

N° d'ordre :

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de L'enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique  
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب  
Université Ain Témouchent-Belhadj Bouchaib



Faculté : des Sciences et de la Technologie  
Département : Sciences de la Matière  
Laboratoire : Chimie Appliquée



## THESE

Présentée pour l'obtention du **diplôme de DOCTORAT**

**Domaine** : Sciences de la Matière

**Filière** : Chimie

**Spécialité** : Chimie Organique et Macromoléculaire

**Par** : Mme TAIEB AMARA Yousra

## Intitulé

**Synthèse et activité biologique de nano-composite à base des nanoparticules d'argent**

Soutenue publiquement, le 11 /12 /2024 , devant le jury composé de :

Nom & Prénom(s)	Grade	Qualité	Etablissement de rattachement
Mr. BELARBI Lahcen	Pr	Président	Université d'Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib
Mr. BOUSSLEM Smain	Pr	Rapporteur	Université d'Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib
Mme. KERMEZLI Fatima Zohra	MCB	Co-rapporteur	Université Hassiba Ben Bouali -Chlef
Mme. KIBOU Zahira	Pr	Examinatrice	Université d'Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib
Mr. BENYOUCEF Abdel Ghani	Pr	Examineur	Université Mustapha Stambouli Mascara
Mr. BEGUELA Belkacem	Pr	Examineur	Université Tlemcen
Mr. SOUFI Kacimi	Pr	Invité	Université d'Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib

Année Universitaire : 2024/2025

## REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse : le Professeur BENGUELA Belkacem, le Professeur BENOUCHEF Abdel Ghani, le Professeur KIBOU Zahira, ainsi que le Professeur SOUFI Kacimi et le professeur BELARBI Lahcen , en leur qualité de rapporteurs. Je souhaite également adresser mes remerciements au Professeur FATIH Şin pour m'avoir accueillie au sein de son équipe (SRG du Laboratoire Nanobiotechnology de l'université Dumlupinar à Kütahya, Turquie).

Ma plus profonde reconnaissance va à mes encadrant de thèse, Madame KERMEZLI Fatima Zohra et le Professeur BOUSSALEM Smain. Je vous remercie de m'avoir guidée tout au long de ce travail, tout en me laissant l'autonomie nécessaire pour progresser. Votre bienveillance, votre gentillesse, vos précieux conseils et votre soutien ont été inestimables, et je vous en suis profondément reconnaissante.

Je souhaite également remercier l'ensemble de mes collaborateurs, notamment le Docteur CHIKHI Ilyes, le Docteur BENABI Farid, ainsi que le Docteur Walid et le Docteur FEKIH Zakia

Je n'oublie pas l'ensemble du personnel, permanent et non permanent, du Laboratoire de Chimie Appliquée, avec qui j'ai partagé de précieux moments. Une mention particulière à Beldjilali Mohamed pour nos discussions passionnantes et ses précieux conseils.

Enfin, un immense merci à mes amies Kedjar Nedjla et Sediri Khaldia, qui sont devenues ma famille. Je vous suis profondément reconnaissante pour votre soutien sans faille et votre présence constante dans ma vie après toutes ces années

## *Dédicace*

*C'est avec un grand honneur que je dédie ce modeste travail aux deux  
Personnes qui se sont sacrifiées pour que je grandisse avec un savoir faire et  
qui*

*M'ont appris à ne jamais baissé les bras....*

*Mon très cher père pour tous ce qu'il a fait pour moi durant toutes mes*

*Années d'étude, pour ses encouragements et ses orientations.*

*Ma très chère mère pour son amour, son aide, ses conseils et sa*

*Patience.*

*Mon mari, qui est fier, de voir enfin le résultat de longues années*

*De sacrifice, de travail. Merci pour les valeurs nobles, L'éducation et le soutien  
permanent venus de toi.*

*Ma fille, ma bien-aimée et à ma vie, RAZANE, qui a partagé avec moi mes  
étapes d'obtention malgré son jeune âge, je demande à Dieu de la guérir et de  
lui accorder le bien être.*

*J'espère que ce travail soit l'expression de ma*

*Pleine gratitude et de mon profond respect*

*Je dédie ce travail également :*

*A mes chers frères : Nadir et Rahim*

*A ma chère sœur : Amina*

*A toute ma famille et mes amies*

*Pour leur présence et le soutien de tous les instants qu'ils m'ont apporté,*

*Avec toute mon affection et ma reconnaissance*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Que dieu les protège tous.*

## Liste des abréviations

<b>NPs</b>	Les nanoparticules
<b>Ag</b>	Le métal d'argent
<b>AgNPs</b>	Les nanoparticules d'argent
<b>MCM-41</b>	Mobil composition Matter
<b>AgNO<sub>3</sub></b>	Nitrate d'argent
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	Tétrahydroborate de sodium (d'agent de réduction)
<b>BM</b>	bleu méthylène (colorant)
<b>DPPH</b>	2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle
<b>SPR</b>	La résonance plasmonique de surface
<b>UV</b>	L'ultra violet
<b>UV-vis</b>	L'ultra violet et visible
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>TEM</b>	Microscopie électronique à transmission
<b>A</b>	l'absorbance
$\lambda$	Longueur d'onde
<b>EAG</b>	Equivalent Acide Gallique
<b>IC<sub>50</sub></b>	Concentration inhibitrice à 50%
<b><i>S.aureus</i></b>	<i>Staphylococcus aureus</i>
<b><i>E.coli</i></b>	<i>Escherichia coli</i>
<b><i>P. aeruginosa</i></b>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>

## Liste des figures

<b>Figure 01:</b> Images de microscopie électronique à transmission ou à balayage des différentes géométries des NPs d'argent (A) pyramidales, (B) cubiques et des NPs d'or de forme (C) octaédrique, (D) en étoile, (E) en bâtonnet et (F) sphérique.	11
<b>Figure 02 :</b> différent nanoparticules métalliques.	13
<b>Figure 03:</b> Illustration schématique montrant les charges positives de surface des AgNPs	16
<b>Figure 04 :</b> Organigramme de la synthèse générale des nanoparticules.	17
<b>Figure 05 :</b> Représentation schématique des deux grandes approches de la synthèse de nanomatériaux	19
<b>Figure 06 :</b> Représentation schématique la biosynthèse des nanoparticules d'argent.	22
<b>Figure 07 :</b> Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent par les biomolécules des plantes	24
<b>Figure 08:</b> Représentation schématique de la nucléation et de la croissance des nanoparticules en l'absence de mûrissement d'Ostwald	25
<b>Figure 09:</b> Influence de la température sur la formation des nanoparticules d'argent.	26
<b>Figure 10 :</b> spectre d'adsorption d'efficacité du pH pour $\text{AgNO}_3$ dans la plante Extrait d'Echinophoraplatyloba 0,5:1 mL température $80^\circ\text{C}$ à la synthèse de AgNPs.	27
<b>Figure 11 :</b> Représentation de la résonance de plasmon de surfaces localisées	29
<b>Figure 12 :</b> Effet de la taille sur la résonance de plasmon de surfaces localisées des sphères d'argent.	30
<b>Figure 13:</b> Effet de la forme sur la section efficace d'absorption en rouge, de diffusion en bleu et d'extinction en noir calculé par DDA pour A) une sphère de 40 nm, B) un cube de 40 nm et C) un prisme de 40 nm dans l'eau et D de $150 \times 55 \times 50$ nm.	31
<b>Figure 14 :</b> Divers domaines d'application des nanoparticules.	33
<b>Figure 15 :</b> Matériau composite.	37
<b>Figure 16:</b> les différents types des nanocomposites	38
<b>Figure 17 :</b> différent types des particules de silice mésoporeux	40
<b>Figure 18:</b> Illustration des structures de matériaux mésoporeux a) MCM-41, b) MCM-48 et c) MCM-50.	41

<b>Figure 19</b> : Représentation schématique de la synthèse du catalyseur à double réponse AgNPs-MCM-41-PNIPAM/P(4-VP)	42
<b>Figure20</b> : photographie des feuilles <i>Mentha aquatica</i> L fraîche.	59
<b>Figure 21</b> : Schéma illustrant le protocole de formation des nanoparticules d'argent par une méthode biologique.	62
<b>Figure 22</b> : Protocole de dosage des composées phénoliques.	64
<b>Figure 23</b> : Etalonnage des composées phénoliques.	65
<b>Figure 24</b> : Espèce <i>Mentha aquatica</i>	70
<b>Figure 25</b> : répartition géographique de <i>Mentha aquatica</i> L.	70
<b>Figure 26</b> : Spectres d'absorption UV-visible des nanoparticules d'argent synthétisé par l'extrait de <i>Mentha aquatica</i> et leur intensité de couleur	73
<b>Figure 27</b> : Effet du rapport volumique ( $V_{ext}/V_{AgNO_3}$ ) sur la formation des des AgNPs.	74
<b>Figure 28</b> : Spectres d'absorption des nanoparticules d'argent en fonction de la concentration des ions $Ag^+$ .	76
<b>Figure 29</b> : Spectres UV-Vis des échantillons de nanoparticules d'argent obtenus en variation du pH de la bande SPR..	77
<b>Figure 30</b> : Spectres d'absorption des dispersions des nanoparticule d'argent en fonction du temps de réaction	78
<b>Figure 31</b> : Spectres d'absorption des dispersions de nanoparticules d'argent en fonction de la température	79
<b>Figure 32</b> : Diffractogramme de la poudre AgNPs	80
<b>Figure 33</b> : Spectres FTIR de (a) l'extrait de feuilles de <i>Mentha aquatica</i> et (b) des AgNPs synthétisées de manière verte obtenues à partir de $AgNO_3$ (5 mM) et de l'extrait de feuilles de menthe aquatique (5%)	81
<b>Figure34</b> : Image MEB des nanoparticules d'argent.	82
<b>Figure35</b> : Spectre EDX des nanoparticules d'argent.	82
<b>Figure 36</b> : Images MET des nanoparticules d'argent	83
<b>Figure 37</b> : courbe d'étalonnage de l'acide gallique.	84
<b>Figure 38</b> : mécanisme de réduction de radical DPPH (Décoloration de la solution du DPPH du violet en jaune).	91

<b>Figure 39</b> : Décoloration de la solution du DPPH du violet en jaune e présences de l'extrait et AgNPs à différent concentration.	92
<b>Figure40</b> : Décoloration de la solution du DPPH du violet en jaune en présence d'acide ascorbique.	93
<b>Figure 41</b> : l'évaluation de la réduction du radical libre DPPH en fonction des concentrations de l'acide ascorbique, L'extrait des feuilles du Menthaaquatica et NPs d'Ag.	93
<b>Figure 42</b> : Histogramme des valeurs d'IC50 de l'acide ascorbique, les extraits des feuilles de Mentha aquatica et NPs d'Ag.	94
<b>Figure 43</b> : Structure des bactéries et leurs différentes formes : a) structure cellulaire d'une cellule bactérienne classique; b) bactéries en bâtonnets (bacilles) ; c) bactéries spiralées ; d) bactéries sphériques (coque)	95
<b>Figure 44</b> : représentation schématique comparant les enveloppes cellulaires de : a) une bactérie gram positif ;b) une bactérie gram négatif.	96
<b>Figure 45</b> :Escherichia coli sous microscope électronique a GX1000.	97
<b>Figure 46</b> : Micrographie électronique à balayage de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (x10,000)	97
<b>Figure 47</b> :Couques de Staphylococcus aureus disposée en grappes de raisins .	98
<b>Figure 48</b> : Etapes de l'activité antibactérienne des nanoparticules d'argent.	101
<b>Figure 49</b> : Activité antibactérienne des AgNPs contre différentes bactéries pathogènes à différentes concentrations ; (c) contrôle, (1) 8 mg/ mL, (2) 12 mg/mL et (3) 15 mg/mL; (a) les photographies montrant la zone d'inhibition des AgNPsbiosynthétisées ; (b) évaluation quantitative de l'activité antibactérienne des AgNPs.	102
<b>Figure 50</b> : Structure chimique du bleu méthylène	104
<b>Figure 51</b> : la courbe d'étalonnage des concentrations de BM.	105
<b>Figure 52</b> : Le Taux de dégradation de BM sans AgNPs.	106
<b>Figure 53</b> : Spectres UV-Vis de la décoloration de MB ( $10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ) catalysée par NaBH <sub>4</sub> (5mM) et AgNPs (a : 0.5mg, b : 1mg, c:1.5mg et d : 2mg ) (e et f) : L'ajustement cinétique du premier ordre de la trace temporelle à $\lambda = 664$ .	107
<b>Figure 54</b> : Spectres d'absorption UV-visible en fonction du temps pour la dégradation catalytique du bleu de méthylène à différentes concentrations, (a):0,2mM, (b):0,1mM, (c):0,08mM et (d):0,05mM, (e et f) : Modèle cinétique de premier ordre de la réduction de la MB.	109
<b>Figure 55</b> : Variation du spectre complet de MB à différentes concentrations de NaBH <sub>4</sub> en présence d'AgNPs, (a):1mM, (b):5mM, (c):10mM et (d):50mM, (e et f) : Modèle cinétique	110

de premier ordre de la réduction de la MB.

- Figure 56** : Représentation schématique et image de Matériaux mésoporeux MCM-41. 118
- Figure 57** : Schéma illustrant le protocole de préparation in situ des AgNPs@MCM41 par une voie biologique. 119
- Figure 58** : Spectres FTIR de matériaux mésoporeux MCM-41 et AgNPs@MCM41 120
- Figure 59**: Diffractogramme des rayons X de MCM41 et de l'AgNPs dans MCM41. 121
- Figure 60**: Images MET de nanocomposite obtenus AgNPS@MCM-41 122
- Figure 61**: Spectres UV-vis durant la réduction de colorant BM, (a) : réduction de BM et l'agent réducteur NaBH<sub>4</sub> et (b) : l'adsorption de BM par MCM-41 calciné en présence de NaBH<sub>4</sub>. Les conditions de la réaction : 3mg de composite, NaBH<sub>4</sub> (1 mL x 5mM), BM 0,1mM à température ambiante. 123
- Figure 62**: la dégradation de BM en fonction de différente quantité AgNPs@MCM-41, (a) : 1 mg, (b) : 2mg, (c) : 3mg. (d et e) : la cinétique de premier ordre 124
- Figure 63** : Variation du spectre complet de MB à différentes concentrations de NaBH<sub>4</sub> en présence d'AgNPs, (a): 1mM, (b): 5mM, (c): 10mM et (d): 50mM, (e et f) : Modèle cinétique de premier ordre de la réduction de la MB 125
- Figure 64** : Spectres d'absorption UV-visible en fonction du temps pour la dégradation catalytique du bleu de méthylène à différentes concentrations, (a): 0,2mM, (b): 0,1mM, (c): 0,08mM et (d): 0,05mM, (e et f) : Modèle cinétique de premier ordre de la réduction de la MB. 126



## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Quelques recherches sur la synthèse des nanoparticules d'argent à l'aide des microorganismes.	20
<b>Tableau 2</b> : propriétés physiques de l'argent métal	29
<b>Tableau 3</b> : Résultats de test phytochimiques préliminaire de l'extrait aqueux des feuilles la plante <i>Menthaaquatica</i> L	62
<b>Tableau 4</b> : Classification classique de l'espèce <i>Menthaaquatica</i> L.	71
<b>Tableau 5</b> : Analyse phytochimique des extraits de <i>M. aquatica</i> L. La mention "±" indique la présence et la mention "=" indique l'absence des composés.	72
<b>Tableau 6</b> : différent études des nanoparticules d'argent par une voie biologique.	72
<b>Tableau 7</b> : La teneur des polyphénols.	83
<b>Tableau 8</b> : Différents types des espèces réactives	88
<b>Tableau 9</b> : Quelques antioxydants naturels	89
<b>Tableau10</b> : Echelle de sensibilité des germes.	99
<b>Tableau11</b> : Différentes concentrations des AgNPs.	100
<b>Tableau 12</b> : les Propriété de matériaux MCM-41	118

## *SOMMAIRE*

Liste des abréviations	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	VI
<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre I : Rappels bibliographiques</b>	8
I. Introduction	9
I. Partie I :	10
I. 1. Les nanoparticules	
I. 1.1. Les différents types des nanoparticules	11
I. 2. Les nanoparticules d'argent	15
I. 2.1. Les approches de synthèse	17
I. 2.2. Synthèse biologique des nanoparticules métalliques	19
II. 2.3. Mécanismes de formation des nanoparticules	24
I. 2.4 Paramètre de synthèse influents la réduction d'un sel d'argent	26
I. 2.5. Propriétés physico-chimique des nanoparticules d'argent	28
I. 2.6. Propriétés optiques des nanoparticules d'argent	29
I. 2.7. Résonance de plasmon de surfaces localisées : nanoparticules d'argent	30
I. 3. Application des nanoparticules d'argent	32
I. 4. La toxicité des AgNPs et leur stratégie de contrôle	36
Partie II :	37
II. Les matériaux composites ou nanocomposites	
II. 1. Définition	

II.	2. Les types des nanocomposites	38
II.	3. Les composite à base des matériaux mésoporeux	39
II.	4. Incorporation des AgNPs dans les matériaux mesoporeux	41
II.	5. Applications des composites à base des matériaux mésoporeux	44
	Conclusion	47
	Références bibliographique	42
		59

## **CHAPITRE II : Partie des matériels et méthodes Expérimentale**

I.	Matérielset réactifs	59
II.	Méthodes d'étude	59
II.	1 Extraction des substances bioactif	
II.	2. Synthèse biologique des nanoparticules d'argent	62
II.	3..Analyse et caractérisation	63
II.	3.1. Dosage poyphenols	
II.	4. Les techniques de caractérisation	66
		68

## **CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent**

I.	Introduction	69
II.	1. Présentation de plante étudiée <i>Menthaaquatica L</i>	69
II.	1.1. Généralité sur les menthes	
II.	Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent	73
II.	1. La biosynthèse des nanoparticules d'argent	
II.	2. Effet des paramètres de synthèses	74
III.	Caractérisation des nanoparticules d'argent	79
IV.	Dosage polyphénols	83
	Conclusion	85
	Références	86

## ***CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques***

I.	Introduction	88
II.	Application biologique	
II.	1. Activité antioxydant	
II.	1.7. Résultats et discussion	93
II.	2. Activité antibactérienne	94
II.	2.1. Description des bactéries	
II.	2.5. Détermination de l'activité antibactérienne	100
III.	.Application catalytique	103
III.	1. Polluant étudiée	104
III.	2. Test catalytique	104
III.	2.1. Dégradation du bleu de méthylène	104
III.	2.2. Evaluation de différent paramètre de dégradation	106
	Conclusion	112
	Références	113
	<b>CHAPITRE V : Elaboration des nanocomposites AgNPs@MCM41</b>	117
I.	Introduction	117
II.	Synthèse et caractérisation de nanocomposite à base des nanoparticules d'argent	117
II.	1. Matériels	118
II.	2.1. Préparation de silice mésoporeuse MCM-41 calciné	
II.	2.2. Synthèse de nanocomposite AgNPs@MCM-41	119
III.	Résultat et discussion	120
III.	2. Etude catalytique de la dégradation de BM	122
	Conclusion	128
	Références	129
	Conclusion générales	131
	Résumé	

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

## Introduction générales

Ces dernières années, les nanoparticules de métaux nobles ont suscité beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques remarquables,<sup>1,2</sup> ainsi que de leurs applications dans plusieurs secteurs de recherche et industriels<sup>3</sup>. Parmi les nanoparticules de métaux nobles, l'argent a suscité un grand intérêt en raison de ses propriétés remarquables<sup>4,5</sup> et de son utilisation dans divers domaines biomédicaux et environnementaux<sup>6,7</sup>.

