

**PUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA 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 : Génie des Procédés**

**Spécialité : Génie Chimique**

**Présenté Par :**

**SAFA LEMKEDDEM et SANA HAOUEDMAISSA**

**Thème :**

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

**Devant le jury composé de:**

Dr. ZIGHMI Souad	MCA (UKM Ouargla)	Présidente
Dr. AKCHICHE Zineb	(MAA (UKM Ouargla)	Examinatrice
Dr. GOUDJIL Mohamed Bilal	MCA (UKM Ouargla)	Encadreur

**Année Universitaire :2022/2023**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



## *Dédicace*

Je remercie avant tout **ALLAH** qui  
Ma donné la volonté et la force pour  
Que je prise achever ce modeste travail.  
Merci à ma famille pour son soutien et en  
particulier mes très chers parents pour  
leurs encouragements durant toutes mes études.  
Ce travail est le fruit de tous vos sacrifices,  
A ma sœur **Mabrouka** et mes frères  
A toute ma famille **HaouedMaissa**  
Toutes les personnes qui ont une place  
Spéciale dans mon cœur et ma vie

**Sana haouedmaissa**



## *Dédicace*

Louanges et remerciements à Dieu, par la grâce

duquel j'ai achevé ce travail.

Je dédie mon diplôme

A celui qui a bu la coupe vide pour me donner une goutte d'amour

A ceux qui récoltent les épines sur mon chemin pour ouvrir la voie à la connaissance

**"Mon père et ma mère".**

Je remercie ma famille "Lemkeddem" qui m'a soutenu et encouragé,

mon ami au travail, mon superviseur,

tous mes professeurs et tous ceux que je connais.

*Safa Lemkeddem*

# Remerciements

Mes remerciements vont d'abord à **Allah**, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir mes études.

**Mes parents** sont la source de notre réussite et de notre fierté. Qu'ils trouvent ici, l'expression de nos reconnaissances et de nos grand amour.

Mes remerciements vont particulièrement à nos encadreur «**Dr. Mohamed Bilal GOUJL**» pour la confiance et l'intérêt qu'il nous a témoigné tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents.

Nous tenons à remercier infiniment les membres du jury :**Dr. Zighmi Souad** qui nous fait l'honneur de présider nos jury de soutenance., **Dr. Akchiche Zineb**.en qualité d'examinatrice .

Mes remerciements Aussi **Mme Assma Omar Ayachi** ingénieur de laboratoire de génie des eaux et de l'environnement des milieux sahariens pour son aide et sa patience durant toute la période de l'étude expérimentale au sein du laboratoire.

Nous remercions le responsable de **laboratoire de Géologie Sahara** pour son aide et ses conseils ; pour effectuer l'analyse par diffractométrie de rayons X (DRX).

Mes sincères et grands remerciements vont aussi au : **Mme Zaineb Zegait** responsable du laboratoire de Génie des procédés de mettre à notre disposition tous les moyens et matériels indispensables pour la réalisation de notre travail, pour son aide et ses conseils .

Mes sincères et grands remerciements vont au les membres de centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques Ouargla (**C.R.A.P.C**) et **laboratoire de Dynamique**, interaction et réactivité des systèmes. Enfin nous tenons à remercier sincèrement toutes les personnes qui nous a aidée de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

نظرًا للخصائص الفيزيائية والبيولوجية والكيميائية للجسيمات النانوية. تميز العقد الأخير بزيادة في إنتاجها واستخدامها في الصناعة والبحث. يتمثل الهدف الأساسي لعملنا في الاستخلاص الحيوي للجسيمات النانوية لأكسيد الحديد والنحاس المستقرة، في ظل ظروف تجريبية مناسبة لتطبيقها في التحفيز الضوئي. تعتمد الاستراتيجية المطبقة على استخدام مستخلص نبات النعناع البري كطريقة التوليف الأخضر. تم تحديد خصائص هذه الجسيمات بتقنيات التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR)، مطيافية انزياح الأشعة السينية (DRX). حيث أظهرت أطيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية أقصى امتصاص في حدود 190-300 نانومتر. تم استخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) لتأكيد وجود مجموعات وظيفية مختلفة مسؤولة عن التخفيض والاستقرار أثناء عملية الاستخلاص الحيوي. كما أكدت وجود ذروة ضعيفة عند 457 سم<sup>-1</sup> سم تُعزى إلى اهتزاز الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد والنحاس، مما يفسر ذلك بتكوين الجسيمات النانوية. أثبت تحليل انزياح الأشعة السينية (XRD) الطبيعة البلورية للجسيمات بمتوسط حجم يتراوح بين 22.93 و30.00 نانومتر. تمكنا أيضًا من إظهار أنه من الممكن تطبيق الجسيمات النانوية المشكّلة في تحلل الملوثات العضوية (الميثيلين الأزرق) حيث أظهر التركيز 0.8 غ للجسيمات النانوية، نشاط تحفيز ضوئي أكبر.

**الكلمات المفتاحية:** التوليف الأخضر، الميثيلين الأزرق، أكسيد الحديد والنحاس، انزياح الأشعة السينية، الجسيمات النانوية.

## Résumé

En raison des propriétés physiques, biologiques et chimiques des nanoparticules (NPs), cette dernière décennie est marquée par une augmentation de leur production et de leur utilisation dans l'industrie et la recherche. L'objectif essentiel de notre travail a consisté à biosynthétiser des nanoparticules d'oxyde de Fer et de cuivre (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO NPs) stables, en conditions expérimentales appropriées pour l'applications en photocatalyse. La stratégie adoptée est fondée sur l'utilisation du procédé biologique à base de l'extrait de la plante (*Mentha pulegium*) comme méthode de synthèse vert. Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par les techniques UV-Vis, FT-IR et DRX. Les spectres UV-Vis ont montré une absorption maximale dans la plage de 190 à 300 nm. 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<sup>-1</sup> attribués à la vibration de (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO) Nps, confirmant la formation de nanoparticules. L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) a confirmé la nature cristalline des (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO) Nps avec une taille moyenne comprise entre 22.93et30.00 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO) Nps avec une concentration de 0.8 g ont montré une activité **photocatalyse** plus élevée.

**Mots clés :** Synthèse verte, Bleu de méthylène, *Mentha pulegium*, (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO) Nps, DRX.

## Abstract

Due to the physical, biological and chemical properties of nanoparticles (NPS). this last decade is characterized by an increase in their production and their use in industry and research. The essential objective of our work consisted in biosynthesizing stable iron and copper oxide nanoparticles (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuONPs), under appropriate experimental conditions for applications in photocatalysis. The strategy adopted is based on the use of the biological process based on the extract of the plant (*Mentha pulegium*) as a method of green synthesis. The nanoparticles obtained were characterized by UV-Vis, FT-IR and XRD techniques. UV-Vis spectra showed maximum absorption in the range of 190-300 nm. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy has been used to confirm the existence of various functional groups responsible for reduction and stabilization during the process of biosynthesis. The result of the spectra shows a weak peak at 457cm<sup>-1</sup> attributed to the vibration of the (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO) Nps, confirming the formation of nanoparticles. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the crystalline nature of the (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO) Nps with an average size between 22.93 and 30.00 nm. We were also able to show that it is possible to apply nanoparticles formed in the degradation of organic pollutants (methylene blue) where the (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO) Nps, with a concentration of 0.8 g showed more photocatalytic activity high

**Keywords:** Green synthesis, methylene blue, *Mentha pulegium*, (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO) Nps, XDR, Nanoparticles.

## *Liste des tableaux*

N°	Titre de tableaux	Page
<b>Tableau I.01</b>	Tableau récapitulant les classifications des nanoparticules	<b>5</b>
<b>Tableau I.02</b>	Caractéristiques physiques de CuO	<b>8</b>
<b>Tableau I.03</b>	Les propriétés physico-chimiques des différents types des nanoparticules d'oxyde de fer	<b>9</b>
<b>Tableau I.04</b>	Différents domaines d'application des NPs	<b>10</b>
<b>Tableau II.01</b>	Étude botanique de la plante de <i>Mentha pulegium</i>	<b>12</b>
<b>Tableau II.02</b>	Tableau récapitulatif des usages de la plante <i>Mentha pulegium</i>	<b>13</b>
<b>Tableau IV.01</b>	Résultats de Calcule de la taille de particules synthétisées par l'extrait de la plante de <i>Mentha Pulegium</i>	<b>36</b>
<b>Tableau IV.02</b>	les valeurs de concentration massique de BM en fonction de temps.	<b>41</b>

## *Liste des figures*

N°	Titre des figures	Page
<b>Figure I.1</b>	schéma récapitulatif des différents types de nanomatériaux	<b>3</b>
<b>Figure I.2</b>	les trois principales formes des nano-objets	<b>4</b>
<b>Figure I.3</b>	Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques	<b>4</b>
<b>Figure I.4</b>	Représentation schématique des différentes méthodes de synthèse des Nanoparticules	<b>6</b>
<b>Figure I.5</b>	Approches physique / chimique d'élaboration des nanoparticules	<b>7</b>
<b>Figure I.6</b>	le cuivre métallique	<b>8</b>
<b>Figure II.1</b>	Caractéristiques morphologiques de <i>Mentha pulegium</i> L	<b>11</b>
<b>Figure II.2</b>	Le modèle et la structure de la molécule de colorant MB	<b>14</b>
<b>Figure II.3</b>	Schéma de principe du spectromètre FTIR	<b>15</b>
<b>Figure II.4</b>	Schéma du principe d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau	<b>17</b>
<b>Figure II.5</b>	Schéma représentant le principe de diffractomètre de rayon X (DRX) par réseau cristallin	<b>18</b>
<b>Figure III.1</b>	Organigramme de procédure expérimentale	<b>20</b>
<b>Figure III.2</b>	Extraction de l'extrait aqueux de la plante <i>Mentha pulegium</i>	<b>23</b>
<b>Figure III.3</b>	Schéma illustrant le protocole de préparation de nanoparticule hybrides à base de (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CuO).	<b>25</b>
<b>Figure III.4</b>	mécanismes de stabilisation des nanoparticules formées	<b>26</b>
<b>Figure III.5</b>	Techniques de caractérisation des nanoparticules formées	<b>27</b>
<b>Figure III.6</b>	Spectrophotomètre ultraviolet (DR 6000)	<b>27</b>



<b>Figure III.7</b>	Diffraction des Rayons X(BTX-716)	<b>28</b>
<b>Figure III.8</b>	Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR)	<b>28</b>
<b>Figure III.9</b>	Schéma illustrant le test photocatalytique de l'élimination de BM par les nanoparticules obtenues.	<b>30</b>
<b>Figure IV.1</b>	Spectre UV-visible d'échantillon en utilisant la plante de <i>Mentha pulegium</i> .	<b>31</b>
<b>Figure IV.2</b>	Spectre FT-IR de l'extrait de la plante et des particules d'oxyde de fer et de cuivre.	<b>32</b>
<b>Figure IV.3</b>	Spectre DRX des poudres synthétisées par l'extrait de la <i>plante Mentha Pulegium</i> .	<b>34</b>
<b>Figure IV.4</b>	Illustration montre la position du pic le plus grand de 0.2 g Nps – (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CuO).	<b>34</b>
<b>Figure IV.5</b>	Changements de couleur de bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation.	<b>37</b>
<b>Figure IV.6</b>	Spectrophotomètre UV-Visible.	<b>38</b>
<b>Figure IV.7</b>	illustrations des résultats de balayage de l'échantillon 0.8 g (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –CuO) avec et sans l'irradiation.	<b>39</b>
<b>Figure IV.8</b>	Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène testé.	<b>40</b>
<b>Figure IV.9</b>	Des courbes montrent les valeurs de concentration massique de BM adsorbé par Les nanoparticules en fonction de temps.	<b>41</b>
<b>Figure IV.10</b>	Des courbes montrent les valeurs de rendement de processus adsorption de BM en fonction de temps.	<b>42</b>

## *Liste des abréviations*

<b>NPs</b>	Nanoparticules.
<b>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO NPs)</b>	Nanoparticules hybrides d'oxyde de Fer et de cuivre .
<b>UV-VIS</b>	Spectroscopie ultra-violet visible.
<b>FT-IR</b>	Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier.
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X.
<b>BTX_716</b>	Instrument diffractomètre DRX.
<b>Cu</b>	cuivre.
<b>Fe</b>	Fer.
<b>Cu<sup>+2</sup></b>	ions de cuivre.
<b>Fe<sup>+2</sup></b>	ions de Fer.
<b>Nm</b>	Nanomètre (1nm = 10 <sup>-9</sup> m).
<b>Å</b>	Angström (1 Å = 10 <sup>-10</sup> ).
<b>D</b>	Diamètre.
<b>λ</b>	Langueur d'onde.
<b>K</b>	Facteur de correction (0,9).
<b>β</b>	Longueur à mi-hauteur.
<b>2θ</b>	L'angle de Bragg.
<b>BM</b>	Bleu de méthylène.
<b>Ev</b>	l'électron volt (1ev=1 .6023.10 <sup>-19</sup> e).

## Sommaire

Dédicace.....	I
Remerciements .....	III
Résumé .....	IV
Liste des tableaux .....	V
Liste des figures .....	VI
Liste des abréviations.....	VII
Introduction générale .....	1

### *Chapitre I*

#### *Généralité sur les nanoparticules*

<b>I. Introduction :</b> .....	<b>3</b>
<b>I.1. Généralités sur les nanomatériaux :</b> .....	<b>3</b>
<i>I.1.1 Classification des nanomatériaux :</i> .....	<i>3</i>
<b>I.2. Nanoparticule :</b> .....	<b>4</b>
<i>I.2.1. Définition de nanoparticule.....</i>	<i>4</i>
<i>I.2.2. Classification des nanoparticules :</i> .....	<i>5</i>
<b>I.3. Les méthodes de synthèse des nanoparticules :</b> .....	<b>6</b>
<i>I.3.1. Synthèse verte :</i> .....	<i>7</i>
<b>I.4. Généralité sur les Oxydes métalliques :</b> .....	<b>7</b>
<i>I.4.1. Propriétés de l'oxyde de cuivre :</i> .....	<i>7</i>
<i>I.4.1.1. L'élément de cuivre :</i> .....	<i>7</i>
<b>I.4.2. Oxyde de fer :</b> .....	<b>9</b>
<i>I.4.2.1. Atome de fer :</i> .....	<i>9</i>
<b>I.5. Les applications des nanoparticules :</b> .....	<b>10</b>

### *Chapitre II*

#### *Présentation de la plante étudiée et la caractérisation des nanoparticules*

<b>II. Introduction :</b> .....	<b>11</b>
<b>II.1. Etude Botanique :</b> .....	<b>11</b>
<i>II.1.1. Présentation de la plante Mentha pulegium L :</i> .....	<i>11</i>

II.1.2. Aire de répartition :.....	11
II.1.3. Classification botanique de la plante : .....	12
II.1.4. Noms Vernaculaires :.....	<b>12</b>
II.1.5. Position systématique :.....	12
II.1.6. Compositions phytochimiques de <i>Mentha Pulegium</i> : .....	<b>13</b>
II.1.7. Utilisation de la plante <i>Mentha pulegium</i> : .....	<b>13</b>
<b>II.2. Les colorants organiques :.....</b>	<b>13</b>
II.2.1. Bleu de méthylène :.....	14
<b>II.3. Caractérisation des Nanoparticules :.....</b>	<b>14</b>
II.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) : .....	14
II.3.2. Spectromètre d'absorption UV-visible : .....	15
II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX) :.....	17

### *Chapitre III*

#### *Matériels et méthodes*

<b>III.1. Matériels et méthodes :.....</b>	<b>21</b>
III.1.1. Matériel végétal : .....	21
III.1.2. Produits chimiques :.....	21
III.1.3. Les verreries :.....	21
III.1.4. Les instruments (équipements) : .....	21
<b>III.2. Synthèse verte :.....</b>	<b>22</b>
<b>III.3. Caractérisation des nanoparticules hybrides formées : .....</b>	<b>26</b>
III.3.1. Mécanisme de formation des nanoparticules :.....	26
III.3.2. Techniques de caractérisation des nanoparticules formées : .....	<b>27</b>
<i>III.3.2.1. Spectroscopie UV-visible.....</i>	27
<i>III.3.2.2. Caractérisation Diffraction des rayons X (DRX) :.....</i>	28
<i>III.3.2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :.....</i>	28
<b>III.4. Test photocatalytique :.....</b>	<b>29</b>
III.4.1. Conditions expérimentales :.....	29
III.4.2. Protocol :.....	29

### *Chapitre IV*

#### *Résultats et Discussions*

<b>IV.1. Caractérisation des nanoparticules hybrides :.....</b>	<b>31</b>
---	-----------

IV.1.1. Spectroscopie UV-visible : .....	31
IV.1.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR) : .....	32
IV.1.3. Caractérisation par diffraction des Rayons X : .....	33
<b>IV.2. Test photocatalytique : .....</b>	<b>37</b>
IV.2.1. Spectre d'absorption de BM en UV-visible : .....	38
IV.2.2. Effet de quelques paramètres sur la capacité d'absorption de bleu de méthylène : .....	38
IV.2.3. Courbe d'étalonnage de BM : .....	40
<b><i>Conclusion générale</i> : .....</b>	<b>44</b>
<b><i>References Bibliographiques</i>: .....</b>	<b>45</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>52</b>



---

# *Introduction générale*

---



## **Introduction générale :**

La nanotechnologie est en train de se faire un nouveau champ de recherche de synthèse de nanoparticules (NPs) et de nanomatériaux ayant une taille inférieure à 100 nanomètres[1] . Les nanoparticules d'oxyde métallique à l'échelle nanométrique, a acquis une importance considérable au cours des dernières années en raison de leur vaste éventail d'applications dans divers domaines de la science [2]. Différents procédés chimiques et physiques sont largement utilisés pour synthétiser des nanoparticules métalliques. Cependant, ces méthodes de production sont généralement coûteuses, à forte intensité de main-d'œuvre et potentiellement dangereuses dans l'environnement et les organismes vivants[3]. Récemment, il est de plus en plus nécessaire de développer des méthodes de synthèse de nanoparticules respectueuses de l'environnement qui n'utilisent pas de matières toxiques dans les procédures de synthèse[4] . Les efforts des chercheurs en science des matériaux ont conduit à la découverte de méthodes alternatives moins coûteuses et respectueuses de l'environnement. Elle utilise des substances moins toxiques comme les extraits de plantes. Parmi ces méthodes se trouve la synthèse verte ou " biosynthèse", qui est la meilleure méthode en raison de sa facilité de manipulation et du contrôle de la croissance des cristaux pour la stabilisation des nanoparticules[5] .

