Les flavonoïdes : hespéridine, eriotrécine , narirutine lutéoléine. Les polyphénols : tanins. Et les huiles essentielles.

II.1.3. Compositions photochimiques de Menthe pulegium

TableauII.2 : Composants photochimiques des extraits aqueux pour feuilles deMenthe pulegium<sup>[37]</sup>.

Composition photochimique actifs	Extrait aqueux de feuille de Menthe pulegium
Huile essentielle	+
Acide férulique, acide caféique, acide chlorogénique et acide fumarique	+
Enzymes	+
Alcaloïdes	+
Tanins(polyphenols)	+
Acides-phenols	+
Triterpenes	+
Huiles volatiles	+
Flavonoides	+

(+) =la substance est présente dans l'extrait

II.1.4. Utilisation de la plante menthe

II.1.4.1. En Cosmétique

On trouve de la menthe dans de nombreux produits cosmétiques, des crèmes, des shampoings, des lotions, du dentifrice et pour parfumer les savons.



FigureII.4 : Exemple d'un Produits cosmétique

### II.1.4.2. En médecine

La menthe est connue et utilisée depuis très longtemps comme plante médicinale. Elle est efficace contre les affections similaires aux bronchites (Problèmes respiratoires), troubles digestifs (efficace en cas de constipation ou de diarrhée), troubles urinaires, toux et rhume, soulage les douleurs liées aux piqûres d'insectes et d'animaux, contre les maux de tête. Utilisation des feuilles et des sommités fleuries qu'en prépare en infusion (prendre de tasse par jour) a montré ses bons effets dans les vomissements, les crampes d'estomac, les maux de tête, la toux.



*Figure II.5 : Exemple d'un Médicaments [38].*

### II.1.4.3. En cuisine

La menthe est une plante indispensable dans la cuisine et utilisée pour aromatiser les glaces des sorbets. La menthe verte est connue en Afrique du Nord sous le nom de (Nanah) il s'agit de la menthe de référence pour faire du vrai thé à la menthe maison.

## *Chapitre III*

---

### *Matériels et méthodes*

---

**III.1. Introduction**

Ce présent travail a pour objectif de la recherche de la synthèse verte et caractérisation des nanoparticules hybrides à base d'une plante aromatique (*Mentha pulegium*)

Les thématiques de ce travail ont été réalisées au laboratoire de génie des procédés de la faculté des sciences appliquées, le centre de recherche de l'université d'Ouargla et le centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques Ouargla (C.R.A.P.C)

Dans cette partie expérimentale nous avons présenté les trois voies de recherche :

- La première branche est consacrée à la biosynthèse des nanoparticules.
- Dans la deuxième branche qui consiste à la caractérisation des nanoparticules à base de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par :
  - ✓ Analyse par spectroscopie UV-Visible : pratiqué au niveau de laboratoire de Génie de l'eau et de l'environnement en milieu saharien
  - ✓ Analyse de diffractométrie de rayons X(DRX) : effectué au niveau de laboratoire de Géologie Sahara.
  - ✓ Analyse par FT-IR : réalisé au niveau de Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico –chimiques Ouargla (C.R.A.P.C)
  - ✓ Ce travail avait pour principale objectif de l'élaboration et l'étude des propriétés structurale des nanoparticules formées, partant du fait que la diminution de la taille des particules, jusqu' à l'échelle nanométrique. L'une d'eux a été mis en évidence les applications les plus importantes des nanoparticules dans le domaine de l'élimination des polluants organique (adsorption de bleu de méthylène).

Nous échantillons ont été élaborés par la synthèse verte, une méthode simple, non couteuse, et facile à mettre en œuvre.

Ce chapitre concerne à la description des différents matériaux et produits chimiques et végétal utilisés, détaillant les méthodes et techniques expérimentales employés tout au long de ce travail.

III.2. Les différentes étapes de ce chapitre :

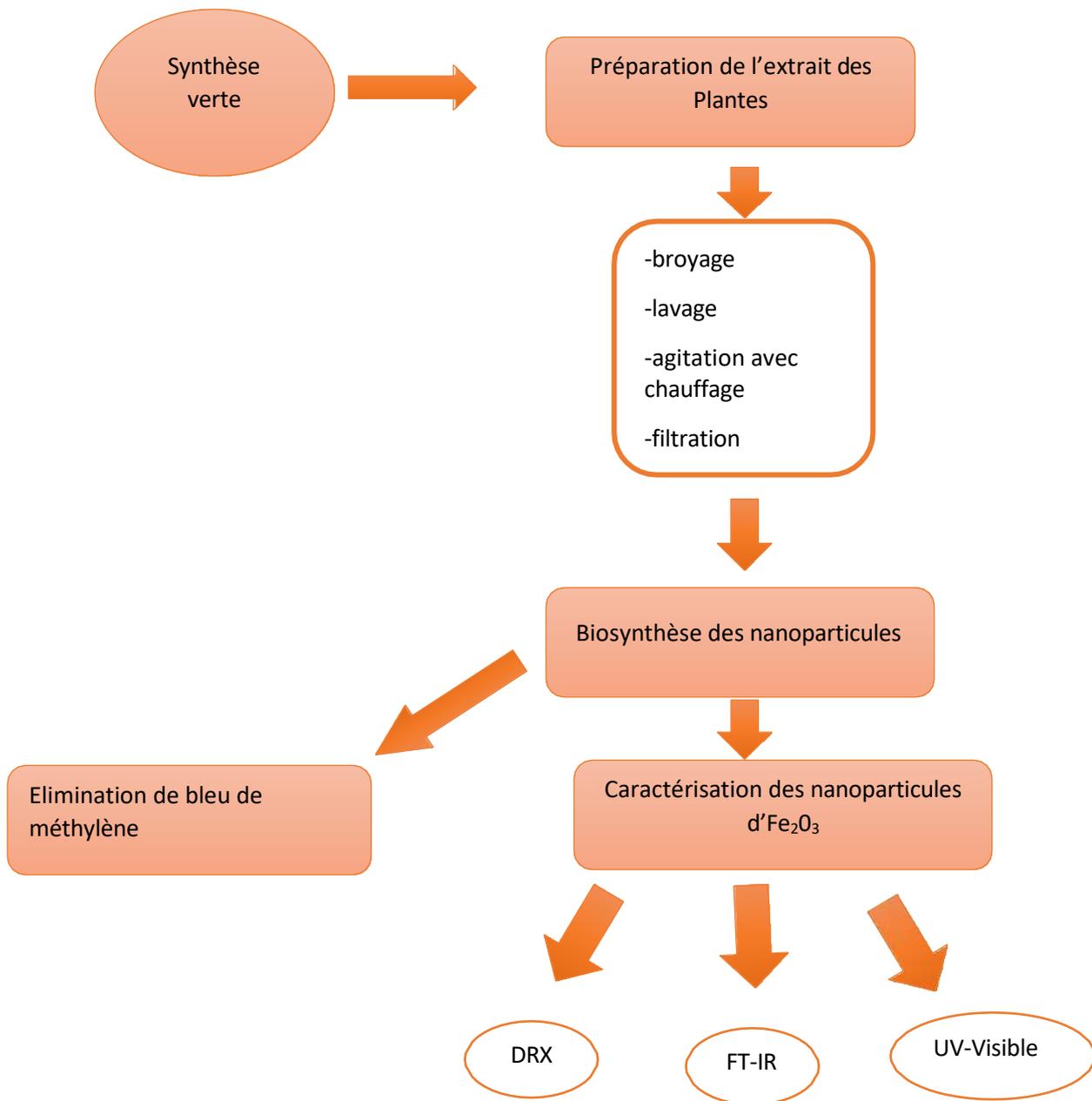


Figure III.1: Organigramme de procédure expérimentale

Synthèse verte :