La synthèse des nanoparticules d'argent est généralement réalisée par deux principales méthodes ; les méthodes chimiques (réductions chimiques des ions métalliques)<sup>8</sup> et les méthodes physiques (ablation laser et l'irradiation à haute énergie).<sup>9</sup> Cependant, ces procédés sont coûteux et nécessitent souvent l'utilisation de produits chimiques toxiques, pouvant entraîner des risques plus ou moins graves pour la santé<sup>10</sup>. Par conséquent, il est de plus en plus nécessaire de développer des techniques de synthèse respectueuses de l'environnement et économiquement viables qui peuvent fournir des nanoparticules d'argent avec une faible toxicité<sup>11,12</sup>. À cet égard, de nombreux chercheurs se sont tournés vers les systèmes naturels en utilisant des agents réducteurs et des stabilisants biologiques tels que des bactéries<sup>13</sup>, des champignons et des algues<sup>14</sup>, ainsi que les plantes<sup>15</sup>. Parmi ces méthodes biologiques, les extraits de parties de plantes sont considérés comme l'un des substrats verts les plus préférés en raison de leur disponibilité, de leur faible coût et de leur large distribution<sup>16,17</sup>. Dans cette méthode respectueuse de l'environnement, les extraits de parties de plantes ont été utilisés avec succès pour la préparation de nanoparticules d'argent sans l'intervention d'agents réducteurs toxiques ou nocifs<sup>18</sup>. Dans ce contexte, les phytoconstituants (métabolites secondaires) présents dans les feuilles, les graines, les racines et les fruits des plantes agissent comme des agents naturels de réduction et de stabilisation des nanoparticules d'argent<sup>19</sup>.

La plante *Mentha aquatica* est une plante herbacée vivace appartenant à la famille des Lamiacées. Elle est largement utilisée dans la médecine traditionnelle algérienne pour le traitement des problèmes respiratoires et des rhumes<sup>20</sup>. Des études récentes ont révélé que l'extrait aqueux de *Mentha aquatica* présente diverses propriétés biologiques, notamment des propriétés anti-oxydantes, anti-inflammatoires et antibactériennes<sup>21</sup>.

## Introduction générales

Les matériaux à l'échelle nanométrique sont totalement nouveaux par rapport ceux des matériaux en vrac en raison de leurs propriétés dues à la taille et aux effets de surface<sup>22</sup>.

L'utilisation de la chimie verte dans la lutte contre la pollution est due au fait que les procédés écologiques sont écologiquement et économiquement plus rentables que les procédés traditionnels.

A ce jour, plusieurs procédés ont été utilisés dans ce domaine pour réduire cette pollution. L'adsorption sur support solide, la photocatalyse et l'oxydoréduction sont les méthodes les plus connues<sup>23</sup>. Parmi ces méthodes, la réduction catalytique utilisant des nanoparticules est la plus utilisée et la plus prometteuse en raison de sa simplicité et de sa rapidité de traitement. Il a été démontré dans plusieurs études que les nanoparticules métalliques présentent des propriétés catalytiques remarquables via la réduction des polluants organiques grâce à leur petite taille et à leur rapport surface/volume élevé. Cependant, les nanoparticules présentent un problème majeur qui réside dans leur agrégation lorsqu'elles sont en solution, en raison des interactions qui existent entre elles. Pour éviter cette agrégation, la présence d'un agent stabilisant à leur surface est donc nécessaire<sup>24</sup>. L'agent stabilisateur peut être présent dès l'étape initiale de la formation des nanoparticules, afin de contrôler leurs propriétés.

Plusieurs supports ont été testés sur des nanoparticules métalliques telles que les argiles<sup>25</sup>, les zéolites, les matériaux mésoporeux, l'oxyde de graphène, les oxydes métalliques poreux et les polymères<sup>26, 27</sup>. Récemment, les matériaux mésoporeux ont suscité un intérêt particulier en raison de leur grande surface spécifique importante et de leurs pores de plus grand diamètre.

En particulier, la silice mésoporeuse MCM-41 a connu de nombreuses applications, principalement en catalyse et comme support catalytique<sup>28</sup>. Ce matériau possède de nombreuses propriétés uniques telles qu'une surface élevée, un volume de pore, ainsi que des structures de pores parallèles et de forme idéale sans les complications d'un réseau.

Plusieurs méthodes ont été utilisées dans la littérature pour stabiliser les nanoparticules à la surface du MCM-41, L'imprégnation et la fonctionnalisation sont les méthodes les plus prometteuses et les plus utilisées pour disperser efficacement les nanoparticules.

L'objectif de la thèse est divisé en deux parties, la première partie est basée sur la synthèse biologique des nanoparticules d'argent à partir d'un modèle qu'il s'agit d'une procédure plus économique et efficace. Nous avons alors adopté cette méthode en faisant réduire les ions d'argent  $Ag^+$  dans la solution ( $AgNO_3$ ) par les agents de réduction qui se trouvent dans les extraits aqueux de la plante étudiée *Mentha aquatica* pour utiliser ces nanoparticules comme des agents biologiques et catalytiques. La deuxième partie a été portée sur l'incorporation des nanoparticules d'argent dans la charpente silicique dans le but d'améliorer leurs performances catalytiques.

## *Introduction générales*

Notre travail est axé sur quatre chapitres principaux :

📖 Le premier chapitre de cette thèse consistera en une étude bibliographique partagée en deux parties :

– Partie I : consistera en une étude bibliographique sur les nanoparticules d'argent et leurs différentes voies de synthèse, et plus particulièrement les synthèses biologique par les microorganismes.

📖 Partie II : consistera en une généralité sur les nanocomposites à base des nanoparticules d'argent et leur efficacité pour dépolluer des colorants.

📖 Le deuxième Chapitre est constitué de la partie expérimentale de synthèse des nanoparticules d'argent

📖 Le troisième chapitre contient les résultats, discussion de synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent.

📖 Le quatrième chapitre s'intéresse à l'application biologique telle que l'activité antioxydante et antimicrobienne des nanoparticules d'argent. De plus on a suivi l'étude photocatalytique pour la dégradation du bleu de méthylène.

📖 Le cinquième chapitre porte sur l'incorporation des nanoparticules d'argent dans le matériau mésoporeux MCM-41 et leur étude catalytique pour la réduction du colorant bleu de méthylène.



## *Introduction générales*

### **Références**

- 
- <sup>1</sup>T.Kamal ,A.M. Asiri and N.Ali .Catalytic reduction of 4-nitrophenol and methylene blue pollutants in water by copper and nickel nanoparticles decorated polymer sponges,Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, (261),12019
- <sup>2</sup> S. Iravani , H.Korbekandi , S.V.Mirmohammadi, B. Zolfaghari . Synthesis of silver nanoparticles: Chemical, physical and biological methods. Res. Pharm. Sci, 2014, (9), 385–406
- <sup>3</sup>J.Annamalai , T.Nallamuthu . Green synthesis of silver nanoparticles: Characterization and determination of antibacterial potency, Appl. Nanosci,2016, (6), 259–265
- <sup>4</sup> P.L.Silva , A.PSilveira , C.C.Bonato , I.G.Reis , P.V.Milreu P. Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agents: Past, Present, and Future. In Nanostructures for Antimicrobial Therapy: Nanostructures in Therapeutic Medicine Series; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017, 577–596
- <sup>5</sup> A.A.Yaqoob, H.Ahmad, T.P.arveen, A.Ahmad , M.Oves , I.M.I.Ismail, H.A.Qari, K.Umar , M.N.Mohamad Ibrahim.Recent Advances in Metal Decorated Nanomaterials and Their Various Biological Applications: A Review. Front. Chem, 2020, (8), 341
- <sup>6</sup> S.Chouhan, and S.Guleria .Green synthesis of AgNPs using Cannabis sativa leaf extract: Characterization, antibacterial, anti-yeast and  $\alpha$ -amylase inhibitory activity. Materials Science for Energy Technologies, 2020, (3), 536–544.
- <sup>7</sup>Mahak M,Khalid R H,Reiaz U R.Synergistic effect of plant extract coupled silver nanoparticles in various therapeutic applications- present insights and bottlenecks ,Chemosphere,2022, (288), 132527
- <sup>8</sup>Makvandi P, Ali G W,Abdel-Fattah W. and Borzacchiello,A.:Hyaluronicacid/corn silk extract basedinjectable nanocomposite: A biomimetic antibacterial scaffoldfor bone tissue regeneration, Mater. Sci. Eng., C, 2020, (107), 110195
- <sup>9</sup>Tomescu R, Kusko C, Cristea D, Calinoiu R, Parvulescu C. Nano-pillars metasurfacemodelled for perfect absorption at specific wavelengths in infrared spectral regime, Solid State Electron. Lett, 2020, (2) 146-150
- <sup>10</sup> Wang Y ,Xia Y. Bottom-up and top-down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals. Nano Lett, 2014, (4), 2047–2050
- <sup>11</sup>.Singh A, Kaur K. Biological and Physical Applications of Silver Nanoparticles with Emerging Trends of Green Synthesis. In Synthesis of Silver Nanoparticles; IntechOpen Limited: London, UK, 2018,15–20

## Introduction générales

---

- <sup>12</sup> .Bamal D, Singh A, Chaudhary G et al. Silver nanoparticles biosynthesis, characterization, antimicrobial activities, applications, cytotoxicity and safety issues: An updated review, *Nanomaterials*, 2021, (11), 2086
- <sup>13</sup> .Chugh D, Viswamalya VS and Das B. Green synthesis of silver nanoparticles with algae and the importance of capping agents in the process. *J Genet Eng Biotechnol*, 2021, (19), 126
- <sup>14</sup> Li Q, Feng T, Li H et al. Green synthesis of silver nanoparticles using endophytic bacterium *Bacillus zanthoxyli* GBE11 and their antimicrobial activity. *Biomass Conv. Bioref*, 2022
- <sup>15</sup> Njud S Alharbi, Nehad S Alsubhi, Afnan I Felimban. Green synthesis of silver nanoparticles using medicinal plants: Characterization and application. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2022, (15), 109–124
- <sup>16</sup> Paiva-Santos A C, Herdade A M, Guerra C, Peixoto D, Pereira-Silva M, Zeinali M, Mascarenhas-Melo F, Paranhos A, Veiga F. Plant-mediated green synthesis of metal-based nanoparticles for dermopharmaceutical and cosmetic applications. *Int. J. Pharm*, 2021, (597), 120311
- <sup>17</sup> Bindhu M R, Umadevi M, Esmail G A, Al-Dhabi N A and Arasu M V. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles from *Moringa oleifera* flower and assessment of antimicrobial and sensing properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology*, 2020, (205,) 111836
- <sup>18</sup> Donga S and Chanda S. Facile Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Mangifera Indica* Seed Aqueous Extract and Its Antimicrobial, Antioxidant and Cytotoxic Potential (3-in-1 System). *Artif. Cells, Nanomed., Biotechnol*, 2021, (49), 292–302
- <sup>19</sup> Renuka R, Renuka Devi, Sivakami K, Thilagavathi M, Uthrakumar T, Kaviyarasu R. Biosynthesis of silver nanoparticles using *Phyllanthus emblica* fruit extract for antimicrobial application, *Biocatalysis and Agricult. Biotechnol.*, 2020, (24), 101567
- <sup>20</sup> Djamila B, Fatima Zohra K, Lahcen K and Fatima Zohra R. Drying methods affect the extracts and essential oil of *Mentha aquatica* L. *Food bioscience*. elsevier, 2021, (41), 101007
- <sup>21</sup> Mohaddesi and Koohsari H. Evaluation of Antibacterial Activity and Chemical Composition Determination of Essential Oil of *Mentha aquatica* Collected from north of Iran. *Journal of Food Research*, 2021, (4)
- <sup>22</sup> D. Kim, J. Jung, Y. Kim, M. Lee, J. Seo, S.B. Khan, Structure and thermal properties of octadecane/expanded graphite composites as shape-stabilized phase change materials, *Int. J. Heat Mass Transfer* 95 (2016) 735–741.
- <sup>23</sup> Y. Yuan, R. Tang Guo, L. Fei Hong, X. Yin Ji, Z. Sheng Li, Z. Dong Lin, W. Guo Pan, Recent advances and perspectives of MoS<sub>2</sub>-based materials for photocatalytic dyes degradation: a review, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 611 (2021), 125836.
- <sup>24</sup> A. Mekki, A. Mokhtar, M. Hachemaoui, M. Beldjilali, M. fethia Meliani, H. H. Zahmani, S. Hacini, B. Boukoussa, Fe and Ni nanoparticles-loaded zeolites as effective catalysts for catalytic reduction of organic pollutants, *Microporous Mesoporous Mater.* 310 (2021), 110597

## *Introduction générales*

---

<sup>25</sup> Y.Jiaying, N.Woldemar, S.M.Bernd, M.N.Marta, H.Yuxing, C.Mauro, Au nanoparticles supported on piranha etched halloysite nanotubes for highly efficient heterogeneous catalysis, science Volume, (2021), 149100

<sup>26</sup> Sreelekha, E.; George, B.; Shyam, A.; Sajina, N.; Mathew, B. A Comparative Study on the Synthesis, Characterization, and Antioxidant Activity of Green and Chemically Synthesized Silver Nanoparticles. *Bionanoscience* (2021), 1–8.

<sup>27</sup> Jayappa, M.D.; Ramaiah, C.K.; Kumar, M.A.P.; Suresh, D.; Prabhu, A.; Devasya, R.P.; Sheikh, S. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from the leaf, stem and in vitro grown callus of *Mussaenda frondosa* L.: Characterization and their applications. *Appl. Nanosci.* (2020), 10, 3057–3074.

<sup>28</sup> Cherifi, B. Boukoussa, Recent advances on the preparation and catalytic applications of metal complexes supported-mesoporous silica MCM-41 (Review), *J. Inorg. Organometal. Polym. Mater.* 30 (2020) 4245–4268

***CHAPITRE I :***  
***Eude bibliographique***

# *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

## **I. Introduction**

La nanotechnologie est la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique. La National Nanotechnology Initiative définit les nanotechnologies comme la manipulation de la matière dont une ou plusieurs dimensions extérieures est inférieure à 100 nanomètres (un milliardième de mètre)<sup>1</sup>

Le domaine des nanotechnologies est vaste et multidisciplinaire et englobe une variété d'activités scientifiques telles que la chimie organique, la biologie moléculaire, l'ingénierie des matériaux, la physique des semi-conducteurs et la fabrication assistée par auto-assemblage. Au cours des dernières décennies, nous avons assisté à une émergence rapide de particules, de matériaux et de produits issus de la nanotechnologie. Toutefois, ces évolutions remettent en cause les approches actuelles, qui pourraient s'avérer inadaptées ou inefficaces. Parmi les caractéristiques de surface notables, on peut mentionner la grande superficie, les effets quantiques, la réactivité biologique, la forme, la taille, la déformabilité, la durabilité, la tendance à l'agrégation et la sensibilité optique. Le développement des nanosciences a entraîné une explosion des axes de recherche scientifique thématiques liés à l'étude des nanoparticules, ainsi que l'utilisation des plantes dans la synthèse verte des nanoparticules, Par rapport aux méthodes chimiques et physiques. Les différents types des nanoparticules comme l'or, le zinc, l'aluminium, Platine, Cuivre, Argent, Fer etc. sont devenues d'un intérêt majeur pour leurs propriétés distinctes comme la stabilité chimique, la conductivité électrique, l'activité catalytique, l'activité antioxydant et l'activité biologique<sup>2</sup>.

Au cours des dernières années, Les nanoparticules d'argent (AgNPs) ont reçu la plus grande attention parmi les NP de métaux nobles en raison de leurs propriétés physicochimiques et biologiques. Elles ont été utilisées dans plusieurs domaines, notamment la purification de l'eau, la biomédecine, les cosmétiques, la filtration sur membrane (contrôle de l'encrassement) et la conservation des aliments<sup>3,4,5</sup>. L'argent est largement connu pour des propriétés des propriétés bactéricides, fongicides, virucides quelle que soit la forme sous laquelle il se présente, par exemple sous forme d'ions argent ( $\text{Ag}^+$ ), complexes d'argent et argent métallique ( $\text{Ag}^0$ ), y compris les nanoparticules d'argent (AgNPs). En raison de leur forte activité biologique, L'efficacité biologique de l'argent sous forme d'AgNPs est plus élevée que celle de l'argent conventionnel (en vrac) en raison de la forte concentration d'AgNPs et du rapport surface/volume élevé<sup>6</sup>, les NPs d'Ag sont limitées dans leur application pratique en raison de leur coût et de leur agglomération. Par conséquent, l'immobilisation des

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

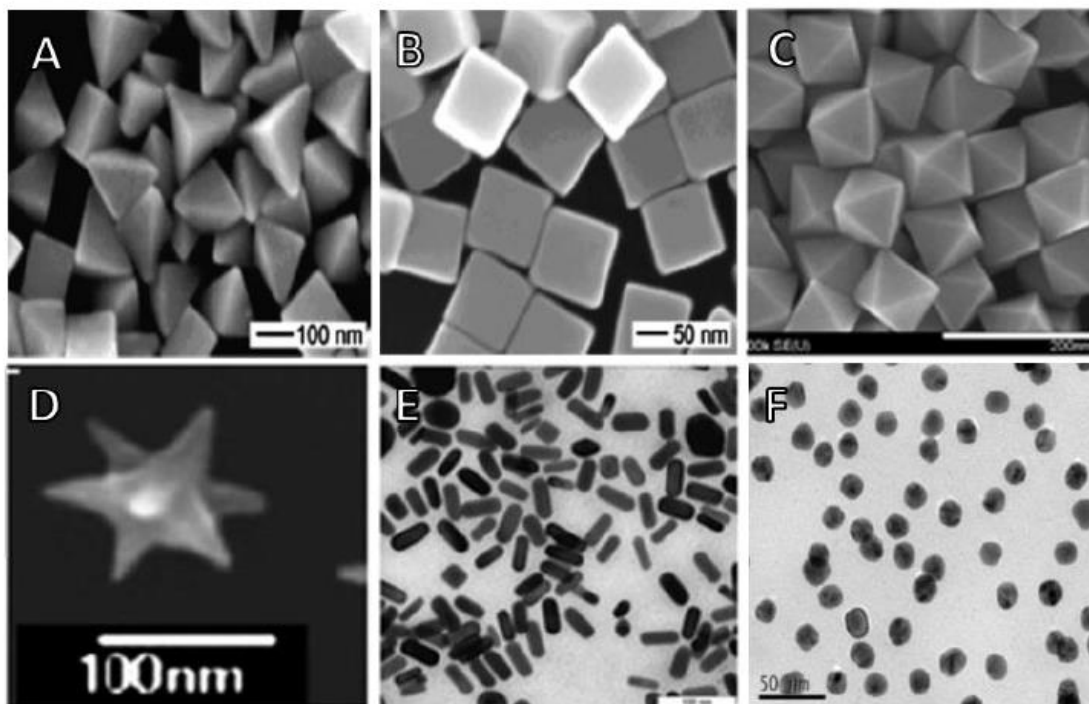
nanoparticules métalliques sur un support approprié est intéressante pour réduire la consommation de NPs d'Ag et leur agglomération<sup>7</sup>. Plusieurs matériaux tels que le graphène<sup>8</sup>, les oxydes métalliques<sup>9,10</sup>, et les nanocomposites organiques-inorganiques<sup>11</sup> ont été employés comme supports dans différentes réactions catalytiques. Les composés métallo-organiques (MOF) sont des nanostructures poreuses basées sur l'interaction entre ligands organiques multifonctionnels et des ions métalliques. Récemment, ils ont attiré beaucoup d'attention pour la catalyse en raison de leur porosité et de leur stabilité dans des conditions difficiles. La structure poreuse des MOFs peut réduire efficacement l'agglomération des nanoparticules métalliques, et la structure poreuse des MOF peut réduire efficacement l'agglomération des nanoparticules métalliques et constitue donc un support idéal pour les nanoparticules métalliques<sup>12</sup>.

