

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

Université Kasdi Merbah Ouargla

Faculté des Sciences Appliquées

Département de Génie des Procédés



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté Par :

ZERROUGUI Khedidja

AMIRA Asma

Thème :

***Biosynthèse de nanoparticules métalliques à Base
d'huile essentielle des feuille de menthe***

Soutenu le : 12/06/2023

Devant le jury compose de :

Melle AKCHICHE Zineb

MAA (UKMO Ouargla)

Présidente

Mr. GOUDJIL Mohamed bilal

MCA (UKMO Ouargla)

Examineur

Mme GHIABA Zineb

Pr (UKMO Ouargla)

Encadreur

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

Nous tenons à présenter nos remerciements au plan, à notre Dieu qui nous accompagner et nous a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.

Nous adressons le grand remerciement à notre Encadreur Pr Ghiaba zineb qui nous à proposer le thème de ce mémoire, pour sa gentillesse, ses encouragements et ses précieux conseils.

Tout le respect que je dois au Dr. Lamgadem Khadra pour chaque mot gentil et pour son intérêt aussi et pour nous avoir guidés

Nous tenons également à remercier les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance tous particulièrement : Pr Mohamed Bilal Goudjil pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Nous souhaitons exprimer notre gratitude à Melle Akchiche Zineb pour nous avoir fait l'honneur d'examiner et évaluer ce mémoire.

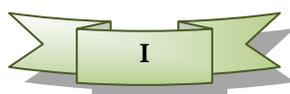
Nous remercions nos enseignants du département génie des procédés l'université KASDI MERBAH OUARGLA.

Nos sincères remerciement à tous ce qui nos aidé à labo de recherche et labo de imane, Islam, Najah, Mesai, à (CRAPC) et Omar et Ismaail à (center de recharche)... n'oublie jamais labo de la fac centrale.

Nous profitons aussi de cette occasion solennelle pour adresser nos remerciements à toute nos familles qui nous ont toujours encouragés et soutenu tout au long des années de notre étude.

Nous remercions tous ce qui nos aidé de près ou de loin dans la réalisation des travaux sur terrain.

Après les nuages il y a de la pluie et qu'après la pluie il y a toujours un beau temps...



Dédicace

Je dédie ce mémoire

À qui m'adresse au ciel les vœux les plus ardents pour la conservation de leur santé et de leur vie, Mon très cher père.

À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre... À cette source de tendresse, de patience et de générosité, Ma très cher mère, Tu es l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Et Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver t'accorder santé, longue vie et bonheur. Qu'ils trouvent ici le témoignage de mon profond respect et gratitude.

Mes très chers frères : Abd elmonaim, Abd essamie, Abd el djalil, Abd el Mouain, Houssin ...

Je n'oublie jamais l'amour illimité de mes très chères amies : feriel, hinda, Chahinez, Chaima, Leila, Rania, Meriem, Khaoula, Yousra, Khouloud ... Et tous mes proches.

À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ...

À tous ceux que j'estime

Khedidja

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

*À ma très chère mère et mon cher père pour leur affection et
Leur amour ... Que dieu les garde et les protège*

À mes frères et sœurs :

Mohammed Amine, Abd el-rahmane, bilal, Merieme, Hana

À mes tantes pour leur aide et encouragement :

Aicha, Fatima

À mes amies :

Linda, Amira, latifa, Aicha, wissam

Asma



Résumé :

La nanotechnologie est un domaine multidisciplinaire, car elle combine les connaissances de différentes disciplines : la chimie, la physique et la biologie, entre autres. Le développement de la nanotechnologie verte génère l'intérêt des chercheurs pour la biosynthèse écologique des nanoparticules. Dans cette étude, la biosynthèse de nanoparticules Pour différents métaux stables a été réalisée en utilisant l'huile essentielle de menthe. Ces nanoparticules biosynthétisées ont été caractérisées à l'aide du spectrophotomètre **UV-vis** , de la diffraction des rayons X (**XRD**) et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**). La stabilité des nanoparticules pour différent métaux bioréduite a été analysée à l'aide de spectres d'absorption **UV-vis**, On a observé que l'extrait des feuilles de menthe peut réduire les ions des différent métaux dans les nanoparticules dans une heure du temps de réaction à température **70°C**. Ainsi, cette méthode peut être utilisée pour la biosynthèse rapide et écologique de nanoparticules des différent métaux stables de taille **4-30 nm**

Mots clés : nanoparticules, Différents métaux, synthèse verte, feuilles de menthe, huile essentielle

Abstract:

Nanotechnology is a multidisciplinary field because it combines the knowledge of different disciplines: chemistry, physics and biology, among others. The development of green nanotechnology is generating research interest in the ecological biosynthesis of nanoparticles. In this study, the biosynthesis of stable various metals nanoparticles was carried out using Mint Essential Oil. These biosynthesized nanoparticles were characterized by the use of the **UV-vis** spectrophotometer, X-ray diffraction (**XRD**) and Fourier transform infrared spectroscopy (**FTIR**). The stability of the various metals nanoparticles was analyzed using **UV-Vis** absorption spectra. It has been observed that Mint essential oil sheet extract can reduce various metals ions to nanoparticles within one hour of reaction time at **70 ° C**. Thus, this method can be used for the rapid and ecological biosynthesis of stable various metals nanoparticles of size **4-30 nm**

Key words: nanoparticles, various metals, Green synthesis, Mint, essential oil.

ملخص

النانوتكنولوجي هو مجال متعدد لأنه يجمع بين المعرفة من مختلف التخصصات الكيمياء والفيزياء والبيولوجيا كما أن تطور تكنولوجيا النانو الخضراء يسلط الضوء على التركيب الحيوي البيئي للجسيمات النانوية. في هذه الدراسة تم إجراء التركيب الحيوي للجسيمات النانوية لمختلف المعادن المستقرة باستخدام الزيت الأساسي للنعناع وقد تم دراسة خصائص هذه الجسيمات باستخدام الأشعة فوق بنفسجية (**UV-Vis**) والأشعة المرئية السينية (**XRD**) ومطياف الأشعة تحت الحمراء (**FTIR**) تم تحليل استقرار الجسيمات النانوية باستخدام مطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية وقد لوحظ أن الزيت الأساسي للنعناع يمكن أن يختزل ايونات المعادن الى جسيمات نانوية خلال ساعة واحدة من زمن التفاعل عند 70° درجة مئوية و هكذا اكدت **FTIR** توليف **NPs** المعادن و بالتالي يمكن استخدام هذه الطريقة للتجميع الحيوي السريع البيئي للجسيمات النانوية لمختلف المعادن المستقرة من حجم 4-30 نانومتر.

الكلمات المفتاحية: جسيمات النانو , معادن مختلفة , التوليف الاخضر , اوراق النعناع , الزيت الاساسي.

Liste des Figures :

Figure I.1 : Echèlenanométrie	4
Figure I.2 : nanotechnologie	5
Figure I.4 : Schéma illustrant les différentes techniques de synthèse des NPs	7
Figure I.5 : Gamme de tailles des nanoparticules	9
Figure I.6 : Types des nanoparticules selon leurs dimensions	10
Figure I.7 : Applications de nanoparticules	13
Figure.II.1 : Menthe poivrée	19
Figure II.2 : 5 la synthèse des nanoparticules métalliques dans un extrait végétal	24
Figure II.3 : spectroscopie UV-Vis	26
Figure II.4 : Schéma illustrant la loi de Bragg	27
Figure II.5 : Photographies de (a) : Dispositif de diffraction des rayonX et (b) : Diffractomètre	28
Figure II.6 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.	29
Figure II.7 : Image d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.	29
Figure III.1 : Feuilles de menthe après séchage Pendant 5 jours	31
Figure III.2 : Photographies des feuilles de menthe	33
Figure III.3 : Différents étapes de la Biosynthèse	36
Figure III.4 : Différents étapes de ce chapitre	37
Figure IV.1 : Diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO	39
Figure IV.2 : illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic le plus grand	40
Figure IV.3 : EDX de nanoparticules de MnO	41
Figure IV.4 : EDX de nanoparticules de Zn	41
Figure IV.5 : Spectre FTIR des NPs MnO synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 2h	43
Figure IV.6 : Spectre FTIR des NPs ZnO synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 2h	43
Figure IV.7: Les spectres d'absorbance par spectroscopie UV-vis pour les NPs MgO	44
Figure IV.8: Les spectres d'absorbance par spectroscopie UV-vis pour les NPs ZnO	44
Figure IV.9 : le point de fusion de nanoparticules de Zn acetate	45

Liste Des Tableaux :

Tableau I.1 : Comparaison entre la synthèse biologique et la synthèse physico-chimique	8
Tableau I.2 : Les Générations des nanoparticules	9
Tableau II.1 : classification de la Mentha Piperita	19
Tableau III.1 : Présentation de domaine spectral d'UV	31
Tableau III.2 : Buts des étapes de mode opératoire	37
Tableau IV.1 : le rendement d'extraction d'huile essentiel de menthe	39
TableauIV.2 : Différents points de fusion des métaux avant et après synthèse	45

Liste Des Abbreviations :

ZnO : Oxyde de zinc

MnO : Oxyde de manganèse

NPs : Nanoparticules

Zn NPs : Nanoparticules de zinc

UV-Vis : Spectroscopie ultra-violet visible

FT-IR : Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier

DRX : Diffraction des rayons X

Zn : zinc

Mn : manganèse

Nm : Nanomètre (1nm = 10⁻⁹m)

Å : Angström (1 Å = 10⁻¹⁰ m).

D : Diamètre.

λ : la Longueur d'onde.

K : Facteur de correction (0,9).

β : Longueur à mi-hauteur

2 θ : L'angle de Bragg

R%: Rendement

MHE: la masse de l'huile récupérée

Mv: la masse de la matière végétale

Table Des Matières :

Remerciements	I
Dédicace	II
Dédicace	III
Résumé/ملخص /Abstract	IV
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	VII
Liste des abbreviations	VIII
Introduction générale	1
Chapiter I : Etat de L'art sur les nanoparticules	
I.1. Introduction	4
I.2. Définitions	4
I.2.1. Le nano monde	4
I.2.2. Nanosciences	5
I.2.3. Nanotechnologie	5
I.2.4. Nanomatériaux	6
I.2.4.1. Procédés de fabrication des nanomatériaux manufacturés	7
I.2.5. Nanoparticules	8
I.3. Classification des nanoparticules	9
I.3.1. Classification des nanoparticules en fonction de leurs dimensions	9
I.3.2. Classification des nanoparticules en fonction de leurs sources	10
I.3.3. Classification des nanoparticules en fonction leurs composition chimique	11
I.4. Propriétés des nanoparticules	11
I.5. Application des nanoparticules	13
I.6. Paramètres caratéristique physique des nanoparticules	16
I.6.1. Taille	16
I.6.2. Diamètre équivalent	16
I.6.2.1. Le diamètre équivalent en masse	17
I.6.2.2. Le diamètre équivalent en volume (dv)	17

I.6.3. Forme des particules	17
I.6.4. Propriétés de surface	17

Chapitre II: Synthèse et Caractérisation

II.1. Introduction	19
II.2 Feuilles De Menthe	19
II.2.1 Définition	19
II.2.2 Origine	19
II.2.3 Classification botanique de la plante	20
II.2.4 Noms vernaculaires	20
II.3 Méthodes d'extraction	20
II.3.1 La distillation	21
II.3.1.1 L'Hydro distillation	21
II.4 Pourquoi huile essentielle de Menthe	21
II.5 Le rôle des métabolites des plantes dans la liaison et la réduction des ions métallique	22
II.6 Synthèse Des NPs par Chimie Verte	22
II.6.1 Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes	23
II.7 Facteurs Influent sur La Formation De NPs Métalliques Dant Les Plantes	24
II.8 Techniques de caractérisation	25
II.8.1 Spectroscopie UV-visible	25
II.8.1.1 Principe	25
II.8.1.2 Appareillage	26
II.8.2 Diffraction des Rayons X(DRX)	26
II.8.2.1 Principe	27
II.8.2.2 Appareillage	33
II.8.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(FTIR)	33
II.8.3.1 Principe	28
II.8.3.2 Appareillage	29

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Introduction	31
III.2. Matériels et Méthodes	31

III.2.1. Matériels végétaux	31
III.2.2. Produits chimiques	31
III.2.3. Matériel de laboratoire	32
III.2.4. Les appareils scientifiques	32
III.3. Méthodologie	33
III.3.1. Préparation de l'extrait de la menthe	33
III.3.2. Préparation des échantillons	34
III.3.2.1. Préparation des NPs de Mn	34
III.3.2.2. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de Mn	34
III.3.2.3. Préparation des NPs de Zn	35
III.3.2.4. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de Zn	35
III.4. Synthèse des nanoparticules par chimie verte	37
Chapitre IV: Résultats et Discussion	
IV.1. Caractérisation des NPs synthésées par chimie verte	39
IV.1.1. Caractérisation par diffraction des rayonsX	39
IV.1.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge	42
IV.1.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible	44
IV.1.4. Poin de fusions	45
VI.2. Mécanisme de Formation des NPs par des Feuilles de Menthe	46
Références bibliographiques	
Conclusion générale	53

Introduction Générale

La nanotechnologie est un domaine important de la recherche moderne traitant de la synthèse, de la stratégie et de la manipulation de la structure des particules allant d'environ 1 à 100 nm. Dans cette gamme de taille, toutes les propriétés (chimiques, physiques) changent de manière fondamentale à la fois des atomes/molécules individuels et de leur volume correspondant.