Les oxydes métalliques retrouvés grandement dans l'environnement, où présente des propriétés très intéressantes. Ils utilisés dans des domaines aussi divers et variés tels que les industries pharmaceutiques, électroniques, cosmétiques et médicales. Parmi les oxydes des semi-conducteurs on trouve le composé métallique hybride ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ ). L'objet de notre travail consiste à synthétiser et caractériser des nanoparticules d'oxyde métallique hybride ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ ) par le procédé de chimie verte en utilisons l'extrait de la plante *Mentha pulegium*, suivi par des caractérisations par diffraction des rayons X, FT-IR et UV-visible, puis étudier leur application dans le domaine de traitement des eaux usées.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

- **Le premier chapitre** : est consacré à la description et généralité sur les nanoparticules où recherche bibliographique touchant les principales propriétés de nanoparticules étudiées et les méthodes physique, chimique et biologique de synthèse des nanoparticules.
- **Le deuxième chapitre** : comporte une présentation générale sur la plante étudiée

*(Mentha pulegium)* avec leurs propriétés et compositions phytochimique qui aidée à la synthèse des nanoparticules puis suivi par les méthodes de caractérisation des nanoparticules.

➤ **Troisième chapitre** : est constitué des méthodes et les matériels utilisé pour l'élaboration des nanoparticules hybrides ainsi le test photocatalytique de traitement de l'eau colorée.

➤ **Le dernier chapitre** : est réservé sur la discussion des résultats.

Et enfin en termine par une conclusion générale.





---

*Chapitre I*

**Généralité sur les nanoparticules**

---



## I. Introduction :

Depuis une trentaine d'années, les nanosciences et nanotechnologies font l'objet de nombreux travaux en physique, chimie, biologie, sciences de l'ingénieur et à l'interface de ces disciplines. Elles suscitent de fortes attentes en raison des propriétés particulières de la matière à l'échelle nanométrique [6]. Récemment la synthèse verte de nanoparticules d'oxyde métallique est un sujet remarquable de la nanoscience pour plus d'information, on va étudier les nanoparticules deux composants le Fer et le Cuivre et étudier leurs propriétés.

### I.1. Généralités sur les nanomatériaux :

La commission européenne a défini un nanomatériau comme étant « un matériau naturel ou manufacturé ou formé accidentellement, contenant des particules libres, sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont au moins 50 % dans la répartition numérique par taille présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1nm et 100nm[7] .

Il existe deux grandes familles des nanomatériaux [8] :

#### ➤ Les nano-objet

#### ➤ Les matériaux nano structurés

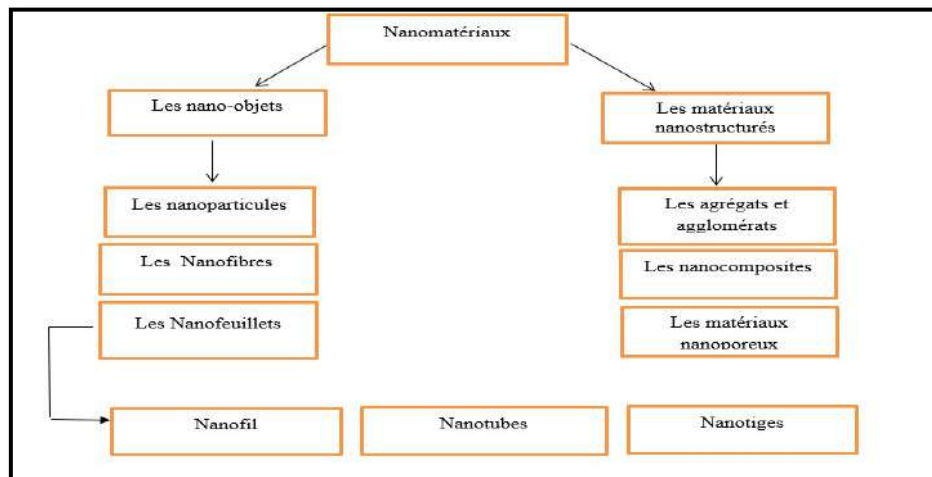


Figure I.1 : schéma récapitulatif des différents types de nanomatériaux[9] .

#### I .1.1 Classification des nanomatériaux :

- **Les nano-objets** : sont des matériaux présentant une, deux ou trois dimensions externes dans le domaine nanométrique. Parmi ces nano-objets, les nanoparticules comprennent leurs trois dimensions dans le domaine nanométrique, les nano plaques ont une dimension nanométrique alors que les nanofibres sont des nano-objets présentant deux dimensions[10] .

- **Les matériaux nano structurés** : sont des matériaux (agrégat, nano composite et nanoporeux) comporte des nanoparticules dans sa structure, superficiellement (traitement de surface) ou dans tout son volume c.-à-d. qui a une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique[11] .

## I.2. Nanoparticule :

### I.2.1. Définition de nanoparticule :

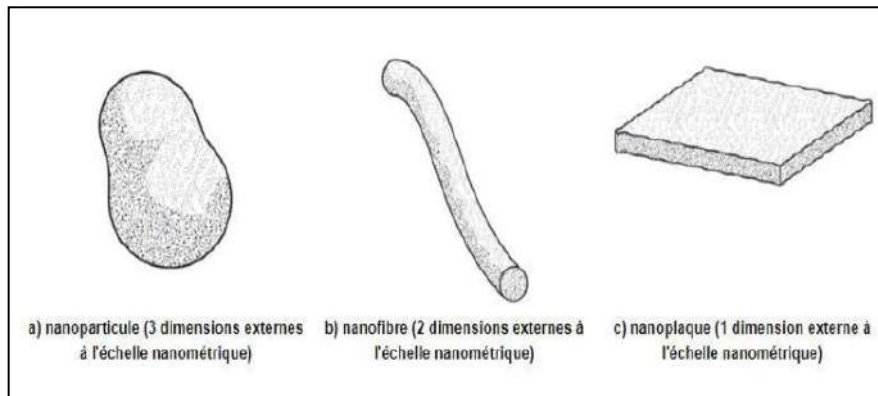


Figure I.2 : les trois principales formes des nano-objets[8] .

Les nanoparticules sont un assemblage atomique ou moléculaire microscopique allant en nombre de quelques atomes (molécule) à un million d'atomes, et elles sont reliées les unes aux autres de manière quasi sphérique et avec un rayon de 1 à 100 nanomètres[12] .

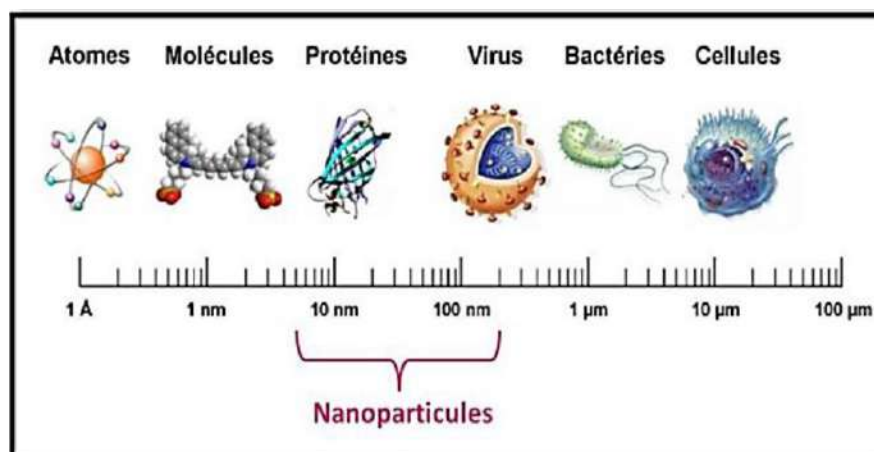


Figure I.3 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques[12] .

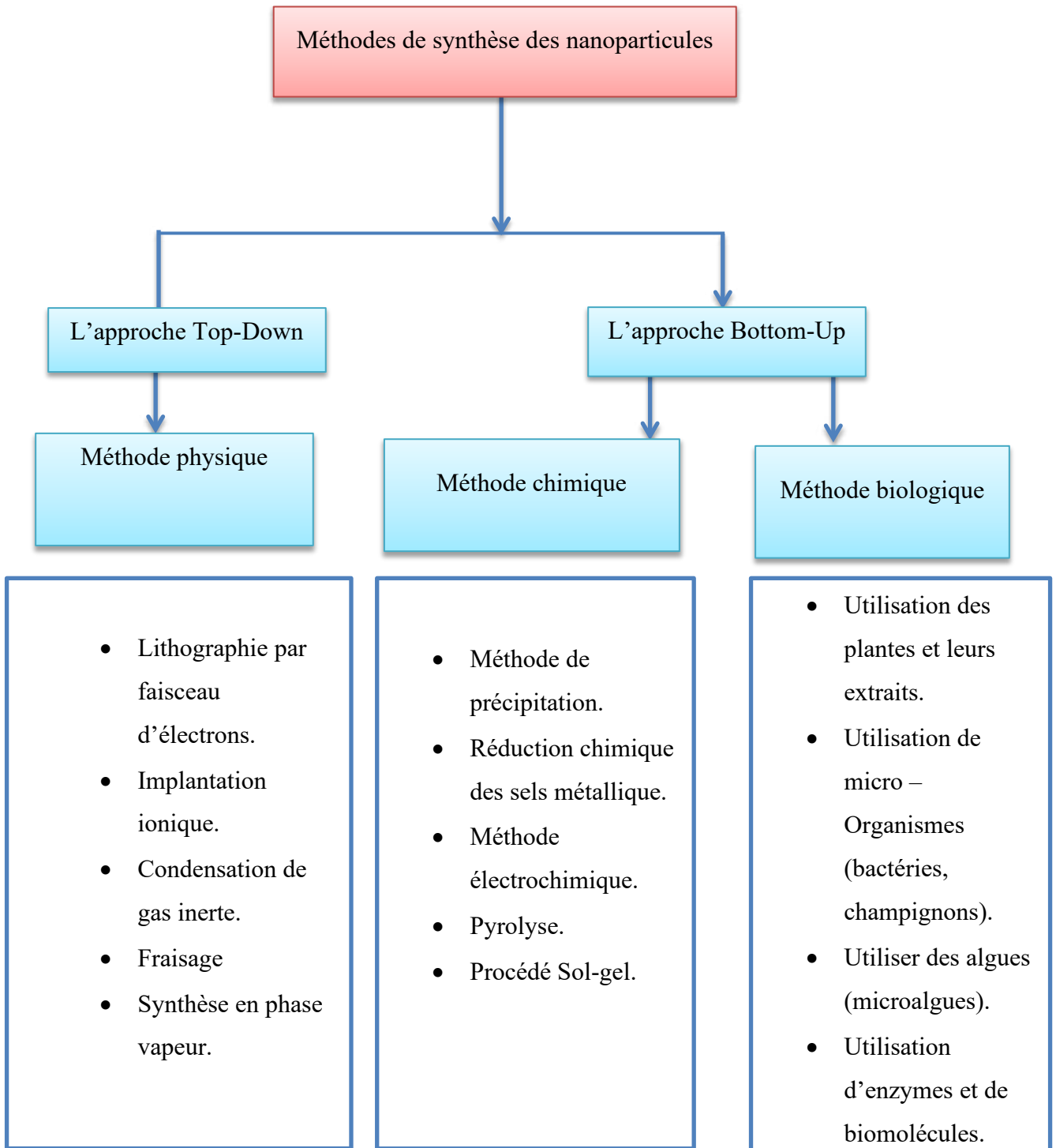
I.2.2. Classification des nanoparticules : [13-16]

Tableau I.01 : Tableau récapitulant les classifications des nanoparticules

Classification des nanoparticules selon leur forme d'utilisation	Classification des nanoparticules en fonction de leur composition chimique	Classification des nanoparticules en fonction de leur sources
Matériaux de dimension 0 : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétique	Matériaux à base de carbone : Matériaux à base de carbone qui on soit une forme sphérique ou tubulaire.	Origine naturelle : biologique (ADN, Virus, bactéries .....) Minérale ou environnementale : la fraction fine du sable de désert, les fumées originaires d'activité volcanique, feux de feux de forêt et certaines poussières atmosphériques.
Matériaux dimension 1 : matériaux sous forme de nano fils ou de nanotubes.	Matériaux à base de métaux : Matériaux ayant un élément Chimique métallique.	Origine humaine : qui sont les nanomatériaux fabriqués dans un but d'application technologique (noir de carbone, la fumée de silice, la fumée d'huile, le « smog » et les particules diesel
Matériaux dimension 2 : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.	Matériaux composites : Matériaux résultant d'une Combinaison entre des NP et un autre matériau à la nano-échelle.	/
Matériaux dimension 3 : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures.	Dendrimères : Polymères assembles de façon intérieure vides	/

**I.3. Les méthodes de synthèse des nanoparticules :**

D'une manière générale, il existe dans la littérature deux types d'approches (Figure I.5) pour les procédés de synthèse d'oxydes de métaux nanostructures (couches minces, nanofils, Nanoparticules[17] ).



**Figure I.4:** Représentation schématique des différentes méthodes de synthèse des nanoparticules[18].



**Figure I.5 :** Approches physiques /chimique d'élaboration des nanoparticules [19].

### I.3.1. Synthèse verte :

La synthèse verte est plus bénéfique que la synthèse chimique traditionnelle car elle coûte moins cher, diminue la pollution et améliore la sécurité de l'environnement et de la santé humaine[20]. 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. La synthèse des nanoparticules d'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, alors que les méthodes chimiques sont des méthodes de production de masse coûteuses et nuisibles. 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. Au cours de notre étude la synthèse des nanoparticules des oxydes de Fer et de Cuivre par l'extrait végétal de la plante *Mentha pulegium* a été abordée.

### I.4. Généralité sur les Oxydes métalliques :

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène [21].

#### I.4.1. Propriétés de l'oxyde de cuivre :

##### I.4.1.1 L'élément de cuivre :

Le cuivre est un élément de transition de numéro atomique  $Z = 29$ , de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +I et +II, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent

des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages, les cuproalliages [22].