### **I. Partie I :**

#### **I. 1. Les nanoparticules**

Les nanoparticules (NPs) sont des amas d'atomes dont la taille varie de 1 à 100 nm. Les nanoparticules d'argent ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés antimicrobiennes. En effet, l'argent est connu pour ses propriétés antibactériennes et antifongiques, et à l'échelle nanométrique, ces propriétés sont encore plus prononcées. Les nanoparticules d'argent peuvent inhiber la croissance des bactéries et des champignons, ce qui les rend utiles dans diverses applications, notamment dans les produits antibactériens, les revêtements antimicrobiens, les pansements médicaux et les dispositifs de purification de l'eau. De plus, les nanoparticules d'argent présentent des propriétés optiques intéressantes. Elles peuvent absorber, réfléchir ou diffracter la lumière, il est important de noter que les nanoparticules d'argent soulèvent également des préoccupations en matière de santé et d'environnement. Leur petite taille et leur grande surface peuvent entraîner une plus grande réactivité et une plus grande capacité de pénétration dans les organismes vivants. Des études sont en cours pour évaluer leur toxicité potentielle et leur impact sur l'environnement.

Elles ont été synthétisées physiquement, chimiquement et biologiquement en utilisant une grande variété de microorganismes<sup>13,14</sup>. Celles-ci peuvent avoir des géométries très différentes telles que des formes sphériques, cubiques, sous forme de bâtonnets, d'étoiles ou encore polyédriques comme le montre la **Figure 01**.



**Figure 01:** Images de microscopie électronique à transmission ou à balayage montrant les différentes géométries des NPs d'argent (A) pyramidales, (B) cubiques et des NPs d'or de forme (C) octaédrique, (D) en étoile, (E) en bâtonnet et (F) sphérique.<sup>15, 16</sup>

Les nanoparticules d'argent possèdent un large éventail d'applications potentielles, mais il est nécessaire de continuer à étudier leurs effets sur la santé humaine et l'environnement afin de garantir leur utilisation sûre et responsable.

### I. 1.2. Les différents types des nanoparticules

Les NP (nanoparticules) sont classées en différentes catégories en fonction de leur morphologie, de leur taille et de leurs propriétés chimiques.

#### A. Les NPs métalliques

Les NPs métalliques sont composées uniquement de précurseurs métalliques et possèdent des propriétés électriques uniques en raison de leurs caractéristiques de résonance plasmatique de surface localisée (LSPR) bien connues. Les NPs métalliques des métaux alcalins et nobles, tels que Cu, Ag et Au, présentent une bande d'absorption large dans la région visible du spectre électromagnétique solaire. La synthèse contrôlée de NPs métalliques avec des facettes, des tailles et des formes spécifiques est cruciale dans la recherche de pointe

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

sur les matériaux <sup>17</sup>. Les nanoparticules métalliques peuvent être synthétisées à partir d'une large gamme de métaux, chacun présentant des propriétés et des applications uniques. Telles que :

- **Les nanoparticules d'or** : Les nanoparticules d'or sont l'une des nanoparticules métalliques les plus étudiées. Elles présentent une excellente stabilité, une biocompatibilité et des propriétés optiques uniques, telles que la résonance plasmatique de surface, ce qui les rend précieuses pour des applications dans les domaines du diagnostic, de la thérapeutique, de la catalyse et de l'électronique<sup>18</sup>.

- **Nanoparticules d'argent** : Les nanoparticules d'argent possèdent des propriétés antimicrobiennes et sont couramment utilisées dans les applications médicales et de soins de santé. Elles présentent également une excellente conductivité électrique et thermique, ce qui les rend utiles dans l'électronique, les capteurs et les encres conductrices<sup>19</sup>.

- **Nanoparticules de platine** : Les nanoparticules de platine sont connues pour leur activité catalytique exceptionnelle et sont largement utilisées dans la catalyse, les piles à combustible et les capteurs. Elles sont des catalyseurs efficaces pour diverses réactions chimiques en raison de leur surface élevée et de leur structure électronique unique<sup>20</sup>.

- **Nanoparticules de cuivre** : Les nanoparticules de cuivre ont une excellente conductivité électrique et thermique, ce qui les rend utiles dans l'électronique, les encres conductrices et les dispositifs de stockage de l'énergie. Elles sont également étudiées pour leurs propriétés antimicrobiennes<sup>21</sup>.

- **Nanoparticules de fer** : Les nanoparticules de fer possèdent des propriétés magnétiques et sont couramment utilisées dans des applications telles que l'imagerie par résonance magnétique (IRM), l'administration de médicaments et l'assainissement de l'environnement. Elles peuvent également servir de catalyseurs dans certaines réactions chimiques<sup>22</sup>.

- **Nanoparticules de palladium** : Les nanoparticules de palladium sont largement utilisées comme catalyseurs, en particulier dans la synthèse organique et l'industrie automobile. Elles sont connues pour leur capacité à catalyser diverses réactions, notamment les réactions d'hydrogénation et de couplage croisé<sup>23</sup>.



## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

• **Nanoparticules de nickel** : Les nanoparticules de nickel trouvent des applications dans la catalyse, les matériaux magnétiques et l'électronique. Elles peuvent être utilisées comme catalyseurs pour l'hydrogénation et les réactions de formation de liaisons carbone-carbone<sup>24</sup>.

• **Nanoparticules de cobalt** : Les nanoparticules de cobalt possèdent des propriétés magnétiques et trouvent des applications dans le stockage de données, les capteurs et l'imagerie biomédicale. Elles sont également utilisées comme catalyseurs dans certaines réactions chimiques<sup>25</sup>.

• **Nanoparticules de titane** : Les nanoparticules de titane sont utilisées dans diverses applications, notamment la photocatalyse, les formulations d'écrans solaires et les revêtements biomédicaux. Elles présentent une excellente stabilité et des propriétés optiques uniques<sup>26</sup>.

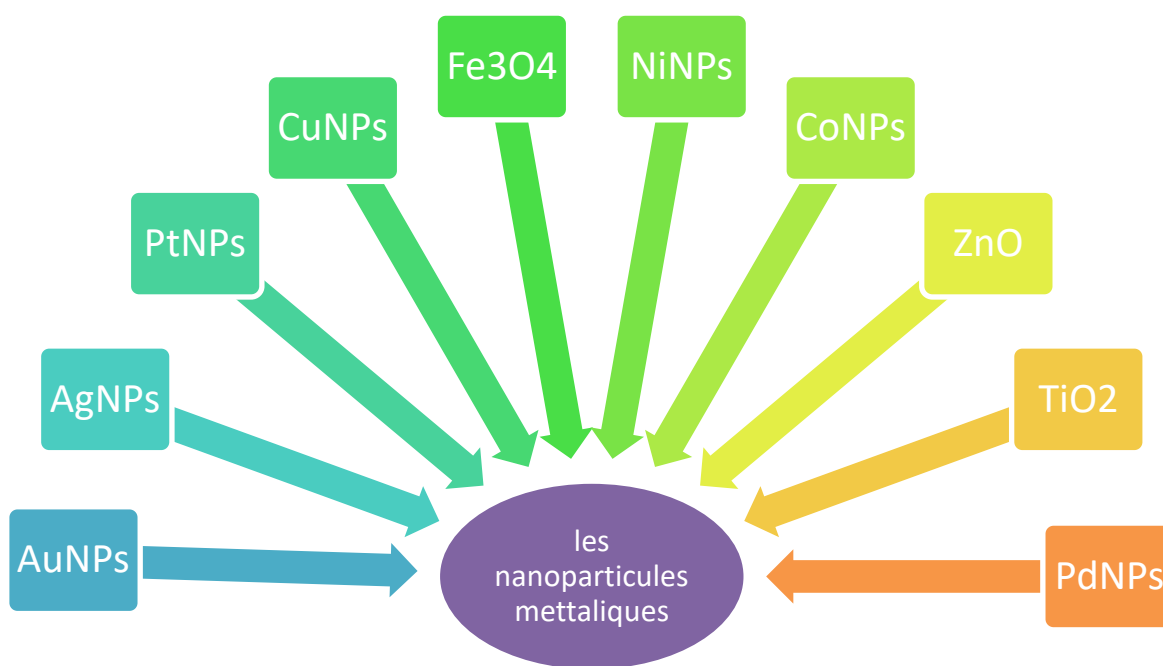


Figure 02 : différent types de nanoparticules métalliques.

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

### **B. Les matériaux semi-conducteurs**

Un matériau semi-conducteur est un matériau qui présente une conductivité électrique entre celle des conducteurs, tels que les métaux, et celle des isolants, tels que les céramiques. Les semi-conducteurs sont utilisés dans de nombreuses applications électroniques et optoélectroniques en raison de leurs propriétés uniques.

Ces matériaux semi-conducteurs sont sélectionnés en fonction de leurs propriétés électriques, optiques et thermiques pour répondre aux besoins spécifiques des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Elles possèdent des propriétés entre les métaux et les non-métaux, et sont donc utilisés dans diverses applications dans la littérature en raison de cette propriété. Les nanoparticules semi-conductrices ont des bandes interdites larges et présentent donc une modification significative de leurs propriétés avec un accord de la bande interdite. Par conséquent, ils sont des matériaux très importants en photocatalyse, en photo-optique et dans les dispositifs électroniques. Par exemple, diverses nanoparticules semi-conductrices se sont révélées exceptionnellement efficaces dans les applications de séparation de l'eau, en raison de leur bande interdite et de leur position de bordure de bande appropriées.

• **Polymeriques NPs** : Ce sont des nanoparticules organiques et dans la littérature, un terme spécial "nanoparticule polymère" (PNP) est utilisé pour les désigner. Elles sont principalement sous forme de nanosphères ou de nanocapsules. Les premières sont des particules matricielles dont la masse globale est généralement solide et les autres molécules sont adsorbées à la limite extérieure de la surface sphérique. Dans le dernier cas, la masse solide est entièrement encapsulée dans la particule, Les PNPs sont facilement fonctionnalisables et trouvent ainsi de nombreuses applications dans la littérature<sup>27, 28</sup>.

• **Les nanoparticules lipidiques** : contiennent des fractions lipidiques et sont utilisées efficacement dans de nombreuses applications biomédicales. En général, une NP lipidique est généralement sphérique avec un diamètre compris entre 10 et 1 000 nm. Comme les NPs polymériques, les NPs lipidiques possèdent un noyau solide constitué de lipides et une matrice contenant des molécules lipophiles solubles. Des agents tensioactifs ou émulsifiants stabilisent la surface externe de ces NPs. La nanotechnologie lipidique est un domaine spécialisé qui se concentre sur la conception et la synthèse de NPs lipidiques<sup>29</sup> pour diverses applications telles que les transporteurs et les vecteurs de médicaments et la libération d'ARN dans la thérapie contre le cancer<sup>30</sup>.

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

• **Les nanoparticules de céramique** : sont des solides inorganiques non métalliques, synthétisés par chauffage et refroidissement successifs. Elles peuvent se présenter sous des formes amorphes, polycristallines, denses, poreuses ou creuses, Par conséquent, ces nanoparticules attirent l'attention des chercheurs en raison de leur utilisation dans des applications telles que la catalyse, la photocatalyse, la dégradation de colorants par photochimie et les applications d'imagerie<sup>31</sup>.

• **NP à base de carbone** : Les NP à base de carbone comprennent deux grandes classes : les fullerènes et les nanotubes de carbone (CNT). Les fullerènes sont des nanomatériaux qui se composent de cages creuses globulaires faites de formes allotropiques de carbone. Ils ont suscité un intérêt commercial considérable et sont utilisés dans des nanocomposites pour de nombreuses applications commerciales, telles que des charges des adsorbants gazeux efficaces pour la remédiassions environnementale et comme support pour différents catalyseurs inorganiques et organiques<sup>32</sup>.

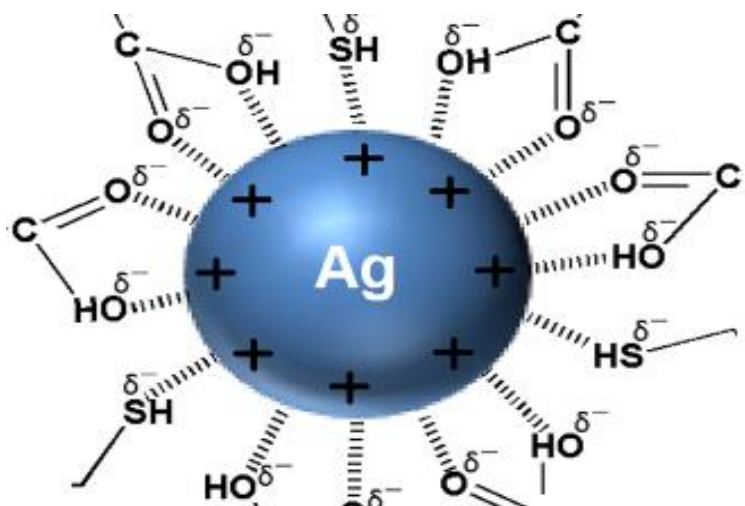
### **I. 2. Les nanoparticules d'argent**

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) sont des nanomatériaux essentiels et fascinants<sup>33</sup>. Ils contiennent de 80% d'atomes d'argent et 20% d'ions métallique. Ils occupent la troisième place après les nanotubes de carbone et les nanoparticules de titane elles<sup>34</sup>.

Depuis 1994, les nanomatériaux à base de nanoparticules d'argent ont connu un développement exponentiel en raison de leurs propriétés uniques liées à leur petite taille et à leur rapport surface/volume élevé. Ces nanoparticules sont composées d'atomes d'argent métalliques et peuvent être synthétisées par diverses méthodes, telles que la réduction chimique ou des techniques physiques.

En outre, les nanoparticules d'argent sont étudiées pour leurs applications potentielles dans divers domaines, notamment l'électronique, la catalyse<sup>35</sup>, la purification de l'eau, filtres optiques<sup>36</sup>, dispositifs plasmatiques, capteurs, imagerie biologique, coloration des verres induit par le phénomène de résonance de plasmons de surface localisées (LSPR) photocatalyse<sup>37</sup> et en tant qu'additifs dans les produits de consommation. Malgré leur large éventail d'applications et leurs avantages potentiels, l'utilisation des nanoparticules d'argent soulève également des inquiétudes quant à leur impact sur l'environnement et leur toxicité potentielle.

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique



**Figure 03:** Illustration schématique montrant les charges positives de surface des AgNPs.

### I. 2.1. Les approches de synthèse

Au cours des dernières décennies, la fabrication de nanoparticules d'argent a connu une prolifération de procédés. Aujourd'hui, plusieurs méthodes biologiques, physiques et chimiques<sup>38,39</sup> permettent d'obtenir des nanoparticules adaptées aux besoins spécifiques des utilisateurs. Par exemple, pour les applications en biologie, on évite l'utilisation de réactifs toxiques pour le corps humain, car ceux-ci pourraient rester à la surface des nanoparticules après leur synthèse<sup>40</sup>. Dans le domaine de l'électronique, on privilégie les synthèses ne nécessitant pas ou utilisant peu de molécules organiques, afin de préserver la conductivité du matériau. En ce qui concerne la plasmonique, les synthèses permettant un contrôle précis de la morphologie des nanoparticules s'avèrent particulièrement intéressantes. La Figure 4 récapitule les différentes méthodes de synthèse envisageables pour la fabrication de nanoparticules d'argent.

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

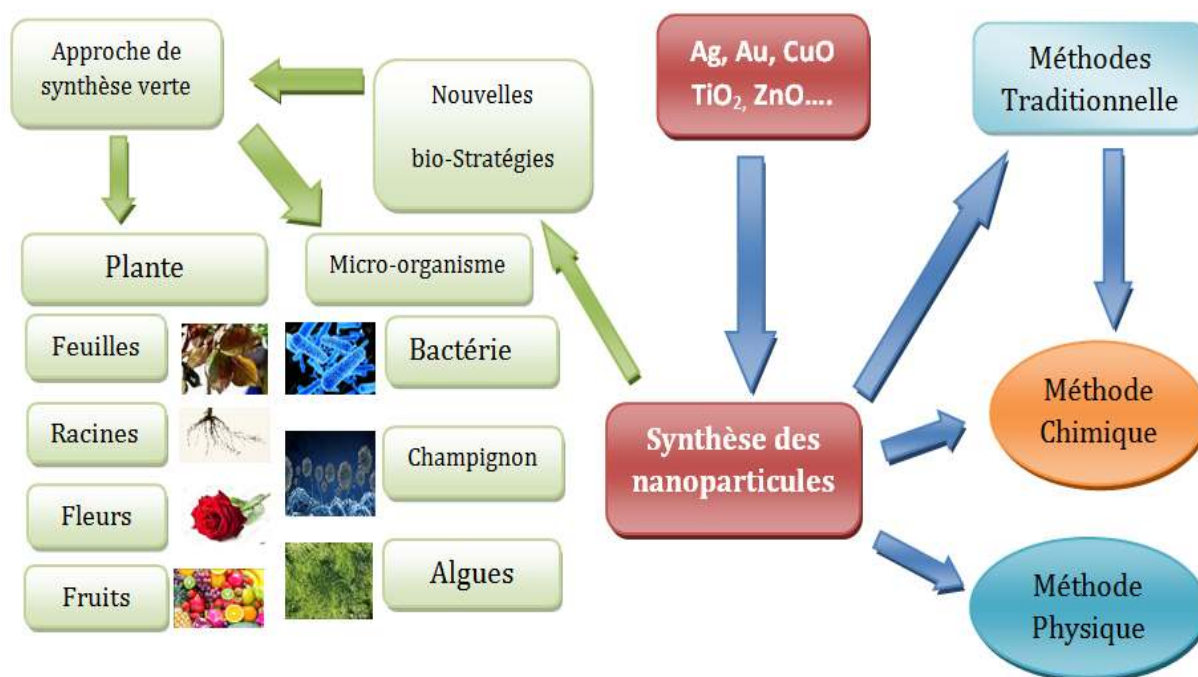


Figure 04 : Organigramme de la synthèse générale des nanoparticules.

- **L'approche descendante, ou top down : La méthode physique**

L'évaporation-condensation et l'ablation laser sont les approches physiques les plus utilisées pour la préparation des nanoparticules. L'absence de contamination par les solvants dans les films minces préparés et l'uniformité de la distribution des NPs sont les avantages des méthodes de synthèse physique par rapport aux procédés chimiques. La synthèse physique des nanoparticules d'argent à l'aide d'un four tubulaire à pression atmosphérique présente certains inconvénients. Par exemple, le four tubulaire occupe un grand espace, consomme une grande quantité d'énergie tout en augmentant la température ambiante autour du matériau source et nécessite beaucoup de temps pour atteindre la stabilité thermique. De plus, un four à tube typique nécessite une consommation d'énergie de plus de plusieurs kilowatts et un temps de préchauffage de plusieurs dizaines de minutes pour atteindre une température de fonctionnement stable<sup>41, 42, 43</sup>.

Les méthodes physiques offrent des avantages, tels qu'une synthèse rapide, sans besoin de rayonnement ou d'autres réactifs nocifs comme les agents réducteurs. Cependant, ces méthodes présentent plusieurs inconvénients, notamment la contamination par les solvants, distribution non uniforme, faible rendement et forte consommation d'énergie<sup>44</sup>.