Les nouvelles applications des nanoparticules et des nanomatériaux se développent rapidement sur divers fronts en raison de leurs propriétés entièrement nouvelles ou améliorées basées sur la taille, leur distribution et leur morphologie. Il gagne rapidement en rénovation dans un grand nombre de domaines tels que les soins de santé, les cosmétiques, le biomédical, l'alimentation humaine et animale, la délivrance de gènes de médicaments, l'environnement, la santé, la mécanique, l'optique, les industries chimiques, l'électronique [1].

Les huiles essentielles sont utilisées pour leurs propriétés nombreuses et variées dans divers secteurs : l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Cela a été prouvé dans de nombreuses études, dans cette étude, nous mettons en lumière une huile essentielle très répandue en Algérie et largement utilisée en médecine. Il a des propriétés curatives intéressantes [2].

L'oxyde de zinc (ZnO) et magnésium (MnO) est l'un des matériaux qui offre beaucoup d'avantages, grâce à ses propriétés physiques très intéressantes [3-4].

L'objectif général de ce travail est d'étudier la possibilité de synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc et de magnésium à l'aide d'huile de menthe poivrée, caractérisation de ces nanoparticules par XRD, UV-visible, FTIR.

Ce travail est constitué des chapitres suivants :

- **Le premier chapitre:** Une étude bibliographique sur les nanotechnologies, les nanosciences, les nanomatériaux et les nanoparticules, la méthode de synthèse, les propriétés, les caractérisations et les applications des nanoparticules

- **Le deuxième chapitre:** extraction de huile essentielle de menthe, Le Mécanisme De La Synthèse Des Nanoparticules Métalliques, Facteurs Influent sur La Formation de NPs Métalliques dans Les Plantes, la synthèse verte des nanoparticules et Techniques de caractérisation.
- **Troisième chapitre:** présente le méthode de preparation, les résultats obtenus au cours de Ce travail.

Enfin, une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse, ainsi que les perspectives relatives à la poursuite de cette étude.

Chapiter I :

Etat de L'art sur les nanoparticules

I.1. Introduction :

La nanotechnologie se développe à plusieurs niveaux : matériaux, dispositifs et systèmes. Le niveau des nanomatériaux est actuellement le plus avancé, tant dans les connaissances scientifiques que dans les applications commerciales [5].

Les nanoparticules sont inférieures à quelques centaines de 100 nm. Cette réduction de taille entraîne des modifications importantes de leurs propriétés physiques par rapport à celles observées dans les matériaux en vrac. Ils peuvent être métalliques, minéraux, à base de polymères ou une combinaison de matériaux [6].

La plupart de ces changements sont liés à l'apparition d'effets quantiques lorsque la taille diminue et sont à l'origine de phénomènes tels que le super paramagnétisme, le blocage de Coulomb, la résonance plasmonique de surface, etc. L'augmentation du rapport surface / volume est également une conséquence de la réduction de la taille. Il conduit à l'apparition d'effets de surface liés au nombre élevé d'atomes de surface, ainsi qu'à une zone spécifique élevée, qui sont importants du point de vue pratique [5].

I.2. Définition :

I.2.1. Le nano monde :

Le monde des nanosciences et des nanotechnologies - le « nano monde » - recouvre les objets de taille nanométrique dont certains phénomènes et effets sont inattendus. Ces spécificités leur ouvrent un large éventail d'applications et même si certaines sont déjà autour de nous, leur potentiel de développement est considérable [7].

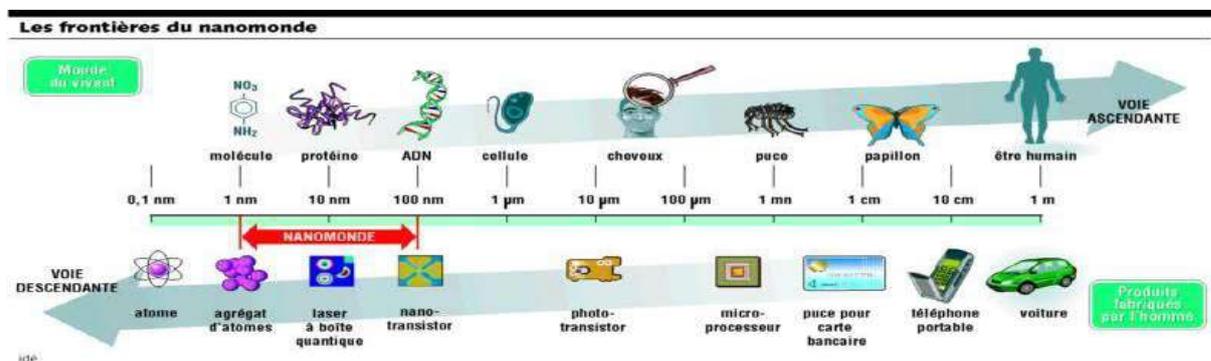


Figure I.1 : Echèle nanométrique [8]

I.2.2. Nanosciences :

Les chercheurs en nanotechnologies, eux, travaillent quotidiennement sur des molécules d'un milliardième de mètre. Pour cela, ils utilisent des instruments très spéciaux, comme le microscope à effet tunnel qui, grâce à une pointe métallique très fine, peut se déplacer à quelques nanomètres d'une surface et "voir" les atomes de la surface. Les nanosciences concernent l'étude des phénomènes observés pour des objets dont la taille est de quelques nanomètres et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique. D'une manière générale la « nanoscience » est l'étude des phénomènes et la manipulation des matériaux aux échelles atomique, Moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés diffèrent significativement de celles à plus grande échelle.

I.2.3. Nanotechnologie :

« Nanotechnologie » est un terme générique qui décrit des applications dans de nombreux domaines scientifiques mais recouvre d'une manière générale la recherche sur les principes et propriétés existant à l'échelle nanométrique. L'objectif des nanotechnologies consiste à produire des objets ou matériaux inférieurs à 100 nanomètres. C'est-à-dire regroupent tout ce qui touche à la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, dispositifs et systèmes par contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique. Les nanotechnologies relèvent de la recherche appliquée. Les applications concernées présentent un potentiel économique important dans de nombreux domaines tels que la médecine, la chimie, l'énergie, l'économie des ressources ou encore l'environnement [9].

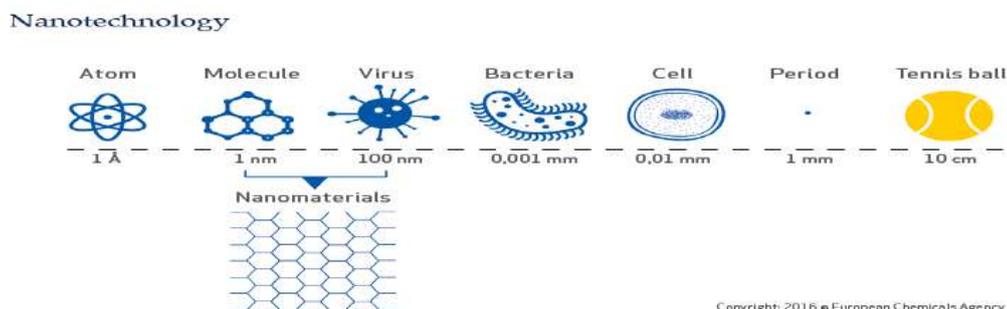
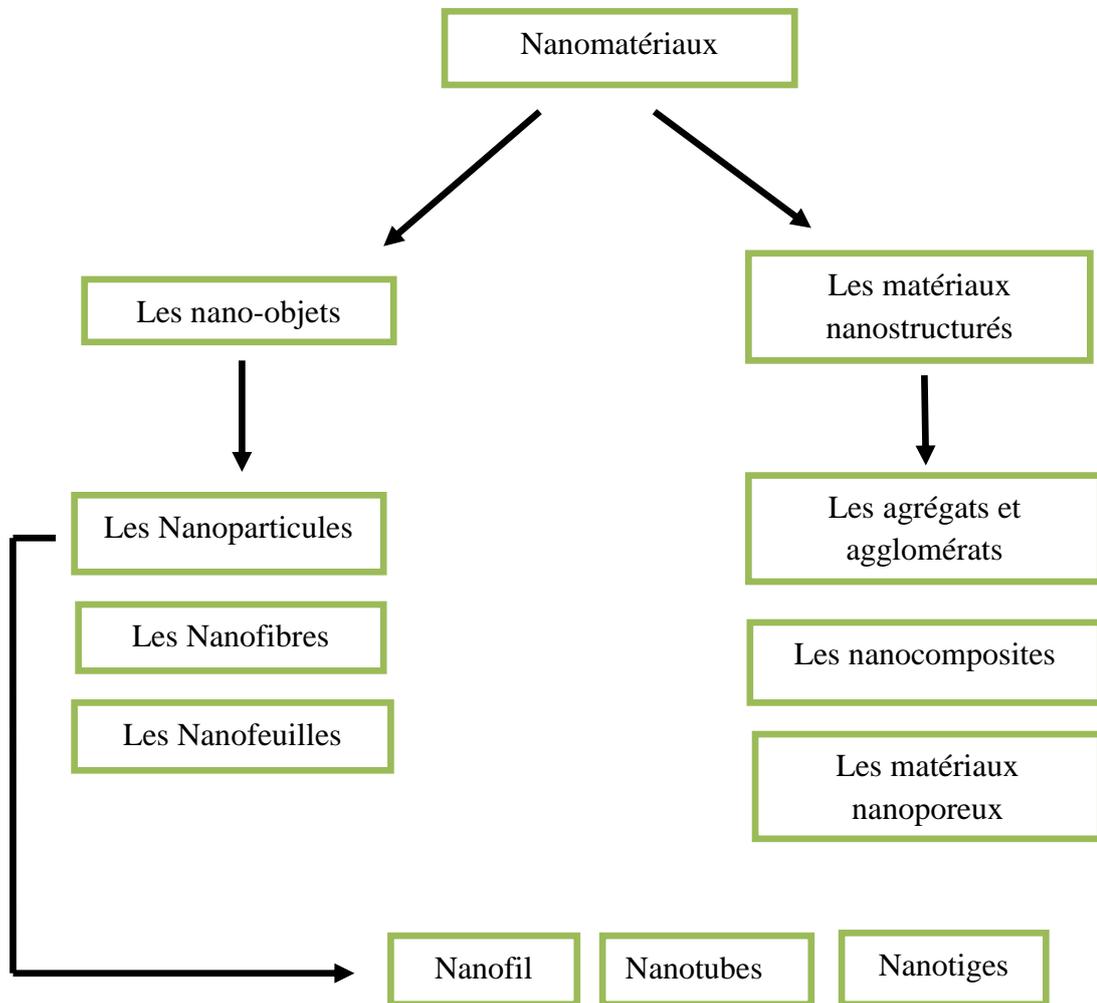


Figure I.2 : nanotechnologie

I.2.4. Nanomatériaux :

Un nanomètre est un milliardième de mètre (10⁻⁷ nm). La nanoscience étudie les objets et les particules de matériaux ayant une ou plusieurs dimensions externes dans l'intervalle [1- 100 nm].

Ces matériaux sont produits à partir de l'organisation d'un groupes d'atomes ou de molécules ou par la destruction d'un matériau macroscopique, ils peuvent être sous différentes formes (sphériques, plaques, tubes, polyhédres...etc) de manière mono dispersées ou agglomérées [10].



I.2.4.1.Procédés de fabrication des nanomatériaux manufacturés :

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon deux approches différentes. La première méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) et la deuxième dite « descendante » (top- down).

L'approche ascendante issue de l'ingénierie chimique se résume à Ordonner la matière atome par atome, ou molécule par molécule pour construire des nano-objets avec des propriétés contrôlées, ce processus est similaire à celui observé dans la nature, le monde du vivant c'est formé par l'auto-assemblage de composés élémentaires. [12]

Tout à fait complémentaire, l'approche descendante (top-down) issue de l'industrie de la microélectronique, est utilisée dans la fabrication des objets de petite taille pour intégrer un maximum de composants dans une surface donnée. Parmi les méthodes couramment utilisées, citons les micro-nano-lithographies (optiques, RX, électroniques), ou les micro-nano-gravures par faisceaux d'ions. [13]

La différence entre les deux processus repose sur les caractéristiques suivantes :l'approche « bottom up » permet de synthétiser une large gamme de matériaux avec une taille et une morphologie bien contrôlée, mais en parallèle nécessite l'utilisation de procédés physiques et chimiques. L'approche « top-down », quant à elle, se limite à des procédés mécaniques, elle permet d'obtenir une quantité important de matière avec un control amoindri. [14]

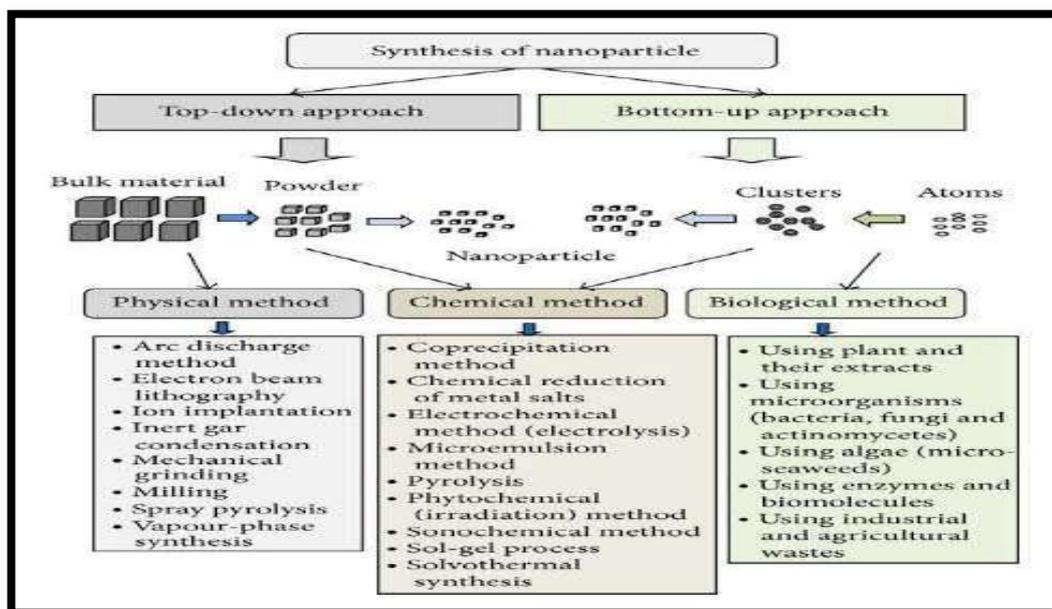


Figure I.4 : Schéma illustrant les différentes techniques de synthèse des NPs [11]

Les deux approches tendent à converger en termes de gamme de tailles des matériaux. L'approche « **bottom-up** » semble néanmoins plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche « **top-down** » permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat. [15]

Tableau I.1 : Comparaison entre la synthèse biologique et la synthèse physico-chimique

Synthèse des nanoparticules		
Méthodes vertes	Méthodes chimiques	Méthodes physiques
- les microorganismes (bactéries, champignons et les levures)	-Méthode de précipitation	-Lithographie par faisceau d'électrons
- les algues	-Réduction chimique des sels métalliques	-Implantation ionique
-les plants et leurs extraits.	-Méthode électrochimique	-Condensation de gaz inerte
	Procédé sol-gel	-Meulage mécanique
		-Fraisage
		-Synthèse en phase vapeur
Non toxique	Toxique	

I.2.5. Nanoparticules:

Une nanoparticule est un agglomérat des millions d'atomes qui forment une molécule des dimensions est dans le domaine nanométrique où $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ m}$. La limite admise est inférieure à 100 nm [16].