Les menthes poulitobtenus ont été séchées à température ambiante pendant 3 jours puis broyées à l'aide d'un mixer. L'extrait a été préparé en mettant 10g de la plante avec 100ml d'eau distillée dans un bécher de verre de 100 ml avec agitation de 350 tr/min et

Chauffage à une température de 90°C jusqu'à l'ébullition pendant 1h30. L'extrait a été filtré avec un papier filtre.[39].

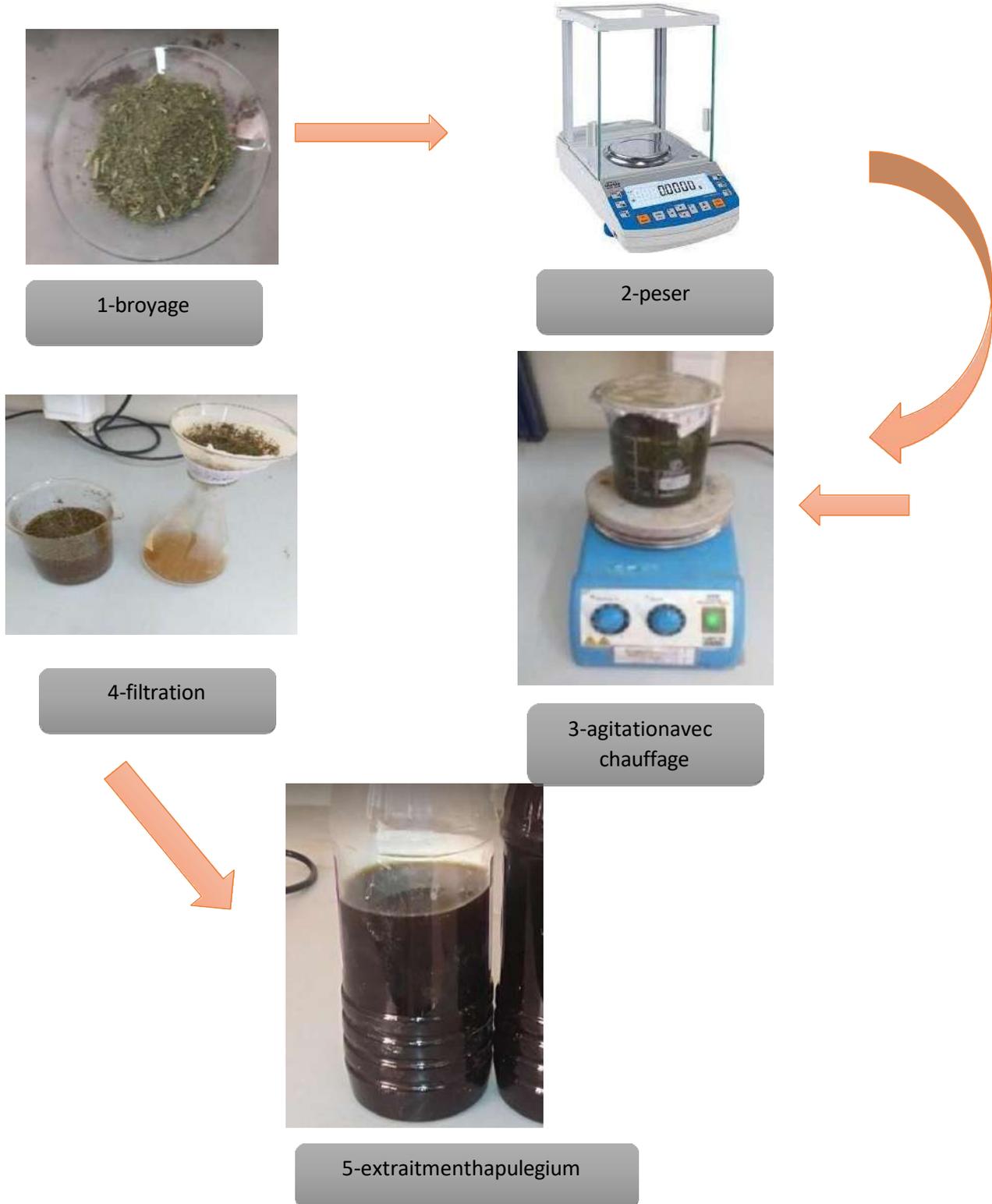


Figure III.2 : extraction de l'extrait aqueux des plantes

On ajoute les masses différentes (0.2g, 0.4g, 0.6, 0.8g) de la poudre formée respectivement pour chaque 100ml d'extrait à une température de 90 °C avec une agitation (350 tr/min) pendant 1 heure. Enfin, on obtient des solutions de différentes concentrations massiques qui

Sont placées dans une centrifugeuse pendant 3 min à une vitesse de 3000 tr /min, Après, en mettre l'extrait obtenue dans une étuve (105 °C) pendant un jour. Enfin, on détermine leurs propriétés à l'aide des spectroscopies UV et DRX et FTIR



Extrait Mentha pulegium



Fe Cl<sub>2</sub>



Agitation avec chauffage



Séchage à l'aide d'un Etuve statique



Poudre sèche

Figure III.3: Schéma illustrant le protocole de préparation de nanoparticule d'fer

## III.2.1. Techniques de caractérisation

## III.2.1.1. Spectrophotométrie ultraviolet-visible

Le spectrophotomètre ultraviolet-visible est une technique de caractérisation spectrale quantitative, qualitative et non destructive, repose sur l'interaction de la matière et du rayonnement électromagnétique. Utilisée pour quantifier la lumière absorbée et dispersée par un échantillon. Elle s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement de l'UV (200-400 nm) et le visible (400-800 nm) du spectre électromagnétique. Cette technique fournit des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser: la transmission (T), l'absorption (A) et la réflexion (R) de la lumière