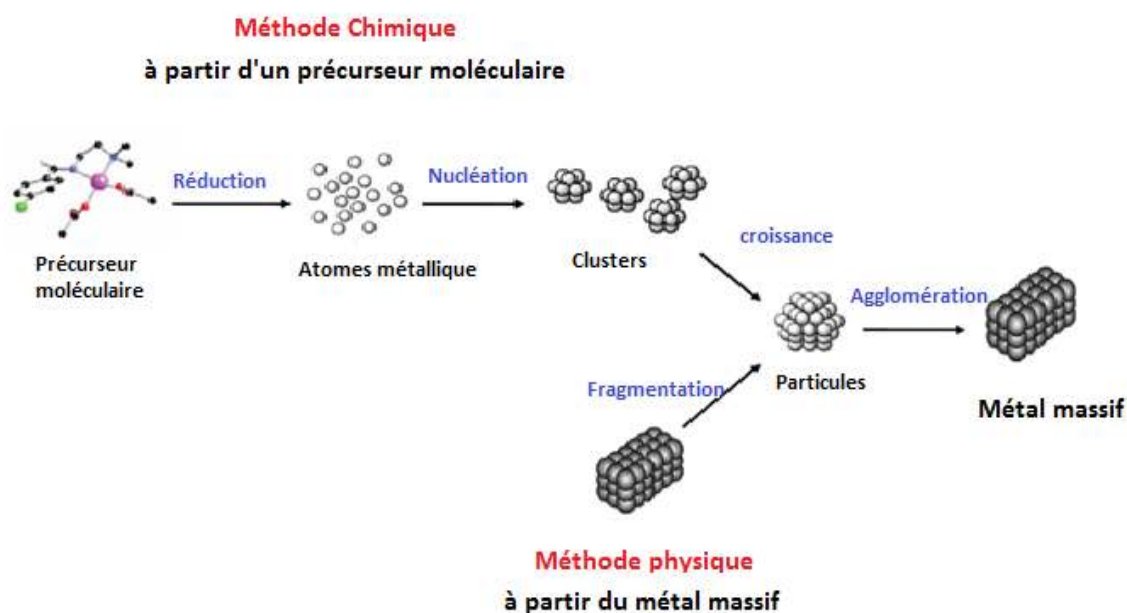
## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

- **L'approche ascendante, ou bottom up : La méthode chimique**

L'approche la plus courante pour la synthèse des NPs d'argent est la réduction chimique par des agents réducteurs organiques et inorganiques. En général, différents agents réducteurs tels que le citrate de sodium, l'ascorbate, le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ), l'hydrogène élémentaire, le procédé polyol, le réactif de Tollens, le N, N-diméthylformamide (DMF) et les copolymères séquencés de poly (éthylène glycol) sont utilisés pour réduire les ions argent ( $\text{Ag}^+$ ) dans des solutions aqueuses ou non aqueuses. Ces agents réducteurs réduisent  $\text{Ag}^+$  et conduisent à la formation d'argent métallique ( $\text{Ag}^0$ ), qui est suivi par une agglomération en clusters oligomériques. Ces clusters conduisent finalement à la formation de particules d'argent colloïdal métallique<sup>45, 46</sup>. Il est important d'utiliser des agents protecteurs pour stabiliser les NPs dispersives au cours de la préparation des nanoparticules métalliques, et de protéger les NPs qui peuvent être absorbées sur ou se lier aux surfaces des nanoparticules, en évitant leur agglomération.

Des NP d'argent ont été produites en utilisant  $\text{AgNO}_3$  comme précurseur et le citrate et le borohydrure de sodium agents stabilisants. Ces deux stabilisant sont des agents réducteurs efficaces pour synthétiser des AgNPs, avec des tailles allant de 60 à 100 nm et de 5 à 20 nm en respectivement. La production de rendements élevés de nanoparticule est un avantage significatif des méthodes chimiques par rapport aux méthodes physiques. Cependant, les procédures chimiques sont coûteuses et les composants chimiques utilisés pour produire des AgNPs, tels que le citrate, sont souvent toxiques et nocifs. En outre, la fabrication des AgNPs d'une taille bien définie est très difficile et des étapes supplémentaires doivent être réalisées pour éviter l'agrégation des particules.

# CHAPITRE I : Etude Bibliographique



**Figure 05** : Représentation schématique des deux grandes approches de la synthèse de nanomatériaux<sup>47</sup>.

## I. 2.2. Synthèse biologique des nanoparticules métalliques

Ces dernières années, la communauté scientifique s'est davantage intéressée à l'utilisation d'organismes vivants tels que des bactéries, des champignons, des plantes et des levures comme bioréacteurs pour la fabrication de nanoparticules. En particulier, la réduction biologique a été développée comme une méthode prometteuse en raison de ses nombreux avantages. Cette approche offre des sources de matériaux abondantes, des conditions de réaction modérées, une dispersion efficace des nanoparticules, ainsi qu'une absence d'additifs chimiques et de sous-produits chimiques<sup>48</sup>.

Les ions métalliques, y compris l'argent, et les composés à base d'argent tels que le nitrate d'argent et la sulfadiazine d'argent, sont largement utilisés depuis des décennies dans de nombreuses applications. Cependant, au cours des dernières décennies, la méthode biologique est devenue préférée pour la production de nanoparticules d'argent en raison de ses avantages spécifiques. Elle permet d'obtenir des nanoparticules colloïdales bien dispersées, utilise des sources renouvelables de matière première, évite l'utilisation d'additifs chimiques et la formation de sous-produits chimiques, tout en étant écologique et peu coûteuse<sup>49</sup>. Ainsi, il est devenu nécessaire d'utiliser des méthodes biologiques impliquant des micro-organismes, des enzymes, des plantes ou des extraits de plantes pour la création de nanoparticules d'argent<sup>50, 51</sup>.

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

Certains des agents réducteur et/ou stabilisants utilisés pour la production de nanoparticules d'argent par synthèse verts, tableau 1 :

**Tableau 1 :** Quelques recherches sur la synthèse des nanoparticules d'argent à l'aide des microorganismes.

Microorganisme		Les caractéristiques des AgNPs		Références
		La forme	La taille	
<b>Plantes</b>	<i>Musa Acuminate</i>	sphérique	12.6-15.7nm	52
	<i>Moringa oleifera</i>	Sphérique	8nm	53
	<i>Thymus algeriensis</i>	sphérique	10-20 nm	54
	<i>Aloe vera</i>	sphérique	80.31nm	55
	<i>Datura inoxia</i>	arrondie	25 nm	56
	<i>Dillenia indica L.</i>	sphérique	10-23 nm	57
	<i>couroupita guianensis (CG)</i>	sphérique	34 nm	58
	<i>Hypericum perforatum L</i>	sphérique	20-40nm	59
	<i>Cymbopogon citratus</i>	sphérique	47 nm	60
	<i>Lemon</i>	sphérique	9.3-20.3 nm	61
<b>Bactéries</b>	<i>Brevundimonas</i>	Sphérique	46.7 nm	62
	<i>Bacillus</i>		40.6	
	<i>Rhodococcus</i>		40.8 nm	
	<i>Lactobacillus bulgaricus</i>	Sphérique	30.6-100 nm	63
	<i>Microbacterium proteolyticum LA2(R)</i>	Sphérique	27 nm	64
	<i>Streptomyces rochei LA2(O)</i>		29 nm	
<b>Champignon</b>	<i>Sclerotinia sclerotiorum</i> MTCC 8785	–	10-50 nm	65
	<i>Cladophialophora bantiana</i>	–	7.1 nm	66
	<i>Penicillium antarcticum</i>		7.88nm	
	<i>Trametes versicolor</i>		7.33 nm	
	<i>Trichoderma martiale</i>		3.21 nm	



## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

	<i>Umbelopsis isabellina</i>		4.23 nm	
<b>Algue</b>	<i>Dunaliella salina</i>	–	35 nm	67
	<i>Laurencia papillosa</i>	–	6-15 nm	68
	<i>Galaxaura rugosa</i>		5-13.8nm	

- **Les plantes**

Les techniques de biosynthèse employant des extraits des plantes sont de plus en plus considérées comme des méthodes simples, efficaces et économiques, ainsi que comme une excellente alternative aux méthodes de préparation conventionnelles pour la production des nanoparticules<sup>69</sup>.

Le facteur clé qui doit être pris en compte pendant la préparation des nanoparticules est qu'elle doit être évaluée par rapport aux principes de la chimie verte, comme la sélection d'un milieu solvant, d'un agent réducteur écologique et d'un matériau non toxique pour la stabilisation des nanoparticules. De plus, en raison de leur large spectre de métabolites secondaires bioactifs, tels que les polyphénols, les flavonoïdes, les terpénoïdes, les acides aminés, les protéines et les enzymes, qui pourraient améliorer la synthèse des nanoparticules, en jouant un rôle d'agent stabilisant ou réducteur.

Les parties des plantes comme les racines, la tige, les graines et les feuilles sont principalement utilisées pour la synthèse des NPs. Le point intéressant et l'agent actif présent dans ces parties<sup>70</sup>. Les NP d'origine végétale sont plus stables et monodispersées, et l'extrait végétal prend moins de temps pour réduire les ions métalliques.

La bio-réduction de l'Ag a été postulées comme piégeant des ions  $Ag^+$  à la surface des protéines en raison des interactions électrostatiques entre ces deux dans l'extrait de matériel végétal. Les protéines réduisent les ions  $Ag^+$ , entraînant leur changement de structure secondaire et la formation de noyaux d'argent qui se développent successivement par la réduction supplémentaire des ions  $Ag^+$  et leur accumulation au niveau des conduisant à la formation des Ag NPs<sup>71</sup>.

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique



**Figure 06 :** Représentation schématique la biosynthèse des nanoparticules d'argent.

- **Les micro-organismes**

- **Bactérie**

La synthèse bactérienne des nanoparticules a été adoptée en raison de la relative facilité de manipulation des bactéries. Les bactéries possèdent la capacité de réduire les ions métalliques et sont des candidats de choix pour la préparation de nanoparticules. L'utilisation de bactéries gagne rapidement une importance en raison de son succès croissant et de sa modification génétique, les Ag NPs ont été synthétisées en utilisant à la fois des bactéries gram-positives et gram-négatives pour former ces nanoparticules d'argent, il faut savoir que certaines bactéries ont la capacité de produire des nanoparticules intracellulaire tandis que d'autre produisent des Ag NPs extracellulaire<sup>72</sup>.

Dans les études de synthèse des nanoparticules d'argent utilisant la masse cellulaire de bactéries ou leurs composants cellulaires lessivés, le temps nécessaire pour achever la réaction variait de 24 à 120 h ; cette lenteur de réaction est le principal inconvénient de la synthèse bactérienne.

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

### **– Champignons**

La biosynthèse de nanoparticules de métal ou d'oxyde métallique à l'aide des champignons est également un processus très efficace pour les genres d'oxyde métallique est également un processus très efficace pour la génération de nanoparticules monodispersées avec des caractéristiques bien définies.

Les champignons ont de nombreux avantages par rapport aux autres organismes en raison de la présence d'enzymes/protéines/composants réducteurs sur leurs surfaces cellulaires. La biosynthèse des AgNPs par les champignons<sup>73</sup> basé sur l'absorbance des ions  $Ag^+$  sur la surface des cellules fongique en raison de la présence d'une interaction électrostatique entre des groupes carboxylique chargé négativement présents dans les enzymes et des ions Ag chargés positivement, Les nanoparticules se forment à la surface des mycéliums( le mycélium représente la partie végétative pérenne des champignons).

De nombreuses espèces fongiques sont utilisées pour synthétiser des nanoparticules de métal/oxyde métallique comme l'argent, l'or, le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc.

### **– Les algues**

Un groupe diversifié de micro-organismes aquatiques, Les algues sont des organismes hétérogènes qui existent en tant que brunes (Phaeophyta), rouges (Rhodophyta) et vertes (Chlorophyta) et sont principalement divisées en microalgues et macroalgues. Divers métabolites bioactifs dotés d'une puissante cytotoxicité contre différents types de cancers sont explorés à partir de macroalgues ou d'algues marines, ont été utilisés de manière substantielle et rapportés pour synthétiser des AgNPs<sup>74</sup>.

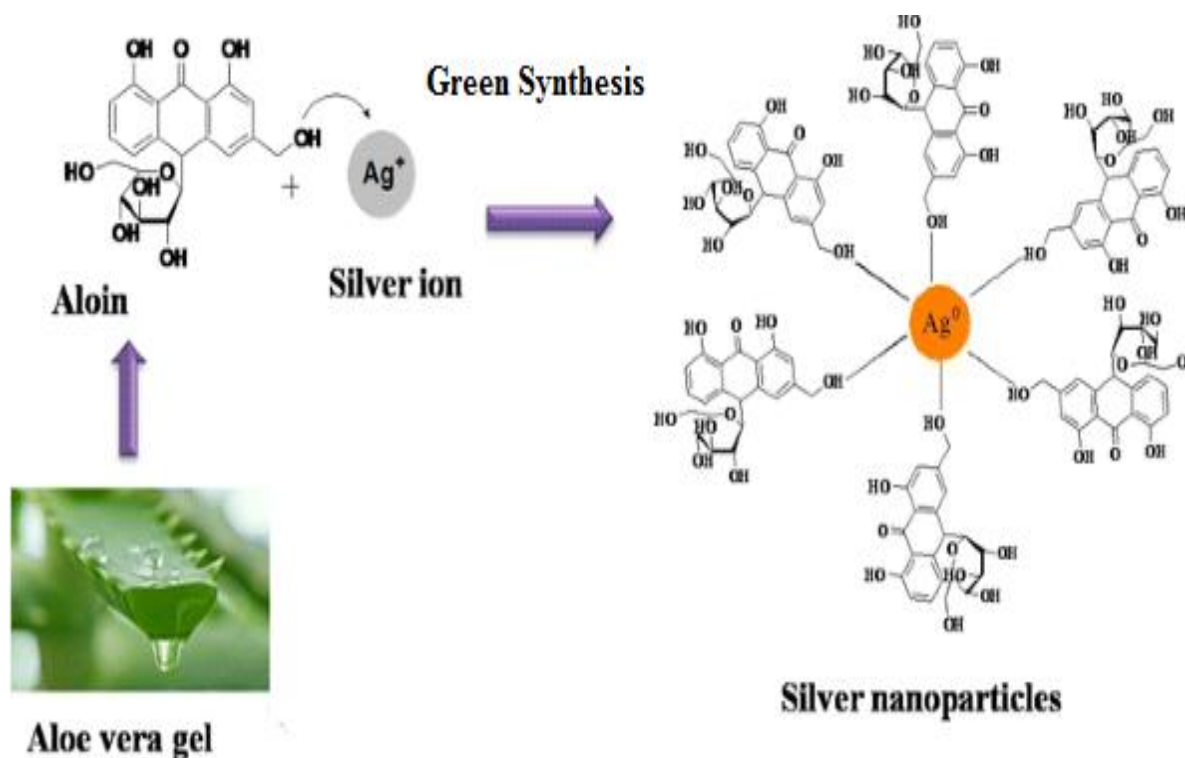
La nanosynthèse à base d'algues est devenue une branche distincte appelée phyco-nanotechnologie<sup>75</sup>. Plusieurs études ont été menées sur la biosynthèse de nanoparticules à l'aide d'extraits d'algues, mais l'utilisation des microalgues pour la synthèse de nanoparticules est très limitée.

## **I. 2.3. Mécanismes de formation des nanoparticules**

Le mécanisme clé de la synthèse des AgNPs par les plantes est une réduction assistée par composés phytochimiques. Les principaux composés phytochimiques tels que les cétones, les terpénoïdes, les amides, les flavones, les acides carboxyliques et les aldéhydes sont

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

responsables de la réduction des ions  $\text{Ag}^+$  en  $\text{Ag}^0$ . Dans la plupart des cas, l'agent réducteur extrait de la plante agit également en tant que stabilisant des nanoparticules formées, ce qui permet de ne pas avoir besoin d'ajouter des agents de recouvrement et de stabilisation extérieurs. Il a été révélé que la réduction des ions d'argent dépend du type d'extrait végétal utilisé en tant qu'agent réducteur<sup>76</sup>. **Figure 07**



**Figure 07 :** Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent par les biomolécules des plantes<sup>77</sup>

Les AgNPs, ou nanoparticules d'argent, se forment généralement par un processus comprenant trois phases principales et de nombreux paramètres peuvent intervenir dans leur formation tels que : la température, la concentration et la nature du réducteur.

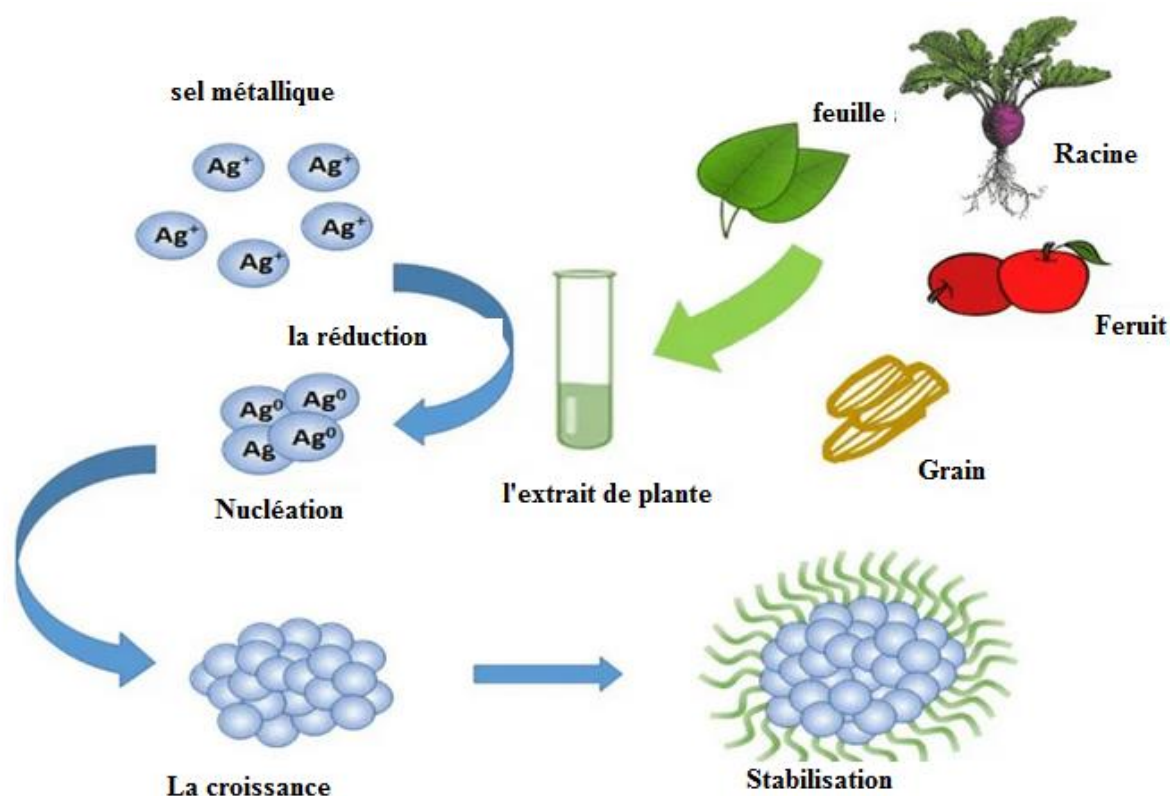
– **La nucléation :** La nucléation est une étape clé dans la formation des nanoparticules d'argent (AgNPs) lors de la synthèse. Elle correspond au processus par lequel les premiers noyaux ou agrégats d'argent se forment à partir des ions argent ( $\text{Ag}^+$ ) réduits dans la solution.

Les précurseurs métalliques sont dissous puis réduits pour donner des atomes métalliques de valence zéro ( $\text{Ag}^0$ ). La sursaturation élevée en atomes insolubles conduit à la formation de ces noyaux est généralement spontanée, mais ils ont tendance à être instables et à

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

s'agglomérer en petits agrégats par collision. Cette seconde étape est appelée la nucléation : elle correspond à la formation localisée d'une nouvelle phase solide thermodynamiquement stable au sein d'une phase liquide. La formation de nucléi entraîne après un certain temps, une diminution de la sursaturation. Par conséquent le taux de nucléation diminue et le nombre de particules dans le système devient constant.

– **La croissance** : Une fois que les noyaux d'argent sont formés et stabilisés, ils servent de sites de croissance pour les ions argent réduits supplémentaires. Les ions argent continuent d'être réduits et s'ajoutent aux noyaux existants, ce qui entraîne la croissance des nanoparticules (Les nuclei ayant atteint un rayon critique vont pouvoir croître par consommation des monomères se trouvant en solution).qui s'accompagne d'une augmentation de la stabilité thermodynamique des nanoparticules. Plus la concentration en atomes est importante plus les particules vont croître rapidement.



**Figure 08:** Représentation schématique de la nucléation et de la croissance des nanoparticules en l'absence de mûrissement d'Ostwald<sup>78</sup>

–**Le mûrissement** : Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le taux de sursaturation continue à diminuer. La croissance ne peut plus se poursuivre, et une dernière

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

étape peut intervenir : c'est le phénomène de murissement d'Oswald. Il s'agit de l'interdiffusion des atomes des plus petites particules vers les plus grosses<sup>79</sup>.