Cette définition exclut donc les organismes dont les plus petites dimensions sont comprises entre 100 et 1000 nanomètres. Ces particules, malgré leur taille nanométrique, sont appelées micromètres. Ils se situent principalement dans la gamme de taille correspondante des protéines [17].

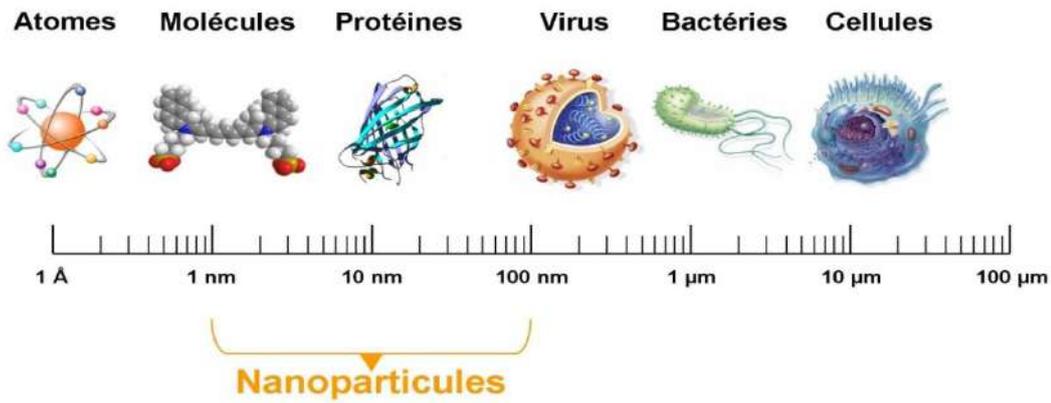


Figure I.5 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales Structures chimiques et biologiques [18].

Les Générations des nanoparticules :

Tableau I.2 : Les Générations des nanoparticules

Nanostructures Actives	Nanostructures Passives	Système de nanosystème	Nanosystèmes Moléculaires
-Nanoparticules	- Électronique	- Assemblage moléculaire	- Molécules à façon
-Nanotubes	- Capteurs	- Structuration en 3D	- Fonctions hiérarchisées
-Nanocomposites	- Médicaments vectorisés	- Robotique	- Système évolutifs
-Nanorevêtements	- Structures adaptative	- Supra-molécules	
-Matériaux nanostru			
1er Génération	2ème Génération	3ème Génération	4ème Génération

I.3 Classification des nanoparticules :

I.3.1 Classification des nanoparticules en fonction de leurs dimensions :

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes :

- *Matériaux de dimension 0* : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques. Ils peuvent être composés de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes.

- *Matériaux de dimension 1* : matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes... dont la dimension nanométrique concerne le diamètre.

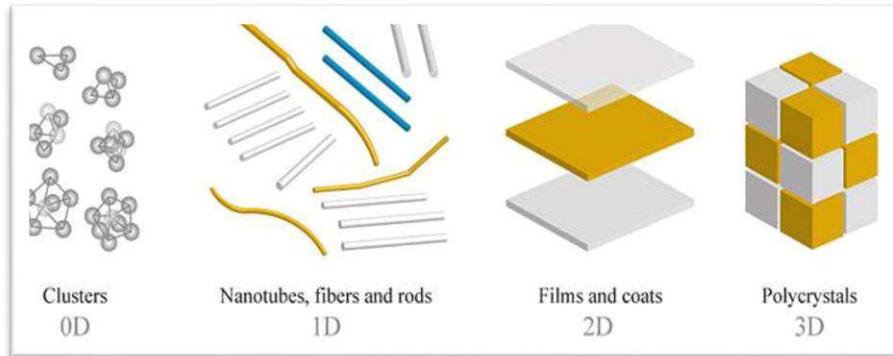


Figure I.6 : Types des nanoparticules selon leurs dimensions [20]

- *Matériaux de 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 de dimension 3* : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures. [19]

I.3.2. Classification des nanoparticules en fonction de leurs sources :

I.3.2.1. Origine naturelle :

- *Biologique* : (dont l'ADN - diamètre de l'ordre de 2,5 nm, plusieurs bactéries - 30 nm à 10 mm, plusieurs virus 10 à 60 nm).

- *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.3.2.2. 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 « bulk nanoparticles » : le noir de carbone, la fumée de silice, la fumée d'huile, le « smog » et les particules diesel...etc [21].

I.3.3. Classification des nanoparticules en fonction leurs composition chimique :

I .3.3.1. Nanoparticules organiques :

Ces type des nanoparticules sont respectueuses de l'environnement car biodégradables et non toxiques, elles sont idéales pour les applications d'administration de médicaments en raison de leur grande stabilité, de leur biocompatibilité, de leur morphologie de surface, de leur capacité de transport de médicaments et de leur efficacité d'administration. les NPs organiques est système micellaire /lipidique, NPs à base de polymères, NPs à base de carbone... etc [22].

I .3.3.2. Nanoparticules inorganiques :

La synthèse chimique des nanomatériaux inorganiques a été poursuivie vigoureusement au cours des dernières années, il comprend des nanocristaux et des nanofils de métaux, d'oxydes et de pnictides. En outre, les nanotubes inorganiques et les nanomurs ont été examinés.

I .3.3.3 Nanoparticules à base de carbone :

Les atomes de carbone forment des liaisons covalentes avec d'autres (trois ou quatre) cabrons dans différentes hybridation (sp^2 et sp^3) pour former une variété de structures de petites molécules et de longues chaînes. C'est la nature diverse et unique de ces liaisons qui permettent au carbone de former certaines des nanostructures les plus intéressantes, en particulier les nanotubes de carbone. Ces nanotubes de carbone pourraient avoir plus de potentiel d'applications que toute autre nanostructure [23].

I.4 Propriétés des nanoparticules :

Une fois que la taille des particules est réduite en dessous de 100 nm, les particules solides commencent à démontrer des propriétés inhabituelles à partir du matériau en vrac basé sur la mécanique quantique. Les propriétés liées à la surface et les propriétés quantiques jouent un rôle fondamental pour faire la différence dans les propriétés du matériau en vrac avec celle des nanoparticules, [24].

Il y a deux types d'effets :

Effets de taille - Selon le matériau utilisé pour produire des nanoparticules, les propriétés comme la solubilité, la transparence, la couleur, l'absorption ou la longueur d'onde

D'émission, la conductivité, le point de fusion et le comportement catalytique ne sont modifiées qu'en faisant varier la taille des particules.

Effets de surface - Les propriétés telles que la dispersibilité, la conductivité, le comportement catalytique et les propriétés optiques varient avec les différentes propriétés de surface de la particule. Si les propriétés de surface ne sont pas contrôlées, les nanoparticules se transforment rapidement en particules plus grosses en raison de l'agglomération. La plupart des effets dépendants de la taille sont alors perdus [25].

I.4.1. Propriétés optiques :

Les applications fondées sur les propriétés optiques des nanomatériaux comprennent le détecteur optique, le laser, le capteur, l'imagerie, la cellule solaire, la photocatalyse, biomédecine...

Les NPs peuvent améliorer la transparence de la matière grâce à ces dimensions : Dimension de la nanoparticule < longueurs d'onde de la lumière visible. [26]

I.4.2. Propriétés électriques :

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

I.4.3. Propriétés mécaniques :

Différents paramètres mécaniques sont étudiés pour connaître la nature mécanique exacte des NPs comme : le module élastique, la contrainte, la déformation, l'adhérence, la dureté et le frottement [11].

La structure nanométrique améliore la résistivité mécanique [26].

I.4.4. Propriétés de transfert thermique :

La présence des NPs peut améliorer la conductivité thermique de matière [26].

I.4.5. 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 [26].

I.4.6. Propriétés magnétiques :

Les cristallins (nanomatériaux de dimension 0) peuvent effectuer d'une manière importante le comportement magnétique des matières [26].

I .4.7. 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) [26].

I.5. Application des nanoparticules :

Les nanoparticules ont des applications larges champs indifférents comme le montre la figure I.7
 Ouvrant indubitablement des perspectives très prometteuses, les nanotechnologies se sont déjà immiscées dans notre environnement quotidien. Les secteurs d'activité utilisant les nanomatériaux pour des applications commerciales sont :

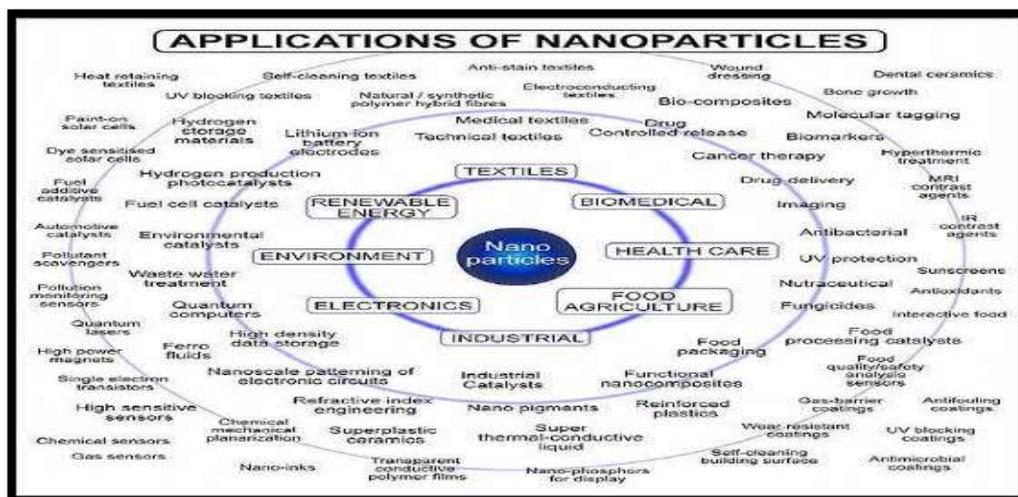


Figure I.7 : Applications de nanoparticules

- Aéronautique et espace :

Matériaux renforcés et plus légers, peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et antisalissures, capteurs optimisant les performances des moteurs, détecteurs de glace sur les ailes d'avion, additifs pour diesel permettant une meilleure combustion, pneumatiques plus durables et recyclables [27].

- Electronique et communications :

Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés, cellules solaires, bibliothèques électroniques de poche, ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides, technologies sans fil, écrans plats [27].

- Chimie et matériaux :

Pigments, poudres céramiques, inhibiteurs de corrosion, catalyseurs multifonctionnels, vitres antisalissures et autonettoyantes, textiles et revêtements antibactériens et ultra résistants, membranes pour la séparation des matériaux (traitement de l'eau), couches ou multicouches fonctionnelles : isolation thermique [27].

- Pharmacie, biomédical et biotechnologie :

Médicaments et agents actifs, surfaces adhésives médicales anti-allergènes, médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis, surfaces biocompatibles pour implants, vaccins oraux, régénération des os et des tissus, kits d'autodiagnostic [27].

- Cosmétique :

Crèmes solaires transparentes, pâtes à dentifrice plus abrasives, maquillage et notamment rouge à lèvres avec une meilleure tenue [27].

- Santé :

Appareils et moyens de diagnostic miniaturisés et nano détection, tissus et implants munis de revêtements améliorant la biocompatibilité et la bioactivité, capteurs multifonctionnels, analyses d'ADN, membranes pour dialyse, destruction de tumeurs par chauffage, thérapie génique : nano-vecteurs pour transfert de gènes, microchirurgie et médecine réparatrice : nano-implants et prothèses [27].