**Figure I.6:** le cuivre métallique.

**Tableau I.02:** Caractéristiques physiques de CuO[23, 24] .

Caractéristiques	Valeur
Paramètre de maille	$a = 4.68 \text{ \AA}$ $b=3.42 \text{ \AA}$ $c=5.13 \text{ \AA}$
Distance interatomique Cu-O	$1.95 \text{ \AA}$
Distance interatomique O-O	$2.62 \text{ \AA}$
Distance interatomique Cu-Cu	$2.90 \text{ \AA}$
Masse molaire	$79.55 \text{ g/mo}$
Densité volumique	$6.4 \text{ g/cm}^3$
Température de fusion	$1330 \text{ }^\circ\text{C}$
Largeur de bande interdite	$1.2 \text{ Ev}$
Apparence Solide	Noir

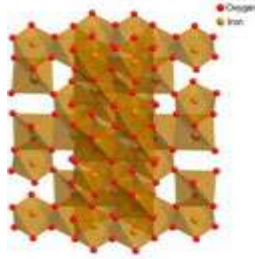
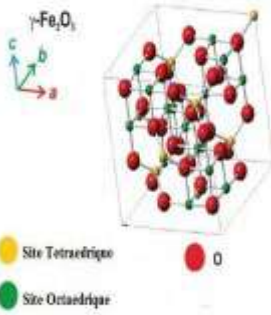
I.4.2. Oxyde de fer :

I.4.2.1. Atome de fer :

Le fer est un élément de transition de numéro atomique  $Z = 26$ . Sa structure électronique est  $[Ar]3d^6 4s^2$  caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +II et +III. On peut facilement le trouver dans la nature sous forme de complexes moléculaires, de colloïdes, d'oxydes et d'hydroxydes. Par ailleurs, l'atome de fer est également présent dans les composants biologiques comme par exemple l'hémoglobine. Ils largement utilisé dans divers domaines tel que : la métallurgie, les pigments colorés, les matériaux magnétiques, catalyseurs...etc[25] .

I.4.2.2 : Les propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'oxyde de fer :

**Tableau I.03:** les propriétés physico-chimiques des différents types des nanoparticules d'oxyde de fer [26-28].

Nanoparticules d'oxyde de fer	Structure cristalline	Couleur	Autres propriétés Physico-chimiques
Hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , est le principal minéral pour produire du fer. Sa structure, déterminée par Pauling et Hendricks en 1925, il a la même structure que le corindon, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Les paramètres de réseau indiqués dans la cellule hexagonale sont les suivants : $a = b = 5,0346 \text{ \AA}$ et $c = 13,752 \text{ \AA}$ .		Rouge à Noir.	Masse molaire : 160 g/mol Masse volumique : 5260 kg/m <sup>3</sup> Température de fusion : 1350 °C.
Maghémite, *présente une structure spinelle. $\text{Fe}^{+3}$ *contient que le *la neutralité de sa cellule est garantie par la présence de lacunes cationiques. * la structure de la Maghémite peut être approchée comme une cellule cubique de composition $(\text{Fe}^{+3})_8 (\text{Fe}^{+3} 5/6) 16032$		Marron	Masse molaire : 160 g/mol Masse volumique : --- Kg/m <sup>3</sup> Température de fusion : 4870 °C



## I.5. Les applications des nanoparticules :

Le Tableau suivant résume les différentes applications des nanoparticules dans divers domaines [29].

**Tableau I.04 :** Différents domaines d'application des NPs

Domaines	Exemples
<b>Médical</b>	Magerie, vectorisation de médicaments, dispositifs médicaux...)
<b>Cosmétiques</b>	Ecran soleil
<b>Transport et espace</b>	(Peinture, pneumatiques, revêtements...)
<b>Bâtiment</b>	(Nouveaux matériaux...)
<b>Agriculture</b>	(Nanopesticides, nanocapteurs...)
<b>Electronique</b>	Électroménager
<b>Textiles</b>	(Antibactérien...)
<b>Environnement</b>	(Stockage pour batteries, traitement eaux...)
<b>Alimentation</b>	Additifs, emballage, nanocapteurs...)
<b>Loisir et sport</b>	(Amélioration des équipements...)
<b>Défense nationale</b>	(Nanorobots, exosquelettes...)



---

## *Chapitre II*

# **Présentation de la plante étudiées et caractérisation des nanoparticules**

---



## II. Introduction :

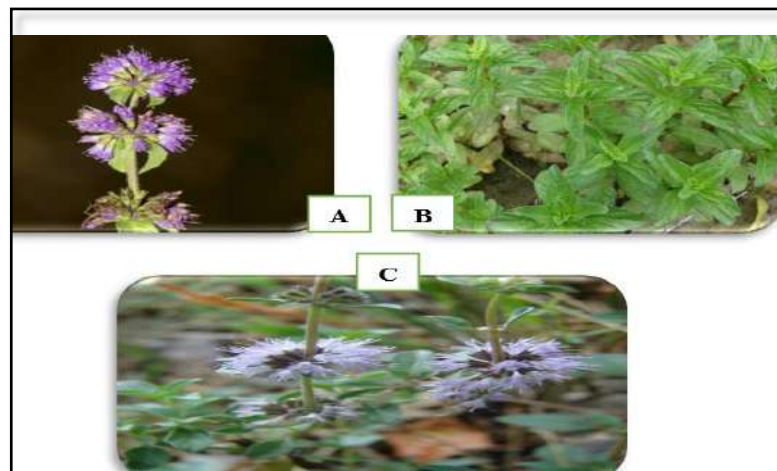
Le but de cette partie est de présenter la méthode de synthèse des NPS hybrides à base d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ) avec des tailles et des formes bien contrôlées, par chimie verte, ce qui est considéré comme une méthode simple et peu coûteuse, et facile à mettre en œuvre.

### II.1. Etude Botanique :

#### II.1.1. Présentation de la plante *Mentha pulegium* L :

Le genre *Mentha*, de la famille des Labiatae, comprend 20 espèces qui sont répartis dans le monde entier. *Mentha pulegium* L., est l'une des espèces de *Mentha* communément appelée pennyroyal[30] . Elle se distingue des autres espèces de la menthe par son inflorescence, qui est constituée de verticillastres éloignés mais n'est pas feuillue à l'apex [31]. Elle est représentée par deux sous espèces : *Mentha pulegium* ssp. *Vulgaris* et *Mentha pulegium* ssp. *Pulegium* [32]

Ces plantes portent le nom de « pouliot » vient du latin *pulegium*, qui dérive de *pulex* : la puce ; la plante ayant la propriété d'éloigner les puces [33], [34].



**Figure II.1:** Caractéristiques morphologiques de *Mentha pulegium* A: fruits, B: feuilles verte  
C : fleurs [35].

#### II.1.2. Aire de répartition :

La plante est très commune jusqu'à 1800m d'altitude. Dans les zones humides, près des routes, et en abondance dans les montagnes herbagées. Elle est très répandue dans l'aire Méditerranéenne, l'Europe, l'Asie, l'Amérique et le Nord de l'Afrique (du Maroc à l'Égypte) [36],[37]. En Algérie, *Mentha pulegium* est très abondante et pousse spontanément [38].

**II.1.3. Classification botanique de la plante :****Tableau II.01 :** étude botanique de la plante de *Mentha pulegium*.

<i>Mentha pulegium</i> L	Références
Plante labiée vivace herbacée aromatique à forte odeur	[39], [40], [41] ,[42]
Tige quadrangulaire, rameuses, pubescentes, rougeâtres, atteignant environ 15 cm.	[41]
Feuilles opposées, ovales dentées, petites, courtement pétiolées, longues de 15 à 25mm crénelées sur les bords.	[39], [41], [42]
Fleurs, pédonculées, rosées ou violacées, blanches ou bleues et verticillées.	[41], [42]
Le fruit est constitué de 4 akènes.	[38]
Calice veinée à 5 dents inégaux, tubuleux, velu, à gorge formée poils connivents.	[41]

**II.1.4. Noms Vernaculaires :**

**Nom Roumanie :** Busuicoul cerbilor, menta franțuzească, izma proastă ou menta puricilor [43] ;

**Nom français :** Menthe pulegium (pouliot) [44] ;

**Nom anglais :** Pennyroyal[45] ;

**Nom arabe :** فليو (Feliou) [40] ;

**II.1.5. Position systématique :**

La systématique de *Mentha pulegium* est la suivante :

- **Règne :** Végétale
- **Sous-règne :** Cormophyte
- **Embranchement :** Phanérogames ou Spermaphytes
- **Sous-embranchement :** Angiospermes
- **Classe :** Eudicots
- **Sous-classe :** Astéridées
- **Ordre :** Lamiales
- **Famille :** Lamiacées
- **Sous- famille :** Satureinees
- **Genre :** Mentha

- **Espèce :** *Mentha pulegium*[46].

### II.1.6. Compositions phytochimiques de *Mentha Pulegium* :

*Mentha pulegium* est une herbe importante qui peut être utilisée pour extraire des composés biologiquement actifs importants et efficaces contre les bactéries qui causent des maladies épidémiques telles que les troubles digestifs, le foie, le rhume, etc, Ces composés sont collectivement appelés terpénoïdes et polyphénols, qui comprennent les acides phénoliques, les flavones et flavanols. Et possède un important réservoir de composés phytochimiques ayant une activité antibactérienne et une capacité antibactérienne, et qu'elle peut donc être utilisée de manière préventive et antibiotique contre les bactéries pathogènes [47].

### II.1.7. Utilisation de la plante *Mentha pulegium* :

**Tableau II.02 :** Tableau récapitulatif des usages de la plante *Mentha pulegium*.

Domaine d'utilisation	En médecine	En cuisine	En Cosmétique
<b>Utilisation de la plante</b>	Utilisée pour calmer les maux d'estomac et soulager flatulence et les feuilles de <i>mentha pulegium</i> ont été utilisées dans le traitement du rhume, et de la grippe, sinusite, du choléra et des intoxications alimentaires [48].	Pour aromatiser les bonbons, bien qu'il n'ait pas été démontré qu'il soit nocif pour les adultes en bonne santé A petites doses, il est déconseillé, en raison de sa toxicité connue pour le foie, comme sa consommation peut être mortelle pour les nourrissons et enfants [30].	Les feuilles de la plante <i>Mentha pulegium</i> sont riches en menthol aromatique, qui est utilisé en cosmétique, notamment dans les parfums masculins pour son caractère rafraîchissant et vivifiant [49].

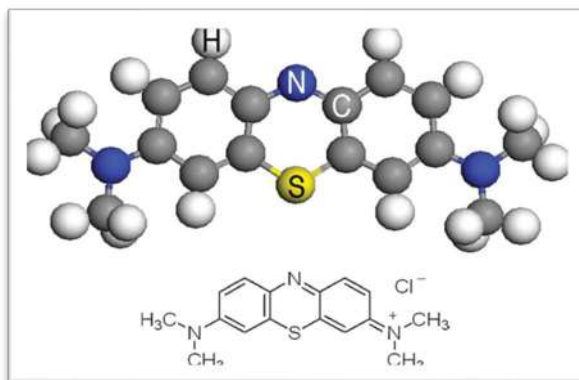
## II.2. Les colorants organiques :

Les colorants organiques sont utilisés dans de nombreux domaines industriels, notamment le textile, les papeteries, les encres, les cosmétiques, l'industrie alimentaire, le plastique, le cuir et les industries pharmaceutiques pour l'être humain [50], [51]. Pour la bonne vie de l'homme et la protection de l'environnement, ils doivent être traités, mais la complexité et la couleur de ces polluants affectent grandement l'efficacité des traitements traditionnellement appliqués (adsorption et coagulation)[52], [53].

Parmi les derniers développements figure la photocatalyse hétérogène, qui est un traitement alternatif prometteur principalement dans le domaine de la purification de l'eau, car elle peut conduire à la dégradation de diverses substances dangereuses, notamment les polluants organiques atmosphériques et aqueux, en produits primaires moins toxiques [54].

### II.2.1. Bleu de méthylène :

MB est un colorant basique hétérocyclique aromatique ayant un [55] poids moléculaire de 319,85 g mol<sup>-1</sup>[56], [57]. MB est un colorant thiazine cationique et primaire bien connu avec une formule moléculaire - C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>5</sub>, ayant λ max de 663 nm. Il est hautement soluble dans l'eau, [58], [59]. MB appartient à la classe des colorants polyméthine avec une unité aminée autochrome et est un composé chargé positivement[60] . Son nom chimique, selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), est [chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazine chlorure de tétraméthylthionine avec un indice de couleur (IC) de 52015[61], [62]. MB est un indicateur redox et non un indicateur de pH [63].



**Figure II.2:** Le modèle et la structure de la molécule de colorant MB [64].

## II.3. Caractérisation des Nanoparticules :

Les L'application technique des nanoparticules dépend principalement de leur surface. Il est donc crucial pour le chimiste de contrôler la surface et donc les propriétés des particules.

Cependant, l'analyse qualitative et quantitative de la surface d'une seule nanoparticule ou d'un ensemble de nanoparticules est difficile[65] . Les méthodes suivantes sont utilisées pour caractériser les nanoparticules :

### II.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie FT-IR est une technique qui permet d'obtenir des informations sur les différents groupes fonctionnels à partir des positions de pic dans le spectre. Des informations

sur l'identification et la stabilisation des nanoparticules peuvent également être déduites de cette analyse.

- **Principe :**

Le principe de FTIR repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge à simple ou double faisceau par l'échantillon à analyser. Elle permet via la détection des fréquences de vibration caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Le faisceau infrarouge est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans ce dernier, le faisceau lumineux incident est séparé en deux par une séparatrice. Ces deux parties vont se réfléchir sur des miroirs, dont l'un est fixe et l'autre mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [66].

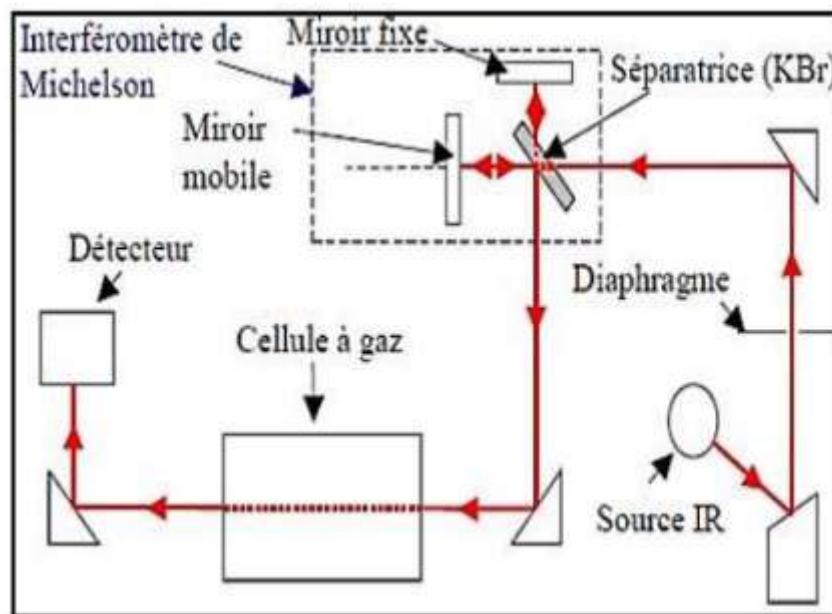


Figure II.3 : Schéma de principe du spectromètre FTIR[67].

### II.3.2. Spectromètre d'absorption UV-visible :

La spectroscopie d'absorption UV-visible joue un rôle très important dans l'étude des propriétés optiques des nanoparticules. Elle est basée sur l'étude de l'interaction des ondes électromagnétiques et de la matière.

- **Principe :**

La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV- visible. Lorsque les électrons rencontrent une onde lumineuse d'une fréquence correspondant à leurs fréquences vibratoires, ces derniers absorbent l'énergie de l'onde lumineuse et acquièrent un mouvement vibratoire. L'électron vibrant interagit avec les électrons voisins et convertit la vibration en énergie thermique. La spectroscopie d'absorption fait donc référence à la mesure de l'absorption de la lumière par un matériau en fonction de la longueur d'onde. Plus le nombre de molécules qui absorbent la lumière d'une longueur d'onde donnée est élevé, plus l'absorption de lumière est importante et plus l'intensité maximale du spectre d'absorption est élevée [68]. Ce spectrophotomètre fonctionne selon le principe de la Beer-Lambert qui indique que la fraction de rayonnement incident absorbée est proportionnelle au nombre de molécules absorbantes sur son trajet. Mathématiquement, cette loi peut être expliquée comme :

$$\log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon cl$$

Où :

**I<sub>0</sub>** : Intensité de la lumière incidente.

**I** : Intensité de la lumière transmise par la solution d'échantillon.

**c** : concentration d'échantillon.

**l** : longueur du trajet de l'échantillon.

**ε** : coefficient d'absorption molaire.

Le rapport **I / I<sub>0</sub>** est connu sous le nom de transmittance (T) et le logarithme du rapport inverse **I<sub>0</sub> / I** est connu comme l'absorbance (A).