Le spectre d'absorption permet de caractériser une molécule, il est l'un des critères d'identification de la molécule. Lorsque le spectre d'une molécule ou d'un ion est connu, la spectrométrie UV-Visible est très utile pour faire l'analyse quantitative, en appliquant la loi de Berr Lambert.

$$A = \epsilon CL \quad (\text{II.1})$$

→ A est l'absorbance ;

→  $\epsilon$  est le coefficient d'absorption molaire (constante):

→ L est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré;

→ C est la concentration de l'entité chimique

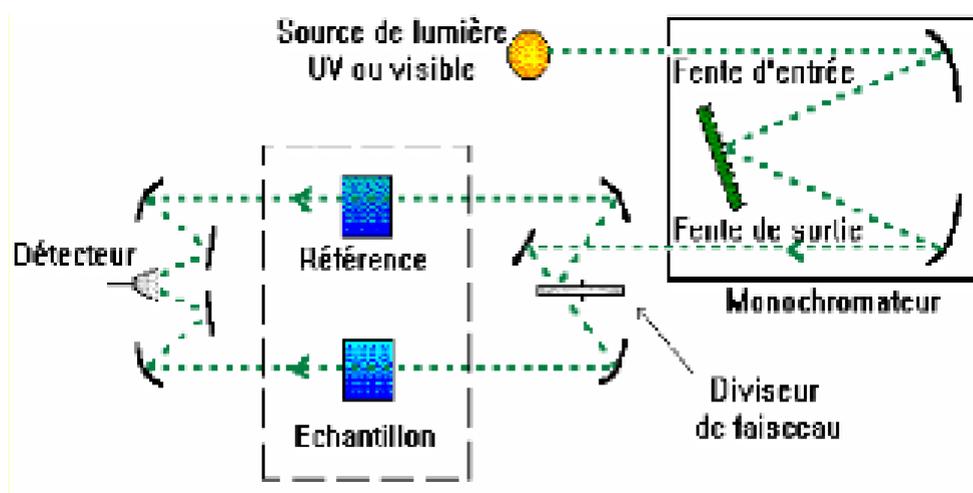


Figure III.4: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible<sub>[40]</sub>.

**1)Le principe UV-VIS**

La spectroscopie électronique est une spectroscopie d'absorption concernant des transitions de l'état fondamental vers un état excité. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité ( $I_0$ ) en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur ( $l$ ) contenant une espèce absorbante [41]. La technique consiste à détecter et quantifier l'intensité du rayonnement dont la longueur d'onde varie entre 200 et 1400 nm, l'échantillon peut absorber, transmettre ou réfléchir les photons émis

**2)Appareillage**

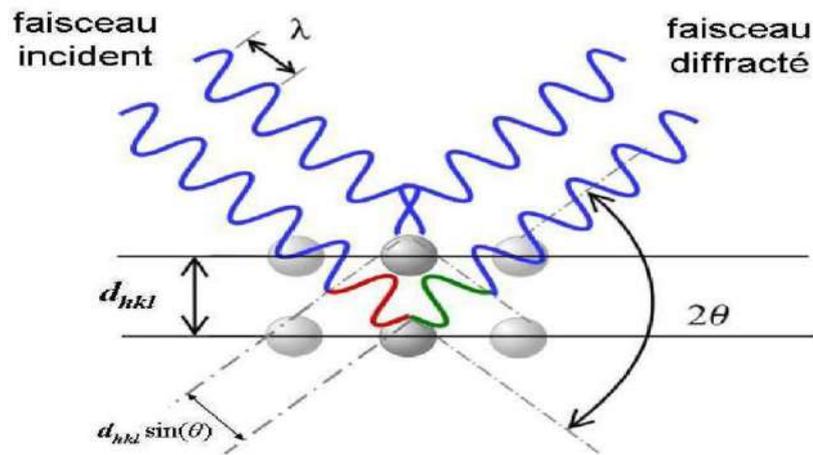
Dans le cadre de notre étude, nous avons mesuré l'absorbance de nos échantillons en utilisant le Spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau (R-6000)



*Figure III.5: Spectromètre UV-Visible(R-6000)*

**III.2.1.2. Caractérisation Diffraction des rayons X(DRX)**

Cette technique a été essentiellement utilisée pour identifier les potentielles phases cristallines en présence, déterminer les paramètres de maille



**Figure III.6 : Schéma représentant le principe de diffractomètre de rayon X (DRX) par un réseau cristallin [42].**

De ces phases et estimer la taille moyenne des cristallites. Le bombardement de la matière par les rayons X. excite une variation du nuage électronique par rapport aux noyaux dans les atomes ; ces oscillations provoquent une réémission des ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion cohérente de Thomson. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ).[43].

L'objectif de cette méthode est :

- De déterminer la structure des couches minces.
- De mesurer les paramètres de la maille et la taille des cristallites.
- De permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts.

#### ➤ Mode opératoire

Les poudres obtenues des nanoparticules préparées à base d'extraits des plante (Menthe pulegium) Ont été tamisés par un tamis de diamètre 150  $\mu\text{m}$  afin d'homogénéiser les échantillons puis les ont mis dans l'appareil de diffraction des rayons



*Figure III.7 : Diffraction Des Rayons X (BTX-716)*

### III.2.1.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

➤ **Mode opératoire :**

Cette technique a été utilisée afin d'identifier les groupements fonctionnels présentes dans un échantillon ainsi que les liaisons développées après la formation des nanoparticules hybrides. La poudre des nanoparticules à base de deux composées métalliques préparées à base d'extraits de plantes a été déposée dans l'ATR (Réflectance totale atténuée) de spectroscopie et les spectres sont enregistrés dans l'intervalle de  $4000$  à  $400\text{cm}^{-1}$ .



*Figure III.8 : Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR).*

#### III.2.1.4. Test photo catalytique

L'activité photo catalytique des échantillons a été évaluée par la dégradation de bleu de méthylène. Le bleu de méthylène (BM) est un colorant basique ou cationique, appelé aussi chlorure de bis-(diméthylamino) - 3,7 phenazathionium. Sa formule est  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , soluble dans l'eau et moins soluble dans l'alcool. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [44]. Il se présente sous forme de poudre cristalline d'un bleu foncé et d'un dérivé azoté.

Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne en raison de sa stabilité moléculaire. Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [44].

##### a) Préparation de la solution de bleu de méthylène

La solution mère du B.M de concentration  $1 \text{ g L}^{-1}$  a été préparée en mettant les cristaux dans un litre d'eau distillée. Les solutions standards pour le test photo catalytique, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'à la concentration désirée.