### I. 2.4 Paramètre de synthèse influence la réduction d'un sel d'argent

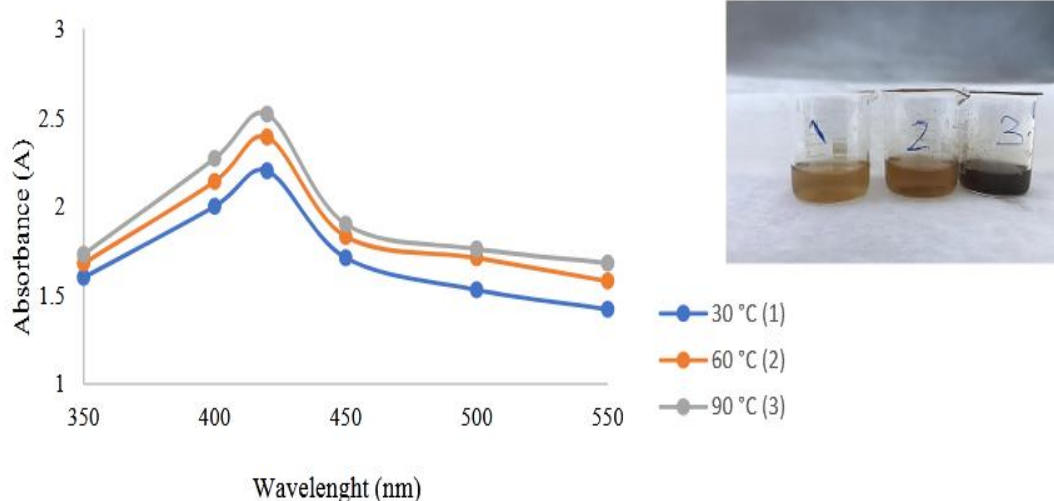
Après la sélection de l'extrait de plante, les principaux paramètres affectant sont la concentration de l'extrait, la température, le sel métallique, le pH et le temps de contact<sup>80</sup> et de synthèse différent en fonction de la plante utilisée et peuvent également être ajustés pour obtenir les caractéristiques voulues des nanoparticules. Le contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules nécessite l'ajustement des paramètres utilisés à la fois pour l'extrait de la plante et le processus de synthèse.

#### – Effet de la température

Le taux de formation de nanoparticules d'argent a également augmenté avec l'augmentation de la température.

Les nanoparticules d'argent à base de miel de châtaignier (CH-AgNPs) ont été synthétisées en utilisant différentes températures à 30, 60 et 90 °C séparément selon la méthode de Baran et al,<sup>81</sup>

Les auteurs trouvent que le taux de changement de couleur vers le brun foncé était directement proportionnel à l'absorbance et à l'augmentation de la température.



**Figure 09:** Influence de la température sur la formation des nanoparticules d'argent.

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

### –Effet du pH

Nasrin Rahmatian et al<sup>82</sup>, a étudié l'extrait de la plante *Echinophora platyloba* (E.P) comme source respectueuse de l'environnement, qui agit à la fois comme agent réducteur et stabilisant des AgNP de petite taille.

La taille des AgNPs a été affinée par l'ajustement des paramètres de synthèse tels que le pH de l'extrait végétal, la température et la quantité d'AgNO<sub>3</sub>. Il a été constaté que le pH est un facteur déterminant, la taille des AgNPs pouvant être ajustée de 15 nm à 53 nm en diminuant le pH de 10 à 7. La figure 10 montre les spectres d'absorption des AgNPs à différentes valeurs de pH (7-10). La diminution du diamètre des nanoparticules entraîne énergie d'excitation des plasmons de surface plus importante et une longueur d'onde plus faible (décalage vers le bleu).

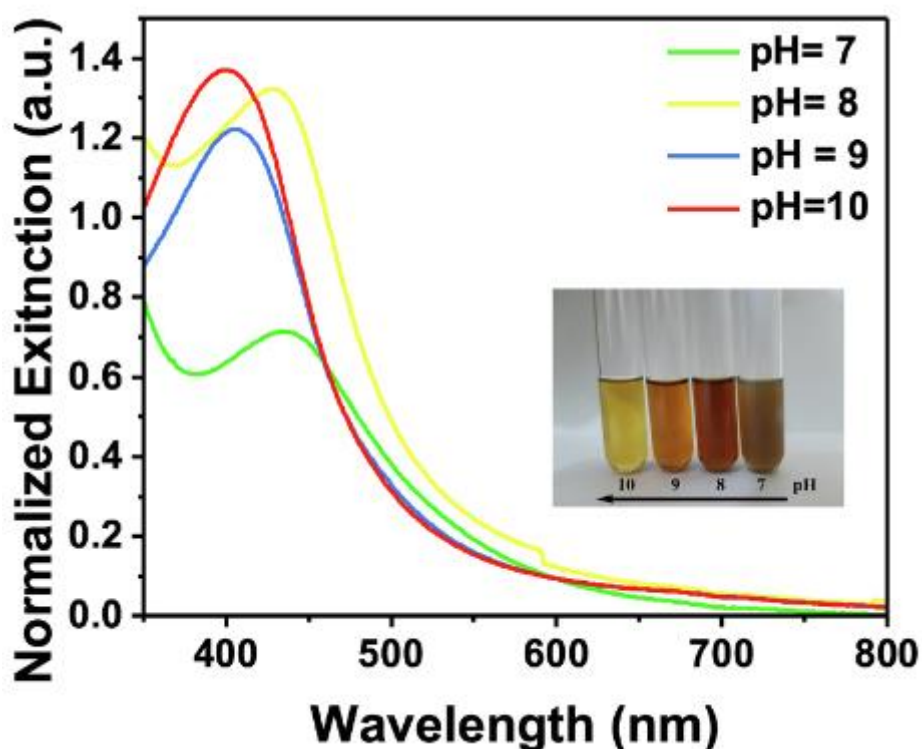


Figure 10 : spectre d'adsorption d'efficacité du pH pour AgNO<sub>3</sub> dans la plante Extrait d'Echinophoraplatyloba 0,5:1 mL température 80°C à la synthèse de AgNPs.

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

### –Effet du temps de contact

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

### –Effet de la concentration de l'extrait végétal

La concentration de matière végétale et les ions métalliques ont joué un rôle critique dans la taille et la dispersion des AgNPs.

## I. 2.5. Propriétés physico-chimique des nanoparticules d'argent

L'argent est un métal noble et plus réactif. Assez ductile et malléable, sa résistance mécanique est améliorée par addition de cuivre. Les sels d'argent sont photosensibles et sont utilisés en photographie<sup>83</sup>

**Tableau 2** : propriétés physiques de l'argent métallique

<b>Numéro atomique</b>	<b>47</b>
Configuration électrique	107.87
Structure	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
Rayon métallique (nm)	CFC
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	0,153
Température de fusion (K)	1235,43
Température d'ébullition (K)	2485
Première énergie d'ionisation (Kj/mol)	758

Il es a noter que la nature du stabilisant est responsable du signe et de l'ampleur de la charge de surface des AgNPs, ce qui influence le rayon hydrodynamique et la stabilité de l'agrégation<sup>84</sup>.

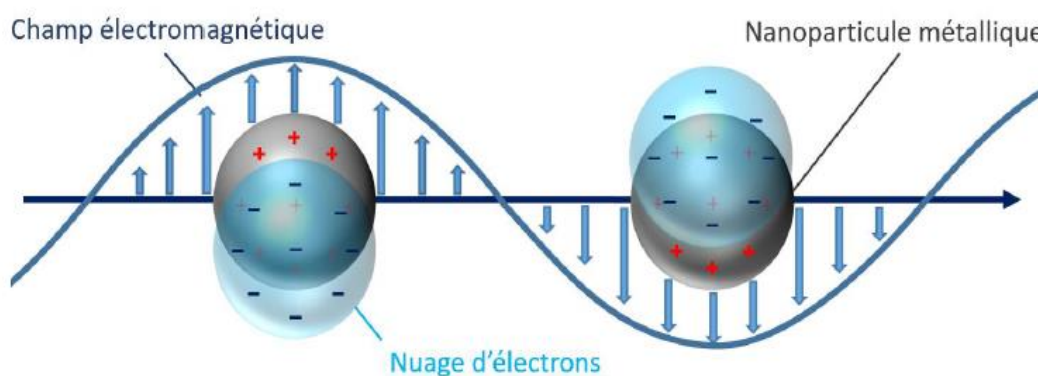


### I. 2.6. Propriétés optiques des nanoparticules d'argent

La réponse optique d'un métal est conditionnée par sa structure électronique. Les électrons de conduction sont faiblement liés au noyau, ce qui leur permet de se déplacer sous l'effet d'un champ électromagnétique (EM) extérieur autour de leurs positions d'origines. Cette propriété est caractérisée par la permittivité diélectrique du matériau qui représente la manière dont un champ électrique influence l'organisation des charges électrique<sup>85</sup>. Dans le cas spécifique des nanoparticules métalliques, le déplacement des charges sous un champ EM est confiné dans le volume de la nanoparticule. Cela peut conduire à des phénomènes de résonances amplifiant localement le champ EM à l'intérieur et autour de la nanoparticule. Ces résonances sont appelées « résonance de surface de plasmon localisées » (LSPR). Elles sont responsables de l'exaltation des phénomènes de diffusion et d'absorption observables pour les nanoparticules métalliques.

#### I. 2.7.1. Résonance de plasmon de surfaces localisées : nanoparticules d'argent

Pour comprendre comment se crée la résonance de plasmon de surfaces localisées d'une nanoparticule métallique, il faut se placer dans le cas le plus simple, c'est-à-dire celui d'une nanoparticule sphérique de taille très inférieure à la longueur d'onde incidente. Dans ce cas, le champ électrique peut être considéré comme uniforme à l'intérieur de la nanoparticule. C'est l'approximation quasi-statique ou approximation dipolaire, utilisée notamment pour simplifier de nombreux calculs dans les simulations. Elle permet de décrire le phénomène de LSPR comme un dipôle électrique dont les électrons oscillent collectivement entre les pôles positifs et négatifs. La **Figure 11** illustre le phénomène de LSPR avec cette approximation.



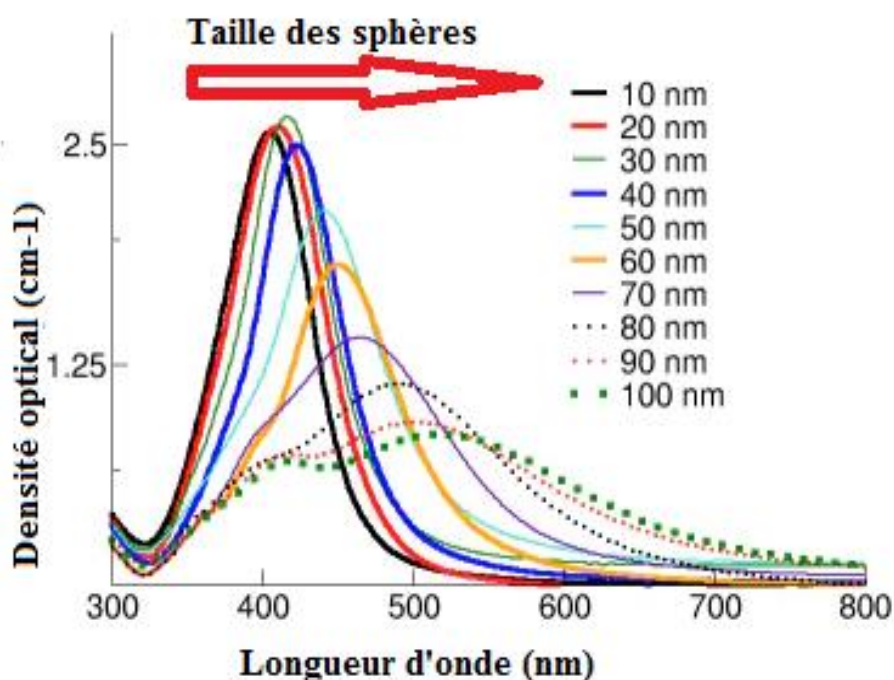
**Figure 11** : Représentation de la résonance de plasmon de surfaces localisées

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

### I. 2.7.2. Influence de la taille

Pour les petites nanoparticules d'argent dont le diamètre est inférieur à 30 nm, les modes de résonances sont majoritairement dipolaires. Lorsque la taille de nanoparticule augmente, le champ électrique à l'intérieur de la nanoparticule n'est plus uniforme.

L'augmentation de la taille provoque également un décalage de la résonance vers les basses énergies ainsi que l'élargissement du pic (**Figure 12**)<sup>86</sup>. En effet, plus la taille augmente, plus les charges s'éloignent de leurs positions d'origines. La force de rappel devient alors plus faible et la période augmente entre chaque oscillation. Cela se traduit par une résonance moins énergétique qui va se décaler vers le rouge. Comme évoqué précédemment, le champ électrique dans les nanoparticules supérieures à 50 nm n'est plus homogène. Plusieurs modes de résonances complexes peuvent donc exister en même temps. Dans les nanoparticules supérieures à 50 nm, ces modes deviennent alors dominants et provoquent des effets de retards qui augmentent la largeur du pic d'absorption et provoquent un décalage également vers le rouge<sup>87</sup>.



**Figure 12 :** Effet de la taille sur la résonance de plasmon de surfaces localisés des sphères d'argent.

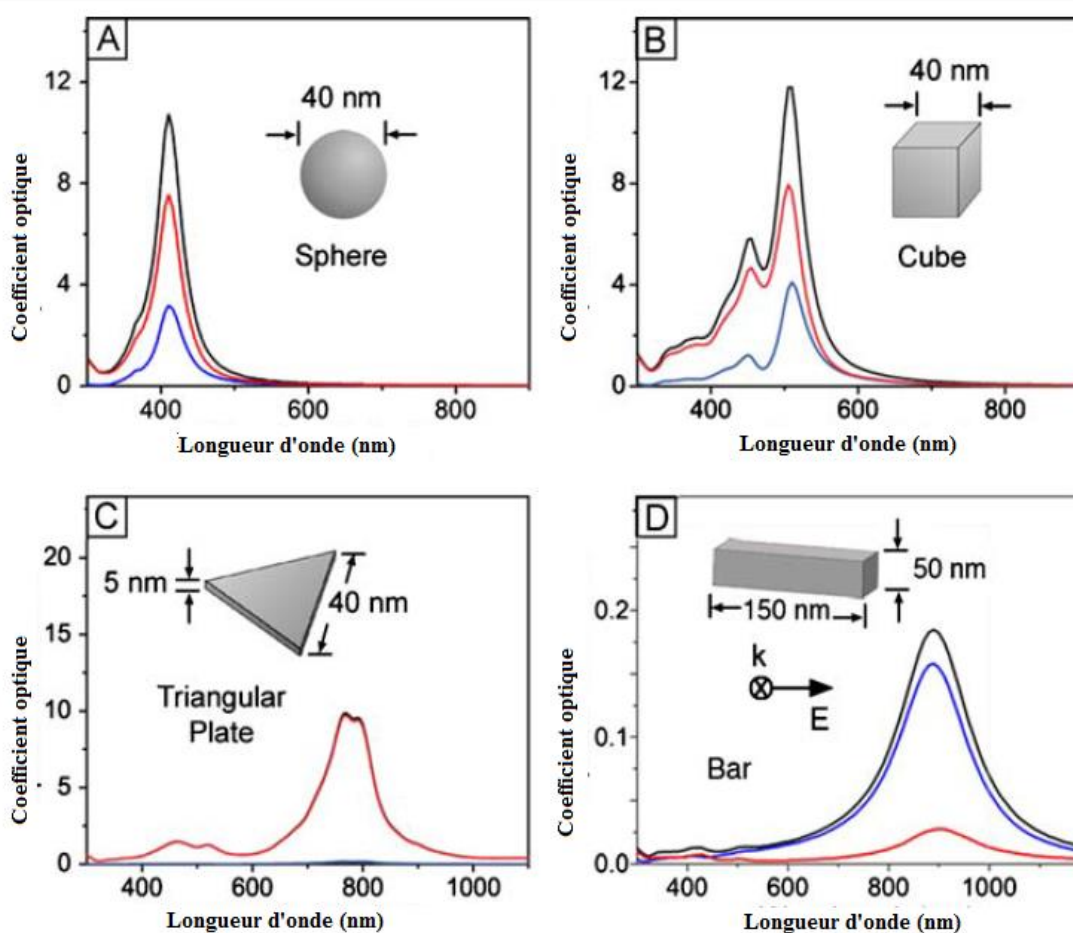
## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

L'absorption est dominante pour les nanoparticules d'argent de petite taille (<50 nm) pour les modes dipolaire et quadripolaire. Cependant lorsque la taille des nanoparticules augmente, le rapport s'inverse et la diffusion prend le dessus.

### I. 2.7.3. Influence de la forme

La polarisation de surface (séparation des charges) est le facteur le plus important qui détermine la position du pic LSPR. Elle varie en fonction de la taille mais aussi en fonction de la forme des nanoparticules.

La **Figure 13** montre les profils d'absorption, de diffusion et d'extinction (absorption + diffusion) calculés par DDA (Discrete Dipole Approximation) dans l'eau pour une sphère (A), un cube (B), un prisme (C) et une nanobarre (D)<sup>88</sup>.



**Figure 13:** Effet de la forme sur la section efficace d'absorption (en rouge), de diffusion (en bleu) et d'extinction (en noir) calculé par DDA (A) une sphère de 40 nm (B) un cube de 40 nm et (C) un prisme de 40 nm dans l'eau..

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

### **I. 3. Application des nanoparticules d'argent**

L'argent métallique présente un vaste potentiel d'application dans de nombreux domaines (**Figure 14**). Cependant, l'utilisation d'AgNPs en tant que matériau médicinal a été enregistrée pour la première fois au 8<sup>e</sup> siècle<sup>89</sup>. Les AgNPs sont en train de devenir des matériaux métalliques largement utilisés en raison de leur faible coût, de leur disponibilité et de leur solubilité chimique globalement plus élevée.