Par conséquent

$$-\log \left( \frac{I}{I_0} \right) = -\log T = \epsilon cl$$

Ou **A = εcl**

$$\text{Donc } A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right)$$



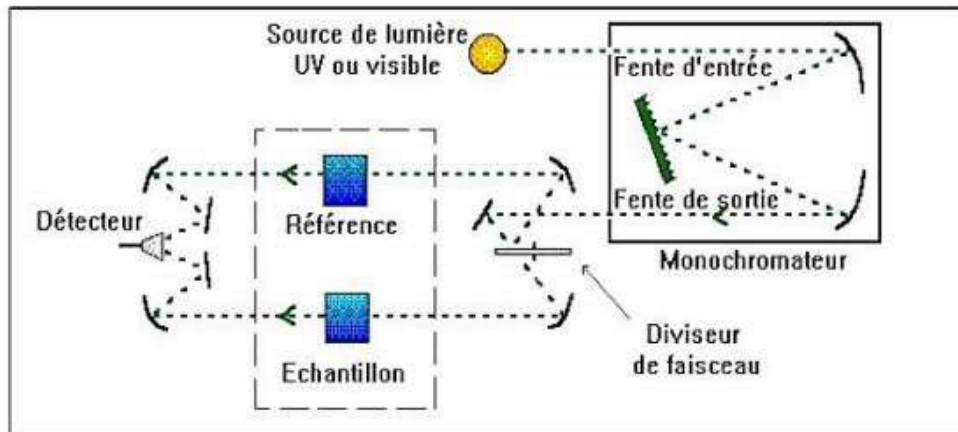


Figure II.4: Schéma du principe d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau[67].

### II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique puissante, utilisée depuis près d'un siècle pour mesurer l'orientation et la déformation des grains, ainsi que pour l'identification de la phase Cristalline et l'affinement de la structure ; La DRX est une méthode d'analyse fondée sur la détermination des déformations élastiques du réseau cristallin, cette technique de caractérisation non destructive fournit de nombreuses informations sur la structure cristalline et par conséquent sur le comportement mécanique du matériau [69].

- **Principe :**

La DRX est largement utilisé pour l'analyse de phase et de structure cristalline des matériaux, Le principe de fonctionnement consiste à utiliser des rayons X monochromatiques incidents à la surface du matériau pour obtenir une diffraction des rayons X dans différentes directions et intensités. Selon sa direction et son intensité de diffraction, différents diagrammes de diffraction sont obtenus, en fonction des différentes composantes de phase et de la structure cristalline [70].

- **Principe :**

De cette méthode de caractérisation est basé sur un faisceau de rayons X monochromatique (de longueur d'onde  $\lambda$ ) et parallèle bombarde l'échantillon à analyser, par suite un faisceau diffracté va détecter par un détecteur ; lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. Les pics de diffraction ce sont les directions ou en les interactions constructives, peuvent être montrées par la loi de Bragg suivantes [71].

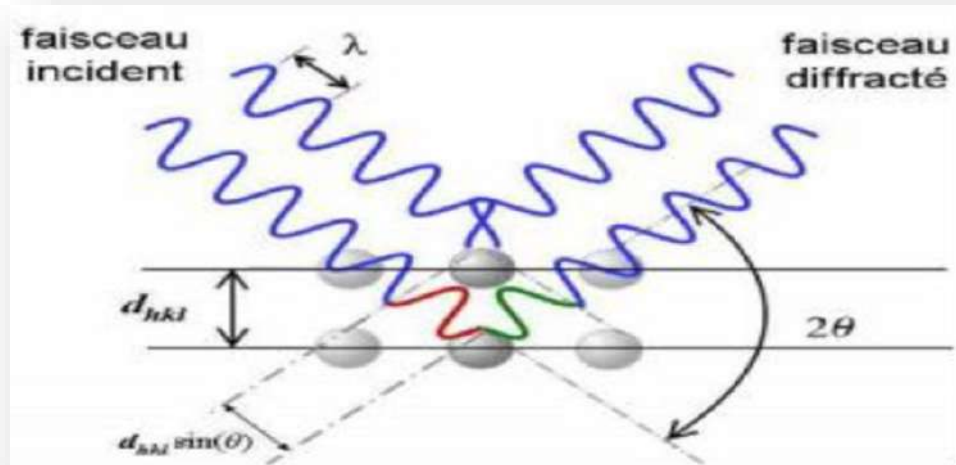
$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

$\lambda$  : est la longueur d'onde utilisée.

$\theta$  : l'angle d'incidence des rayons X (angle de Bragg).

$n$  : est l'ordre de la diffraction.

$d$  : la distance inter réticulaire.



**Figure II.5** : Schéma représentant le principe de diffractomètre de rayon X (DRX) par réseau cristallin[72].



---

## *Chapitre III*

# **Matériels et méthodes**

---



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>-CuO) 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.

Les différentes étapes de ce chapitre est résumé dans la figure III-1

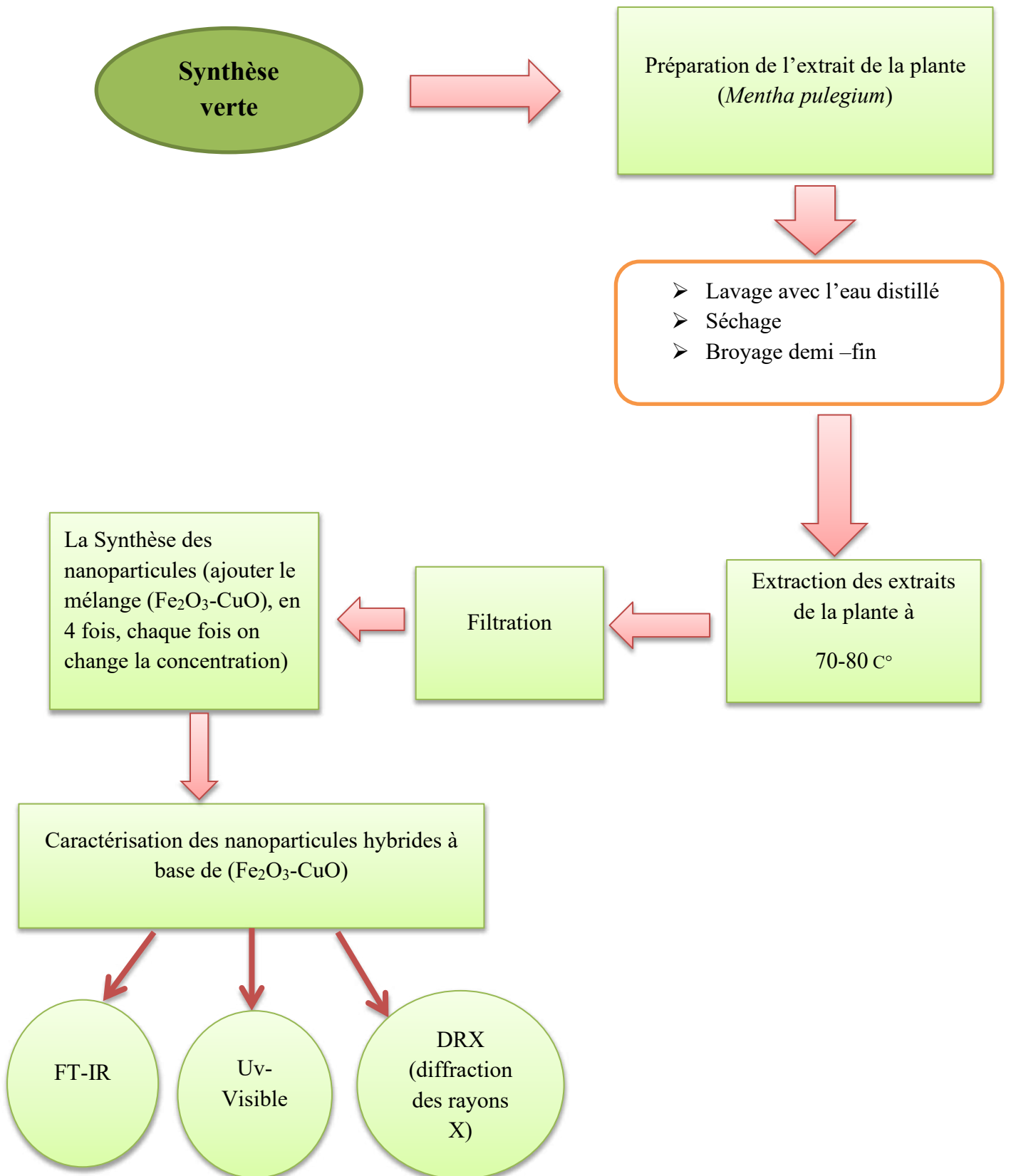


Figure III.1 : Organigramme de procédure expérimentale.

### III.1. Matériels et méthodes :

#### III.1.1. Matériel végétal :

Le matériel végétal utilisés dans cette étude est la plante de *Mentha Pulegium* ; il a été acquis de la ferme à Ain Moussa dans la wilaya de Ouargla. L'échantillonnage a été fait dans une région propre, loin de tout impact de pollution.

#### III.1.2. Produits chimiques :

- Eau distillée
- Chlorure de fer dihydraté ( $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- Chlorure de cuivre dihydraté ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- Bleu de méthylène

#### III.1.3. Les verreries :

- Bêchers 250 ml /100ml
- Erlenmeyer 250 ml
- Fiole jaugée 1000ml
- Eprouvette graduées 100ml
- Entonnoir
- Papier filtre
- Barreaux magnétiques
- Spatule
- Papier aluminium
- Tubes à centrifuger
- Verre de montre
- Aiguille

#### III.1.4. Les instruments (équipements) :

- Balance électronique
- Agitateur magnétique et chauffage
- Etuve de séchage
- Centrifugeuse
- Appareil de spectroscopie ultraviolet (UV-Visible)
- Appareil de diffraction des rayons X (DRX)

- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)
- Pompe sous vide

### **III.2. Synthèse verte :**

#### **a-Préparation de l'extrait aqueux de la plante :**

Tout d'abord, la plante de *la Mentha Pulegium* est bien lavée à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée, pour éliminer les polluants et les impuretés puis laissez-les bien sécher pendant quelques jours à température ambiante. L'extrait aqueux a été préparé en chauffant de biomasse végétale 10 g dans 100 ml d'eau distillée à 70-80 °C pendant 2 heures cette méthode est appelée la Macération, puis filtré la solution sur papier filtre pour éliminer toutes les particules et obtenir une solution claire, pour faciliter le processus de filtration on peut être utilisée une pompe sous vide.

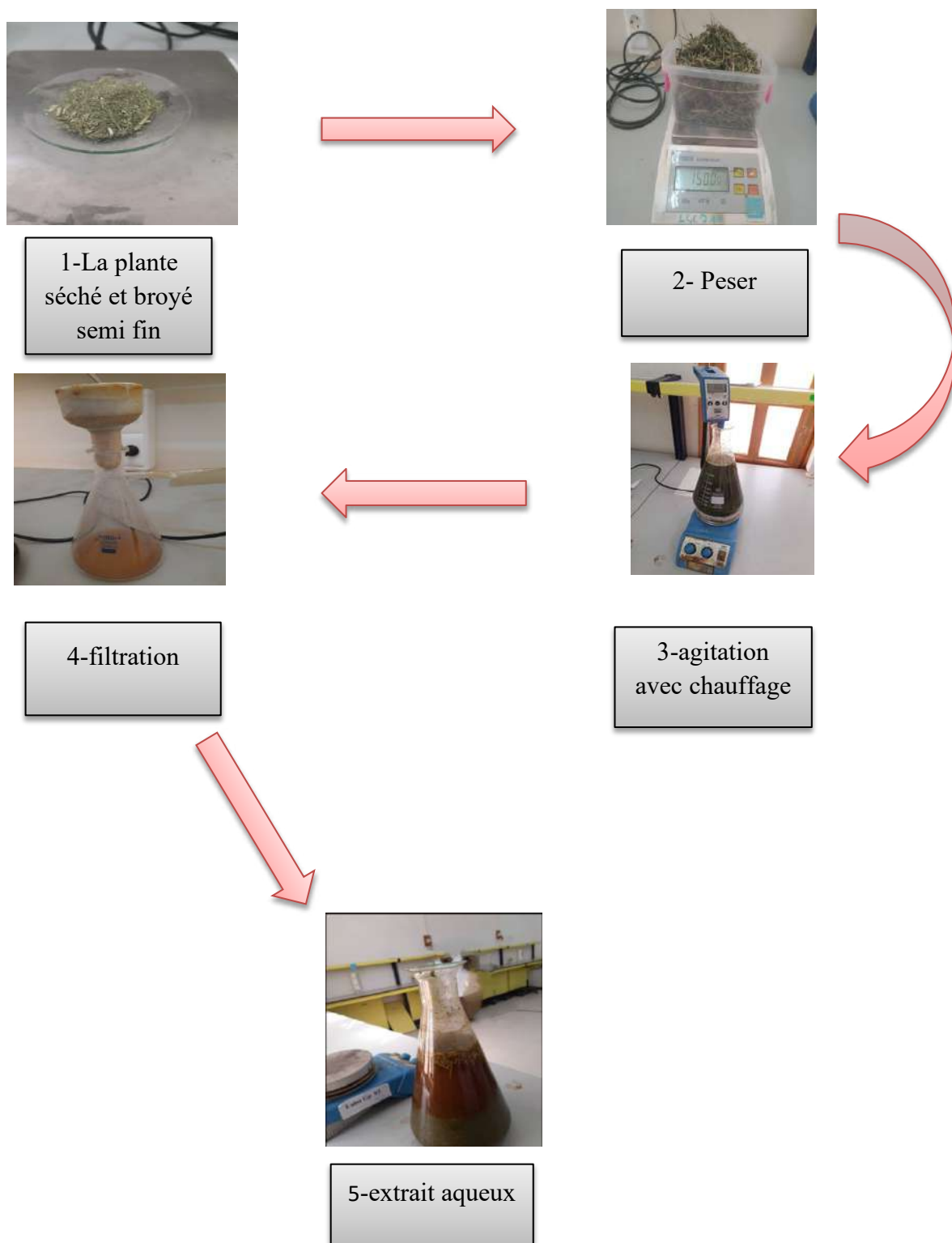


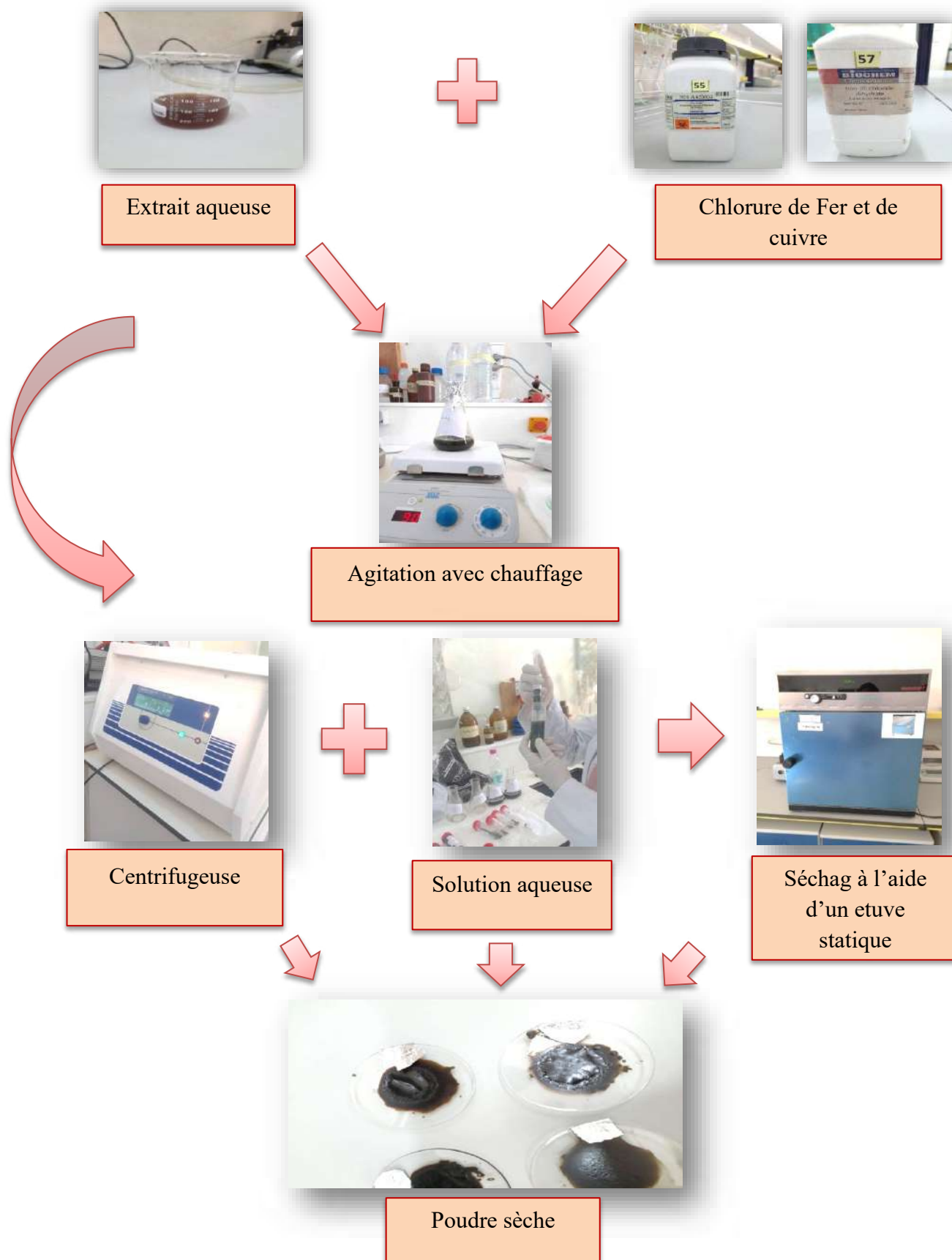
Figure III.2 : Extraction de l'extrait aqueux de la plante *Mentha pulegium* .