- Avantages de l'utilisation de nanoparticules dans la découverte de médicaments :

La taille de la molécule et les qualités de surface des nanoparticules peuvent être efficacement contrôlées pour accomplir à la fois haut et bas le médicament dynamique en se concentrant après l'organisation parentérale [28, 29] . Ils contrôlent et maintiennent la décharge du médicament pendant le transport et sur le site de la limitation, en ajustant la dissémination du médicament et la voie consécutive du médicament de manière à réaliser également une augmentation de l'efficacité du médicament, en diminuant les symptômes. Une focalisation particulière sur le site peut être réalisée en connectant la focalisation sur les ligands à la surface des particules ou en utilisant une direction attractive. Le cadre peut être utilisé pour différents cours d'organisation, y compris orale, nasale, parentérale, intra-visuelle et ainsi de suite. Les nanoparticules peuvent mieux véhiculer des médicaments vers des territoires mineurs à l'intérieur du corps. Construire sur cette échelle permet aux scientifiques d'exercer un choix de plus, un contrôle déjà inconcevable sur les propriétés physiques des polymères et des différents biomatériaux [30].

Les nanoparticules aident à transporter efficacement les médicaments pour améliorer la solvabilité des liquides des médicaments inefficacement dis-solvables qui améliorent la biodisponibilité pour la décharge temporisée des particules de médicament, et le médicament exact se concentrant sur.

- Energie :

Cellules photovoltaïques nouvelle génération, nouveaux types de batteries, fenêtres intelligentes, matériaux isolants plus efficaces, photosynthèse artificielle (énergie « verte »), entreposage d'hydrogène combustible [27].

- Environnement et écologie :

Diminution des émissions de dioxyde de carbone, production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer, pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables, couches non toxiques fonctionnelles de capteurs pour la dépollution environnementale, récupération et recyclage des ressources existantes, analyseurs chimiques spécifiques [27].

- Défense :

Détecteurs et correcteurs d'agents chimiques et biologiques, systèmes de surveillance miniaturisés, systèmes de guidage plus précis, textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes [27].

- Secteur manufacturier :

Ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations de microscopes et d'instruments de mesure et de nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique [27].

I.6. Paramètres caractéristique physique 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'une quelconque barrière physique.

Les particules nanostructures sont des agglomérats comportant des caractéristiques structurales inférieures à 100 nm qui peuvent influé ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Ce sont des groupes de particules liées par des forces relativement faibles, comme les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques ou encore les forces provoquées par les tensions de surface. Leur dimension totale peut être supérieure à cette valeur de 100 nm 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 :

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 (d_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 de giration 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. [31]

Chapter II :

Syntheses et Characterisation

II.1 Introduction :

La synthèse de nanoparticules métalliques par une méthode verte a suscité un intérêt substantiel ces dernières années. Ces protocoles sont non seulement rentables mais également écologiquement durables par rapport aux méthodes conventionnelles de synthèse. Une approche prometteuse est l'utilisation d'organismes vivants pour synthétiser des nanoparticules métalliques, les plantes étant l'option la plus appropriée et la plus viable pour la biosynthèse de nanoparticules à grande échelle. [32]

Ce chapitre a pour but de présenter une Synthèse Des NPs par Chimie Verte et Procédure De Synthèse Des NPs par Chimie Verte. et Feuilles De Menthe et. Le Mécanisme De La Synthèse Des Nanoparticules Métalliques et Facteurs Influent sur La Formation De NPs Métalliques Dent Les Plantes et Techniques de caractérisation.

II.2 Feuilles De Menthe :

II.2.1 Définition :

La menthe fait partie des Lamiacées, au même titre que de nombreuses autres plantes aromatiques comme le thym, le basilic ou encore la lavande. Elle comprend environ 3 000 espèces, et les menthes forment un genre (Peppermint) qui comprend environ 70 espèces, dont certaines sont bien connues, comme l'huile de menthe poivrée pour éloigner les fourmis.

La menthe est une herbe rustique. Les principales caractéristiques des variétés de menthe comprennent des tiges quadrangulaires et des feuilles opposées, à une seule feuille et à plusieurs branches. De petites fleurs rose pourpre ou blanches sont disposées en épis terminaux ou axillaires ou en capitules. [31]

II.2.2 Origine :

La menthe est une plante vivace appartenant à la famille des labiées. La menthe est présente dans plusieurs régions qui sont considérées comme ses pays d'origine. Ainsi, la liste comprend l'Afrique du Nord, l'Asie et l'Europe mais elle s'est répandue à travers le monde entier [32]

II.2.3 Classification botanique de la plante :

Tableau II.1 : classification de la Mentha Piperita [33]

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

II.2.4 Noms vernaculaires:

Nom italien : Mentha piperita.

Nom Français : Menthe poivrée.

Nom anglais: Mint.

Nom arabe: النعناع



Figure.II.1 Menthe poivrée [34]

II.3 Méthodes d'extraction :

Il existe plusieurs méthodes pour extraire les huiles essentielles. Les principales sont basées sur l'entraînement à la vapeur, l'expression, la solubilité et la

volatilité. Le choix de la méthode la mieux adaptée se fait en fonction de la nature de la matière végétale à traiter, les caractéristiques physico-chimiques, de l'essence à extraire, de l'usage de l'extrait et l'arôme du départ au cours de l'extraction [35].

II.3.1 La distillation :

La méthode d'extraction des huiles essentielles utilisant l'entraînement des substances aromatiques grâce à la vapeur d'eau. La méthode est basée sur l'existence d'un azéotrope de température d'ébullition inférieur aux focuses d'ébullition des deux composés, l'huile essentielle et l'eau, pris séparément. Ainsi, les composés volatils et l'eau distillent simultanément à une température inférieure à 100°C sous pression atmosphérique normale.

II.3.1.1 L'Hydro distillation :

Le matériel végétal est immergé directement dans un alambic rempli d'eau, placé sur une source de chaleur ; le promote est ensuite porté à ébullition. Les vapeurs hétérogènes sont condensées dans un réfrigérant et l'huile essentielle se sépare de l'hydrolat. L'huile essentielle légère que l'eau (sauf quelques rares exemptions), elle surnage au-dessus de l'hydrolat . Cette procédure a été appliquée dans de nombreux travaux [35].

II.4.2. Pourquoi huile essentielle de Menthe :

L'huile de menthe poivrée peut être utilisée pour la synthèse de nanoparticules en raison de sa composition en molécules organiques [36], notamment le Menthol, qui possède des propriétés antibactériennes, antifongiques et antioxydants, ainsi qu'une grande affinité pour les métaux, tels que le zinc et le magnésium.

Le processus de biosynthèse est la voie naturelle de production de molécules complexes dans les organismes vivants. Cependant, la biosynthèse de nanoparticules n'est pas un processus biologique courant. La plupart des méthodes de synthèse de nanoparticules sont basées sur des processus chimiques. Cependant, des études ont montré que certaines huiles essentielles, dont l'huile essentielle de menthe [37] .

peuvent être utilisées pour produire des nanoparticules des métaux tels que le zinc et le magnésium par synthèse verte. La synthèse verte est un processus respectueux de l'environnement et qui utilise des extraits de plantes ou des huiles essentielles pour produire des nanoparticules [38].

L'utilisation de l'huile essentielle de menthe dans la synthèse verte de nanoparticules peut être due à la présence de composés actifs dans l'huile qui facilitent la formation et la stabilisation des nanoparticules.

II.5 Le rôle des métabolites des plantes dans la liaison et la réduction des ions métallique :

Les métabolites des plantes peuvent jouer un rôle important dans la liaison et la réduction des ions métalliques. En effet, certaines molécules produites par les plantes, comme les flavonoïdes, peuvent se lier aux ions métalliques et les rendre plus réactifs. Ceci permet la réduction de ces ions métalliques en nanoparticules métalliques, qui peuvent avoir des applications en nanotechnologie. Les mécanismes précis de cette réduction dépendent de la nature des ions métalliques ainsi que des métabolites impliqués. Les nanoparticules métalliques [39].

II.6. Synthèse Des NPs par Chimie Verte :

Le besoin de biosynthèse de nanoparticules a augmenté étant donné que les processus physiques et chimiques étaient coûteux. Pour réduire les coûts, les chercheurs ont utilisé des extraits de plantes et des microorganismes pour la synthèse de nanoparticules. Les méthodes vertes encouragent les scientifiques à minimiser l'utilisation de produits chimiques toxiques et à réduire la production de déchets en effectuant des opérations en milieu aqueux [39].

La synthèse des nanoparticules de ZnO et MnO 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. La synthèse verte des nanoparticules devance les autres méthodes car elle est simple, rentable et relativement reproductible et se traduit souvent par des matériaux plus stables. Les matériaux à base de plantes semblent être les meilleurs candidats. Ce sont des nanoparticules de production à grande échelle et des alternatives respectueuses de l'environnement aux méthodes physiques et chimiques [40].

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

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

La synthèse verte de nanoparticules est un type d'approche ascendante dans laquelle la réaction principale est la réduction / oxydation. Les physico-chimiques végétaux antioxydants ou les enzymes microbiennes sont généralement responsables de la réduction des composés métalliques dans leurs propres nanoparticules. L'agent actif primordial dans certaines de ces synthèses est les composés phénoliques [39].

II.6.1 Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes :

En général, le mécanisme de bio réduction du métal dans les extraits de plantes comprend trois Phases principales : phase d'activation, phase de croissance et phase de terminaison [41].

➤ **Phase d'activation :**

Il contient des ions minéraux qui récupèrent des précurseurs de sel en fabriquant des récepteurs végétaux. En plus, les ions métalliques passent d'un état d'oxydation monovalent ou binaire à un état de valence, le noyau des atomes des minéraux réducteurs se produit.

➤ **Phase de croissance :**

En référence à la fusion spontanée de nanoparticules, dont les petites nanoparticules fusionnent en particules plus grosses. Elle s'accompagne d'une augmentation de la stabilité thermodynamique des particules.

➤ **Phase de terminaison :**

Les nanoparticules atteignent leur activité maximale possible. Ce processus est affecté par la capacité des extraits de plantes à stabiliser les nanoparticules métalliques. Le procédé de formation de nanoparticules est représenté schématiquement sur la (Figure II.3)

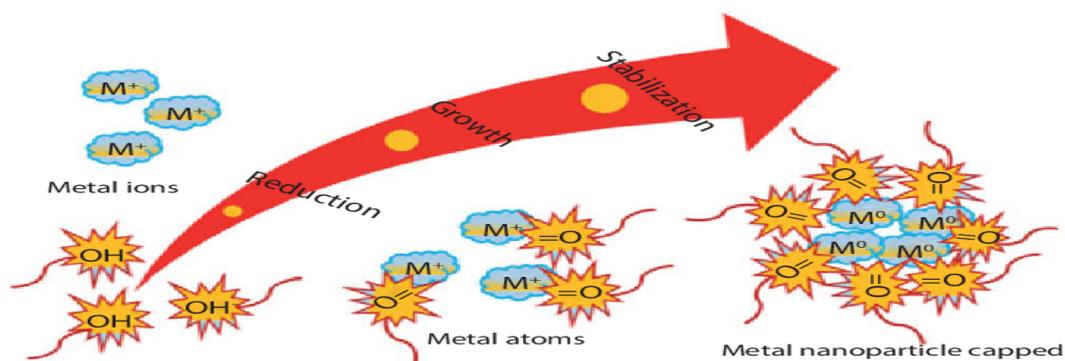


Figure II.2 : Une représentation schématique de la synthèse des nanoparticules métalliques dans un extrait végétal

II.7 Facteurs Influent sur La Formation De NPs Métalliques :

Plusieurs facteurs peuvent influencer la formation de nanoparticules métalliques (NPS) dans les plantes. Certains de ces facteurs incluent :

PH de la solution :

Le pH de la solution peut avoir un impact significatif sur la formation et la stabilité des NPS. Par exemple, des conditions acides peuvent conduire à la formation de NPS plus petits, tandis que des conditions basiques peuvent conduire à la formation de NPS plus grands [39].

Température :

La température à laquelle la synthèse est effectuée peut également affecter la taille et la forme du NPS formé [39].

Présence d'autres substances :

La présence d'autres substances telles que des agents réducteurs, des agents stabilisants ou des agents de coiffage peut également affecter la formation de NPS. Ces substances peuvent aider à contrôler la taille et la forme du NPS formé [39].

Type d'extrait de plante ou de biomolécules utilisées :

Différentes plantes contiennent différentes biomolécules qui peuvent agir comme agents réducteurs, agents stabilisants ou agents de coiffage lors de la synthèse des NPS. Le type d'extrait végétal utilisé peut donc influencer la taille, la forme et la stabilité du NPS formé [40].

Effet du temps :

Comme nous le savons, le temps est l'un des facteurs les plus importants dans la formation de nanoparticules au cours des techniques de biosynthèse. À mesure que la durée de la réaction augmente, plus de nanoparticules sont formée [40]

Concentration du précurseur métallique :

La concentration du précurseur métallique dans la solution peut affecter le taux de formation de NPS, des concentrations plus élevées du précurseur conduisant à une formation plus rapide de NPS [39].

II.8 Techniques de caractérisation :

La caractérisation de nanoparticules synthétisées nécessite différents techniques généralement sont : la spectroscopie UV-Visible, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier(FTIR), Ces techniques sont décrites dans les paragraphes ci-dessous [41].

II.8.1 Spectroscopie UV-visible :

Le spectrophotomètre d'adsorption visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisée pour les substances minérales et organique. Les matériaux absorbent la lumière différemment selon la longueur d'onde de la lumière. Ce phénomène est souvent responsable de la couleur des matériaux quand les absorptions concernent des longueurs d'onde du domaine visible [41].

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

	<i>Visible</i>	<i>Proche UV</i>	<i>UV lointain</i>
<i>Domaine Spectral</i>	<i>800 nm (rouge) – 400 nm (indigo)</i>	<i>400 nm - 200 nm</i>	<i>200 nm – 10 nm</i>

II.8.1.1 Principe :

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2 500 nm par exemple. Ce domaine est illustré figure 3 [41].