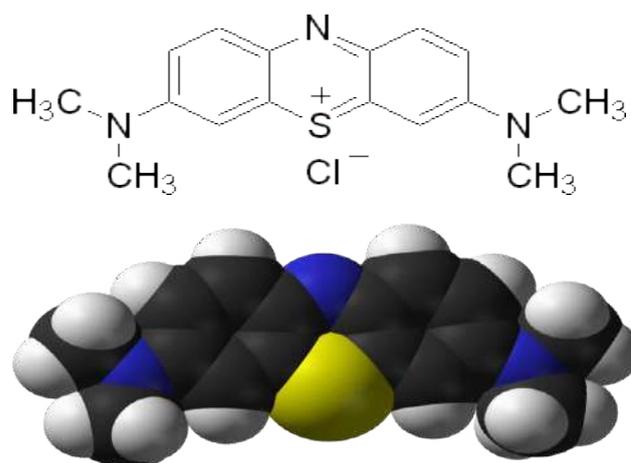


Figure III.9 : Bleu de méthylène [45].

**Protocole**

L'expérience de photo catalyse a été effectuée en utilisant une chambre préfabriquée comme photo réacteur. Les dimensions de cette chambre sont 70cm\*100cm\*100cm. Une lampe de 2W est utilisée pour l'irradiation UV. La distance entre la lampe UV et la solution est de 6 cm. Dans l'expérience de radiation, on a préparé 100ml de solution de BM avec concentration initiale égale à 10 mg/l (PH=6.5). Le photo catalyseur est ajoutée avec une masse égale à (10.0 mg) à la solution de colorant.

**b) Préparation des échantillons de différentes concentrations :**

On ajoute une masse égale à 10mg de nanoparticules formées à partir des concentrations massiques différentes (0.2g,0.4g ,0 .6g ,0 .8g) respectivement dans des béchers de 100 ml.

- Les échantillons préparés sont placés sur un agitateur de plaque chauffante a une température ambiante et une vitesse 250 tr /min.
- Un balayage spectral, entre 450 et 800 nm, d'une solution de colorant à 10mg.L<sup>-1</sup>. Ce spectre montre bien que la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM est de 664nm.
- La première demi-heure est réalisée à l'obscurité (avant l'irradiation), dans le but d'atteindre l'équilibre (adsorption /désorption).
- Et le reste des expériences est réalisé en présence de la lumière (en face de la source irradiation).
- Après chaque demi-heure, 1.5 ml de la suspension est prélevé avec une aiguille puis mesurer leur l'absorbance a 664 nm.



**Figure III.10 : Montage expérimental utilisé dans les essais de photocatalyse au bleu de méthylène**

## *Chapitre IV*

---

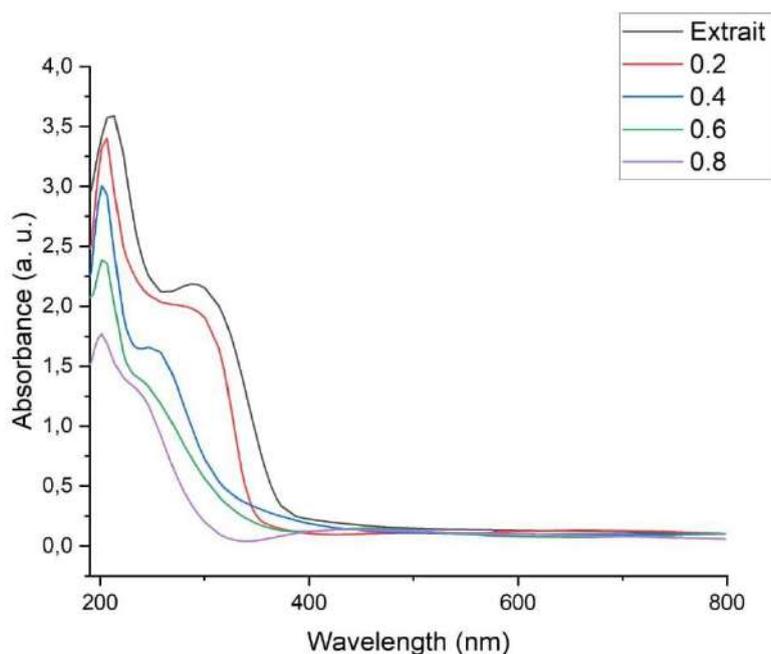
### *Résultat et discussion*

---

## IV.1. Caractérisation des nanoparticules Fer

### IV.1.1. UV –Visible

La formation de particules d'oxyde de fer a été suivie en mesurant le spectrophotomètre ultraviolet-visible du milieu réactionnel dans la gamme de longueurs d'onde de 190 à 800 nm. Les propriétés optiques des nanoparticules du composé ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie UV-visible et les spectres enregistrés sont présentés dans la figure suivante :



*Figure IV.1: Spectre UV-visible d'échantillon synthétisée et l'extrait de Mentha pulegium (extrait et FeNps)*

#### ❖ Remarque :

La figure (IV.1) montre les spectres d'absorbance UV-visible des nanoparticules  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  obtenus de différente concentration massique (0.2, 0.4, 0.6 et 0.8g), où l'on remarque l'apparition d'une seule bande et sa disparition après ajout de la poudre d'oxyde de fer.

#### IV.1.1.1. Discussion des résultats (UV-VIS)

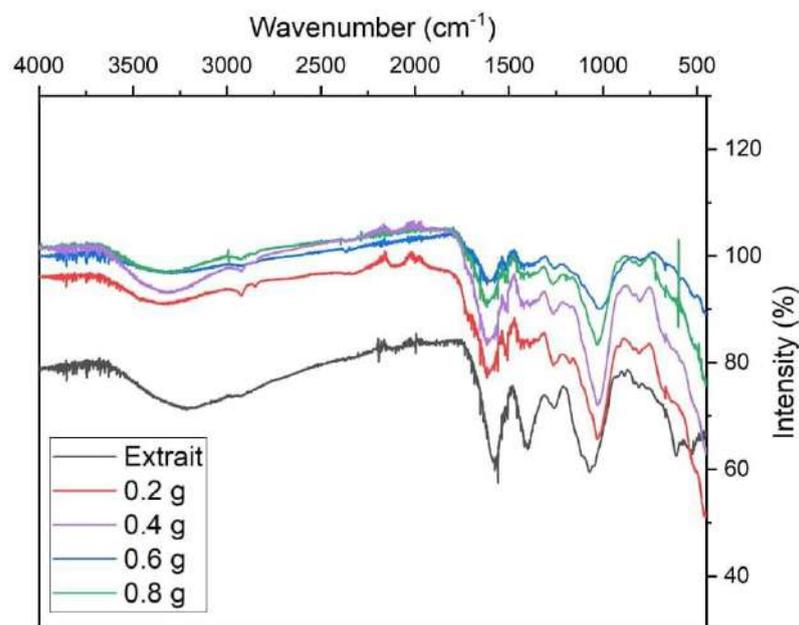
Après avoir comparé les résultats avec d'autres études. On peut dire que la spectroscopie UV-vis a montré la possibilité de formation de nanoparticules de fer dans l'échantillon de

Menthe pulegium [46].