Les AgNPs vertes présentent un potentiel énorme pour la catalyse, l'électronique, l'optique, la bio-ingénierie et la biotechnologie, les produits pharmaceutiques, les produits biomédicaux, les textiles, les produits de soins personnels, les agents de nettoyage, etc. Plus précisément, les AgNPs sont également utilisées pour les pansements de plaies, les cathéters et les applications domestiques où la résistance bactérienne est importante<sup>90,91</sup>. De nombreuses personnes utilisent également les AgNPs pour le revêtement de la coutellerie fine, de l'ornementation et de la bijouterie pour leurs effets bénéfiques sur la santé, en plus d'offrir une apparence colorée attrayante. Les AgNPs possèdent d'importantes caractéristiques antibactériennes significatives,<sup>92</sup>

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

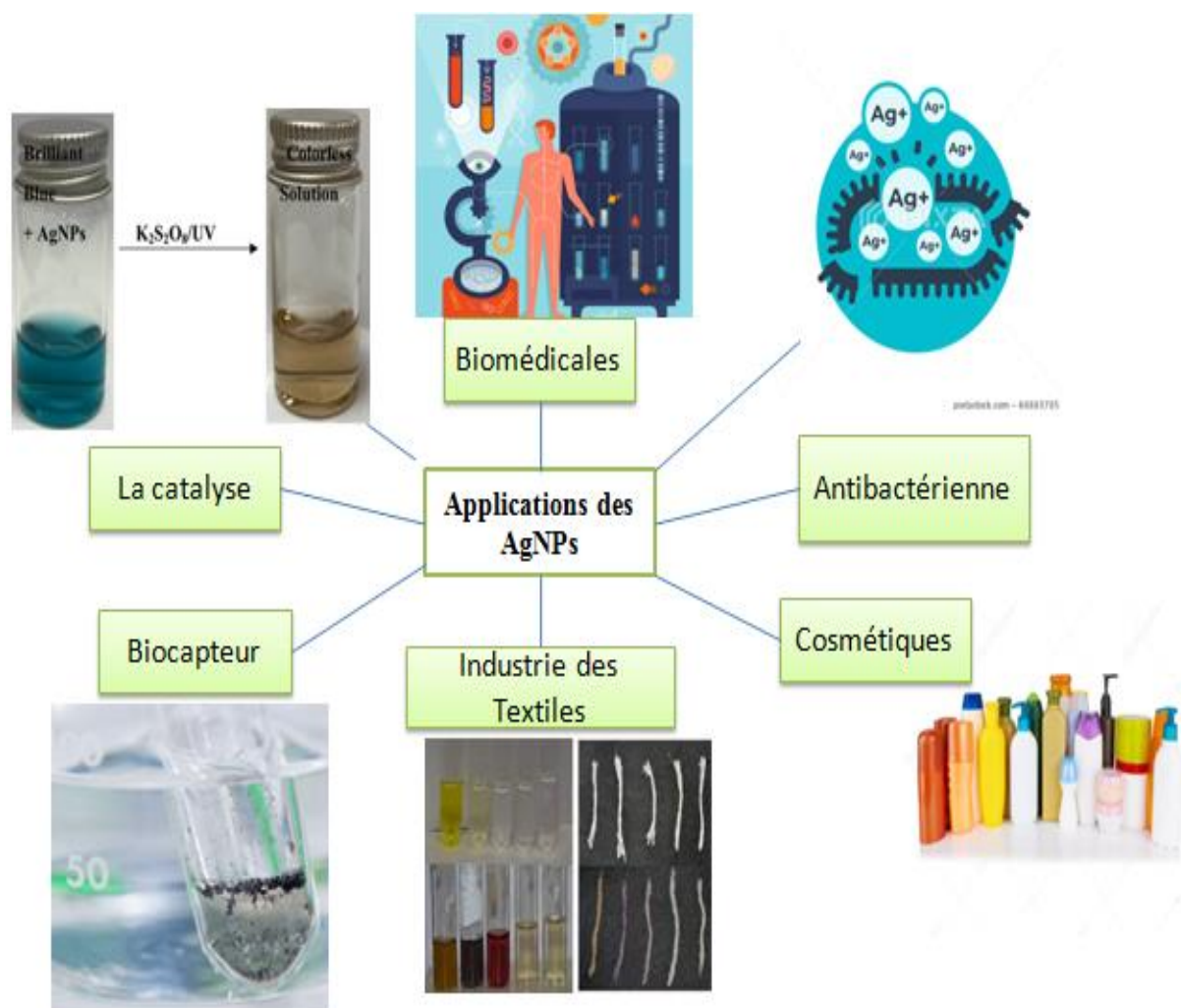


Figure 14 : Divers domaines d'application des nanoparticules.

### – Applications Biomédicale

Des nanoparticules (NPs) ont été développées dans le but de délivrer des médicaments, des protéines/peptides et des gènes, avec des applications couvrant divers domaines biomédicaux tels que la thérapie contre le cancer et la vaccination. Les NPs offrent une polyvalence dans les voies d'administration, notamment les méthodes orale, nasale, parentérale ou intraoculaire, améliorant ainsi considérablement l'efficacité et l'efficience par rapport aux techniques actuelles.

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) ont gagné une considérable reconnaissance en tant qu'agents antimicrobiens, montrant un potentiel pour surmonter la résistance aux antibiotiques et servant d'agents thérapeutiques dans le diagnostic et le traitement du cancer. La toxicité

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

accrue des nanoparticules d'argent envers les cellules cancéreuses, par rapport aux matériaux en vrac, met en évidence leur utilité.

L'efficacité antimicrobienne des AgNPs est influencée par divers paramètres physico-chimiques, comprenant la taille, la forme, la concentration, la charge de surface et l'état colloïdal<sup>93</sup>.

### **–Activité antimicrobienne**

La génération de formes stables du métal noble AgNPs et efficaces offre une perspective avancée dans le domaine de l'hygiène environnementale et de la stérilisation en raison de leurs propriétés antimicrobiennes et désinfectantes.

Les Ag-NPs ont prouvé leur efficacité en tant que biocide contre un large spectre de bactéries, incluant à la fois les Gram négatif et les Gram positif, telles qu'*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Streptococcus mutans* et *Bacillus subtilis*. Leur rapport surface/volume élevé augmente le contact avec les microorganismes, favorisant ainsi la dissolution des ions argent, ce qui améliore leur efficacité biocide<sup>94</sup>. Par rapport à deux autres désinfectants, l'hypochlorite de sodium (NaClO) et le phénol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH), les Ag-NPs présentent un effet antibactérien à long terme<sup>95</sup>.

L'activité biocide des Ag-NPs dépend de plusieurs caractéristiques morphologiques et physicochimiques, telles que la taille, la forme et la surface. Les Ag-NPs de plus petite taille ont une plus grande probabilité de traverser la membrane cellulaire et d'entrer dans la cellule. De plus, la concentration d'Ag-NPs nécessaire pour inhiber la croissance bactérienne varie selon le type de bactérie.

### **–La catalyse**

La pollution de l'environnement causée par les polluants organiques est devenu un problème grave. Parmi les nombreux polluants organiques, il est important d'aborder le problème de la contamination par les colorants organiques causée par le développement d'industries telles que le papier, les fibres, le plastique et la peinture<sup>96</sup>. Le rejet des eaux usées, qui contiennent un excès de colorants organiques, peuvent interférer avec la pénétration de la lumière du soleil et avec la photosynthèse de la plante. En outre, certains colorants synthétiques peuvent constituer une menace sérieuse pour le corps humain. Ainsi, une variété de techniques ont été utilisées pour éliminer les contaminants, comme l'adsorption, la

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

dégradation catalytique, les filtrations membranes et l'oxydation chimique. Au cours du siècle dernier, la catalyse est devenue le socle de la production à grande échelle dans les industries chimique et pétrolière. Avec l'avènement de la nanotechnologie, la catalyse a ouvert la voie à de nouveaux défis et opportunités.

De plus, les nanoparticules d'argent présentent des propriétés catalytiques très intéressantes en raison de leur taille, de leur rapport surface/volume et de leur forme. Elles sont classées en deux grandes catégories : les catalyseurs homogènes, les catalyseurs hétérogènes et les biocatalyseurs. Une réaction est considérée comme homogène lorsque le réactif et le catalyseur sont tous deux présents dans la même phase ou le même état physique. Les catalyseurs hétérogènes sont réputés plus actifs, efficaces et sélectifs que les catalyseurs homogènes. L'efficacité des nanoparticules d'argent en tant que catalyseurs repose principalement sur leur dispersion uniforme, qui crée des sites actifs favorisant des réactions plus rapides<sup>97</sup>. Les AgNPs jouent un rôle crucial dans les applications catalytiques en raison de leur grande surface et de la présence de sites actifs, ce qui favorise des réactions catalytiques plus rapides et une augmentation du rendement des produits finaux.

### **–Capteurs**

La surveillance environnementale est le processus d'évaluation de l'état de l'environnement pour vérifier la concentration de polluants dans l'environnement. Plusieurs métaux toxiques peuvent être présents dans l'environnement, tels que le mercure, le cadmium, le plomb, le cuivre, le nickel, le chrome, etc. Grâce aux récents progrès en nanotechnologie, il a été découvert que les nanoparticules d'argent peuvent être efficacement utilisées dans la détection optique pour la détection de métaux lourds et toxiques.<sup>98</sup>

### **I. 4. La toxicité des AgNPs et leur stratégie de contrôle**

Les scientifiques se sont également récemment intéressés à la toxicité des nanoparticules. Aujourd'hui, la toxicité des nanoparticules d'argent une fois à l'intérieur du corps humain est encore à l'étude.

Celle-ci est complexe et dépend à la fois de la morphologie des nanoparticules et de leurs stabilités :

- Taille des particules / distributions granulométriques ;
- Etat d'agrégation /agglomération ;
- Forme ;
- Surface spécifique ;

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

- Composition chimique, pureté avec le taux d'impureté ;
- Chimie de surface ;
- Charge superficielle ;
- Solubilité et dispersibilité

En effet, lorsque les nanoparticules se dégradent sous l'effet de l'oxydation, elles relâchent des ions d'argent, qui sont hautement cytotoxiques. Les nanoparticules sont donc parfois comparées à des chevaux de Troie capables de passer les barrières biologiques et certaines parois cellulaires, s'accumulant ainsi dans les différents organes. Cette propriété est cependant utile lorsqu'il s'agit de transporter et délivrer des principes actifs médicamenteux. Plusieurs études soupçonnent également les nanoparticules d'argent de provoquer des retards sur le développement et de nuire au système reproductif humain. L'impact sur l'environnement est également non négligeable. Les eaux usées et les déchets contaminés par les nanoparticules sont aussi fortement nuisibles à l'environnement aquatique<sup>99</sup>.

Pour minimiser la toxicité des nanoparticules, il est possible de concevoir des nanoparticules avec des propriétés moins toxiques. Cela peut inclure l'utilisation de matériaux moins toxiques, la modification de la taille et de la surface, ainsi que l'encapsulation des nanoparticules dans des matériaux composite<sup>100</sup> tels que : polymère biodégradable, les matériaux organique (charbon, coton, ...) et les matériaux méso-poreux (SBA, MCM, ...).

## **II. Partie II :**

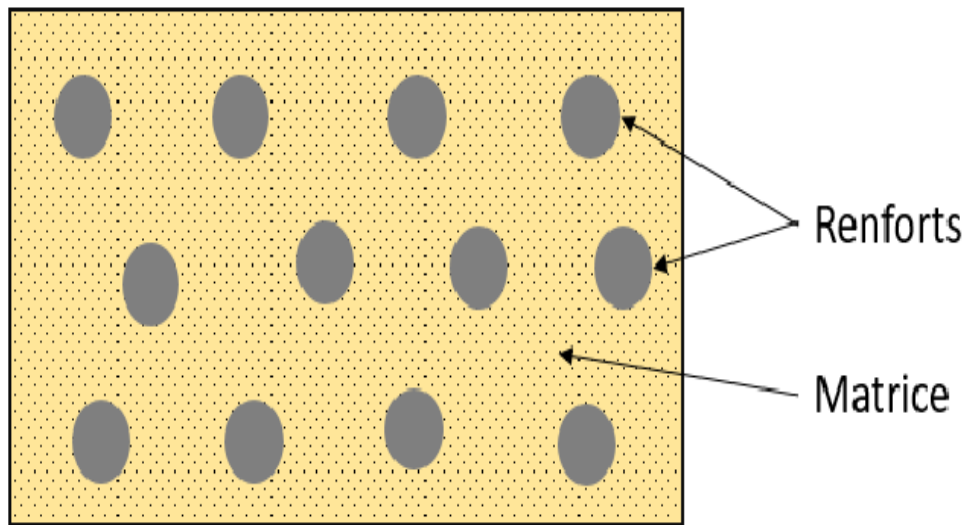
### **II. Les matériaux composites ou nanocomposites**

#### **II. 1. Définition**

Les nanocomposites sont défini comme étant des matériaux constitués ont deux phases non miscibles. L'une, continue, appelée matrice (métal, céramique, polymère.....) et l'autre, discontinue, appelée renfort (Figure 15), Les composants doivent être physiquement identifiés: il doit exister une interface distincte entre eux. Ce mélange possède des propriétés nouvelles et on recherche, en les associant, un ensemble de performances supérieures aux composants pris séparément. Il est a noter que les propriétés macroscopiques d'un nanocomposite sont en relation avec le caractère homogène de la dispersion. Les buts recherchés par l'incorporation de nano-objet sont multiples.



## CHAPITRE I : Etude Bibliographique



**Figure 15 :** Matériau composite.

Le renfort sera caractérisé par sa forme, sa taille, sa concentration et son orientation. La concentration en renfort est définie par la fraction volumique ou massique. Il s'agit d'un paramètre déterminant des propriétés du composite. Selon la géométrie et l'orientation du renfort, il est possible de contrôler l'anisotropie des caractéristiques souhaitées du composite.

### **II. 2. Les types des nanocomposites**

En fonction du type de matrice et de renfort utilisés, ainsi que de la méthode de fabrication, différents types de composites peuvent être produits :

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

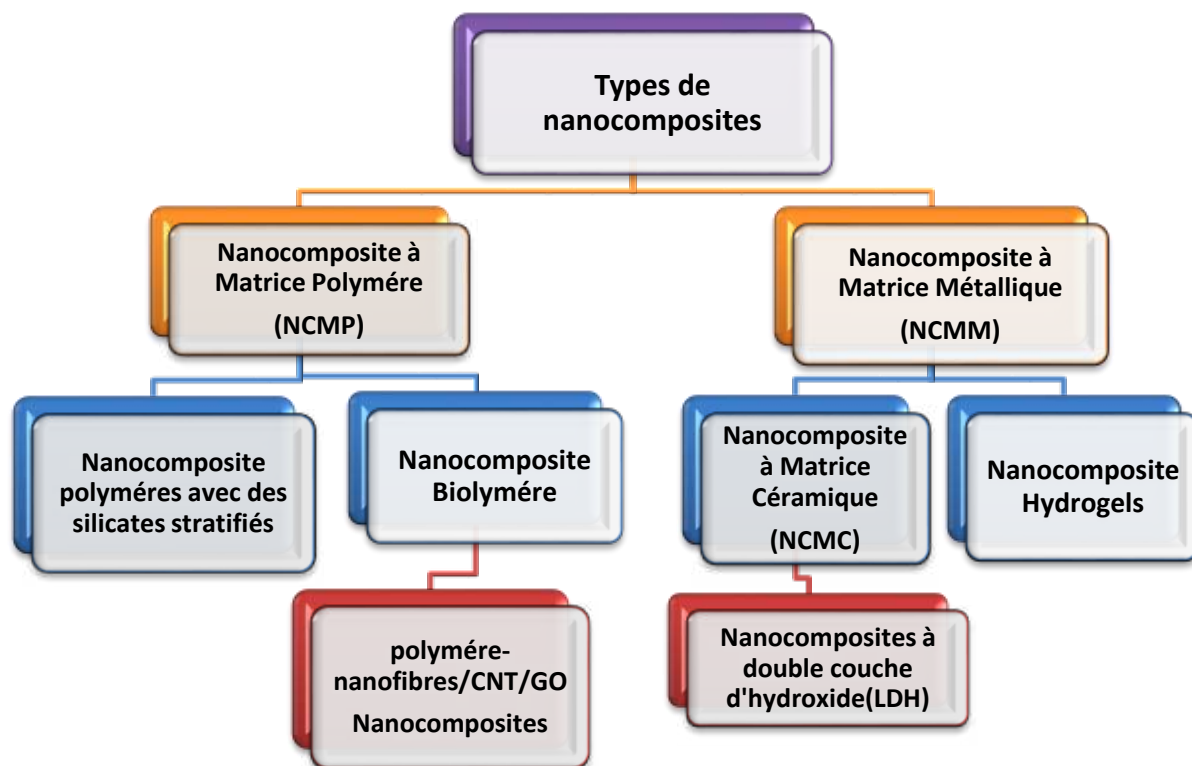


Figure 16: les différents types des nanocomposite.

- **Composites à matrice polymère (PMCs)**

Ces composites sont constitués des nanoparticules de renforcement incorporées dans une matrice polymère. Ici, les nanoparticules et le polymère sont élaborés individuellement en amont, pour finalement être associés afin de créer le nanocomposite résultant (figure 11). Cette approche présente un avantage majeur : elle autorise un contrôle précis de la morphologie des nanoparticules d'argent. Contrairement aux nanoparticules formées in situ qui tendent souvent à adopter une forme sphérique, diverses méthodes de synthèse sont abordées et permettent d'obtenir des nanoparticules monodisperses arborant des configurations complexes<sup>101</sup>. Ces structures géométriques affichent généralement des Résonances Plasmoniques de Surface (LSPR) plus intéressantes du fait de la présence de coins (propriétés optiques) permettant une exaltation du champ électromagnétique autour de la nanoparticule.

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

- **Composites à matrice métallique (MMCs)**

Dans ces composites, la matrice est en métal et les fibres de renfort peuvent être en céramique, en carbone ou en métal. Dont certains méthodes de fabrication diffuser de la métallurgie des poudres. Les composites à matrice métallique (MMC) ont évolué en raison de leur facilité de fabrication et de contrôle ainsi que de leur faible coût.

- **Composite à matrice céramique (CMC)**

En ce qui concerne les composites à matrice céramique, le renfort peut adopter différentes formes, telles que des particules, des fibres courtes ou une structure fibreuse préformée. Dans cette configuration, la matrice céramique qui entoure le renfort joue un double rôle : elle transmet les charges mécaniques aux fibres et assure également leur protection contre les agressions environnementales extérieures.

L'intérêt des matériaux composites à matrice céramique de type carbure ou oxyde réside dans leur légèreté, leur résistance mécanique, surtout à haute température, ainsi que leur résistance en environnement oxydant à chaud. Ce sont ces propriétés qui font du CMC un matériau intéressant pour des secteurs comme l'aéronautique, dans les parties chaudes des moteurs, par exemple, et dans le nucléaire, pour réaliser des conteneurs de déchets nucléaires notamment<sup>102</sup>. Sa faible densité permet de réduire la consommation de carburant lorsqu'il est utilisé en tant que composant dans un avion, grâce à la réduction du poids des pièces qu'il compose.

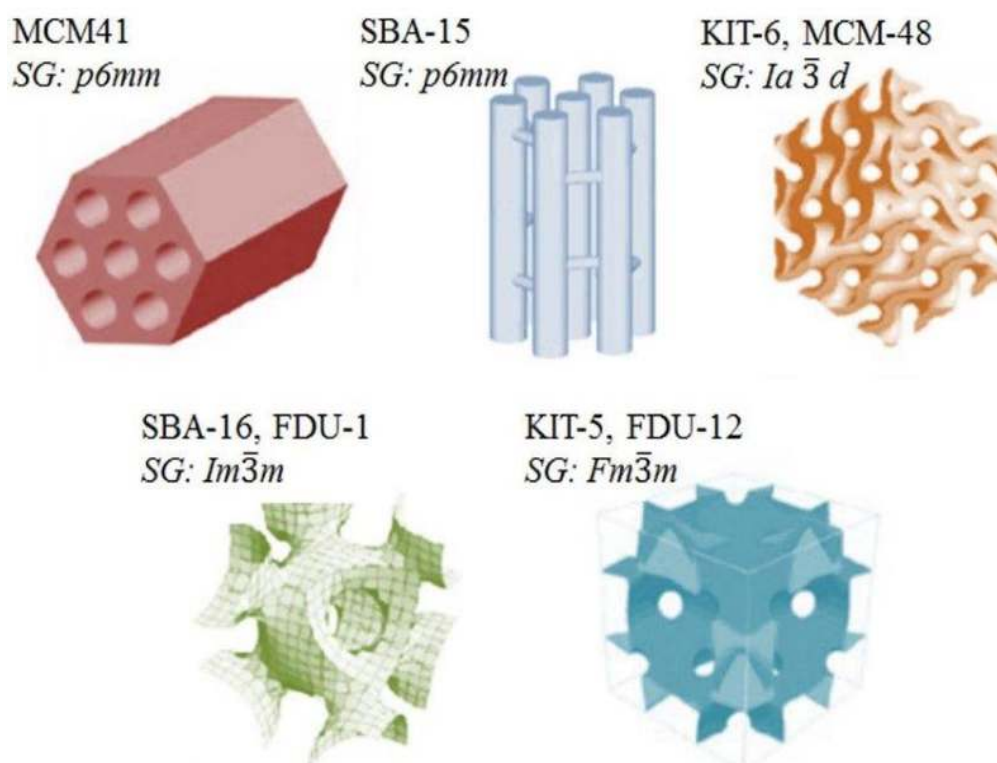
### **II. 3. Les composite à base des matériaux mésoporeux**

Les matériaux mésoporeux ordonnés, découverts en 1992 par les chercheurs de la société Mobil, font actuellement l'objet d'études approfondies liées à leur synthèse, leur caractérisation et leurs possibles applications. Ces matériaux présentent une architecture composée de canaux, fréquemment arrangés selon une structure hexagonale, bien qu'il soit également envisageable d'obtenir des motifs cubiques et lamellaires. Ces structures sont analogues aux cristaux liquides formés par des agents tensioactifs. Par ailleurs, il est possible que ces canaux adoptent une configuration vermiforme en cas de structuration imparfaite du matériau.