Dans cette application, on peut considérer le rayonnement UV-VIS comme une onde électromagnétique qui transporte une énergie E liée à sa fréquence ν par la relation :

$$E = h\nu = hc / \lambda$$

Avec :

h : constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J · s)

c : vitesse de la lumière dans le milieu où se propage l'onde ($c = 3 \cdot 10^8$ m/s dans le vide)

λ : longueur d'onde du rayonnement, exprimée habituellement en nanomètres (nm)

II.8.1.2 Appareillage :

Dans le cadre de notre étude, nous avons mesuré l'absorbance de nos poudres, en utilisant le Spectrophotomètre *UV – Vis* à double faisceau

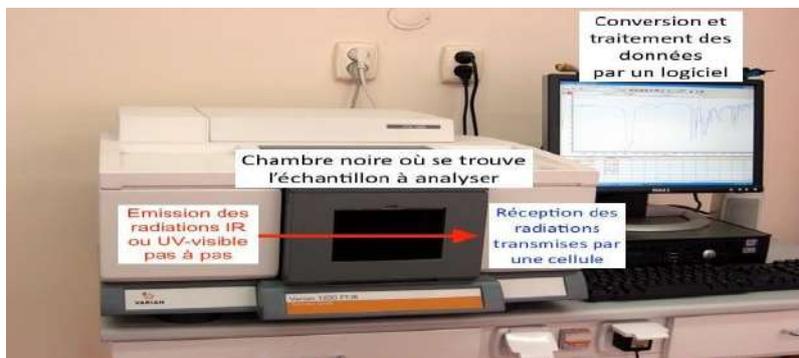


Figure II.3 : spectroscopie UV-Vis

II.8.2 Diffraction des Rayons X(DRX) :

Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique cristallographique qui permet d'étudier la structure cristalline d'un matériau en analysant la diffraction de rayons X qui se produisent lorsque les rayons X passent à travers un matériau cristallin

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 [41].

II.8.2.1 Principe :

La technique consiste à la diffraction des rayons x émis sur la surface d'un échantillon (fig II.5). Cette méthode est très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet la détermination des structures élaborés et identifiées les phases cristallisées présentes en comparaison avec la base des données JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard), elle permet aussi d'estimer les tailles des cristallites. L'orientation du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg [42].

$$n\lambda = 2dhkl \sin\theta$$

Tel que :

D_{hkl} : représente la distance inter planaire du réseau cristallin.

λ la longueur d'onde du faisceau incident.

n un entier qui représentent l'ordre de réflexion.

θ représente l'angle d'incidence des rayons X.

La différence de marche entre deux rayons est égale à $2 dhkl \sin \theta$.

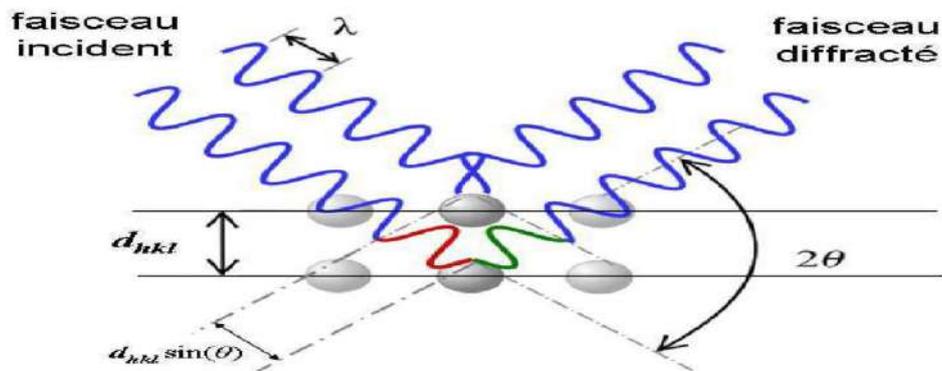


Fig II.4 : Schéma illustrant la loi de Bragg

II.8.2.2 Appareillage :



Figure II.5 : Photographies de (a) : Dispositif de diffraction des rayons X et (b) : Diffractomètre

II.8.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse utilisée pour identifier les fonctions chimiques présentes dans un échantillon [42] [43]. La FTIR utilise des ondes infrarouges pour générer un spectre qui peut être utilisé pour identifier les groupes de liaison fonctionnels dans une molécule. Cette technique est largement utilisée dans les domaines de la chimie, des sciences des matériaux et de la biochimie. Pour effectuer une mesure FTIR, un faisceau infrarouge est dirigé à travers un échantillon et détecté de l'autre côté. Le spectre IR généré est ensuite transformé par une transformée de Fourier pour produire un spectre qui peut être analysé. Des logiciels spécialisés sont utilisés pour identifier les bandes d'absorption dans le spectre et pour déterminer les fonctions chimiques présentes.

II.8.3.1 Principe :

Le principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) repose sur l'envoi d'un rayonnement infrarouge sur un échantillon [43] [44]. Les molécules présentes dans l'échantillon absorbent une partie de ce rayonnement, ce qui se reflète dans un spectre d'absorption infrarouge unique pour chaque échantillon. Le spectromètre FTIR mesure l'intensité de cette lumière absorbée à chaque longueur d'onde, puis utilise une transformée de Fourier (FT) pour convertir cette mesure en un spectre d'absorption infrarouge [43], qui est ensuite comparé à une bibliothèque de spectres pour identifier les composants de l'échantillon.

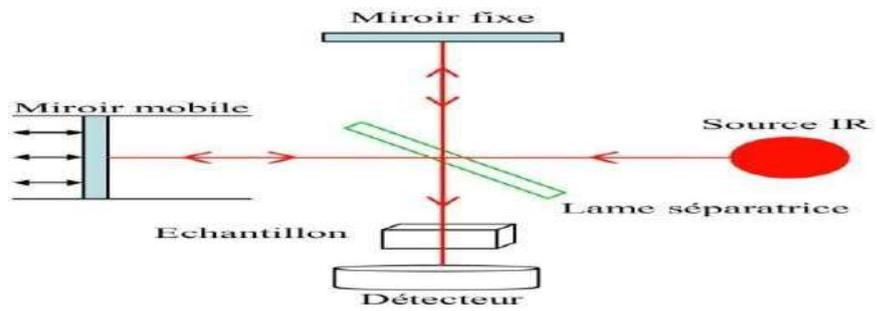


Figure II.6 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

II.8.3.2 Appareillage :



Figure II.7 : Image d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Chapitre III :

Matériels et Méthodes

III.1 Introduction :

La synthèse verte des nanoparticules métalliques a attiré une attention considérable ces dernières années car ces protocoles sont peu coûteux et plus respectueux de l'environnement que les méthodes de synthèse standard.

Dans ce travail, nous avons synthétisé les NPs des différents métaux à l'aide de l'huile essentiel des feuilles de menthe Il est un extrait par la méthode d'hydro-distillation

Nous présenterons par la suite les protocoles d'extraction et les protocoles de synthèse des NPs.

Les NPs des différents métaux préparés ont été caractérisées en utilisant une spectroscopie ultraviolette visible, une diffraction des rayons X sur poudre et une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

III.2 Matériels et Méthodes :

III.2.1 Matériel végétal :

La matériel végétal utilisé dans cette étude est la plante de Menthe.

les feuilles de menthe illustrées dans le figure ci-dessous (**Figure III.2**), ont été récoltées au mois de 01 mars 2023 de la région de ain moussa, située à 18 Km de la wilaya de ouargla.



Figure III.1 : Feuilles de menthe après séchage Pendant 5 jours



Figure III.2: Photographies des feuilles de menthe

III.2.2. Produits chimiques :

- Eau distillée
- Eau bi-distillée

- Acétate de manganese
- Sulfate de manganese
- Acétate de zinc
- Sulfate de zinc
- NaOH
- Huile Essentielle
- Eau de plante

III.2.3. Matériel de laboratoire :

- Béchers.
- Verre de montre.
- Spatule
- Entonnoir
- Erlenmeyer
- Barreau magnétique.
- Papier filtre.
- Eprouvette graduées
- Papier aluminium

III.2.4. Les appareils scientifiques :

- Balance électrique
- Agitateur magnétique
- L'étuve statique

- Bain- marrie agitation.
- Centrifugeuse
- Spectroscopie **Ultra-violet UV**
- Diffractométrie de rayons X (**XDR**)
- Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (**FT-IR**).

III.3 Méthodologie :

III.3.1 Préparation de l'extrait de menthe :

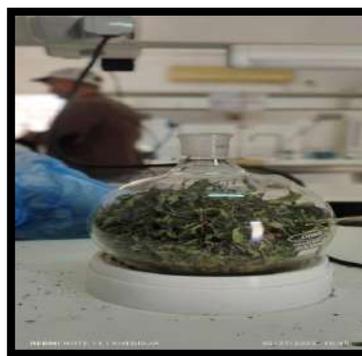
Extraction des huiles essentielles par hydrodistillation :

La matière végétale (50 g), constituée des parties aériennes (feuilles et sommités fleuries) d'espèces étudiées, est introduite dans un ballon de 1 L rempli d'eau jusqu'aux 2/3 de sa capacité. Ce dernier est ensuite mis à ébullition pendant 3 heures. Sous l'action de la chaleur, les cellules sécrétrices de l'huile essentielle éclatent et libèrent des composés organiques volatils. La vapeur d'eau formée entraîne avec elle les composés organiques à l'état gazeux vers le réfrigérant où ils se condensent sous forme de gouttelettes. A fin de séparer les deux phases organique et aqueuse, le distillat a été mis dans une ampoule à décanter et un solvant organique été ajouté. Après que les deux phases soient bien distinctes l'une de l'autre, la phase organique a été récupérée pour passer l'évaporation rotative.

Les figures (a) et (b) montre l'hydrodistillateur de type Clevenger employé dans l'extraction des huiles essentielles.



(a)



(b)

- 01- Chauffe ballon
- 02- Ballon à fond rond
- 03- Support de fixation
- 04- Colonne en verre
- 05- Sortie de l'eau
- 06- Réfrigérant
- 07- Entrée de l'eau
- 08- Distillat (eau + huile essentielle)

1.2.1. Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction d'huile essentielle (HE) est défini comme étant le rapport entre la masse de l'huile récupérée (MHE) et la masse de la matière végétale (MV) séchée à l'air libre, exprimées dans la même unité de masse. Le rendement en HE exprimé en pourcentage est donné par la relation suivante :

$$R\% = (MHE / Mv) \times 100$$

III.3.2. Préparation des échantillons :

III.3.2.1. Préparation des NPs de Mn :

Nous avons pesé 1.85 g de Manganèse sulfate puis ajouté 100 ml d'eau Bi-distillée. Nous faisons la même chose avec l'acétate de Manganèse en mettant 3.48 g.

III.3.2.2. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de Mn :

Tous les sels métalliques utilisés dans l'expérience proviennent de sources commerciales et sont utilisés sans autre purification.

On prépare deux solutions aqueuse de différents sels métalliques telle que l'acétate de Manganèse ($Mn(C_2H_3O_2)_4 \cdot 4H_2O$) et sulfate de Manganèse ($MnSO_4$). Le volume de chaque solution aqueuse est 100 ml.

100 ml de chaque sel de Manganèse préparé été mélangé avec 10 ml d'extrait De menthe.

Une solution de (NaOH) a été ajoutée goutte à goutte au mélange pour régler le pH des solutions, il était à 10.20.

Les deux solutions homogènes sont placées sur un bain magnétique et Enveloppez-le avec du papier d'aluminium et laissez-le agiter pendant 6 heures à 70°C. Les mélange obtenus ont été recueillis par centrifugation à 20 tr/min pendant 10 minutes, puis lavé à l'eau distillée pour éliminer tout résidu de l'extrait et séché à 62°C. Les poudres ainsi obtenues ont été stockées dans des récipients pour différentes caractérisations. [45]

III.3.2.3. Préparation des NPs de Zn :

Nous avons pesé 5.12 g de sulfate de zinc puis ajouté 100 ml d'eau Bi-distillée. Nous faisons la même chose avec l'acétate de zinc en mettant 2.62 g.

III.3.2.4. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de Zn :

Tous les sels métalliques utilisés dans l'expérience proviennent de sources commerciales et sont utilisés sans autre purification.

On prépare deux solutions aqueuse de différents sels métalliques telle que l'acétate de zinc déshydratant ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$) et sulfate de zinc (ZnSO_4). Le volume de chaque solution aqueuse est 100 ml.

100 ml de chaque sel de zinc préparé été mélangé avec 10 ml d'extrait De menthe. Une solution de (NaOH) a été ajoutée goutte à goutte au mélange pour régler Le pH des solutions, il était à 9.98.

Les deux solutions homogènes sont placées sur un bain magnétique et Enveloppez-le avec du papier d'aluminium et laissez-le agiter pendant 6 heures à 70°C.