#### IV.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR):

Nous avons utilisé l'analyse FT-IR de l'extrait de la plante et des nanoparticules d'oxyde de fer et de cuivre pour identifier les biomolécules potentielles responsables de la synthèse.

L'étude FTIR a été réalisée par un spectrophotomètre FTIR (Cary670) dans la gamme de fréquences 4000-500.



**Figure IV.2: Spectre FT-IR de l'extrait de *Mentha pulegium* et des nanoparticules d'oxyde de fer**

Plusieurs bandes d'absorption ont été observées en analysant la poudre de nanoparticules de fer préparée par l'extrait de plante *Mentha pulegium*. Il s'agit de bandes à 3100, 2900, 1740, 606, 1417, 1026 et 565, 521, 457  $\text{cm}^{-1}$ .

Selon le tableau des vibrations en infrarouge (Annexe 01):

- ✓ La bande à 3100 correspond à une vibration d'élongation des liaisons (O-H).
- ✓ La plage des vibrations d'élongation symétrique des liaisons (C-H) se trouve entre 2870 et 2960, donc on peut dire que la bande à 2900 correspond au groupement (C-H).
- ✓ La plage des vibrations d'élongation symétrique des liaisons (C=O) se trouve entre 1600 et

1850, montre que les bandes 1606 et 1740 correspondent au groupement (C=O).

✓ La bande 1410 correspond au groupement (C=C), après d'autre étude la bande correspond une vibration des liaisons (C=C) [47].

✓ La plage des vibrations d'élongation des liaisons (C-O) se trouve entre 1000 et 1300, Donc le pic 1029 confirme la présence de groupement (C-O)

✓ Les bandes 457, 521 et 565 attribuées à la formation des sels (dans cette étude confirmer la formation d'Fe NPs.

- Comparaison des spectres infrarouges de l'extrait de menthe avant et après addition Il ressort de l'oxyde de fer que :

- On note l'apparition d'un pic de 1740 correspondant au (C=O).
- Trois pics à 565, 521 et 457 attribués à la liaison FeNps sont observés pour Oxyde de fer.

#### IV.1.2.1. Discussions sur les résultats FT-IR :

La spectroscopie infrarouge a confirmé la formation de nanoparticules de fer après Réduction des ions  $Fe^{+}$  par OH et ces résultats sont similaires à ceux observés par d'autres Étude [48].

#### IV.1.2.2. Diffraction des rayons X

Le but de cette technique est de déterminer la taille de nanoparticules d'oxyde de fer formé. La caractérisation XRD a été réalisée à l'aide d'un fichier Diffractomètre BTX-716, pour 60 minutes de double longueur d'onde  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$

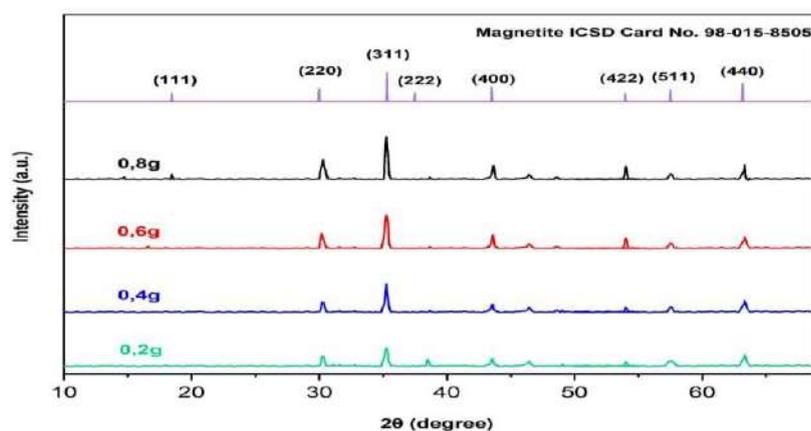


Figure IV.3 : Diffraction DRX des nanoparticules d'oxyde de fer (II) synthétisées à l'extrait

IV.1.3. Analyse et discussion de la diffraction des rayons X(DRX) :

Le but de cette technique est de déterminer la taille de la poudre sous forme de nanoparticules de cuivre. La caractérisation DRX est réalisée à l'aide du diffractomètre BTX-716 d'une durée de 70 minutes et longueur d'ondes  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ . Pour calculer la taille des particules, en à utiliser le programme Origin Pro 2021 pour déterminer le diamètre de chaque pic et calcul de diamètre moyen de nos échantillons

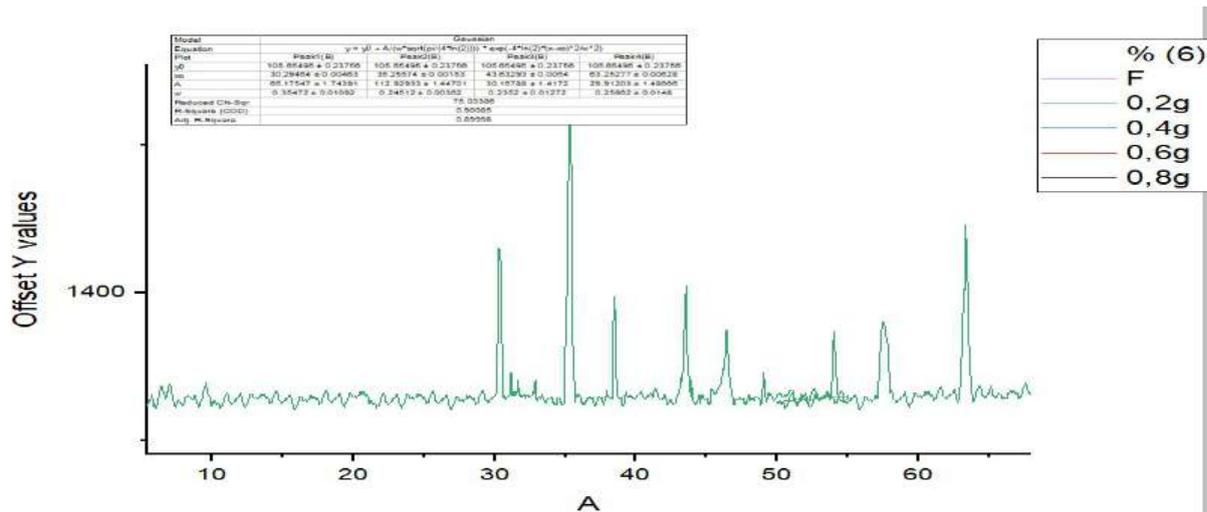


Figure IV.4 : Illustration montrant les informations du pic le plus grand de Menthe Pulegium

A l'aide de ces spectres et la loi de Bragg et l'équation de Scherrer on a calculé le diamètre de Nanoparticules de Fer

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où

- **D** : La taille de la particule (nm).
- **K** : Constant sans dimension =0.9
- **$\lambda$**  : Longueur d'onde des rayons X.
- **$\beta$**  : FWHM (full width at half maximum) est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et on calcule par le programme origine (du pic XRD).
- **$\theta$**  : est la position du pic de diffraction considérée. Les distances sont exprimées en [ $\text{\AA}$ ] et les angles en radian (l'angle de Bragg) [49].