**b-Biosynthèse des nanoparticules hybrides à base de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  :**

L'extrait aqueux de la plante a été utilisé pour la synthèse des nanoparticules formées à partir d'un mélange de deux constituants le fer et le cuivre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ ) NPs, On prépare des échantillons de concentration massiques différentes :

- 0.2 g qui contient la moitié de la quantité de chaque composé c'est-à-dire 0.1g de chlorure de fer et 0.1g de chlorure de cuivre.
- 0.4g (0.2 g de chlorure de fer + 0.2 g de chlorure de cuivre).
- 0.6 g (0.3 g de chlorure de fer + 0.3 g de chlorure de cuivre).
- 0.8g (0.4 g de chlorure de fer + 0.4 g de chlorure de cuivre).
- 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 92°C avec une agitation (350 tr/min) pendant 1heure. 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, on met l'extrait obtenue dans une étuve (105°C) pendant un jour. À l'aide des spectroscopies Uv-Visible, DRX, IR on peut déterminer les caractéristiques des nanoparticules[5].



**Figure III.3** : schéma illustrant le protocole de préparation de nanoparticule hybrides à base de  $(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO})$ .

### III.3. Caractérisation des nanoparticules hybrides formées :

#### III.3.1. Mécanisme de formation des nanoparticules :

Le mécanisme de formation des nanoparticules est tiré de la littérature en tenant compte du fait que l'extrait de la plante (*Mentha pulegium*) est riche en polyphénols. Les ions métalliques se lient aux métabolites secondaires réducteurs aussi bien qu'aux agents stabilisants (enzyme et protéines, flavonoïde...etc.) et sont réduits en atomes métalliques. Les complexes résultants d'ions métalliques et de métabolites interagissent avec des complexes similaires pour former de petites nanoparticules métalliques. La croissance et la coalescence des petites particules isolées en particules plus grosses se produisent ensuite pendant la mise à l'échelle. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que les particules prennent une forme et une taille stables[73].

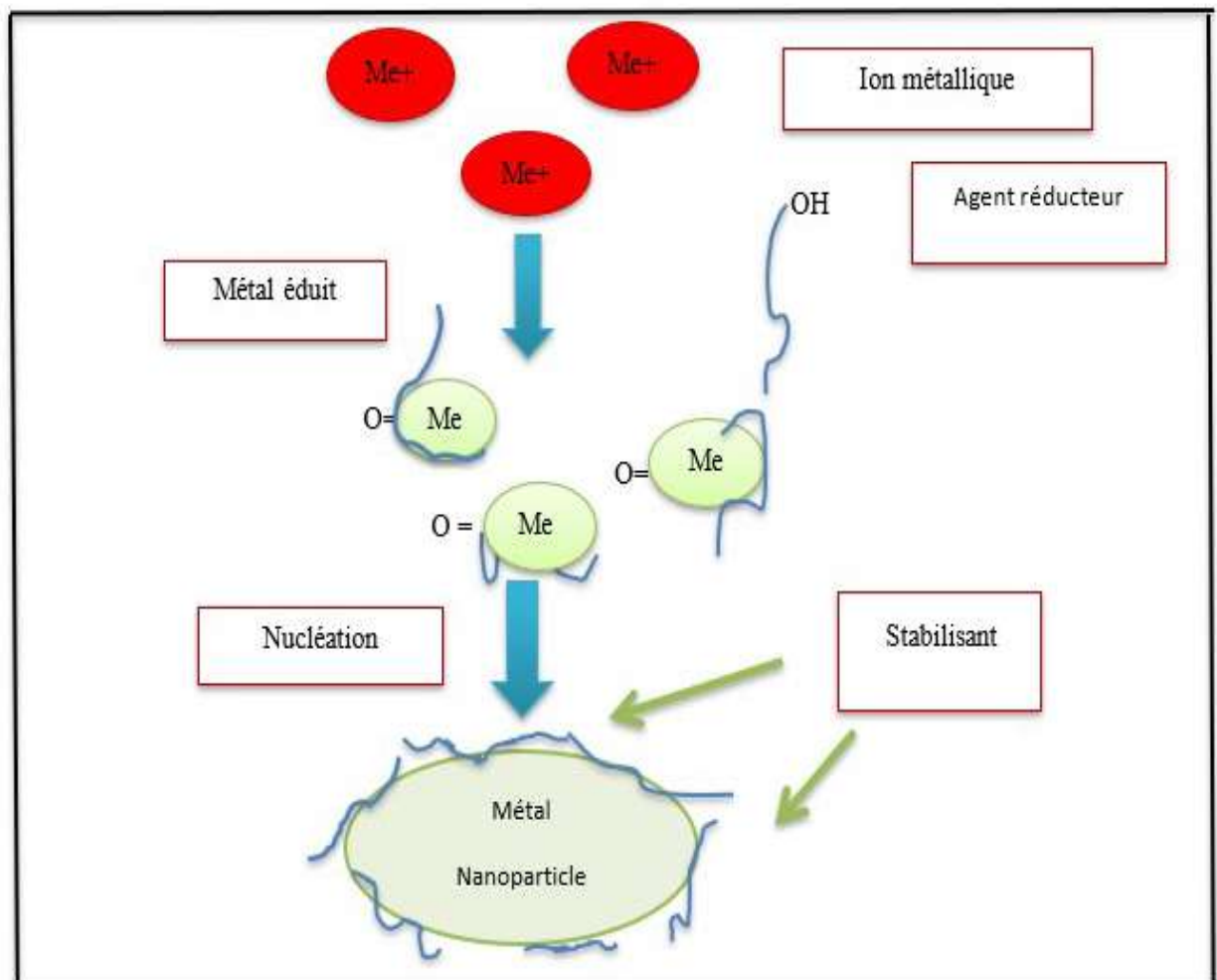
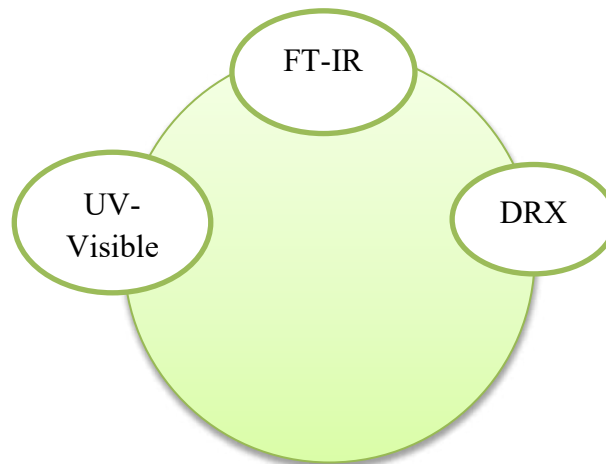


Figure III.4 : mécanisme de stabilisation des nanoparticules formées.

**III.3.2. Techniques de caractérisation des nanoparticules formées :**

L'ensemble des Techniques de caractérisation des nanoparticules hybrides à base de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  sont regroupés dans figure (III.5).



**Figure III.5 :** Techniques de caractérisation des nanoparticules formées.

**III.3.2.1. Spectroscopie UV-visible :**

- **Mode opératoire :**

Les mesures spectrophotométriques ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-visible (thermo) pour les deux extraits préparés (( $\text{Fe}_2\text{-O}_3$  et  $\text{CuO}$ ) NPs et extrait)) en utilisant une cuve en quartz de 10mm de trajet optique. L'enceinte du spectrophotomètre est thermostatée à  $25\text{C}^\circ$ . L'analyse est effectuée entre 190 et 700nm.



**Figure III.6:** Spectrophotomètre ultraviolet (DR 6000).

**III.3.2.2. Caractérisation Diffraction des rayons X (DRX) :****b-Mode opératoire :**

Les poudres obtenues des nanoparticules préparées à base d'extrait de la plante (*mentha pulegium*) ont été tamisées 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 X.



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

**III.3.2.3. 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.4. Test photocatalytique :

#### III.4.1. Conditions expérimentales :

**colorant** : bleu de métylène (MB)

**photocatalyseur**: ( Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO NPs).

**Irrrdiation**: 120 min Uv irradiation.

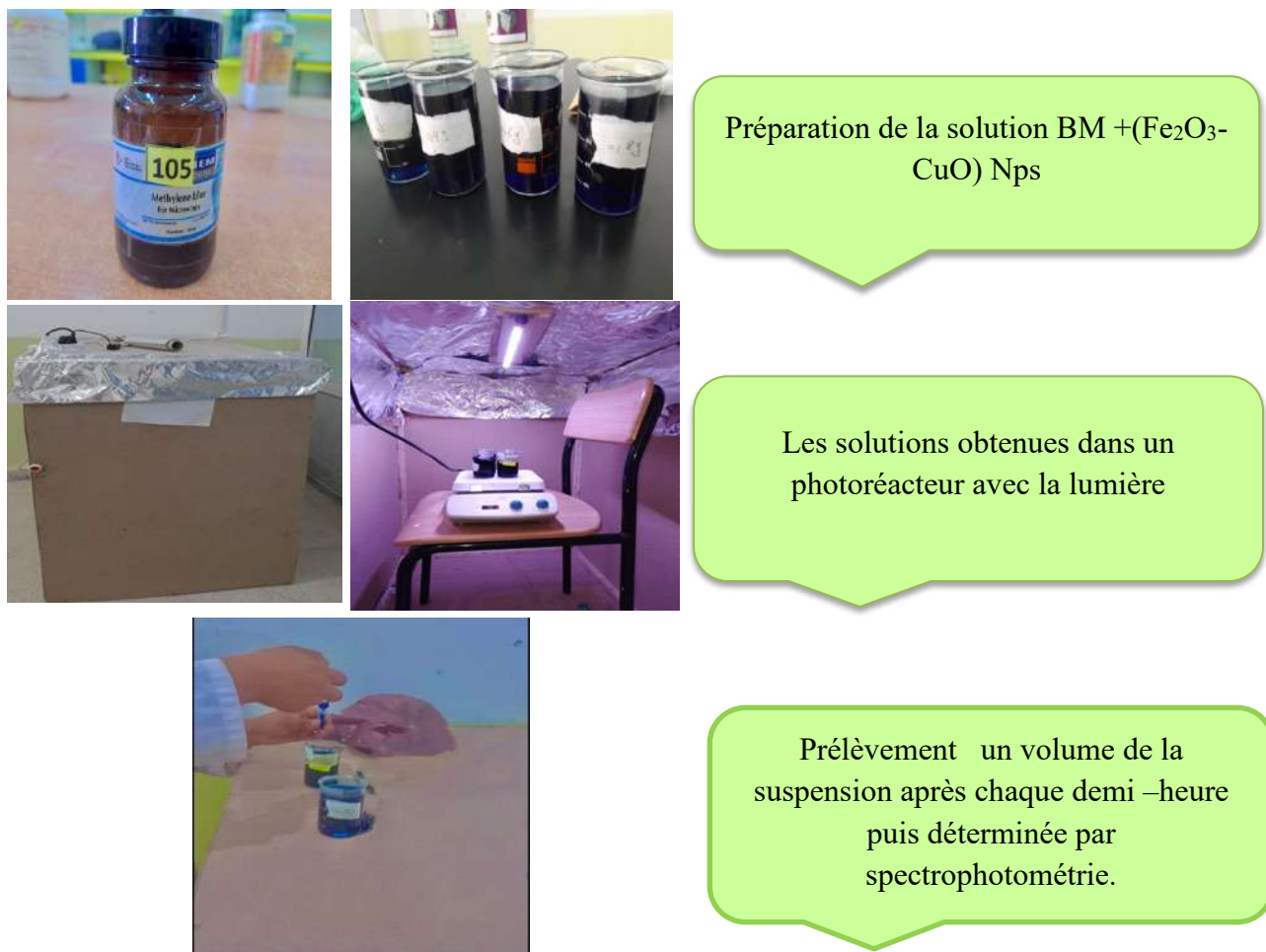
#### III.4.2. Protocol :

L'expérience de photocatalyse a été effectuée eu utilisant une chambre préfabriquée comme photoréacteur. Les démentions de cette chambre sont 70cm\*100cm\*100cm. Une lampe de 5W est utilisée pour la radiation UV. La distance entre la lampe UV est la solution est de 10 cm. Dans l'expérience de radiation, on a préparé 500ml de solution de BM avec concentration initiale égal à 10 mg/l (PH=6.5). Le photocatalyseur est ajouté avec une masse égale à (10mg) à la solution de colorant.

#### a-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 663nm.
- 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 663 nm.



**Figure III.9** : Schéma illustrant le test photocatalytique de l'élimination de BM par les nanoparticules obtenues



---

## *Chapitre IV*

# Résultats et discussions

---





## IV.1. Caractérisation des nanoparticules hybrides :

### IV.1.1. Spectroscopie UV-visible :

La formation de particules d'oxyde de fer et de cuivre 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 :

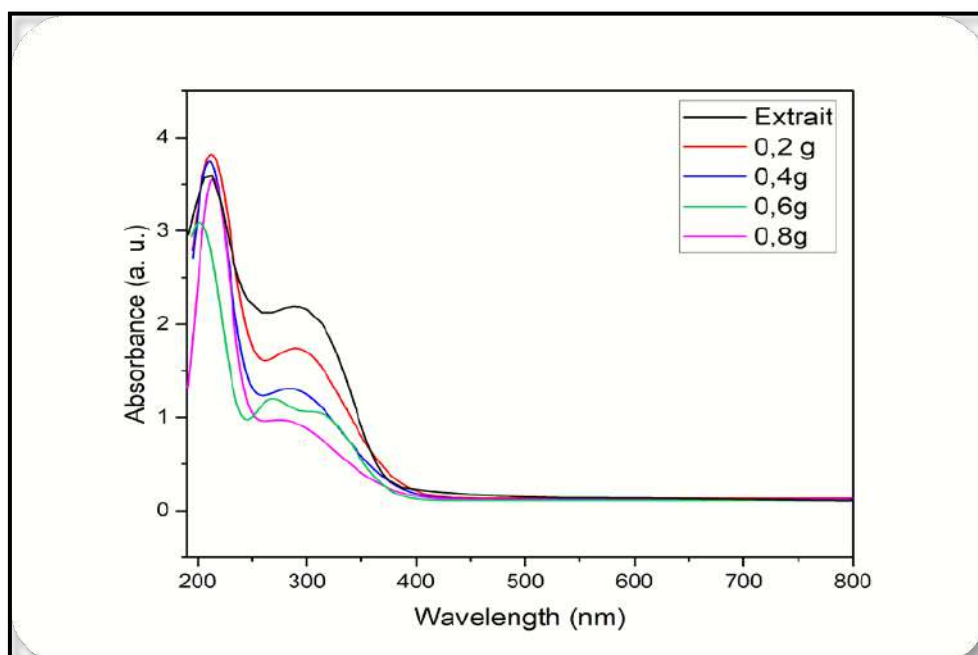


Figure IV.1: Spectre UV-visible d'échantillon en utilisant la plante de *Mentha pulegium*.