Les matériaux mésoporeux possède une aire de surface spécifique notable (pouvant atteindre environ 1000 m<sup>2</sup>/g dans le cas de la silice), une distribution homogène du diamètre

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

des pores s'étalant entre 2 et 50 nm, et une capacité poreuse substantielle. La production de ces matériaux mésoporeux peut être réalisée à partir de Systèmes Moléculaires Organisés selon deux principales approches : le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Cooperative Templating Mechanism) et le mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating). Ces deux méthodes reposent sur le procédé sol-gel.



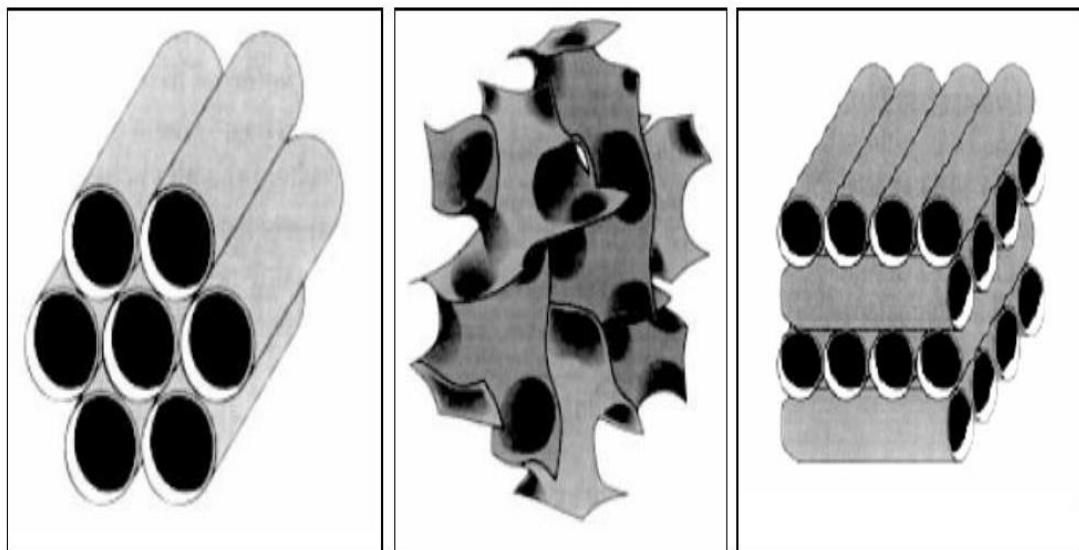
**Figure 17** : différent types des particules de silice mésoporeux<sup>103</sup>

Les solides poreux trouvent des applications dans divers. Domaines. A titre d'exemple on peut citer, la catalyse, l'élimination des polluants et les techniques de séparation. En 1992, les chercheurs de la Mobil Oil Corporation ont découvert un nouveau type de solide mésoporeux (Mesoporous Molecular Sieves), les M41S, cette nouvelle famille a fait l'objet de plusieurs études [Beck et collaborateurs, 1992 ; Kresge et collaborateurs, 1992].

Cette nouvelle catégorie (M41S) à été classé selon la nature de symétrie:

- Des matériaux présentant une symétrie hexagonale MCM-41 [Beck, 1992].
- Des matériaux présentant une symétrie lamellaire MCM-50 [Dubois, 1993] ;
- Des matériaux présentant une symétrie cubique MCM-48 [Vartuli, 1994].<sup>104</sup>

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique



**Figure18:** structures schématique des matériaux mésoporeux

a) MCM-41, b) MCM-48 et c) MCM-50.

### II. 4. Incorporation des AgNPs dans les matériaux mesoporeux

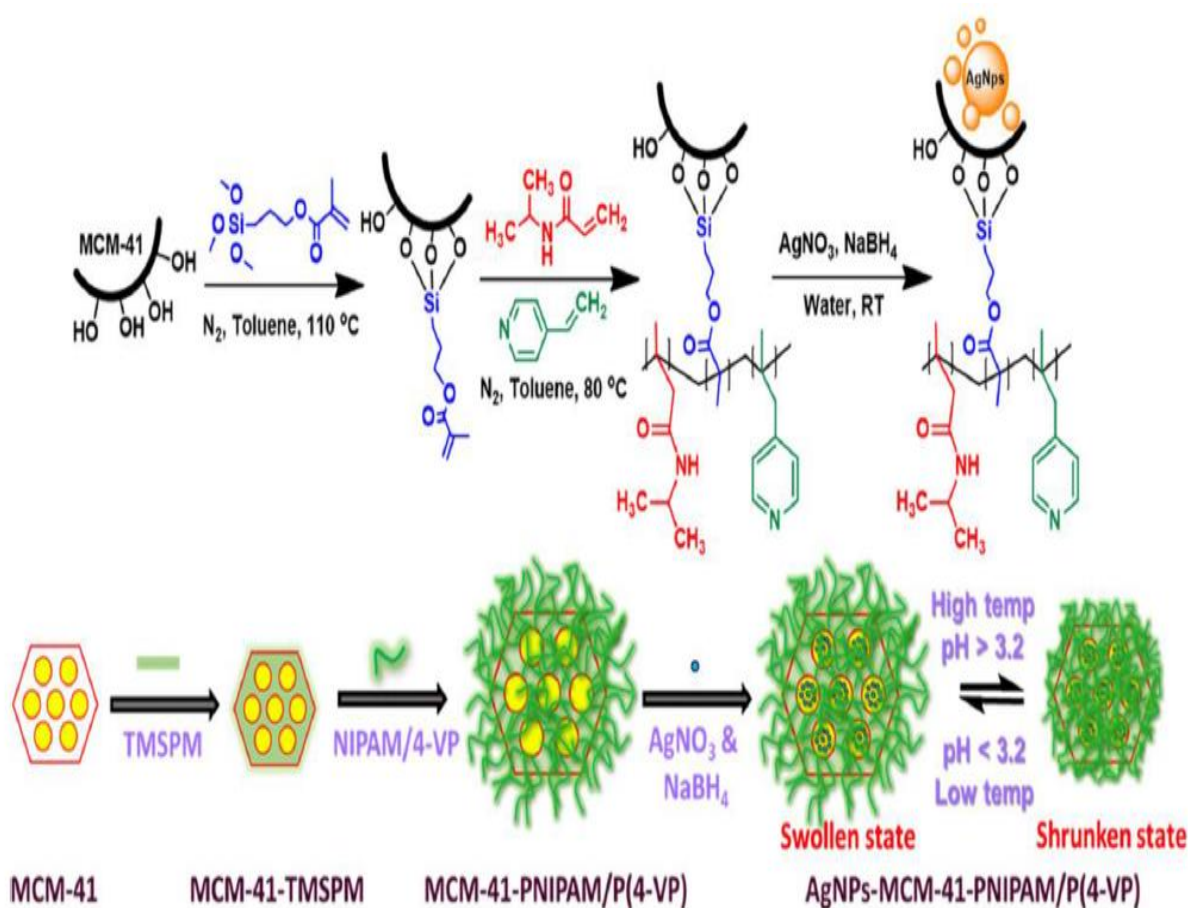
Au cours des dernières années, des silices mésoporeuses telles que SBA-15, MCM-41, la silice mésoporeuse périodique (PMO), etc., ont été utilisées comme support extrêmement actif pour les nanoparticules de métaux nobles en raison de leurs excellentes propriétés physiques et chimiques. Comparée à diverses silices mésoporeuses, MCM-41 était considérée comme présentant une grande surface spécifique et une porosité uniforme, ce qui facilite la distribution uniforme des nanoparticules métalliques dans les canaux poreux sans trop d'agglomération.

Les silices MCM-41 et SBA-15 avec des nanoparticules d'argent intégrées dans les pores ont déjà été étudiées en tant que catalyseurs hétérogènes, capteurs et agents bactéricides<sup>105</sup>. Afin d'incorporer des nanoparticules d'argent dans les pores de silices mésoporeuses, les procédures de synthèse les plus couramment utilisées sont la synthèse en une étape et l'imprégnation humide. Dans la procédure de synthèse en une étape, les cations d'argent sont incorporés dans le gel de phase mésoporeuse pendant l'étape de formation de la mésostructure, suivie d'une calcination pour favoriser l'élimination du modèle et la réduction des cations d'argent. Dans la méthode d'imprégnation humide, les cations d'argent sont d'abord adsorbés dans les pores de OMS à partir de solutions aqueuses de précurseurs tels que  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  et  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Ensuite, les nanoparticules sont formées par réduction

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

chimique à l'aide de  $H_2$ , de l'hydrazine, de  $NaBH_4$ , du formaldéhyde et de la diméthylformamide, de la décomposition thermique ou de la réduction photochimique<sup>106</sup>.

Anandhu Mohan et al, 2020 adoptent une approche nouvelle et facile pour la synthèse d'un catalyseur nanohybride en silice à double réponse en combinant le poly N-isopropylacrylamide (PNIPAM) sensible à la température et le poly 4-vinylpyridine (P(4-VP)) sensible au pH avec le MCM-41 comme support intégré via la polymérisation par radicaux libres. Le matériau commutable préparé a été incorporé avec des nanoparticules d'argent (AgNP) par la méthode de réduction in situ pour confiner les nanoparticules d'argent à l'intérieur de l'hôte MCM-41-PNIPAM/P(4-VP) et rapportent leurs résultats sur le confinement des nanoparticules d'argent dans les canaux de la silice mésoporeuse MCM-41.



**Figure 19 :** Représentation schématique de la synthèse du catalyseur à double réponse AgNPs-MCM-41-PNIPAM/P(4-VP)<sup>107</sup>

### **II. 4.1. Les approche de l'incorporation AgNPs dans MCM-41**

Il existe plusieurs méthodes pour incorporer des nanoparticules dans les pores de MCM-41. Voici quelques-unes des méthodes couramment<sup>108</sup> utilisées :

- **Méthode d'Impression Humide (Impregnation Humide) :** Dans cette méthode, les nanoparticules sont introduites dans les pores de MCM-41 en les adsorbants à partir de solutions de précurseurs appropriés. Les cations métalliques sont généralement adsorbés sur la surface de MCM-41, puis réduits chimiquement pour former les nanoparticules. Cette méthode est relativement simple et peut être réalisée en utilisant divers agents réducteurs tels que l'hydrazine, le borohydrure de sodium, le formaldéhyde, etc.
- **Méthode en une étape (Synthèse en une étape) :** Dans cette approche, les nanoparticules sont formées directement dans les pores de MCM-41 pendant la synthèse du matériau. Les cations métalliques sont incorporés dans la phase mésoporeuse pendant la formation de la structure, et la réduction se produit pendant ou après la synthèse. Cette méthode peut fournir une distribution plus homogène des nanoparticules à l'intérieur des pores.
- **Méthode de Co-Précipitation :** Les nanoparticules peuvent être formées en précipitant les cations métalliques directement à l'intérieur des pores de MCM-41 en utilisant des agents précipitant ou des agents chélatants. La réduction peut ensuite être réalisée pour former les nanoparticules métalliques.
- **Méthode Sol-Gel :** Dans cette méthode, les nanoparticules peuvent être formées en conjonction avec la synthèse sol-gel de MCM-41. Les précurseurs métalliques sont incorporés dans le gel précurseur avant la polymérisation et la réticulation. Ensuite, la matrice sol-gel est traitée pour former les nanoparticules.
- **Méthode de Réduction Chimique :** Après que les cations métalliques sont adsorbés dans les pores de MCM-41, la réduction chimique est utilisée pour convertir ces cations en nanoparticules métalliques. Les agents réducteurs tels que l'hydrazine, le borohydrure de sodium, le formaldéhyde, etc., sont ajoutés pour provoquer la réduction.
- **Méthode d'Échange d'Ion :** Les cations métalliques peuvent être échangés avec des cations présents dans les pores de MCM-41, créant ainsi des sites de nucléation pour la formation de nanoparticules.

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

Chaque méthode à ses avantages et ses limites, et le choix de la méthode dépend souvent de la nature des nanoparticules et des objectifs de la recherche<sup>109</sup>. Il est important de noter que la sélection de la méthode peut influencer la distribution, la taille et la stabilité des nanoparticules incorporées dans les pores de MCM-41.

### **II. 5. Applications des composites à base des matériaux mésoporeux**

La silice mésoporeuse a été utilisée dans de nombreuses applications pratiques telles que la catalyse, le transfert de médicaments et l'adsorption<sup>110</sup>. En conséquence, les nanoparticules de silice mésoporeuse ont été considérées comme des adsorbants efficaces pour l'élimination de différents polluants. Les principales propriétés d'adsorption de la silice mésoporeuse sont sa grande surface spécifique, ses propriétés bien structurées, sa modification de surface et sa structure de canaux régulière. De plus, ce type d'adsorbant possède une surface chargée négativement en raison de la présence de groupes silanol (Si-OH) ; par conséquent, ces adsorbants sont plus utiles pour l'adsorption des cations. Les nanoparticules de silice mésoporeuse Santa Barbara Amorphous 15 (SBA-15) et Mobil Composition of Matter No. 41 (MCM-41) sont des adsorbants potentiels en raison de leurs propriétés de surface et de structure favorables<sup>111</sup>. Pour améliorer la capacité d'adsorption et la cinétique de MCM-41, la modification ou la fonctionnalisation des parois des pores de MCM-41 est considérée comme une méthode simple et efficace<sup>112</sup>.

La recherche récente consiste à combiner deux ou plusieurs matériaux pour avoir un meilleur rendement, plusieurs articles de synthèse ont été publiés ces dernières années sur l'utilisation des composites à base des matériaux mésoporeux dans différents domaines tels que :

#### ➤ **La photocatalyse**

Un photocatalyseur est un matériau capable d'absorber efficacement la lumière et ainsi d'induire une réaction chimique. Au fil du temps, les connaissances dans des disciplines telles que la photochimie, la catalyse et la physique des semi-conducteurs ont progressé, permettant une compréhension plus approfondie du phénomène de la photocatalyse, qui dépend principalement de l'interaction entre le rayonnement et le solide ainsi que de sa réactivité de surface. Les concepts de base sous-tendant le phénomène de la photocatalyse ont été obtenus à partir d'études réalisées sur des systèmes photocatalytiques utilisant des photocatalyseurs semi-conducteurs microcristallins (en vrac). Récemment, la nanotechnologie a ouvert de



## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

passionnantes nouvelles possibilités pour développer des photocatalyseurs plus efficaces<sup>113</sup>. Cette modernisation de la photocatalyse et de la nanophotocatalyse a été encouragée par les progrès réalisés dans la physique et la chimie des particules semi-conductrices à l'échelle nanométrique présentant des effets de taille quantique, c'est-à-dire une dépendance aux propriétés fondamentales de ces particules nanométriques. Le phénomène de confinement quantique, que ces nanoparticules présentent, favorise des changements dans les propriétés électroniques, optiques, photochimiques et photocatalytiques des semi-conducteurs nanocristallins.

La silice mésoporeuse est largement utilisée dans divers domaines tels que la délivrance de médicaments, l'adsorption et la séparation, et les catalyseurs hétérogènes, en raison de ses propriétés physico-chimiques stables, de sa non-toxicité, de son faible coût, de sa grande surface spécifique, de son volume poreux élevé, de sa facilité de modification de surface, de sa bonne capacité d'adsorption et de sa taille de pore continuellement réglable, etc. Ainsi, en tant que support pour les oxydes métalliques, la silice mésoporeuse est un excellent candidat. Par conséquent, en exploitant les avantages des oxydes métalliques de transition et de la silice mésoporeuse, des nanocomposites d'oxydes métalliques ont été conçus pour être uniformément dispersés par la silice mésoporeuse à grande surface spécifique, ce qui est censé permettre d'obtenir des catalyseurs présentant une activité catalytique élevée et une bonne stabilité.<sup>114</sup>

### ➤ **Adsorption**

Les matériaux mésoporeux sont devenus des adsorbants prometteurs, vu leurs propriétés morphologiques et texturales meilleures comparées aux zéolithes et les autres adsorbants, à savoir, un diamètre de pore plus large, un volume poreux élevé, une grande surface spécifique et une structure organisée. L'intérêt que représentent ces matériaux est lié aussi à leur caractère économique et leur efficacité d'adsorption quand il s'agit des contaminants organiques de grandes tailles moléculaires.

Parmi les techniques de traitement utilisées, la méthode d'adsorption a reçu plus d'attention que les autres en raison de ses nombreux avantages tels qu'un faible coût initial, une conception simple et flexible, la possibilité de réutilisation des effluents, une facilité d'exploitation et une insensibilité aux polluants toxiques. De plus, aucun sous-produit intermédiaire n'est généré lors de ce traitement<sup>115</sup>. Les principaux mécanismes responsables

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

de l'élimination des polluants par le processus d'adsorption comprennent les processus électrostatiques, l'échange ionique, les processus de liaison et les réactions chimiques<sup>116</sup>.

Le mécanisme d'adsorption des composés organiques repose généralement sur les liaisons hydrogènes, les forces électrostatiques de Van der Waals, et les liaisons donneur-accepteur d'électrons.

La surface poreuse des matériaux de type SBA-15 et MCM-41 est principalement constituée de groupes hydroxyles (-OH) et de groupes siloxane (Si-O-Si). Par conséquent, deux types d'interactions peuvent se produire lors du processus d'adsorption : les liaisons hydrogènes, qui sont formées grâce aux groupes hydroxyles, et les liaisons donneur-accepteur d'électrons, qui résultent de l'oxygène présent dans les groupes siloxane<sup>117</sup>.

L'introduction de groupes fonctionnels dans la structure chimique des matériaux mésoporeux par un processus de post-synthèse peut influencer la porosité du matériau ainsi que sa sélectivité vis-à-vis des molécules organiques. Il est clair que la capacité d'adsorption des halo-phénols sur NH<sub>2</sub>-SBA-15 est nettement supérieure à celle observée sur SBA-15.

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

### **Conclusion**

L'abondance de la littérature, illustrée par les nombreux exemples exposés dans ce chapitre, prouve l'intérêt porté à la conception des avantages offerts par les nanoparticules, les nanoparticules d'argent (AgNPs) ont reçu le plus d'attention parmi les minéraux métalliques nobles en raison de leurs propriétés physiques et chimiques distinctes. Notamment une haute conductivité thermique, stabilité chimique, activité catalytique et comportement optique non linéaire. Ces propriétés leur confèrent une valeur potentielle dans les encres, la microélectronique et l'imagerie médicale et produisent diverses sources possédant une activité antibactérienne.

Ils ont été produits par différentes voies de synthèse. Cependant, certains d'entre eux semblent ne pas être concernés par les problèmes environnementaux concernant l'effet délétère potentiel de certains de leurs constituants, tout en présentant des niveaux élevés de toxicité; cela nécessite le développement de nanoparticules utilisant des matériaux biocompatibles, ce qui est le but de la «synthèse verte».et une grande attention a été accordée à la production à haut rendement d'AgNPs de taille définie en utilisant divers systèmes biologiques.

La synthèse biologique des AgNPs à partir de matériaux biocompatibles, comprend des bactéries, des champignons, des levures, des actinomycètes et des extraits de plantes ont été utilisées pour la synthèse des AgNPs , ce qui rend cette synthèse populaire en raison de sa nature relativement polyvalente où les extraits de métabolites secondaires collectés à partir des sources biologiques.

De nombreux laboratoires se sont alors intéressés à ces nouveaux composés, et plus particulièrement au matériau nommé MCM-41 (MCM pour Mobil Composition of Matter).la synthèse des nanocomposites mésoporeux d'AgNPs dans la charpente silicique, afin de conférer à ces matériaux mésoporeux organisés des propriétés acides. Face à ces problèmes récurrents, de nombreuses recherches ont été mises en oeuvre, afin de diminuer le pouvoir polluant (toxicité ou rémanence) des micropolluants et d'autre part afin de traiter les eaux polluées de façon efficace.