Calculer la taille de particule :

❖ Mentha Pulegium :

D'après la figure IV.4, en regroupant les résultats des données obtenues dans le tableau ci-dessous

Tableau IV.1 : Résultats de Calcul de la taille de particules composite sa différentes concentrations par méthode de Bragg et Scherrer de Mentha Pulegium

N°pic	Xc =2Θ	Θ(°)	Θ rad)	β(°)	β(rad)	λ(nm)	K	D	DMOY (nm)
0.2g	30.29463	15.14731	0.2643	0.35599	0.00621	0.154	0.9	21.53233	28.71264
	35.25573	17.62786	0.3076	0.24501	0.00427			30.88978	
	54.26466	27.13233	0.4735	0.199131	0.00347			35.49073	
	63.25434	31.62717	0.5519	0.25039	0.00437			26.94678	
0.4g	30.29464	15.14732	0.2643	0.35472	0.00619			23.19301	32.40445
	35.25574	17.62787	0.3076	0.24512	0.00427			33.99338	
	43.63293	21.81646	0.3807	0.2352	0.00410			36.36832	
	63.25277	31.62638	0.5519	0.25861	0.00451			36.06312	
0.6g	30.29464	15.14732	0.2643	0.35446	0.00618			23.21002	35.17966
	35.25574	17.62787	0.3076	0.24505	0.00427			34.00309	
	43.63269	21.81634	0.3807	0.23484	0.00409			36.42407	
	53.99775	17.99887	0.3141	0.1893	0.00330			47.08147	
0.8g	30.29759	15.14879	0.2643	0.50252	0.0087			16.37165	16.92802
	35.2944	17.6472	0.3080	0.50252	0.00877			16.58313	
	43.59221	21.79610	0.3804	0.50252	0.00877			17.01945	
	54.02597	27.01298	0.4714	0.50252	0.00877			17.73788	

Exemple de calcul :

$$2\Theta = X_c = 30.29463^\circ \rightarrow \Theta = \frac{X_c}{2} = \frac{30.29463}{2} = 15.14731^\circ$$

$$\beta(^\circ) = \text{FWHM} = 0.35472^\circ \beta_0$$

$$n : 1(\beta) = 0.0174533 \text{ rad}$$

$$\Theta (^{\circ}) = 15.14731 = 0.2643 \text{ (rad)}$$

$$\beta (^{\circ}) = \text{FWHM} = 0.35472^{\circ} = 0.00619 \text{ (rad)}$$

$$\lambda = 0.154 \text{ \AA} = 0.154060 \text{ (nm)}$$

$$K = 0.9$$

Donc :

$$D = \frac{(0.9 * 0.154060)}{(0.00619 * \cos(0.5287))} = 23.19301 \text{ (nm)}$$

Alors la taille de particule en utilisant l'équation de Scherrer est égale à : 23.19301 (nm)

$$D = \frac{21.53233 + 30.88978 + 35.49073 + 26.94678}{4} = 28.71264 \text{ (nm)}$$

❖ Remarque :

Après la comparaison avec l'échelle nanométrique

1- On a remarqué que nos résultats sont dans le domaine nanométrique

***Menthe Pulegium: 1nm ≤ 28.71264 ≤ 100nm***

$$1\text{nm} \leq 32.40445 \leq 100\text{nm}$$

$$1\text{nm} \leq 35.17966 \leq 100\text{nm}$$

$$1\text{nm} \leq 16.92802 \leq 100\text{nm}$$

2- Si on augmente la concentration des nanoparticules, la taille de la particule se diminue, et de lui a taille de ces nanoparticules se change inversement avec la concentration massique des nanoparticules, et cela est dû à la combinaison de la liaison OH de l'extrait végétal avec la liaison libre H présente à la surface du sel métallique.

## IV.2. Test photo catalytique

La figure 5 montre que le bleu de méthylène commence à disparaître après 180 minutes.

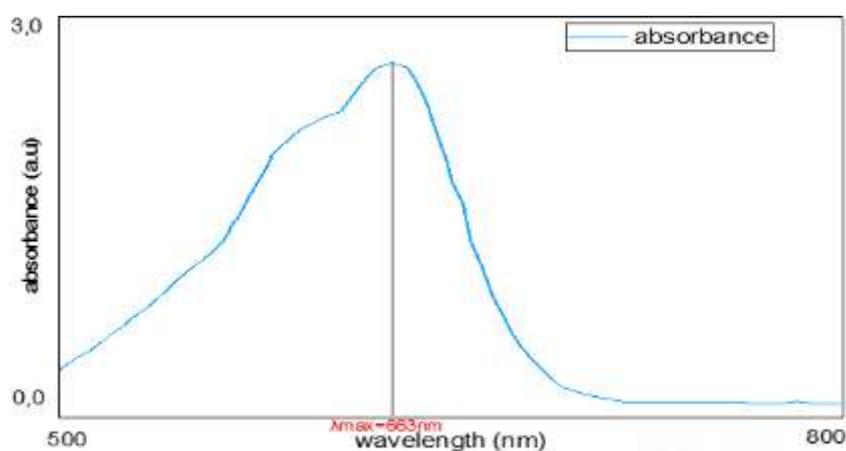


*Figure IV.5* Changement de couleur de bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation

#### IV.2.1. Spectre d'absorption de BM en UV-visible

Le spectre d'absorption en UV-visible (Figure IV.6) du BM a été obtenu par un balayage spectral, entre 450 et 800 nm, d'une solution de colorant à  $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ce spectre montre bien que la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM est de 663nm

Donc, La détermination de la concentration résiduelle du colorant est effectuée grâce spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde de 663 nm



*Figure IV. 6:* Courbe d'absorption de bleu méthylène en fonction de la longueur d'onde

IV.2.1.1. Courbe d'étalonnage de BM

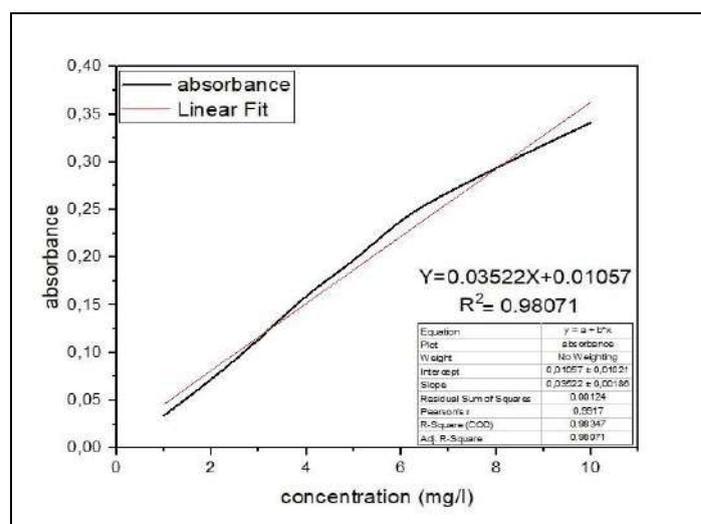
Les solutions utilisées pour établir la courbe d'étalonnage Absorbance =f (concentrations) de BM sont obtenues par dilution d'une solution mère du bleu de méthylène. (Figure III.3)

L'absorbance des échantillons tirés à différentes concentrations a été mesurée par spectrophotomètre UV-visible pendant les 30 minutes.