Les mélange obtenus ont été recueillis par centrifugation à 20 tr/min pendant 10 minutes, puis lavé à l'eau distillée pour éliminer tout résidu de l'extrait et séché à 62°C. Les poudres ainsi obtenues ont été stockées dans des récipients pour différentes caractérisations.[45]

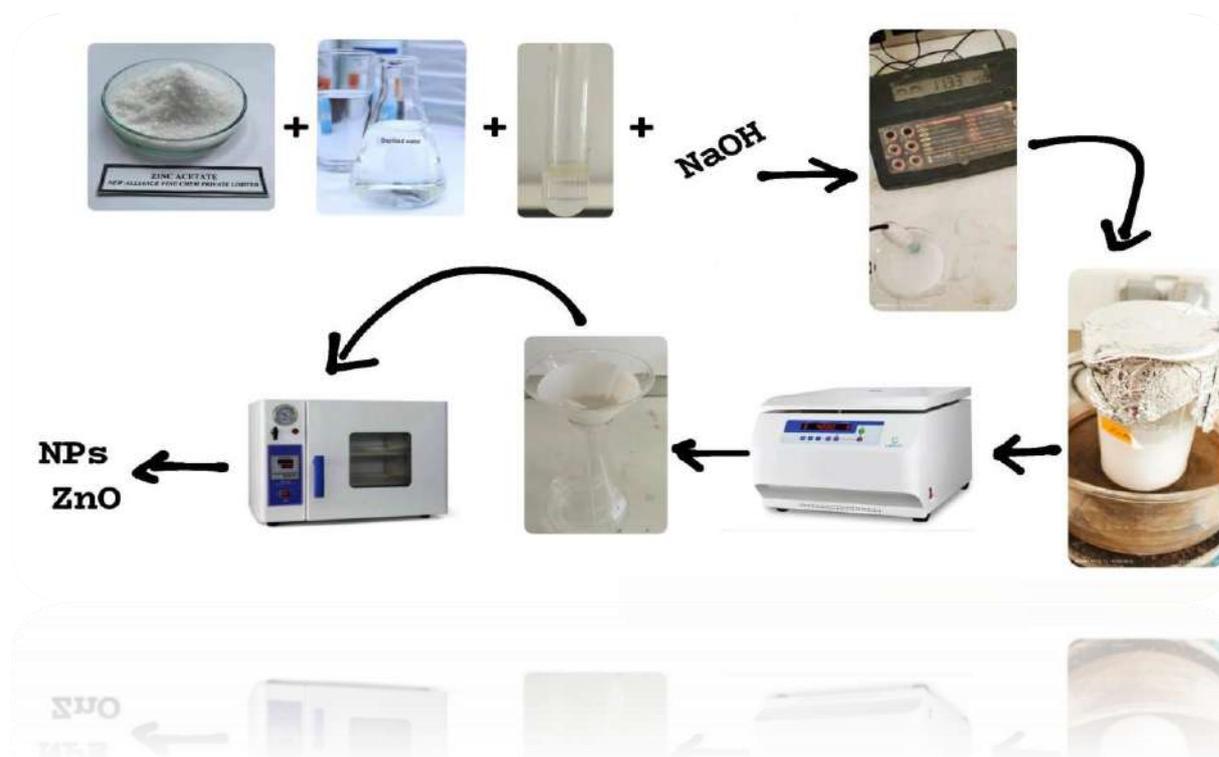


Figure III.3 : Différents étapes de la Biosynthèse

Tableau IV.1 : Buts des étapes de mode opératoire

À faire	But
* Appareil de clevenger	Pour faciliter l'extraction d'huile essentielle
* Mélanger sous agitation magnétique pendant 6 hours	Formation des nanoparticules
* Filtration	Pour éliminer les déchets
* Séchage 62°C	Pour éliminer l'eau
* Centrifugation	Pour séparer les particules de l'eau bi-distillée

III.4. Synthèse des nanoparticules par chimie verte :

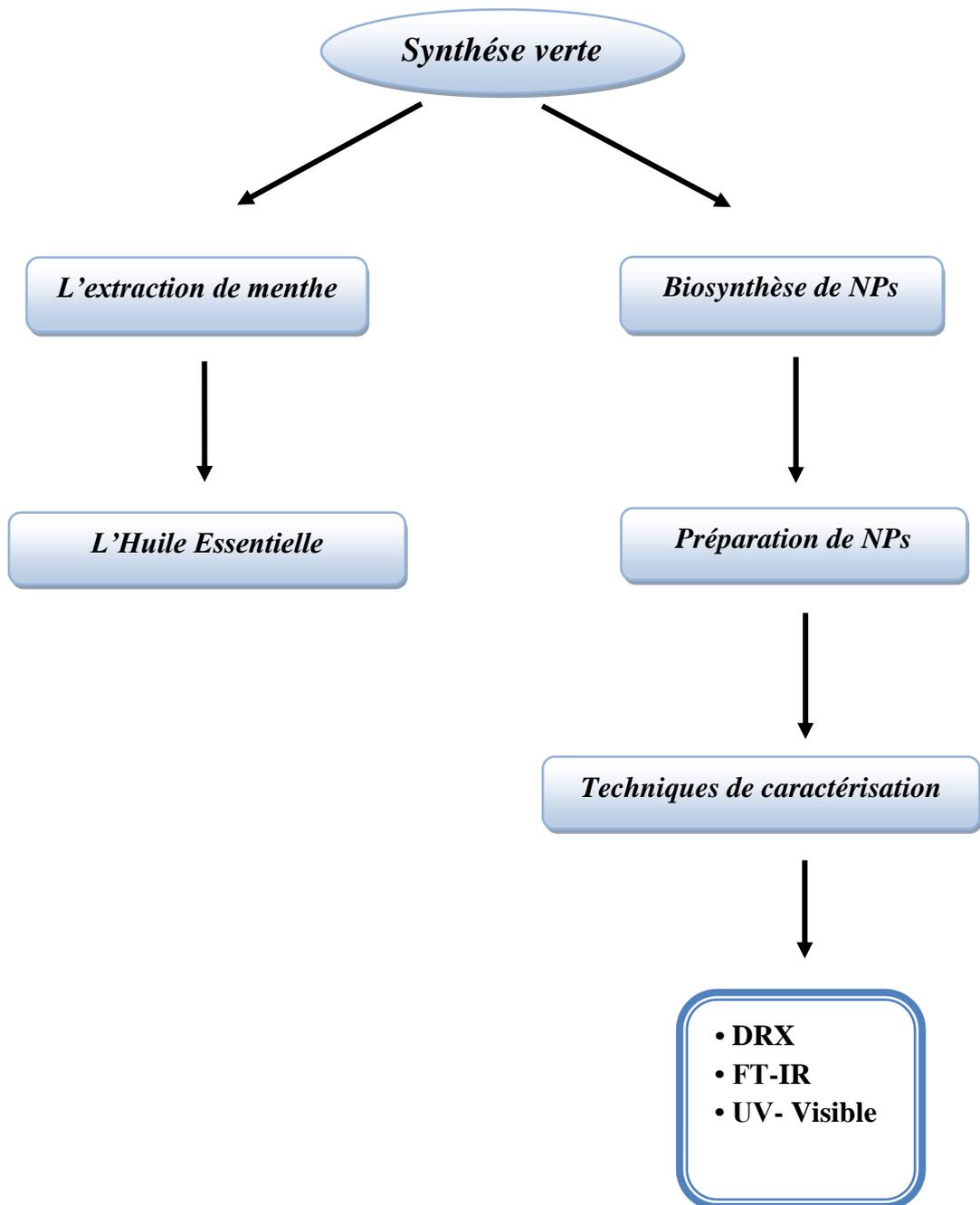


Figure III.4 : Différents étapes de ce chapitre

Chapitre VI :

Résultats et Discussion

IV.1 Rendement d'extraction d'huile essentiel de menthe :

Après le processus de distillation et d'extraction de l'huile de menthe poivrée, nous avons calculé le rendement comme suit :

$$R\% = (MHE / M v) \times 100$$

$$R\% = (0.27 / 100) \times 100 = 0.27\%$$

Tableau IV.1 le rendement d'extraction d'huile essentiel de menthe

Huile essentielle	Rendement %
Plante de menthe	0,27

VI.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X :

L'objectif c'est la vérification que la poudre résultante sont formée par les nanoparticules de zinc et de magnésium.

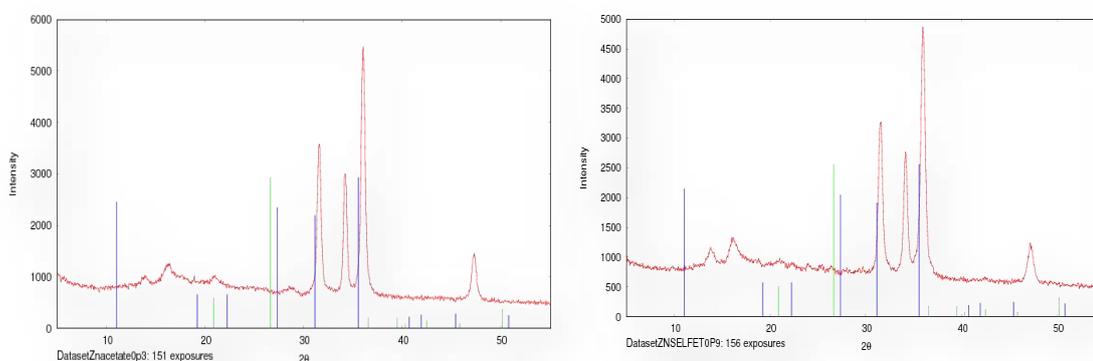


Figure IV.1: Diffraction des rayons X des nanoparticules de Zn

Diffraction des rayons X de poudres composées avec de l'huile de menthe poivrée tous les pics sont représentés sur la figure IV.1

La diffraction des rayons X montre une bonne qualité Cristallisation du produit (acétate et sulfate) de zinc avec des pics très spécifiques (31.5), (33.6), (35.8) qui sont les plus élevés intensité maximale. Les pics de diffraction indiquent une bonne cristallisation des nanoparticules.

Programme origine :

C'est un programme qui dessine les diagrammes de résultat de DRX à partir d'un tableau des chiffres de DRX et aussi il calcule le nombre de FWHM (full width at half maximum) pour trouver le D (la taille de cristal).

La formule de Scherrer pour calculer la taille de la particule :

On calcule la taille de la nanoparticule en utilisant la formule de Scherrer [46] :

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

D = la taille des cristaux (nm)

θ = est l'angle de diffraction

k = Constante de Scherrer proche de 1 prend en général la valeur 0.9

λ = longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 0.15406$ nm)

β = largeur à mi-hauteur de la réflexion à l'angle de Bragg 2θ . (FWHM(β)) la largeur à mi-hauteur (en rad) du pic)

Exemple de calcul de la taille d'une particule :

On prend le plus grand pic comme un exemple pour calculer la taille des particules. La largeur à mi-hauteur et la position du pic sont estimées en utilisant le logiciel 'Origin 2017'

L' exemple de Zn acétate :

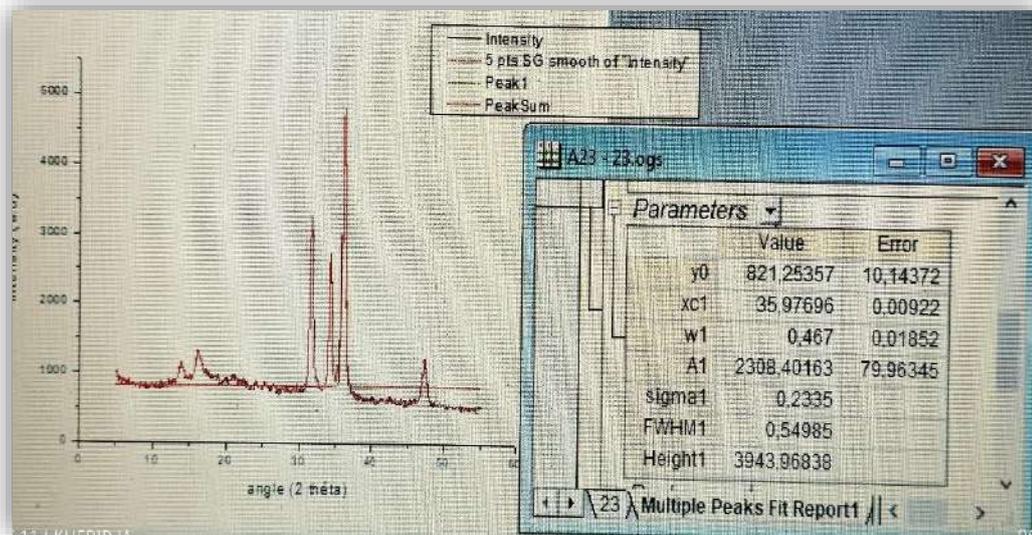


Figure IV.2 : illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du pic le plus grand

$$2\Theta = X_c = 35.97 \longrightarrow \Theta = X_c/2 = 35.97/2 = 17.985^\circ = 0.31389 \text{ rad}$$

$$\text{FWHM} = 0.54985^\circ = 0.009596 \text{ rad}$$

$$\text{Avec } \lambda = 1.54178 \text{ \AA} = 0.154178 \text{ nm} \quad \text{et} \quad K = 0.9$$

Donc :

$$D = \frac{0.9 \cdot 0.154178}{0.009596 \cdot \cos(0.31389)} = 14.46 \text{ nm}$$

Pour confirmer la synthèse et la pureté des nanoparticules d'oxyde de zinc, EDX a été réalisée. Les échantillons de spectres de zinc (Zn) et magnésium (Mn) ont été traités au hasard avec EDX.