#### ❖ Remarque :

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

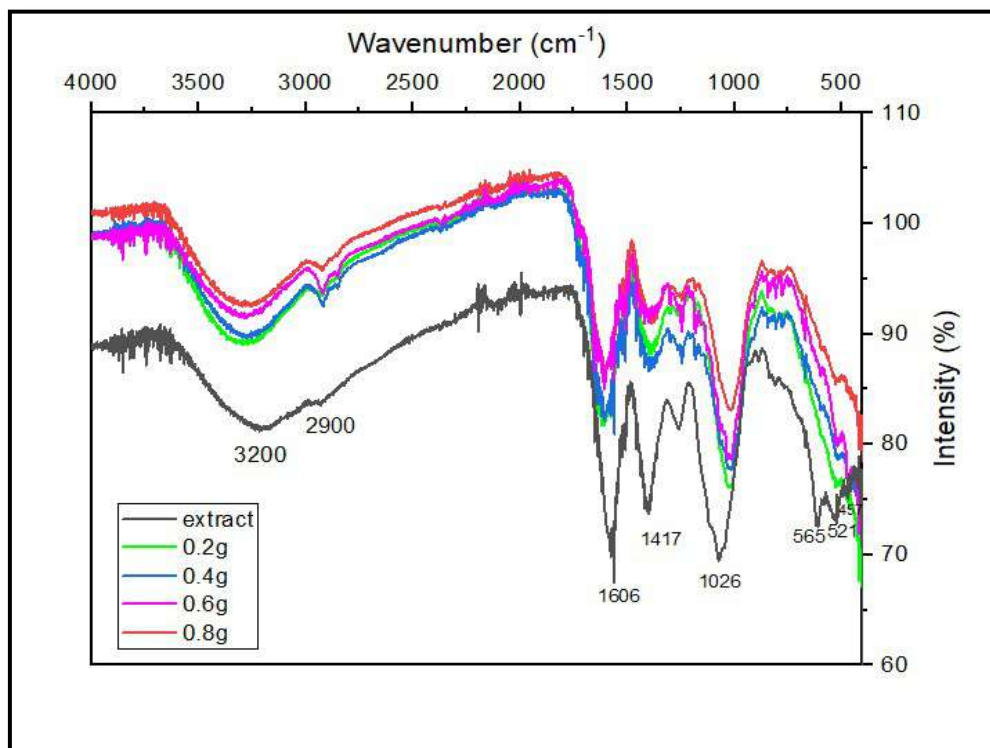
#### IV.1.1.1 Discussions des résultats (UV-VIS) :

Par rapport aux résultats d'autres études [74]. On peut dire que la spectroscopie UV-Vis a montré la possibilité de la formation des nanoparticules à base de ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ ) par l'utilisation d'extrait de *Mentha pulegium*.

### IV.1.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (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  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure IV.2:** Spectre FT-IR de l'extrait de la plante et des particules d'oxyde de fer et de cuivre.

- Plusieurs bandes d'absorption ont été observées en analysant la poudre de nanoparticules de fer et de cuivre préparée par l'extrait de plante *Mentha pulegium*. Ces plages sont 3200, 2900, 1606, 1417, 1026 et 565, 521, 457  $\text{cm}^{-1}$ .

Selon le schéma de vibration d'infrarouge (annexe 01) :

- La bande 3200  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une vibration d'élongation des liaisons (O-H).
- La bande 2900  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une vibration d'élongation des liaisons (C-H).
- La plage des vibrations d'élongation symétrique des liaisons (C=O) se trouve entre 1600 et 1850  $\text{cm}^{-1}$ , montre que la bande 1606  $\text{cm}^{-1}$  correspond au groupement (C=O). La bande 1417  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une vibration d'élongation des liaisons (C=C).

- La plage des vibrations d'élongation des liaisons (C-O) se trouve entre 1000 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ , donc le pic 1029  $\text{cm}^{-1}$  confirmé la présence de groupement (C-O).
- Les bandes 457, 521, 565 confirment la formation de sels, c'est-à-dire la formation d'oxyde de fer et de nanoparticules de cuivre.

❖ **Remarque :**

- Une diminution de l'intensité de la bande large de 3200  $\text{cm}^{-1}$  à 2900  $\text{cm}^{-1}$  qui représentent les groupements OH libre dans la molécule, ce groupement réagit de faire la réduction d'ions ( $\text{Fe}^{+2}$  et  $\text{Cu}^{+2}$ ) en milieu réactionnel ce qui mène à la formation des Nanoparticules hybride selon le mécanisme réactionnel.
- Apparition d'un pic 1417 correspond une vibration d correspond une vibration d'élongation des liaisons (C=C).
- Une apparition de deux pics sont à 565 et 521 $\text{cm}^{-1}$  attribués à la liaison ( $\text{Fe}^{+2}$ -  $\text{Cu}^{+2}$ ) - Nps de chlorure de Fer et de cuivre.

**IV.1.2.1. Discussions des résultats de spectre infrarouge (FT-IR) :**

La spectroscopie infrarouge montre les groupes fonctionnels de l'extrait et confirmer la formation d'une molécule liée au métal (fer et cuivre) et ces résultats sont similaires à ceux observés par d'autres études [74].

**IV.1.3. Caractérisation par diffraction des Rayons X :**

Pour déterminer la taille des nanoparticules formées, nous avons utilisé cette technique. La caractérisation DRX a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre BTX-716, pendant 70 min de longueur d'onde  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ .

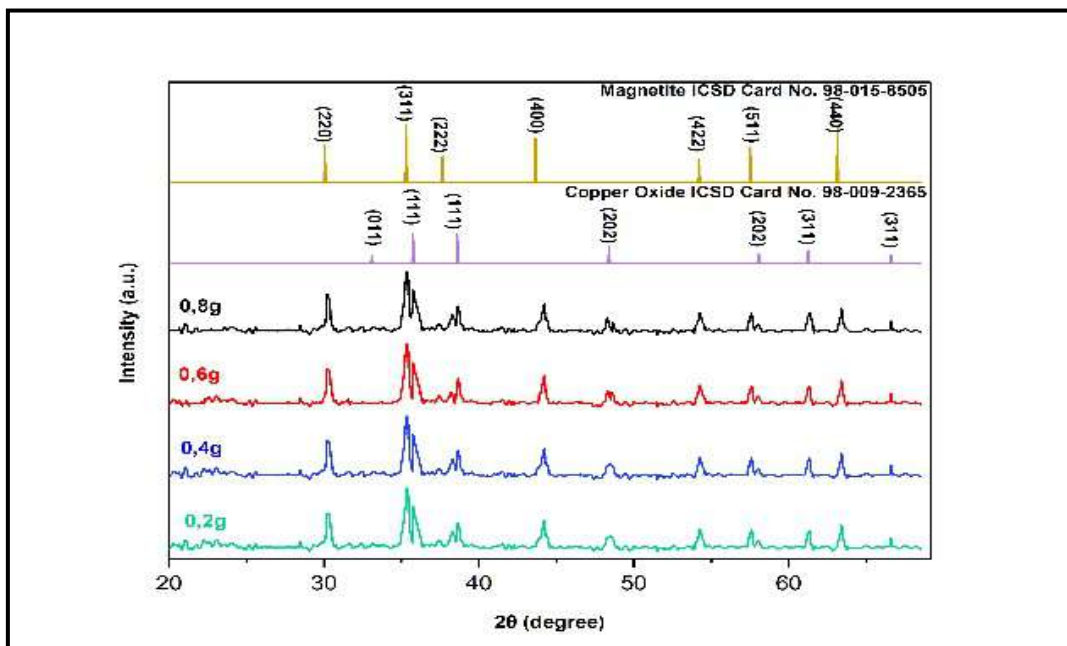


Figure IV.3: Spectre DRX des poudres synthétisées par l'extrait de la plante *Mentha pulegium*

IV.1.3.1. Discussions des résultats DRX :

Pour calculer la taille des particules, nous avons utilisé le programme Origin Pro 2021 pour déterminer le diamètre de chaque pic et calcul le diamètre moyen de nos échantillons.

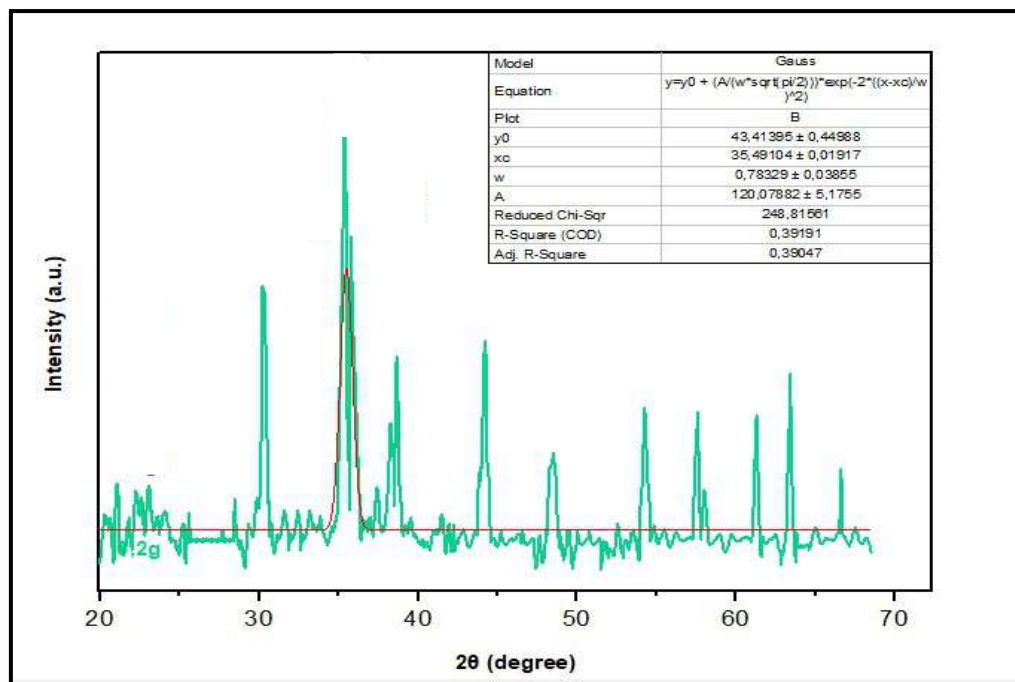


Figure IV.4: Illustration montre la position du pic le plus grand de 0.2 g Nps -( Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO).

✓ **Discussion :**

La formation des spectres DRX confirme la formation de nanoparticules hybrides de fer et de cuivre [76].

Pour calculer le diamètre des nanoparticules d'oxyde de fer et de cuivre, Nous avons utilisé ces spectres et **la loi de Bragg et l'équation de Scherrer :**

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

Où :

- **D** : La taille de la particule (nm).
- **K** : Constant sans dimension =0.9.
- **λ**: Longueur d'onde des rayons X.
- **β** : 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).
- **θ** : est la position du pic de diffraction considérée. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian (l'angle de Bragg) [75].

**Exemple :**

$$2\theta = \alpha = 35.4910^\circ \longrightarrow \theta = \frac{\alpha}{2} = \frac{35.4910}{2} = 17.7455^\circ$$

$$\beta (^\circ) = \text{FWHM} = 0.9222^\circ$$

**On a:**

$$1(^\circ) = 0.0174533 \text{ rad}$$

$$\theta (^\circ) = 17.7455^\circ = 0.3097 \text{ rad}$$

$$\beta(^\circ) = \text{FWHM} = 0.9222^\circ = 0.0160 \text{ rad}$$

$$\lambda = 1.54060 \text{ \AA}, \text{ \AA} = 0.154060(\text{nm})$$

$$K = 0.9$$

**Donc :**

$$D = \frac{(0.9 \cdot 0.154060)}{0.0160 \cdot \cos(0.3097)} = 9.0443 \text{ (nm)}$$

La taille des particules en utilisant l'équation de Scherrer est : **9.0443 (nm)**

Où :

$$D = (0.9 \cdot 0.154060) / (\text{radians } (0.9222) \cdot \cos (\text{radians } (35.4910/2))) = 9.0443 \text{ nm}$$

Le diamètre moyen :

$$0.2(\text{g}) \longrightarrow D = \frac{9.0443+30.0298+38.5052+42.2577}{4} = 30.0043 \text{ (nm)}$$

$$0.4(\text{g}) \longrightarrow D = \frac{9.0906+21.1771+29.7630+43.0988}{4} = 25.7823 \text{ (nm)}$$

$$0.6(\text{g}) \longrightarrow D = \frac{09.0057+20.3301+28.3269+42.2468}{4} = 24.9774 \text{ (nm)}$$

$$0.8(\text{g}) \longrightarrow D = \frac{09.0878+23.0083+27.98979+31.6719}{4} = 22.9394 \text{ (nm)}$$

**Calcul de la taille des nanoparticules formé:**

**Tableau IV.01 :** Résultats de Calcul de la taille de particules synthétisées par l'extrait de la plante de *Mentha Pulegium*.

CM (g)	N°pic	Xc=2θ	θ (°)	θ(rad)	β (°)	β(rad)	λ (nm)	K	D	D MOY (nm)
0.2	1	35.4910	17.7455	0.3097	0.9222	0.0160	0.154060	0.9	09.0443	30.0043
	2	44.1673	22.0836	0.3854	0.2837	0.0049			30.2098	
	3	57.5474	28.7737	0.5021	0.2353	0.0041			38.5052	
	4	61.3313	30.6656	0.5352	0.2185	0.0038			42.2577	
0.4	1	35.4810	17.7405	0.3096	0.9175	0.0160	0.154060	0.9	09.0906	25.7823
	2	48.4508	24.2254	0.4228	0.4113	0.0071			21.1771	
	3	54.2772	27.1386	0.4736	0.2999	0.0052			29.7630	
	4	61.2819	30.6409	0.5347	0.2142	0.0037			43.0988	
0.6	1	35.4826	17.7413	0.3096	0.9261	0.0161	0.154060	0.9	09.0057	24.9774
	2	48.4276	24.2138	0.4226	0.4284	0.0074			20.3301	
	3	54.2728	27.1364	0.4736	0.3151	0.0055			28.3269	
	4	61.2815	30.6407	0.5347	0.2185	0.0038			42.2468	
0.8	1	35.4947	17.7473	0.3097	0.9178	0.0160	0.154060	0.9	09.0878	22.9394
	2	44.1706	22.0853	0.3854	0.3726	0.0065			23.0083	
	3	54.2689	27.1344	0.4735	0.3189	0.0055			25.9897	
	4	61.3313	30.6656	0.5352	0.2916	0.0050			31.6719	

❖ Remarques :

1- Après la comparaison avec l'échelle nanométrique

On a remarqué que nos résultats sont dans le domaine nanométrique.

0.2 g                       $1\text{nm} \leq 30.0043 \leq 100 \text{ nm}$

0.4 g                       $1\text{nm} \leq 25.7823 \leq 100 \text{ nm}$

0.6 g                       $1\text{nm} \leq 24.9774 \leq 100 \text{ nm}$

0.8 g                       $1\text{nm} \leq 22.9394 \leq 100 \text{ nm}$

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 photocatalytique :

La figure (IV.5) montre que le bleu de méthylène commence à disparaître après 150 minutes.