TableauIV.2 : les valeurs d'absorbance en fonction du temps pour des poudres de différentes concentrations massiques.

Absorbance				
C massique \ Le Temps	0.2 g	0.4 g	0.6 g	0.8 g
30 min	3,384	3,18	3,089	2,791
60 min	3,207	3,069	2,85	2,136
90 min	3,162	2,839	2,44	1,575
120 min	2,647	2,211	2,05	1,033
150 min	2,333	1,805	1,566	0,987

Exemple de calcul :



FigureIV.7 : courbe d'étalonnage de bleu de méthylène testé

Pour déterminer les concentrations de BM, on utilise l'équation linéaire suivante :

$$Y=0.03522 x +0.01057$$

Avec :

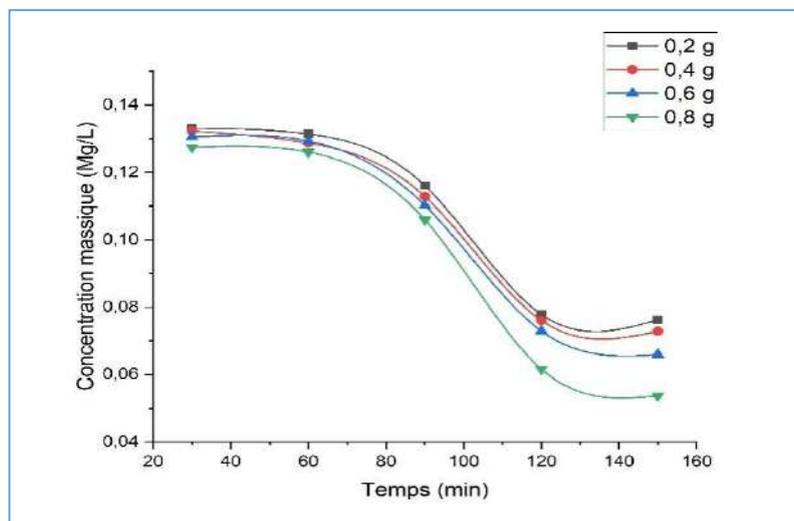
Y : l'absorbance(A) à l'instant (t)

X :la concentration de BM à l'instant (t)

$$0.384= (0.03522* x) +0.01057 \Rightarrow x=0,1111 \text{ mg/l}$$

**TableauIV3** : les valeurs de concentration massique de BM en fonction de temps.

Concentration massique [Mg/L]				
C [m]	0.2 g	0.4 g	0.6 g	0.8 g
Le Temps				
<b>30 min</b>	0,111	0,104	0,101	0,091
<b>60 min</b>	0,105	0,100	0,093	0,070
<b>90 min</b>	0,103	0,093	0,080	0,051
<b>120min</b>	0,086	0,072	0,067	0,033
<b>150 min</b>	0,076	0,059	0,051	0,032



**FigureIV.8** : Des courbes montrent les valeurs de concentration massique de BM adsorbé par les nanoparticules en fonction de temps.

**❖ Remarque :**

On remarque une décroissance rapide de la concentration massique de BM , après un certain temps .Après 110 min de réactions ,on constate que la concentration massique du colorant organique s'est stabilisée dans les quatre courbes.

**✓ Discussion :**

L'adsorption est rapide pendant les 110 premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps. Pour les temps de contact élevés la molécule elle besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant pour le reste de la quantité non adsorbée est interprété par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupés). [48]

**➤ L'effet de la concentration de nanoparticule sur l'absorbance de BM:**

Une augmentation de la concentration massique de la poudre entraîne une augmentation de l'absorbance, cela signifie que la dissolution du colorant s'accélère avec le temps.

Ce explique que la taille de la nanoparticule joue un rôle important dans le processus de dégradation car les tailles de particules plus petites favorisent une plus grande différence de potentiel entre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO Nps et MB et donc une activité catalytique plus élevée [49].

---

## *Conclusion générale*

---

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'élaboration et l'étude des propriétés structurales des nanopoudres de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pur, partant du fait que la diminution de la taille des grains, jusqu'à l'échelle nanométrique, présente des propriétés physico-chimiques nouvelles et ouvre des perspectives prometteuses en termes d'applications.

L'extrait de la plante *Mentha pulegium* ont été utilisés pour la synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) avec succès.

La technique de caractérisation optique UV-Visible a confirmé la formation des NPs d'oxyde de fer par l'apparition des bandes qui caractérisent ces dernières, et la disparition de bande de l'extrait de la plante. Cela a confirmé la réduction des ions de Fer.

La caractérisation spectroscopique par IR a permis de révéler toutes les liaisons chimiques existant dans les nanopoudres de ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a partir l'apparition et la disparition des pics, comme la diminution de l'intensité de la bande large de la liaisons OH (3200 à 2900) et la formation des autres pics 1417 correspond une vibration des liaisons (C=C), et les pics à 565 et 521 attribués à la liaisons ( $\text{Fe}^{+2}\text{O}$ ) NPs de oxyde de Fer.

La caractérisation structurale a été effectuée par la technique Diffraction des Rayons X, qui a montré que les poudres synthétisées de ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a une structure cristalline où la taille de ces derniers sont d'un ordre nanométrique (28.72, 32.40, 35.18 et 16.93nm) pour des différent concentrations (0.2, 0.4, 0.6 et 0.8 g/l) respectivement.

On remarque aussi que la taille de ces nanoparticules se change inversement avec la concentration de fer.

L'application de nanoparticule synthétisés comme photo catalyseur pour la photo dégradation de bleu de méthylène relevé qu'une meilleure absorbance de la colorant BM sur le surface semi-conducteur avec l'irradiation UV –visible, et avec l'augmentation de temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat , aussi avec la croissance de la concentration massique de nanoparticules formées .