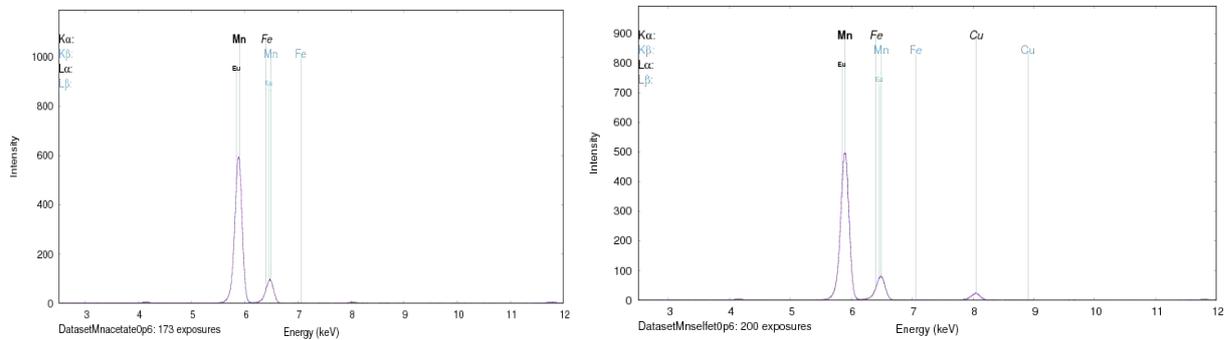


Figure IV.3 : EDX de nanoparticules de Mn

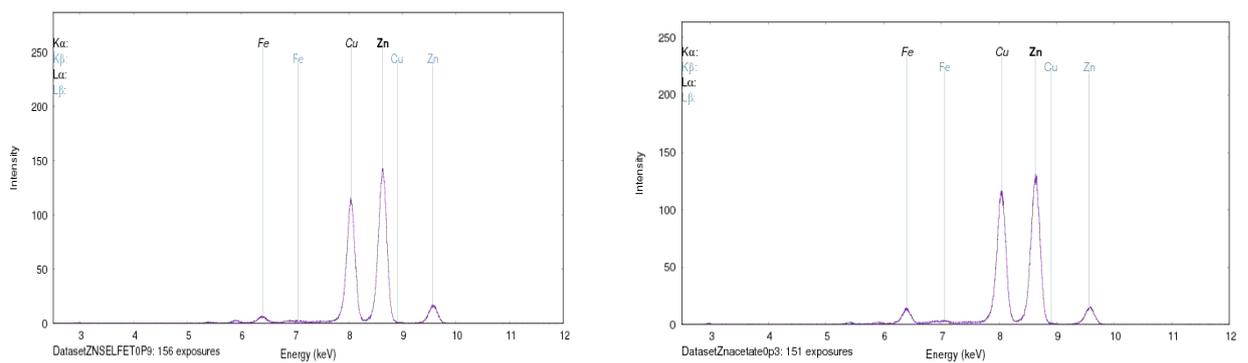


Figure IV.4: EDX de nanoparticules de Zn

Figure IV.3 : Montre le spectre EDX des NP Mn des pics clairs ont été obtenus à partir de Mn Avec de très petits pics de fer (Fe) et de cuivre(Cu) comme impuretés, c'était dans une plage acceptable.

Figure IV.4: Montre le spectre EDX des NPs Zn. L'EDX a été utilisé pour déterminer la composition élémentaire présente dans les échantillons, des pics clairs de Zn et avec de petits pics de cuivre (Cu) et de fer (Fe) ont été obtenus. Alors que les composants (Cu et Fe) mineurs présents dans les Zn-NPs étaient dus à la présence d'huile de menthe poivrée.

VI.1.2. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge :

La figure IV.5 montre De plus, le spectre infrarouge d'HE avant utilisation montre de forts pics et bandes à 3402.2, 2927.7, 1635.5, 1392.5, 1110.9et 601.7, cm-1.

les spectres infrarouges de l'huile essentielle de menthe poivrée, avant son utilisation et le produit synthétisé à base de différents sels le métal qui a été séché à 70°C avant utilisation montre une large gamme la vibration étendue correspond à 3402.2 cm⁻¹ O—H doit être édité dans les liensla molécule et le groupe O—H. Les bandes de 2927.7, 1635.5, 1392.5 à 1110.9cm⁻¹ représentent les hydrocarbures saturés C—H (Csp³-H), le groupe carbonyle (C=O),C=C et les liaisons C—OH, respectivement [47].

Il culmine autour de 1000-500 cm^{-1} identifié dans la région des empreintes digitale Oxydes métalliques qui sont généralement définis par leurs bandes d'absorption internes moins de 1000 cm^{-1} générés par des vibrations interatomiques, par conséquent, les pics sont dus à vibration C-O-C et est attribué aux différentes fonctions aromatiques dans lesquelles ils coexistent extrait [48,49]. Tous les échantillons montrent des ligaments à 601.7 cm^{-1} attribué à vibrations de flexion de Zn, confirmant sa formation.

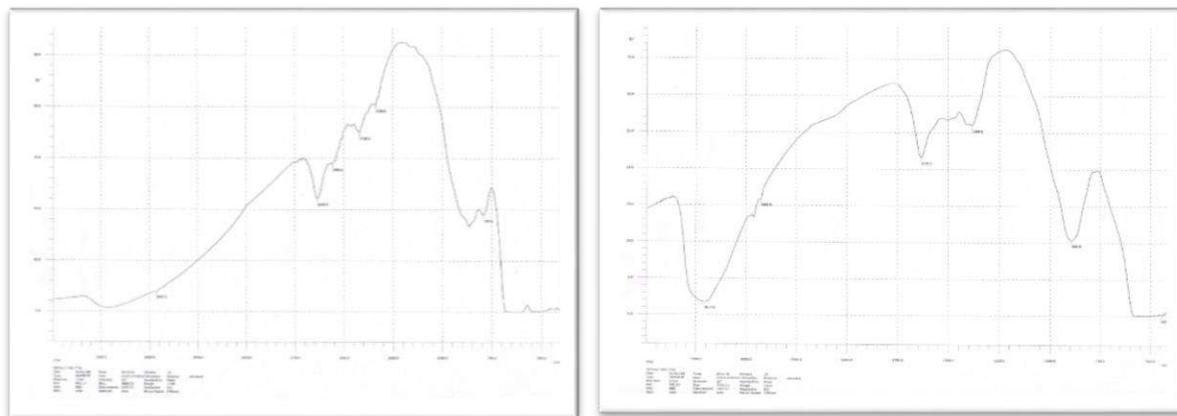


Figure IV.5: Spectre FTIR des NPs Mn synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 2h

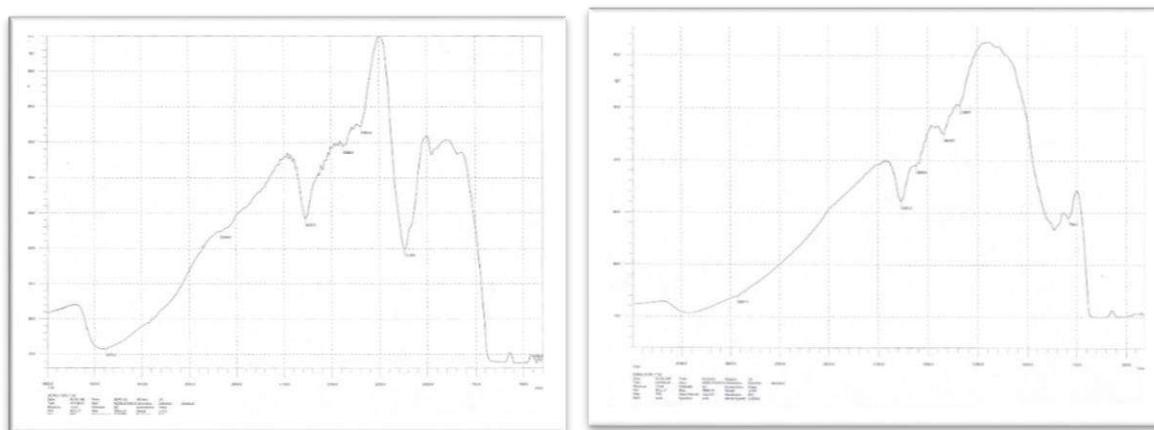


Figure IV.6: Spectre FTIR des NPs Zn synthétisée à 70 °C traité à 400 °C pendant 2h

VI.1.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible :

UV-Vis de la solution de nanoparticules d'oxyde de zinc et de magnésium synthétisé, à l'aide d'huile de menthe poivrée.

Étudier les propriétés optiques de solutions de nanoparticules de zinc et de magnésium formées dans trois expériences, qui sont l'expérience 1 (0,01 d'huile de menthe et d'eau distillée), l'expérience 2 (0,01 d'huile de menthe + eau Bi-distillée) et l'expérience 3 (l'hydrolat + l'eau distillée). L'intensité de la lumière absorbée par ces solutions augmente avec l'augmentation de la concentration du rendement en oxyde de zinc et en oxyde de magnésium dilué dans la préparation particules.ces projet sou La lumière absorbée est principalement due à l'augmentation des nanoparticules de zinc ou de magnésium formées après réaction avec l'huile de menthe poivrée.

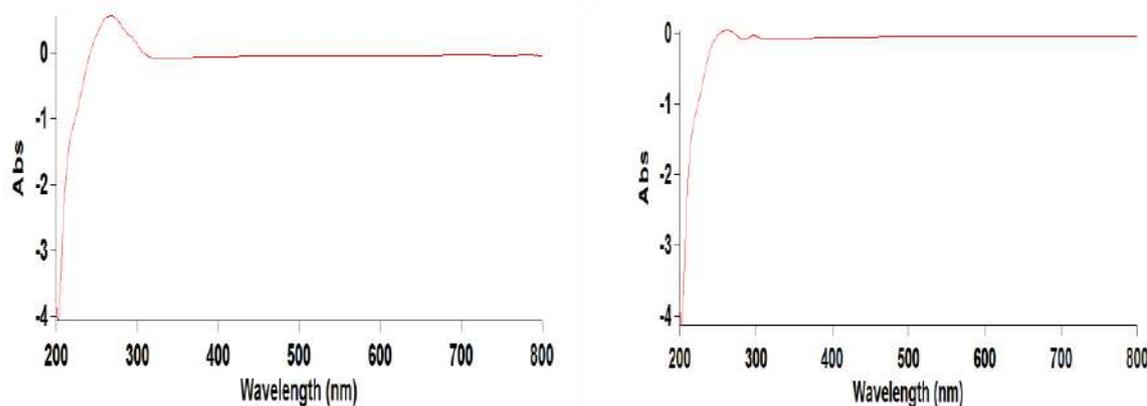


Figure IV.7: Les spectres d'absorbance par spectroscopie UV-vis pour les NPs Mn

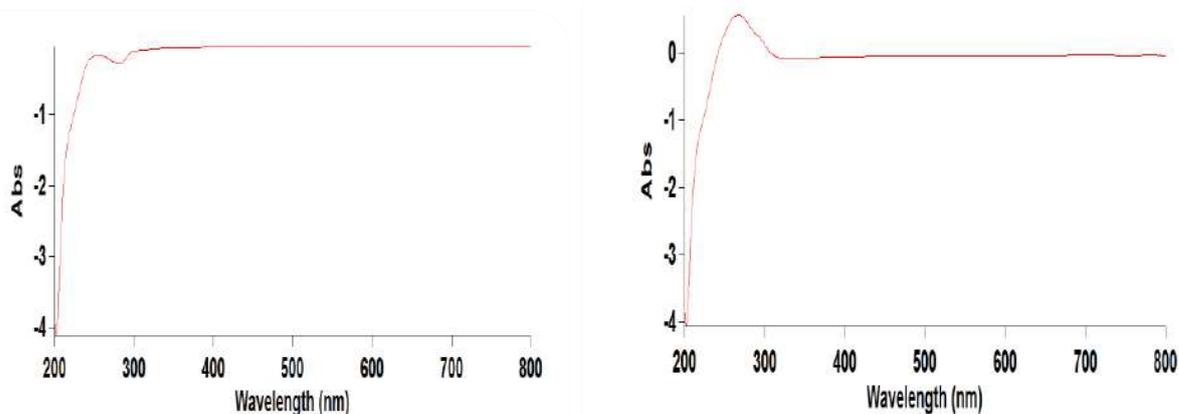


Figure IV.8: Les spectres d'absorbance par spectroscopie UV-vis pour les NPs Zn

- La spectroscopie UV-vis des NPs de Mn (Figure IV.7) montre des maxima d'absorption à 250 et 300 nm [52].

Les nanoparticules montrent des pics d'absorption à 250 nm indiquant la formation de nanoparticules de Mn et aucun autre pic n'a été observé dans le spectre indiquant la haute pureté des nanoparticules de Mn [50].

- Des nanoparticules à 250 nm ont été rapportées ailleurs. Le pic d'absorption des nanoparticules de Zn se situe entre 250 et 300 nm. La différence de pic d'absorption est due à la différence de taille des particules [51]

IV.1.4 Poin de fusions :

Le point de fusion est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide. Il s'agit d'une propriété physique caractéristique de la matière [53]. Par exemple la figure IV.9 représente le point de fusion d'oxydes de zinc.



La figure IV.9 : le point de fusion de nanoparticules de Zn acetate

TableauIV.2 : Différents points de fusion des métaux avant et après synthèse

exepérience d'huile de menthe + eau Bi-distillée	nanoparticule	Piont de fusion	metale	Pion de fusion
	Zn sulfat	116.8°C	Zn sulfat	680°C
	Zn acetate	116.4°C	Zn acetate	237°C
	Mn acetate	116.8°C	Mn acetate	80°C
	Mn sulfat	53°C	Mn sulfat	1.124°C

- On observe un changement du point de fusion du métal avant et après synthèse. Cela indique qu'il y a une différence et que les propriétés du métal brut ont changé en d'autres nouvelles propriétés en raison de la formation de nanoparticules.

VI.7 Mécanisme de Formation des NPs par des Feuilles de Menthe :

Le processus de formation des nanoparticules en solution est très complexe que la formation de nanoparticules métalliques.

Dans les plantes et les extraits des plantes se déroule en trois étapes principales et de nombreux paramètres peuvent interférer avec la formation des nanoparticules tel-que : la température, la concentration, la nature des réactifs et l'agent réducteur.