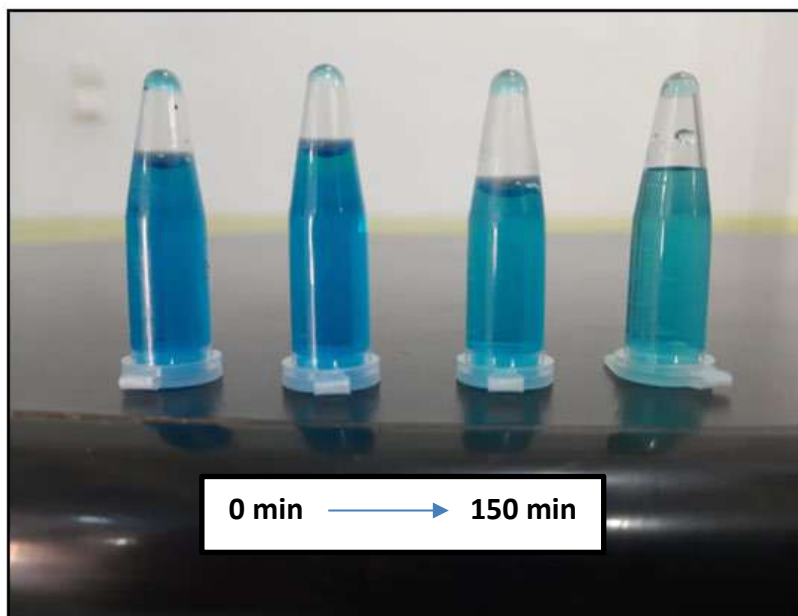


Figure IV.5: changement de couleur de bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation.

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

Le spectre d'absorption UV-visible (Figure IV.6) de BM a été obtenu par balayage Spectre, entre 500 et 800 nm, de 10 mg. L<sup>-1</sup> de la solution de colorant, à partir de laquelle il est démontré que la longueur d'onde de l'absorption maximale de BM est de 663 nm, donc la concentration résiduelle du colorant est déterminée grâce à Spectrophotomètre UV-Visible avec une longueur d'onde de 663 nm.

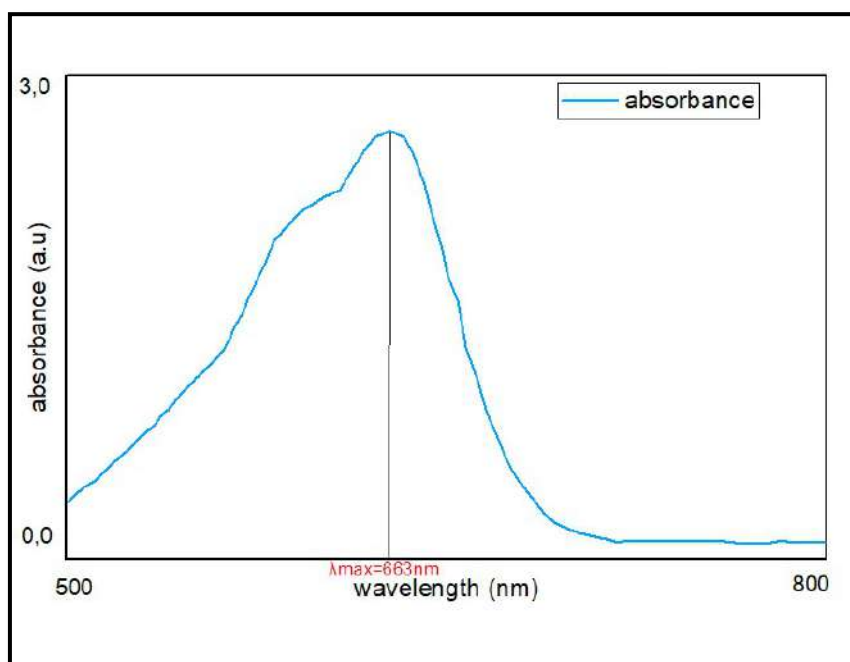
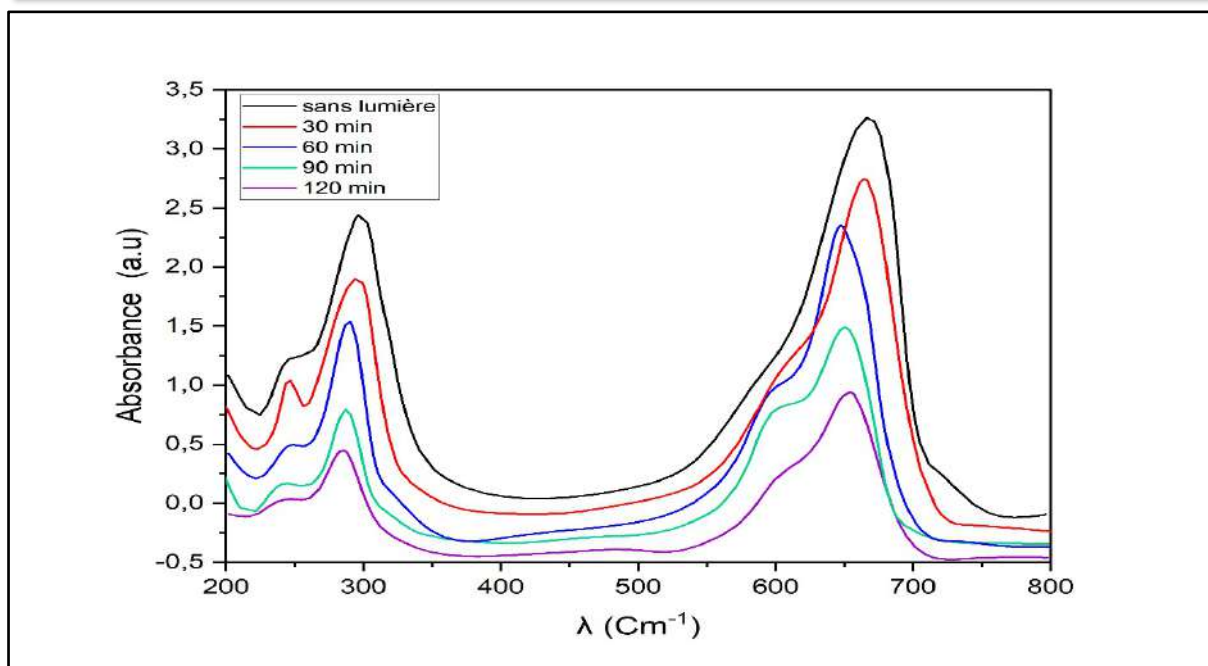


Figure IV.6: Spectrophotomètre UV-Visible.

### IV.2.2. Effet de quelques paramètres sur la capacité d'absorption de bleu de méthylène :

Afin d'observer l'effet de la lumière sur l'absorbance de colorant organique (BM), nous avons mené une étude sur l'échantillon de concentration massique de 0,8 g à différentes périodes de temps, le spectrophotomètre Uv-visible montré les résultats indiqués dans la figure (IV.7).





**Figure IV.7:** résultats de balayage de l'échantillon 0.8 g ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ ) avec et sans l'irradiation.

❖ **Remarque :**

La figure (IV.8) montre le spectre d'absorption de BM par les nanoparticules obtenues (0,8 g) sans et avec lumière.

En absence de lumière, on remarque que la longueur d'onde du bleu de méthylène est restée inchangé ( $\lambda = \lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$ ), alors qu'en présence de l'irradiation on remarque que les valeurs d'absorbance diminuent avec le temps.

**Discussion :**

➤ ***L'effet du temps et de la lumière sur l'adsorption :***

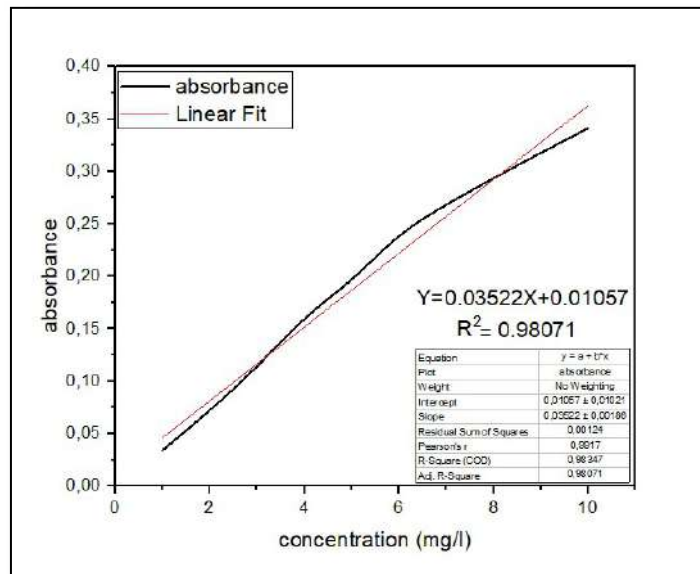
La cinétique d'adsorption augmente avec le temps cela dû à la présence d'un transfert de masse externe entre le colorant et les particules absorbantes [77].

Aussi, en présence de lumière, l'intensité de l'adsorbance du colorant organique sur la surface est plus élevée contrairement à l'absence de lumière, l'intensité d'absorption est plus faible.

Une meilleure photoactivité en présence de l'irradiation, lorsqu'un colorant absorbe des photons dans la région visible, une molécule a transféré son électron de l'orbitale la plus haute occupée) vers la l'orbitale la plus basse vacante. Dans cette cas, le mouvement des électrons permet de casser facilement les liaisons, et donc de dissocier le colorant Contrairement à l'absence de lumière, il n'y a pas de stimulation et de transfert de charge [78].

**IV.2.3. 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 IV.8).



**Figure IV.8:** Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène testé.

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

**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)

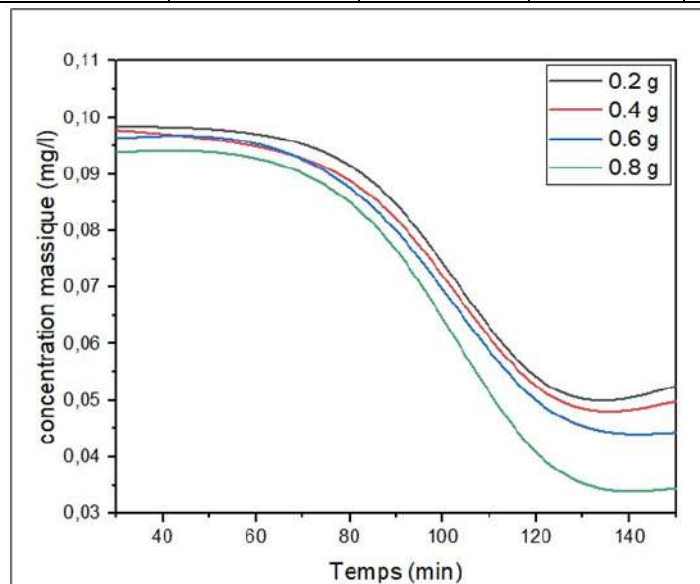
**X :** la concentration de BM à l'instant (t)

**Exemple de calcul :**

$$X = \frac{3.479 - 0.01057}{0.03522} = 0.0984 \text{ mg/l}$$

**Tableau IV.02:** les valeurs de concentration massique de BM en fonction de temps.

Concentration massique [Mg/L]				
$C_{\text{massique}}$	0.2 g	0.4 g	0.6 g	0.8 g
Le Temps				
30 min	0,0984	0,0978	0,0964	0,0939
60 min	0,0971	0,0949	0,0954	0,0928
90 min	0,0847	0,0821	0,0800	0,0766
120min	0,0541	0,0525	0,0500	0,0408
150 min	0,0526	0,0499	0,0443	0,0345

**Figure IV.9:** Des courbes montrent les valeurs de concentration massique de BM adsorbé par Les nanoparticules en fonction de temps.

Pour calculer le rendement de ce processus, nous utilisons la relation suivante :

$$X_{\text{rendement}} = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

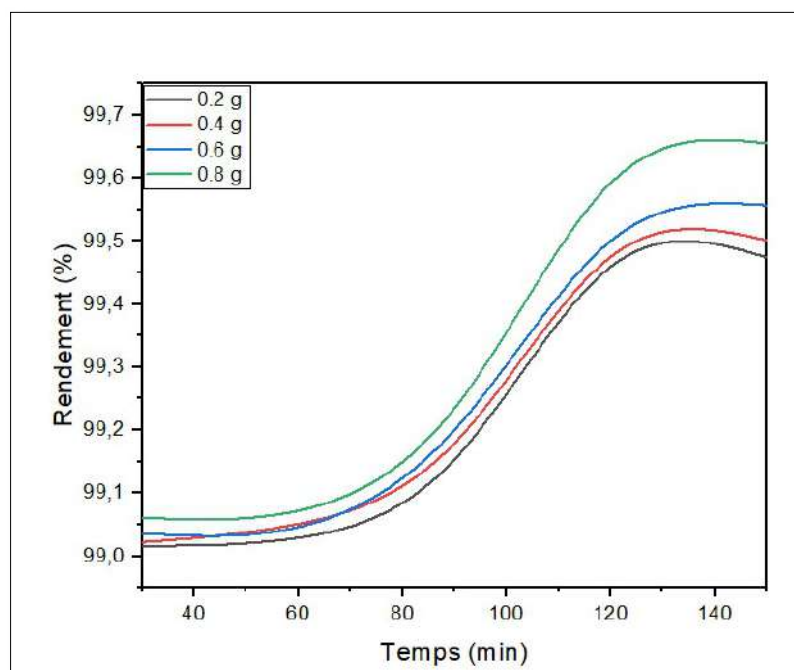
Avec :

$C_0$  : la concentration initiale de BM

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

**Exemple de calcul :**

$$X_{\text{rendement}} = \frac{10 - 0.0984}{10} = 99.016 \%$$



**Figure IV.10:** Des courbes montrent les valeurs de rendement de processus adsorption de BM en fonction de temps.

❖ **Remarque :**

On remarque une décroissance rapide de la concentration massique de BM, après un certain temps. Après 120 min de réactions, on constate que la concentration massique du colorant organique s'est stabilisée dans les quatre courbes. Par contre, on constate une augmentation rapide du rendement jusqu'au point de stabilité après un temps de 120 min.

✓ **Discussion :**

Le rendement d'adsorption est rapide pendant les 120 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 a besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de la 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)[79].

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

Une augmentation de la concentration massique de la poudre entraîne une augmentation de l'adsorbance, 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -CuO Nps et MB et donc une activité catalytique plus élevée [80].



---

## *Conclusion générale*

---



## Conclusion générale :

L'objectif de ce travail est l'élaboration et l'étude des propriétés structurales des nanopoudres de (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO) 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 et de cuivre (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO) avec succès.

La technique de caractérisation optique UV-Visible a confirmé la formation des NPs d'oxyde de fer et de cuivre 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 et de cuivre.

La caractérisation spectroscopique par IR a permis de révéler toutes les liaisons chimiques existant dans les nanopoudres de (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO), a partir l'apparition et la disparition des pics, comme la diminution de l'intensité de la bande large de la liaison 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 liaison (Fe<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>) NPs de oxyde de Fer et de cuivre.

La caractérisation structurale a été effectuée par la technique Diffraction des Rayons X, qui a montré que les poudres synthétisées de (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO) a un structure cristalline où la taille de ces dernier sont d'un ordre nanométrique (30, 25.78, 24.97 et 22.93 nm) 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 et de cuivre.

L'application de nanoparticule synthétisés comme photocatalyseur pour la photodégradation 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.

En perspective, il serait souhaitable de remplacer l'irradiation UV par l'énergie solaire pour réduire le coût du procédé. Nous recommandons également à nos collègues chercheurs dans ce domaine de réduire la concentration de nanoparticules c'est-à-dire l'augmentation de la taille de ces dernières ,pour obtenir des résultats plus grand intérêt.



---

## *References Bibliographies*

---





### References Bibliographies:

1. Yin, J., et al., *Multifunctional Nanoparticles and Nanopesticides in Agricultural Application*. *Nanomaterials*, 2023. **13**(7): p. 1255.
2. Shinwari, Z.K. and M. Maaza, *The study of structural, physical and electrochemical activity of Zno nanoparticles synthesized by green natural extracts of sageretia thea*. *Arch. Med*, 2017. **3**(9).
3. Makarov, V., et al., “Green” nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants. *Acta Naturae* (англоязычная версия), 2014. **6**(1 (20)): p. 35-44.
4. Azizi, S., et al., *Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using brown marine macroalga Sargassum muticum aqueous extract*. *Materials Letters*, 2014. **116**: p. 275-277.
5. Shahbaz, M., et al., *Antifungal activity of green synthesized selenium nanoparticles and their effect on physiological, biochemical, and antioxidant defense system of mango under mango malformation disease*. *PLoS One*, 2023. **18**(2): p. e0274679.
6. Louvel, S. and M. Hubert, *L’usage des exemples étrangers dans les politiques de financement de la recherche: Les nanosciences et nanotechnologies en France*. *Revue française de sociologie*, 2016(3): p. 473-501.
7. Mercier-Bonin, M., et al., *Exposition orale et devenir dans l’intestin des nanoparticules alimentaires: exemple de l’argent et du dioxyde de titane*. *Cahiers de Nutrition et de Diététique*, 2016. **51**(4): p. 195-203.
8. Mihoune, Y., *Biosynthèse des nanoparticules à base d’extrait de plante et la caractérisation des leurs activités biologiques*. 2021, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M’SILA.
9. Ricaud, M. and O. Witschger, *Les nanomatériaux: Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l’exposition professionnelle et mesures de prevention Institut National de Recherche et de Sécurité*. 2012, INRS.
10. Gaffet, E., *Nanomatériaux: Une revue des définitions, des applications et des effets sur la santé. Comment implémenter un développement sûr*. *Comptes Rendus Physique*, 2011. **12**(7): p. 648-658.
11. HARRAT, Z.R., *Analyse du comportement mécanique des poutres des ponts en béton armé renforcé par des nanoparticules de silice*. 2021.