---

## *Liste des références*

---

- [1] Thakkar, K.N., et al., Biological synthesis of metallic nanoparticles. 2010. 6(2) : p.257-262.
- [2] Borm, P.J., et al, the potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. 2006. 3(1): p. 1-35.
- [3] Jeevanandam, J., et al., Review on nanoparticles and nanostructured materials :history, sources, toxicity and regulations. 2018. 9(1): p. 1050-1074
- [4] Singh, M., et al., Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of silver nanoparticles. 2008. 3(3): p. 115-122 .
- [5] Bhushan, B., Introduction to nanotechnology, in Springer hand book of nano technology. 2017, Springer. p.1-19
- [6] Ijaz, I., et al., Green synthesis of silver nanoparticles using different plants parts and biological organisms, characterization and antibacterial activity. 2022. 18: p. 100704.
- [7] Kawasaki, M. and N.J.A.S.S. Nishimura, 1064-nm laser fragmentation of thin Au and Ag flakes in acetone for highly productive pathway to stable metal nanoparticles. 2006. 253(4): p. 2208- 2216
- [8] Park HH ,Choi YJ .Direct patterning of Sn O(2) composite films prepared with various contents of Pt nanoparticles by photochemical metal-organic deposition. Thin Solid Films 2011; 519:6214–8. Hubenthal F. Noble metal nanoparticles: synthesis and optical properties. In: Andrews DL, Scholes GD, Wiederrecht GP, editors. Comprehensive Nanoscience and Technology
- [9] 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.
- [10] Sanghi R, Verma P. Biomimetic synthesis and characterization of protein capped silver nanoparticles. Bioresour Technol 2009; 100:501–4.
- [11] 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.
- [12] C. Kumar, Biological and Pharmaceutical Nanomaterials. Nanotechnologies for life science, Ed. C. Kumar. Vol 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2006).
- [13] V.P. Torchilin ,Des nanopréparations pour vaincre la multirésistance dans le cancer Advanced Drug Delivery Reviews, 58 (14), 1532 (2006).

- [14] P. Couvreur, B. Kante, M. Roland, P. Guiot, P. Bauduin, P. Speiser, Nano capsules de polycyanoacrylate comme vecteurs lysosomotropes potentiels : préparation, propriétés morphologiques et sorbantes. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 31(5), 331 (1979)
- [15] R.H. Muller, K. Mader, S. Gohla, Nanoparticules lipidiques solides (SLN) pour l'administration contrôlée de médicaments -une revue de l'état de l'art *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50 (1), 161 (2000).
- [16] H.L. Wong, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, Chimiothérapie avec des médicaments anticancéreux encapsulés dans des nanoparticules lipidiques solides 59 (6), 491 (2007).
- [17] Y.L. Liu, M. K. Shipton, J. Ryan, *Anal. Chem.*, Synthèse, stabilité et internalisation cellulaire de nanoparticules d'or contenant des monocouches mixtes peptide-poly(éthylène glycol) 79(6), 2221 (2007).
- [18] W.J. Parak, W.J. Parak, D. Gerion, T. Applications biologiques des nanocristaux colloïdaux Pellegrino, *Nanotechnology*, 14 (7), 15 (2003).
- [19] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou, *Appl. Catal B Environ.*, 72, 304 (2007)
- [20] W.J. Parak, W.J. Parak, D. Gerion, T. Applications biologiques des nanocristaux colloïdaux Pellegrino, *Nanotechnology*, 14 (7), 15 (2003).
- [21] X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, *Science*, Points quantiques pour cellules vivantes, imagerie in vivo et diagnostic 307 (5709), 538 (2005).
- [22] W.B. Cai, X. Chen. *Nano Letters*, article 6 (4), 669 (2006)
- [23] EPA-Nanotechnology-White-Paper, *Nanotechnology White Paper*. Édit (Epa) USEPA Washington). (2007), p.120.
- [24] F. Prosie, F.-X. Lesage, F. Deschamps, Nanoparticules : structures, utilisations et effets sur la santé, *La Presse Medicale*, 37(2008), p.1432
- [25] A. del'Afsset, R.d.E. Collective, Évaluation des risques liés aux nano matériaux pour la population générale et pour l'environnement, *La Doc. Fr*, 3 (2010) 36-37

- [26] TEDJANI Mohammed TEDJANI Mohammed Laid TOUATI Brahim Omar M2MOIRE Master Synthèse De Nanoparticules De ZnO Par L'Extrait Des Feuilles De Phoenix Dactylifera. L'Université Echahid Hamma Lakhdar – El Oued 2018
- [27] Abual-Khair Séville. Maire docteur en connaissances végétales. DarAl -GharbAl-Islami 1995.
- [28] Sauterà :ABTIbnAl -Bitar. Interprétation du livre de Dioscoride à l'époque monolithique. Edité par Ibrahim Bin Murad, Maison de la Sagesse, Carthage 1990.
- [29] <http://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/terminologie-definition.html>  
(Consulter 05 MAI 2021)
- [30] Le dictionnaire médical unifié
- [31] Adimi,L.Z., Contribution à l'étude des effets antimicrobiens et antioxydants d'une plante médicinale: la mélisse (*Melissa officinalis*). 2018
- [32] Chachouakhadidja Mlle Boughoufala Keltouma Effet de la fertilisation sur le rendement de l'espèce de la menthe verte Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem 2018 p
- [33] Srikar,S.K.,etal.,Green synthesis of silver nanoparticles :a review.2016.6(1):p. 34
- [34] M.Jahanbakhshi, B. Habibi, A novel and facile synthesis of carbon quantum dots via salep hydrothermal treatment as the silver nanoparticles support ,Biosens.Bioelectron.81(2016) 143-150
- [35] A.Camut,Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, multispec à l'unité de pharmacie clinique et cancérologique de l'hôpital bon secours de Metz : aspects analytiques et organisations, Thèse de doctorat, Université de Lorraine,2009
- [36] sorya et cylvia : Étude de l'activité électro catalytique des couches minces de ZnO modifiées par des nanoparticules métalliques Ni et Au Mémoire de Master 2,Université de Bejaia 2020
- [37] A.Camut, Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, multispec à l'unité de pharmacie clinique et cancérologique de l'hôpital bon secours de Metz : aspects analytiques et organisations, Thèse de doctorat, Université de Lorraine,2009
- [38] Madani M. A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbonactif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed khaidar-Biskra, Juin 2014

- [39] Iqbal Ahmad et Farrukh Aqil, *New Strategies Combating Bacterial Infection*, John Wiley & Sons, 2008, p. 91
- [40] Elkaiem ,A., Contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère étude structural et optique. 2015.
- [41] -Obeizi, Z., et al., Évaluation de l'activité antibactérienne et anti-biofilm des nanoparticules de dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>). 2021. 7(2): p.34-22
- [42] Elkaiem,A., Contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère étude structural et optique. 2015.
- [43] Piché,R., Etude Phytochimique et Activité Antioxydante des extraits des composés phénoliques de *Thymus ciliatus* ssp *coloratus* et ssp *euciliatus*