Références Bibliographiques

- [1] Ahmed S, Ahmad M, Swami BL, Ikram S (2016a) A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise. *J Adv Res* 7:17–
- [2] KHIARI Mohamed (2018) Etude de l'effet de Mentha et Pistacia sur la toxicité du Nickel (UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA).
- [3] K. Sadaiyandi, A. Kennedy, S. Sagadevan, Z. Z. Chowdhury, M. R. B. Johan, F. A. Aziz, et al., "Influence of Mg doping on ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic evaluation and antibacterial analysis," *Nanoscale research letters*, vol. 13, p. 229, 2018.
- [4] L. Xu, G. Zheng, J. Miao, and F. Xian, "Dependence of structural and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films on sol concentration," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 7760-7765, 2012.
- [5] O. Salata, « APPLICATIONS DE NANOPARTICULES EN BIOLOGIE ET EN MEDECINE,» *J Nanobiotechnology*, 2004.
- [6] Sachindri Rana ; P.T.Kalaichelvan, «ÉCOTOXICITE DES NANOPARTI-CULES,» pp. 1-11, 2013.
- [7] M. Tchangna, « LES NANOTECHNOLOGIES ET LES RISQUES DE SA-NTE,» *Nature*, pp. 1-42, 2008.
- [8] <http://www.lepointveterinaire.fr/images/769/d99b785330e995ae764005310534a.jpg>
- [9] Stéphanie GEORGE, Nicolas LAMPROYE, «Caractérisation des nano-objets, .». *Tech L'ingénieur*.
- [10] S. Foss Hansen, B.H. Larsen, S.I. Olsen, A. Baun, Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials, *Nanotoxicology*, 1 (2007) 243-250.
- [11] R. P. Feynman, *J. MicroelectromechanicalSyst.* 1, 60 (1992).
- [12] Patra, J.K. and K.-H.J.J.o.N. Baek, *Green nanobiotechnology: factors affecting synthesis and characterization techniques.* 2014. 2014
- [13] S. Lacombe and N. Keller, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 3651 (2012).
- [14] A. Mills, S. Lee, A. Lepre, I. P. Parkin, and S. A. O'Neill, *Photochem .Photobiol. Sci.* 1, 865 (2002).

- [15] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95, 69 (1995)
- [16] <https://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/terminologie-definition.html>
- [17] Rahal, H. and S. Messoud, "l'Effet d'une Nanoparticule Sur des paramètres de toxicité Chez un indicateur de pollution" *Helix aspersa*". 2020, Université laarbi tebessi tebessa .
- [18] Roman, J., *Détection et analyse électrique de nanoparticules grâce à un nanopore solide et intégration microfluidique*. 2018, Université Paris- Saclay (ComUE) .
- [19] E.-A. Moustafa, A. Noah, K. Beshay, L. Sultan, M. Essam, O. Nouh, *Investigating the Effect of Various Nanomaterials on the Wettability of Sandstone Reservoir*, *World Journal of Engineering and Technology*, Vol.03No.03 (2015) 11, p.117.
- [20] Hassan PA, Kulshreshtha SK, "Modification to the cumulant analysis of polydispersity
- [21] A. de l'Afset, R.d.E. Collective, *Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement*, *La Doc. Fr*, 3 (2010) 36-37
- [21] Sista Kameswara Srikar et all *Green and Sustainable Chemistry*, 2016
- [22] G. Chuto et P. Chaumet-Riffaud, « Les nanoparticules », *Médecine Nucl.*, vol. 34, no 6, p. 370-376, juin 2010, doi: 10.1016/j.mednuc.2010.03.003.
- [23] C. P. Poole et F. J. Owens, *Introduction to nanotechnology*. Hoboken, NJ: J. Wiley, 2003.
- [24] E.Roduner, «LA TAILLE COMPTE: POURQUOI LES NANOMATERIAUX SONT DIFFERENTS,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, pp. 583-592, 2006.
- [25] Paul JA Borm, David Robbins, Stephan Haubold, Thomas Kuhlbusch, Heinz Fissan, Ken Donaldson, Roel Schins, Vicki Stone, Wolfgang Kreyling, Jurgen Lademann, Jean Krutmann, David Warheit et EvaOberdorster, «LES RISQUES POTENTIELS DES NANOMATERIAUX,» *areview carried out for ECETOC*, pp. 7-10, 2006.
- [26] Hassan PA, Kulshreshtha SK, "Modification to the cumulant analysis of polydispersity
- [27] S. Lanone, J. Boczkowski, *Applications utilisant les nanotechnologies, par secteur d'activité Questions de santé publique*, France, (2010), pp. 1-4.

- [28] SK.Jana , B.Chakravarty ,K. Chaudhury , «LETROZOLE ET LES NANOPARTICULES DE PLGA CHARGEES DE CURCUMINE: UNE STRATEGIETHERAPEUTIQUE POUR L'ENDOMETRIOSE,» J Nanomedine Biotherapeutic Discov , vol. 4, p. 123, 2014.
- [29] CP. Reis,S. Candeias , C.Fernandes , N.Martinho , N.Aniceto , et al. , «NANOPARTICULES D'IBUPROFENE POUR ADMINISTRATION ORALE: PREUVE DE CONCEPT,» J Nanomedine Biotherapeutic Discov, vol. 3, p. 119, 2013.
- [30] NEI.Said,AT.Kassem,HF.Aly,«NANOEMULSION POUR LA NANOTECHNOLOGIE SYNTHESE A CONTROLE DE TAILLE DES NANOPARTICULES DE PD (II) VIA LA MEMBRANE LIQUIDE NANOEMULSION,» J Membra Sci Technol, vol. 3, p. 125, 2013.
- [31] KHEMISSAT, G., & ALLOUNE, M. *Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules à l'aide de d'extrait de menthe*
- [32] GUERRAM, Abdelmadjid. Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera L et leur applications. Diss. Faculté des Sciences et de la technologie, 2022.
- [33] SADOUKI, OUIDAD, and ZOHRA MEHIRIS. Caractérisation et activité antioxydante des nanoparticules synthétisées à partir d'extrait aqueux de deux plantes aromatiques. Diss. Université KASDI-MERBAH Ouargla.
- [34] Etude De L'effet De Mentha Et Pistacia Sur La Toxicité Du Nickel. 2017. Thèse de Doctorat. ASJP. Chimie. Université Badji Mokhtar - Annaba. N.
- [35] Nabil Bousbia. Extraction des huiles essentielles riches en anti oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Autre. Université d'Avignon, 2011. Français. FfNNT : 2011AVIG0243ff. fftel-00915117f
- [36] Kfoury, Miriana. "Préparation, caractérisation physicochimique et évaluation des propriétés biologiques de complexes d'inclusion à base de cyclodextrines : applications à des principes actifs de type phénylpropanoïdes." Université du Littoral Côte d'Opale, 2015.
- [37] Hana, CHEBBOUR Aicha. "Etude des huiles essentielles de la plante mentha piperita et tester leurs effets sur un modèle biologique des infusoires."

- [38] التتجاني, محمد, التتجاني, محمد العيد & محمد العيد (2018). Synthèse de nanoparticules de ZnO par l'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera. L.
- [39] BARANI, Djamel. Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera. L. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2020.
- [40] بن مية, صباح, بوحفص, ياسمينة, & فزاعي (2020). État de l'art sur la synthèse verte de nanoparticules de ZnO.
- [41] <https://www.airproducts.fr/applications/fourier-transform-infrared> spectroscopy
- [42] <https://filab.fr/nos-moyens-techniques/laboratoire-danalyses-chimiques-par-irtf-ftir/>
- [43] <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>
- [44] <https://www.mesures.com/guides-d-achat/les-spectrometres-infrarouges-a-transformee-de-fourier/>
- [45] TEDJANI Mohammed, TEDJANI Mohammed Laid, TOUATI Brahim Omar. Synthèse de nanoparticule de ZnO par l'extrait de Feuilles de Phoenix Dactylifera.L : Caractérisation par spectroscopie ultra-violet [Mémoire de Master]. Eloued, Faculté De La Technologie ; 2018.
- [46] S.A. Speakman, Estimating crystallite size using XRD, MIT Center for Materials Science and Engineering, (2014) 03-08.
- [47] BARANI, D. (2020). Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix Dactylifera. L (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [48] N. Matinise, X. Fuku, K. Kaviyarasu, N. Mayedwa, and M. Maaza, "ZnO nanoparticles via Moringa oleifera green synthesis: Physical properties & mechanism of formation," Applied Surface Science, vol. 406, pp. 339-347, 2017

- [49] M. Ganesh, S. G. Lee, J. Jayaprakash, M. Mohankumar, and H. T. Jang, "Hydnocarpus alpina Wt extract mediated green synthesis of ZnO nanoparticle and screening of its anti-microbial, free radical scavenging, and photocatalytic activity," *Biocatalysis and agricultural biotechnology*, vol. 19, p. 101129, 2019.
- [50] S, SATHYA. Peg Functionalized Magnesium Oxide Nanoparticles Using Aloe vera Extract. *Int. J. Recent Sci. Res.*, 2019, 10.3: 31422-31424.
- [51] Singh, D. K., Pandey, D. K., Yadav, R. R., & Singh, D. (2012). A study of nanosized zinc oxide and its nanofluid. *Pramana*, 78, 759-766.
- [52] Sour, M., Hoseinpour, V., Shakeri, A., & Ghaemi, N. (2018). Optimisation of green synthesis of MnO nanoparticles via utilising response surface methodology. *IET nanobiotechnology*, 12(6), 822-827.
- [53] <https://www.alloprof.qc.ca/fr/eleves/bv/sciences/le-point-de-fusion-s1015>

Conclusion Générale

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

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

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

Les nanoparticules d'argent préparés sont caractérisées par spectrophotométrie UV-vis, FTIR, et DRX. La propriété de résonance plasmonique de surface intense entre 300 et 400 nm des nanoparticules synthétisées a été étudiée par spectroscopie UV-Vis.

Les résultats ont montré que ces particules pourraient être synthétisées aux conditions optimales qui conduisent à former des nanoparticules de ZnO ayant 20.31 (nm) comme une taille moyenne. Elles sont utilisées dans le domaine du raffinage comme catalyseur et dans le domaine de la pétrochimie comme antioxydant grâce à ces propriétés qui sont caractérisées à l'aide de spectroscopies UV-Vis , FTIR et DRX.

Le protocole présenté ici pour la synthèse des Mn, Zn NPs peut être étendu à d'autres NPs métalliques en raison du fait que l'huile essentielle de menthe est fortement oxydé dans la nature et est très susceptible de réduire les métaux dans des conditions physiologiques. De plus, son abondance et son faible coût rendent également l'huile essentielle de menthe potentiellement attrayant pour la mise à l'échelle de nanomatériaux métalliques pour explorer diverses applications catalytique

Résumé :

La nanotechnologie est un domaine multidisciplinaire, car elle combine les connaissances de différentes disciplines : la chimie, la physique et la biologie, entre autres. Le développement de la nanotechnologie verte génère l'intérêt des chercheurs pour la biosynthèse écologique des nanoparticules. Dans cette étude, la biosynthèse de nanoparticules Pour différents métaux stables a été réalisée en utilisant l'huile essentielle de menthe. Ces nanoparticules biosynthétisées ont été caractérisées à l'aide du spectrophotomètre **UV-vis** , de la diffraction des rayons X (**XRD**) et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**). La stabilité des nanoparticules pour différent métaux bioréduite a été analysée à l'aide de spectres d'absorption **UV-vis**, On a observé que l'extrait des feuilles de menthe peut réduire les ions des différent métaux dans les nanoparticules dans une heure du temps de réaction à température **70°C**. Ainsi, cette méthode peut être utilisée pour la biosynthèse rapide et écologique de nanoparticules des différent métaux stables de taille **4-30 nm**

Mots clés : nanoparticules, Différents métaux, synthèse verte, feuilles de menthe, huile essentielle

Abstract:

Nanotechnology is a multidisciplinary field because it combines the knowledge of different disciplines: chemistry, physics and biology, among others. The development of green nanotechnology is generating research interest in the ecological biosynthesis of nanoparticles. In this study, the biosynthesis of stable various metals nanoparticles was carried out using Mint Essential Oil. These biosynthesized nanoparticles were characterized by the use of the **UV-vis** spectrophotometer, X-ray diffraction (**XRD**) and Fourier transform infrared spectroscopy (**FTIR**). The stability of the various metals nanoparticles was analyzed using **UV-Vis** absorption spectra. It has been observed that Mint essential oil sheet extract can reduce various metals ions to nanoparticles within one hour of reaction time at **70 ° C**. Thus, this method can be used for the rapid and ecological biosynthesis of stable various metals nanoparticles of size **4-30 nm**

Key words: nanoparticles, various metals, Green synthesis, Mint, essential oil.

ملخص

النانونتكنولوجيا هو مجال متعدد لأنه يجمع بين المعرفة من مختلف التخصصات الكيمياء والفيزياء والبيولوجيا كما أن تطور تكنولوجيا النانو الخضراء يسلط الضوء على التركيب الحيوي البيئي للجسيمات النانوية. في هذه الدراسة تم إجراء التركيب الحيوي للجسيمات النانوية لمختلف المعادن المستقرة باستخدام الزيت الأساسي للنعناع وقد تم دراسة خصائص هذه الجسيمات باستخدام الأشعة فوق بنفسجية (**UV-Vis**) والأشعة المرئية السينية (**XRD**) ومطياف الأشعة تحت الحمراء (**FTIR**) تم تحليل استقرار الجسيمات النانوية باستخدام مطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية وقد لوحظ أن الزيت الأساسي للنعناع يمكن أن يختزل ايونات المعادن الى جسيمات نانوية خلال ساعة واحدة من زمن التفاعل عند 70 درجة مئوية و هكذا اكدت **FTIR** توليف **NPs** المعادن و بالتالي يمكن استخدام هذه الطريقة للتجميع الحيوي السريع البيئي للجسيمات النانوية لمختلف المعادن المستقرة من حجم 4-30 نانومتر.

الكلمات المفتاحية: جسيمات النانو , معادن مختلفة , التوليف الاخضر , اوراق النعناع , الزيت الاساسي.