12. Benzakour, M., *Étude structurale par spectroscopie d'absorption X des nanoparticules d'oxyde d'alcalinoterreux réactifs: application à la destruction de gaz polluants et toxiques*. 2003, Paris 12.
13. de l'Afsset, A. and R.d.E. Collective, *Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement*. La Doc. Fr, 2010. **3**: p. 1-207.
14. Hubbs, A., et al., *Nanoparticulates*, in *Haschek and Rousseaux's Handbook of Toxicologic Pathology*. 2013, Elsevier. p. 1373-1419.
15. Kohan, A., et al., *First-principles study of native point defects in ZnO*. Physical Review B, 2000. **61**(22): p. 15019.
16. Prosie, F., F.-X. Lesage, and F. Deschamps, *Nanoparticules: structures, utilisations et effets sur la santé*. La Presse Medicale, 2008. **37**(10): p. 1431-1437.
17. Landois, P., *Synthèse, fonctionnalisation et impact sur l'environnement de nanotubes de carbone*. 2008, Toulouse 3.
18. Patra, J.K. and K.-H. Baek, *Green nanobiotechnology: factors affecting synthesis and characterization techniques*. Journal of Nanomaterials, 2015. **2014**: p. 219-219.
19. Pousthomis, M., *De la synthèse chimique de nanoparticules aux matériaux magnétiques nano-structurés: une approche pour des aimants permanents sans terre rare*. 2016, INSA de Toulouse.
20. Ying, S., et al., *Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations*. Environmental Technology & Innovation, 2022. **26**: p. 102336.
21. Garnier, J., *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques*. 2009, Arts et Métiers ParisTech.
22. OUIS, D., *Nanocomposites hybrides à base de nanoparticules inorganiques greffées de polymère conducteur à base de l'aniline et de lap-benzoquinone: Élaboration, caractérisation et comportement électrochimique*. 2020.
23. Wang, C.J., et al., *Quality-of-care indicators for the neurodevelopmental follow-up of very low birth weight children: results of an expert panel process*. Pediatrics, 2006. **117**(6): p. 2080-2092.
24. Bayansal, F., et al., *Growth of homogenous CuO nano-structured thin films by a simple solution method*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(5): p. 2094-2098.
25. Jolivet, J.-P., E. Tronc, and C. Chanéac, *Iron oxides: From molecular clusters to solid. A nice example of chemical versatility*. Comptes Rendus Geoscience, 2006. **338**(6-7): p. 488-497.

26. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. Vol. 664. 2003: Wiley-vch Weinheim.
27. Schwertmann, U., *Cornell RM Iron oxides in the laboratory*. 2000, Wiley.
28. Teja, A.S. and P.-Y. Koh, *Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles*. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 2009. **55**(1-2): p. 22-45.
29. de la Prévention, R.d.C. and C. de la Précaution, *Nanotechnologie–Nanoparticules: Quels dangers, quels risques?* 2020.
30. Mahboubi, M. and G. Haghi, *Antimicrobial activity and chemical composition of Mentha pulegium L. essential oil*. *Journal of ethnopharmacology*, 2008. **119**(2): p. 325-327.
31. Kokkini, S., R. Karousou, and E. Hanlidou, *Encyclopedia of food sciences and nutrition*. 2003, Academic Press Cambridge, MA, USA:.
32. Quézel, P. and S. Santa, *Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales*. 1962.
33. Jeanmonod, D. and A. Schlüssel, *Notes et contributions à la flore de Corse, XVIII*. *CANDOLLEA*, 2002. **56**(2): p. 327-362.
34. Sivropoulou, A., et al., *Antimicrobial activity of mint essential oils*. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 1995. **43**(9): p. 2384-2388.
35. Heaton, L., et al., *La réactualisation de la contribution des amateurs à la botanique*. *Terrains travaux*, 2011. **18**(1): p. 155-173.
36. SAKER, I., *ETUDE PHYTOCHIMIQUE ET ACTIVITES BIOLOGIQUES D'UNE PLANTE DE LA REGION DE M'SILA Mentha pulegium L*. 2012, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
37. Sutour, S., *Etude de la composition chimique d'huiles essentielles et d'extraits de menthe de Corse et de Kumquats*. 2010, Université de Corse.
38. Quezel, P. and S. Santa, *Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales*. 1963.
39. Kothe, H.W., *1000 plantes aromatiques et médicinales*. 2007: Terres éd.
40. BEN KADI, Y., et al., *EXTRACTION D'HUILLE ESSENTIELLE ET L'ACTIVITE ANTI-OXYDANTE DE LA PLANTE MENTHA PULIGUIM*. 2022, Université Ahmed DRAIA-Adrar.

41. KABAHOUM, M. and L. LADJAL, *Etat de la recherche scientifique sur les plantes médicinales et la phytothérapie en Algérie*. 2021, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
42. Gortzi, O., et al., *Reevaluation of bioactivity and antioxidant activity of Myrtus communis extract before and after encapsulation in liposomes*. European food research and technology, 2008. **226**: p. 583-590.
43. STAVRESCU-BEDIVAN, M.-M., G.V. SCĂEȚEANU, and R.M. MADJAR, *Soil requirements and environmental considerations for pennyroyal (Mentha pulegium L.): A case study from Romania*. Agronomy Series of Scientific Research/Lucrari Stiintifice Seria Agronomie, 2019. **61**(2).
44. Lemordant, D., K. Boukef, and M. Bensalem, *Plantes utiles et toxiques de Tunisie*. Fitoterapia, 1977. **48**(5): p. 191-214.
45. Mosayyeb Zadeh, A., et al., *Effects of Pennyroyal (Mentha pulegium L.) Supplementation on production performance, egg quality traits, and biochemical parameters of blood and egg in laying hens at later stages of the production period*. Veterinary Medicine and Science, 2023. **9**(1): p. 242-251.
46. LAHRECH, K., *Extraction et Analyse des Huiles Essentielles de Mentha pulegium L. et de Saccocalyx satureioides: Tests d'activités antibactériennes et antifongiques*. 2010, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella.
47. Aires, A., et al., *Phytochemical composition and antibacterial activity of hydroalcoholic extracts of Pterospartum tridentatum and Mentha pulegium against Staphylococcus aureus isolates*. BioMed research international, 2016. **2016**.
48. Miraj, S. and S. Kiani, *Study of pharmacological effect of Mentha pulegium: A review*. Der Pharmacia Lettre, 2016. **8**(9): p. 242-5.
49. Bhar, H. and A. Balouk, *Les plantes aromatiques et médicinales, Ces plantes odorantes qui soulagent la douleur*. L'espace marocain, 2011. **68**(2): p. 20-27.
50. Brown, M.A. and S.C. De Vito, *Predicting azo dye toxicity*. Critical reviews in environmental science and technology, 1993. **23**(3): p. 249-324.
51. Chen, S., et al., *Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from Phragmites australis*. Desalination, 2010. **252**(1-3): p. 149-156.
52. Haque, E., J.W. Jun, and S.H. Jung, *Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235)*. Journal of Hazardous materials, 2011. **185**(1): p. 507-511.

53. Shi, B., et al., *Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminum species*. Journal of hazardous materials, 2007. **143**(1-2): p. 567-574.
54. Ayodhya, D. and G. Veerabhadram, *A review on recent advances in photodegradation of dyes using doped and heterojunction based semiconductor metal sulfide nanostructures for environmental protection*. Materials today energy, 2018. **9**: p. 83-113.
55. Sahu, S., et al., *Kendu (Diospyros melanoxylon Roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study*. Environmental Science and Pollution Research, 2020. **27**: p. 22579-22592.
56. Amode, J.O., et al., *Adsorption of methylene blue from aqueous solution using untreated and treated (Metroxylon spp.) waste adsorbent: equilibrium and kinetics studies*. International Journal of Industrial Chemistry, 2016. **7**: p. 333-345.
57. Kuang, Y., X. Zhang, and S. Zhou, *Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification*. Water, 2020. **12**(2): p. 587.
58. Sabar, S., et al., *Preparation of sulfonated chitosan for enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution*. Reactive and Functional Polymers, 2020. **151**: p. 104584.
59. Essa, W.K., et al., *Taguchi L25 (54) approach for methylene blue removal by polyethylene terephthalate nanofiber-multi-walled carbon nanotube composite*. Water, 2022. **14**(8): p. 1242.
60. Anushree, C. and J. Philip, *Efficient removal of methylene blue dye using cellulose capped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofluids prepared using oxidation-precipitation method*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019. **567**: p. 193-204.
61. Albayati, T.M., A.A. Sabri, and R.A. Alazawi, *Separation of methylene blue as pollutant of water by SBA-15 in a fixed-bed column*. Arabian Journal for Science and Engineering, 2016. **41**: p. 2409-2415.
62. Saeed, M., et al., *Oxidative degradation of methylene blue in aqueous medium catalyzed by lab prepared nickel hydroxide*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2016. **14**(1): p. 45-51.
63. Zhang, J., et al., *Photocatalytic and degradation mechanisms of anatase TiO<sub>2</sub>: a HRTEM study*. Catalysis Science & Technology, 2011. **1**(2): p. 273-278.
64. Saad, M.E.K., et al., *Removal of methylene blue onto mineral matrices*. Desalination and Water Treatment, 2015. **56**(10): p. 2773-2780.

65. Roduner, E., *Size matters: why nanomaterials are different*. Chemical society reviews, 2006. **35**(7): p. 583-592.
66. KHADRAOUI, N., *ÉLABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDES DE CUIVRE DOPEES AVEC LES ATOMES DE PLOMB*. 2021, université akli mohand oulhadj-bouira.
67. عمار, ف., et al., *Synthèse verte de nanoparticules de CuO*. 2022.
68. Singh, A., *Critical Review of Alcohol, Al-coholism and the Withdrawal Symptoms-III*. An Introduction to Nanoparticles and their Applications in Alcoholism Treat-ment. Arch Addict Rehabil, 2017. **1**(2): p. 56-82.
69. Hfaiedh, N., et al. *Mesure des microdéformations dans les tôles minces en cuivre par DRX*. in *CFM 2007-18ème Congrès Français de Mécanique*. 2007. AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc-92400 Courbevoie.
70. Li, M., *Préparation de matériaux composites pour supercondensateurs à hautes performances*. 2020.
71. Sassane, N., et al. *Analyse par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier et diffraction des rayons X d'un matériau composite*. in *6 èmes Journées Scientifiques Franco-Maghrébines*. 2019.
72. KHEMISSAT, G. and M. ALLOUNE, *Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules à l'aide de d'extrait de menthe*. Université KASDI-MERBAH Ouargla.
73. Yaghoubian, H., et al., *Voltammetric determination of droxidopa in the presence of tryptophan using a nanostructured base electrochemical sensor*. Journal of Electrochemical Science and Technology, 2018. **9**(2): p. 109-117.
74. Elkaïem, A. and A. Chari, *Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique*. 2017.
75. Piché, R., *Etude Phytochimique et Activité Antioxydante des extraits des composés phénoliques de Thymus ciliatus ssp coloratus et ssp euciliatus*.
76. Boubekka, O. and Z. Ouili, *Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides*. 2017.
77. Sakr, F., et al., *Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus)*. Journal of materials and Environmental Science, 2015. **6**(2): p. 397-406.
78. Bouhadoun, S., *Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse*. 2015, Université Paris Saclay (COMUE).

79. SEBROU, W. and S. SEBGAG, *Simulation et modélisation d'élimination d'un colorant bleu de méthylène par un déchet agroalimentaire (Coquilles d'arachide)*. 2021, university ghardaia.
80. de Jesús Ruíz-Baltazar, Á., et al., *Eco-friendly synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: evaluation of their catalytic activity in methylene blue degradation by kinetic adsorption models*. Results in Physics, 2019. **12**: p. 989-995.



---

# **Annexes**

---





## Annexe 01 : Tables des vibrations en INFRAROUGE

Groupement	Liaison	Nombre d'Onde	Vibration	Bande
Alcools primaires	O-H	3640	Elongation	Intense et large
Alcools secondaires	O-H	3630	Elongation	Intense et large
Alcools tertiaires	O-H	3620	Elongation	Intense et large
Acides	O-H	3550-3500	Elongation	Intense et très large
Amines primaires	N-H	3500	elongation asymétrique	Faible
		3410	Élongation symétrique	Faible
Amides primaires	N-H	3500	elongation asymétrique	Faible
		3400	Élongation symétrique	Faible
Amines secondaires	N-H	3350-3310	Elongation	Faible
Amides secondaires	N-H	3400-3300	Elongation	Faible
$\equiv\text{C-H}$ (Alcynes)	C-H	3340-3300	Elongation	Moyenne et fine
$=\text{CH}_2$ (Alcanes)	C-H	3080	Elongation asymétrique	Moyenne

		2975	Elongation symétrique	Moyenne
-CH <sub>3</sub> (Alcanes)	C-H	2960	Elongation asymétrique	Forte
		2870	Elongation symétrique	Moyenne
-CH <sub>2</sub> -	C-H	2925	Elongation asymétrique	Forte
		2850	Elongation symétrique	Forte
-C-H	C-H	2890	Elongation	Faible
Aldéhydes	C-H	2830-2720	Elongation asymétrique	Faible
		2650	Elongation symétrique	Moyenne
Nitrile	-C≡N	2260-2210	Elongation	Moyenne à forte
C≡C	C≡C	2150-2100	Elongation	Faible
Aromatiques	C-H	2000-1660 plusieurs bandes	Harmonique des déformations C-H	Faible
Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	Elongation	Forte
Aldéhydes aromatiques	C=O	1715-1695	Elongation	Forte
Cétones aliphatiques	C=O	1725-1705	Elongation	Forte
Acides	C=O	1800-1740	Elongation	Forte

Esters aliphatiques	C=O	1750-1730	Elongation	Forte
Cétones aromatiques	C=O	1700-1670	Elongation	Forte
Amides secondaires	C=O	1700-1630	Elongation	Forte
Amides primaires	C=O	1690-1620	Elongation	Forte
C=C	C=C	1645	Elongation	Moyenne
Aromatiques	C=C	1600 et 1500	Elongation	Variable
Amines primaires	N-H	1640-1560	Déformation cisaillement	Forte à moyenne
Amines secondaires	N-H	1580-1490	Déformation	Très faible
Amides primaires	N-H	1650-1590	Déformation	Moyenne
Amides Secondaires	N-H	1570-1510	Déformation	
2CH-	C-H	1470	Déformation cisaillement	Moyenne
3CH-	C-H	1460  1380	Déformation asymétrique  Déformation symétrique	Moyenne
-CH	C-H	1340	Déformation	Faible
Alcools	O-H	1410-1330	Déformation dans le plan	
Acides	O-H	1380-1280	Déformation dans le plan	Moyenne

Amines	C-N	1230-1030	Elongation	Moyenne
Amines aromatiques	C-N	1360-1180	Elongation	Moyenne à forte
Esters	C-O	1300-1050	Elongation 2 bandes	
Acides	C-O	1190-1075	Elongation	forte
Alcools tertiaires	C-O	1150	Elongation	variable
Ether	C-O	1150-1070	Elongation	
Alcools secondaires	C-O	1100	Elongation	variable
Alcools primaires	C-O	1050	Elongation	variable
Aromatiques	C-H	900-700	Déformation dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution	Variable
Amine	N-H	900-650	Déformation	Moyenne
Primaire			Torsion	Large
(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	C-H	725-720	Déformation  balancement n>4	Faible