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

### **Références bibliographique**

- 
- <sup>1</sup> Goswami L, Kim K-H, Deep A, et al. Engineered nano particles: nature, behavior, and effect on the environment. *J Environ Manag.* 2017;196:297–315
- <sup>2</sup> M.N. Khan, O. Bashir, T.A. Khan, S.A. Al-Thabaiti, Z. Khan, CTAB capped synthesis of bio-conjugated silver nanoparticles and their enhanced catalytic activities, *J. Mol. Liq.* 258 (2018) 133–141.
- <sup>3</sup> Jayapriya, M., Dhanasekaran, D., Arulmozhi, M., Nandhakumar, E., Senthilkumar, N., & Sureshkumar, K. (2019). Green synthesis of silver nanoparticles using piper longum catkin extract irradiated by sunlight: Antibacterial and catalytic activity. *Research on Chemical Intermediates*, 45, 3617–3631.
- <sup>4</sup> Bindhu, M. R., et al. (2015). Antibacterial and catalytic activities of green synthesized silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 373–378. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.045>
- <sup>5</sup> Verma, A., & Mehata, M. S. (2016). Controllable synthesis of silver nanoparticles using Neem leaves and their antimicrobial activity. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(1), 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.11.001>
- <sup>6</sup> Sharma, S.; Kumari, R.; Varshney, S.K.; Lahiri, B. Optical Biosensing with Electromagnetic Nanostructures. *Rev. Phys.* 2020, 5, 100044.
- <sup>7</sup> Khan, M., Khan, M., Adil, S. F., Tahir, M. N., Tremel, W., Alkathlan, H. Z., Al- Warthan, A., & Siddiqui, M. R. H. (2013). Green synthesis of silver nanoparticles mediated by *Pulicaria glutinosa* extract. *International Journal of Nanomedicine*, 8, 1507.
- <sup>8</sup> Antony R. Thiruppathi, Joshua van der Zalm, Chi-Kai Hung, Aicheng Chen. Synthesis and Electrochemical Studies of 3D Reduced Graphene Oxide for Efficient Energy Storage. *ACS Applied Energy Materials* 2023, 6 (10) , 5486-5497.
- <sup>9</sup> Agarwal H, Kumar SV, Rajeshkumar S (2017) A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles—an eco-friendly approach. *Resour Effic Technol* 3(4):406–413
- <sup>10</sup> Hafeez M, Shaheen R, Akram B, Haq S, Mahsud S, Ali S, Khan RT (2020) Green synthesis of cobalt oxide nanoparticles for potential biological applications. *Mater Res Express* 7:025019
- <sup>11</sup> Barrera-Ruiz DG, Cuestas-Rosas GC, Sánchez-Mariñez RI, Álvarez-Ainza ML, Moreno-Ibarra GM, López-Meneses AK, Plascencia-Jatomea M, Cortez-Rocha MO (2020) Antibacterial activity of essential oils encapsulated in chitosan nanoparticles. *Food Sci Technol* 40:568–573
- <sup>12</sup> Sayadi, M.H.; Chamanpour, E.; Fahoul, N. The Ultrasonic Process with Titanium Magnetic Oxide Nanoparticles to Enhance the Amoxicillin Removal Efficiency. *J. Water Environ. Nanotechnol.* 2022, 7, 241–251.

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- 
- <sup>13</sup> D.S. Pattanayak, et al., Plant mediated green synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial application: present status, *J. Indian Chem. Soc.* 97 (2020)1108–1114
- <sup>14</sup> D. Pattanayak, et al., Bio-synthesis of iron nanoparticles for environmental remediation: status till date, *Mater. Today: Proc.* 44 (2021) 3150–3155.
- <sup>15</sup> Khodashenas B, Ghorbani HR. Synthesis of silver nanoparticles with different shapes. *Arab J Chem.* 2015.
- <sup>16</sup> Khan I, Saeed K, Khan I. Nanoparticles : Properties , applications and toxicities. *Arab J Chem.*2017.
- <sup>17</sup> Parveen S, Misra R, Sahoo S. Nanoparticles: a boon to drug delivery, therapeutics, diagnostics and imaging. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 2012;8(2):147- 166.
- <sup>18</sup> Husen, A.; Rahman, Q.I.; Iqbal, M.; Yassin, M.O.; Bachheti, R.K. Plant-Mediated Fabrication of Gold Nanoparticles and Their Applications. In *Nanomaterials and Plant Potential*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2019; pp. 71–110.
- <sup>19</sup> Atalar, M.N.; Baran, A.; Baran, M.F.; Keskin, C.; Aktepe, N.; Yavuz, Ö.; İrtegin Kandemir, S. Economic fast synthesis of olive leaf extract and silver nanoparticles and biomedical applications. *Part. Sci. Technol.* 2022, 40, 589–597.
- <sup>20</sup> S.A. Fahmy, E. Preis, U. Bakowsky, H.M.E.S. Azzazy, Platinum nanoparticles: green synthesis and biomedical applications, *Molecules* (2020) 25
- <sup>21</sup> Khatoon, U.T., Velidandi, A. & Rao, G.N. Copper oxidenanoparticles: synthesis via chemical reduction, characterization, antibacterial activity, and possible mechanism involved. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 149, 110372.
- <sup>22</sup> Lemine OM, Madkhali N, Hjiri M, et al. Comparative heating efficiency of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and nickel ferrite nanoparticles for magnetic hyperthermia application. *Ceram Int.* 2020;46:28821–28827
- <sup>23</sup> Nasrollahzadeh M, Sajjadi M, Shokouhimehr M, Varma RS. Recent developments in palladium (nano)catalysts supported on polymers for selective and sustainable oxidation processes. *Coord Chem Rev.* 2019,397:54–75
- <sup>24</sup> Rahman MA, Radhakrishnan R, Gopalakrishnan R. Structural, optical, magnetic and antibacterial properties of Nd doped NiO nanoparticles prepared by co-precipitation method. *J Alloys Compd.* 2018;742:421–429
- <sup>25</sup> M. Barani, A. Rahdar, M. Mukhtar et al., “Recent application of cobalt ferrite nanoparticles as a theranostic agent,” *Materials Today Chemistry*, 2022,26, 101131.
- <sup>26</sup> Ismael, M.,. A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic water splitting over doped-TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Sol. Energy* .2020; 211, 522–546.
- <sup>27</sup> Palanikumar L, Al-Hosani S, Kalmouni M, Nguyen VP, Ali L, Pasricha R, Barrera FN & Magzoub M, pH-responsive high stability polymeric nanoparticles for targeted delivery of anticancer therapeutics. *Commun Bio*, 2020,3,1

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- <sup>28</sup> Zielińska A, Carreiró F, Oliveira AM, Neves A, Pires B, Venkatesh DN, Durazzo A, Lucarini M, Eder P, Silva AM & Santini A, Polymeric nanoparticles: production, characterization, toxicology and ecotoxicology. *Molecules*, 2020, 25, 3731.
- <sup>29</sup> Zhang C, Ma Y, Zhang J, Kuo J. C., Zhang Z., Xie H., et al. Modification of lipid- based nanoparticles: An efficient delivery system for nucleic acid-based immunotherapy. *Molecules* 2022,27(6):943.
- <sup>30</sup> Garg J, Pathania K, Sah SP, Pawar SV. Nanostructured lipid carriers: a promising drug carrier for targeting brain tumours. *Future J Pharm Sci* 2022, 8(1), 1.
- <sup>31</sup> rayesh H, Nychka JA. Sol-gel synthesis of bioactive glass-ceramic45S5 and its in vitro dissolution and mineralization behavior. *JAmCeram Soc.* 2013;96(5)
- <sup>32</sup> Liu, Z.; Chen, Z.; Yu, F. Enhanced thermal conductivity of microencapsulated phase change materials based on graphene oxide and carbon nanotube hybrid filler. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2019, 192, 72–80
- <sup>33</sup> Nasrollahzadeh M., Mahmoudi-Gom Y., Motahharifar N., et al., Recent Developments in the Plant-Mediated Green Synthesis of Ag-Based Nanoparticles for Environmental and Catalytic Applications ». *J Chem. Rec.* 2019,19 :1-45
- <sup>34</sup> Andrieux - Ledier A.,Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques. Thèse de doctorat en Chimie-physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France, (2012) 165p.
- <sup>35</sup> Xiao, X., Zhang, G., Xu, Y., Zhang, H., Guo, X., Liu, Y., Pang, H., a. Correction: A new strategy for the controllable growth of MOF@PBA architectures. *J. Mater. Chem. .*, 2019,A 7, 20436–20437.
- <sup>36</sup> All sop T.D.P., Neal R., Wang C., Nagel D.A., Hine A.V., Culverhouse P., et al. An ultra-sensitive aptasensor on optical fibre for the direct detection of bisphenol A. *Biosens. Bioelectron.* 2019.135: 102–110
- <sup>37</sup> Snehal S. Wagh,1, 2, 3 Chaitali V. Jagtap,3 Vishal S. Kadam,3 Shoyebmohamad F. Shaikh,4 Mohd Ubaidullah,4 Bidhan Pandit,5 Dipak. B. Salunkhe6 and Rajendra S. Patil, Silver Doped Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized for Photocatalysis Application , *ES Energy Environ.*, 2022, 17, 94-10
- <sup>38</sup> Sanchez-Lopez, E.; Gomes, D.; Esteruelas, G.; Bonilla, L.; Lopez-Machado, A.L.; Galindo, R.; Cano, A.; Espina, M.; Ettcheto, M.;Camins, A.; et al. Metal-Based Nanoparticles as Antimicrobial Agents: An Overview. *Nanomaterials* 2020, 10, 292.
- <sup>39</sup> Alhag, S.K.; Al-Mekhlafi, F.A.; Abutaha, N.; Abd Al Galil, F.M.;Wadaan, M.A. Larvicidal potential of gold and silver nanoparticlessynthesized using *Acalypha fruticosa* leaf extracts against *Culex pipiens* (Culicidae: Diptera). *J. Asia-Pac. Entomol.* 2021, 24, 184–189.
- <sup>40</sup> Amarasinghe, L.D.;Wickramarachchi, P.; Aberathna, A.; Sithara,W.S.; De Silva, C.R. Comparative study on larvicidal activityof green synthesized silver nanoparticles and *Annona glabra* (Annonaceae) aqueous extract to control *Aedes aegypti* and *Aedes albopictus* (Diptera: Culicidae). *Heliyon* 2020, 6, e04322.

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- <sup>41</sup> Miranzadeh M, Kassae MZ. Solvent effects on arc discharge fabrication of durable silver nanopowder and its application as a recyclable catalyst for elimination of toxic p-nitrophenol. *Chem Eng J* (2014); 257:105–11
- <sup>42</sup> Kylián O, Kuzminova A, Štefaníková R, Hanuš J, Solař P, Kúš P, et al. Silver/plasma polymer strawberry-like nanoparticles produced by gas-phase synthesis. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.06.069>. *Mater Lett* ;2019; 253:238–41.
- <sup>43</sup> Khan I, Bahuguna A, Krishnan M, Shukla S, Lee H, Min SH, et al. The effect of biogenic manufactured silver nanoparticles on human endothelial cells and zebrafish model.. *Sci Total Environ* ,2019; 679:365–77
- <sup>44</sup> Zhang X-F, Liu Z-G, Shen W, Gurunathan S. Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. <https://doi.org/10.3390/ijms17091534>. *Int J Mol Sci* ,2016; 17:1534.
- <sup>45</sup> Bélteky P, Rónavári A, Igaz N, Szerencsés B, Tóth IY, Pfeiffer I, et al. Silver nanoparticles: aggregation behavior in biorelevant conditions and its impact on biological activity. *Int J Nanomedicine*;2019; 14:667–87
- <sup>46</sup> Hegde H, Santhosh C, Sinha RK. Seed mediated synthesis of highly stable CTAB capped triangular silver nanoplates for LSPR sensing. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3d8c>. *Mater Res Express* 2019; 6:105075
- <sup>47</sup> Njud S. Alharbi a,\* , Nehad S. Alsubhi b,a, Afnan I. Felimban a Green synthesis of silver nanoparticles using medicinal plants: Characterization and application, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 15,2022 109–124
- <sup>48</sup> Vijay Kumar PPN, Pammi SVN, Kollu P, Satyanarayana KVV, Shameem U. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Boerhaavia diffusa* plant extract and their anti-bacterial activity. *Ind Crops Prod* 2014;52:562–6.
- <sup>49</sup> Huq, M.A. *Paenibacillusanseongense* sp. nov. A Silver Nanoparticle Producing Bacterium Isolated from Rhizospheric Soil. *Curr.Microbiol.* 2020, 77, 2023–2030.
- <sup>50</sup> Akther, T.; Khan, M.S.; Hemalatha, S. Biosynthesis of silver nanoparticles via fungal cell filtrate and their anti-quorum sensing against *Pseudomonas aeruginosa*. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, 8, 104365.
- <sup>51</sup> Al-Zaban, M.I.; Mahmoud, M.A.; Alharbi, M.A. A polyphasic approach to the characterization of potential silver-nanoparticles-producing and non-producing isolates of *Alternaria* species and antifungal activity against mycotoxigenic fungi. *Biotechnol. Biotechnol. Equip.* 2021, 35, 298–310.
- <sup>52</sup> Valsalam, S., Agastian, P., Esmail, G. A., Ghilan, A.-K. M., Al-Dhabi, N. A., & Arasu, M. V. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Musa acuminata* colla flower and its pharmaceutical activity against bacteria and anticancer efficacy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*,2019; 201, 111670.

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- <sup>53</sup> Bindhu, M. R., Umadevi, M., Esmail, G. A., Al-Dhabi, N. A., & Arasu, M. V. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles from *Moringa oleifera* flower and assessment of antimicrobial and sensing properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2020, 205, 111836.
- <sup>54</sup> B.Mohammed, M. Khaled, K. Yasmina, C. Wahiba, B. Lahce`ne and B. Smain, Antibacterial and Antifungal Efficacy of Silver Nanoparticles Biosynthesized Using Leaf Extract of *Thymus algeriensis*, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2020, 30, 2126–2133.
- <sup>55</sup> Arsène MMJ, Viktorovna PI, Alla M, Mariya M, Nikolaevitch SA, Davares AKL, Yurievna ME, Rehalia M, Gabin AA, Alekseevna KA, Vyacheslavovna YN, Vladimirovna ZA, Svetlana O, and Milana D. Antifungal activity of silver nanoparticles prepared using *Aloe vera* extract against *Candida albicans*, *Veterinary World*, 2023,16(1): 18–26.
- <sup>56</sup> Rasheed, T., Bilal, M., Iqbal, H. M. N., & Li, C. Green biosynthesis of silver nanoparticles using leaves extract of *Artemisia vulgaris* and their potential biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2017,158, 408–415.
- <sup>57</sup> Nayak, S., Bhat, M. P., Udayashankar, A. C., Lakshmeesha, T. R., Geetha, N., & Jogaiah, S. Biosynthesis and characterization of *Dillenia indica*-mediated silver nanoparticles and their biological activity. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34 (4), e5567.
- <sup>58</sup> S. Logambal a , T. Thilagavathi b , M. Chandrasekar c , C. Inmozhi d , Philippe Belle Ebanda Kedi F.A. Bassyouni f , R. Uthrakumar a,†, Azhaguchamy Muthukumaran g , Suresh Naveenkumar ,K. Kaviyarasu Synthesis and antimicrobial activity of silver nanoparticles: Incorporated *Couroupita guianensis* flower petal extract for biomedical applications *Journal of King Saud University - Science*, 2023,35 102455
- <sup>59</sup> Alahmad, A., Al-Zereini, W. A., Hijazin, T. J., Al-Madanat, O. Y., Alghoraibi, I., Al-Qaralleh, O., Al-Qaraleh, S., Feldhoff, A., Walter, J.-G., & Scheper, T. Green synthesis of silver nanoparticles using *Hypericum perforatum* L. Aqueous extract with the evaluation of its antibacterial activity against clinical and food pathogens. *Pharmaceutics*, 2022,14(5), 1104
- <sup>60</sup> S. Rakib-Uz-Zaman, E. Hoque Apu, M.N. Muntasir, et al. Biosynthesis of silver nanoparticles from *Cymbopogon citratus* leaf extract and evaluation of their antimicrobial properties *Challenges*, 13 (1) (2022), p. 18,
- <sup>61</sup> H. Nasr, et al. Characterization and antimicrobial activity of lemon peel mediated green synthesis of silver nanoparticles *International Journal of Biology and Chemistry*, 2019,12(2), pp. 56-63
- <sup>62</sup> John, M.S.; Nagoth, J.A.; Ramasamy, K.P.; Mancini, A.; Giuli, G.; Miceli, C.; Pucciarelli, S. Synthesis of Bioactive Silver Nanoparticles Using New Bacterial Strains from an Antarctic Consortium. *Mar. Drugs* 2022, 20, 558.
- <sup>63</sup> Naseer, Q.A.; Xue, X.; Wang, X.; Dang, S.; Din, S.U.; Kalsoom; Jamil, J. Synthesis of silver nanoparticles using *Lactobacillus bulgaricus* and assessment of their antibacterial potential. *Braz. J. Biol.* 2022, 82, e232434



## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- 
- <sup>64</sup> Bano, N., Iqbal, D., Al Othaim, A. et al. Antibacterial efficacy of synthesized silver nanoparticles of *Microbacterium proteolyticum* LA2(R) and *Streptomyces rochei* LA2(O) against biofilm forming meningitis causing microbes. *Sci Rep*,2023, 13, 4150.
- <sup>65</sup> J Saxena, KM Ayushi. Evaluation of *Sclerotinia sclerotiorum* MTCC 8785 as a biological agent for the synthesis of silver nanoparticles and assessment of their antifungal potential against *Trichoderma harzianum* MTCC 801. *Environmental Research* .2023, 2016,114752
- <sup>66</sup> Alves, M.F.; Murray, P.G. Biological Synthesis of Monodisperse Uniform-Size Silver Nanoparticles (AgNPs) by Fungal Cell-Free Extracts at Elevated Temperature and pH. *J. Fungi* 2022, 8, 439.
- <sup>67</sup> Shantkriti S a,\* , Pradeep M a, Unish KK a, Viji Das MS b, Nidhin S b, Gagan K c, Murugan A. Bioynthesis of silver nanoparticles using *Dunaliella salina* and its antibacterial applications. *Applied Surface Science Advances* ,2023,13, 100377
- <sup>68</sup> Ahlam S. El Shehawyl, Ashraf Elsayed1, Omar A. El-Shehaby1, Elham M. Ali2Algae-Mediated Synthesis and Structural Characterization of Silver Nanoparticles from *Laurencia papillosa* and *Galaxaura rugosa*. *Egyptian Journal of Aquatic Biology & Fisheries*,2023;27, 1110 – 6131, 645 – 659
- <sup>69</sup> Muhammad R., Sadaf I., Rafique M., A Review on Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Applications. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology an International Journal*.. 2016; 45(7): 1272– 1291.
- <sup>70</sup> R. Karamian and J. Kamalnejade, “Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous seed extract of *Cuminum cymi-num* L. and evaluation of their biological activities,” *Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences*, 2019; 26,. 5, 128–141,
- <sup>71</sup> Rajeshkumar S., Bharath L.V., Mechanism of plant-mediated synthesis of silver nanoparticles – A review on biomolecules involved, characterisation and antibacterial activity. *Chemico-Biological Interactions Journal*. 2017.
- <sup>72</sup> aeed, S.; Iqbal, A.; Ashraf, M.A. Bacterial-mediated synthesis of silver nanoparticles and their significant effect against pathogens. *Environ SciPollutRes. Int* 2020, 27, 37347-37356
- <sup>73</sup> Saba, I.; Zahoor, A.; Muhammad, Z.M.; Muhammad, M.; Zahra, F.; Ahmad, A. Optimization for biogenic microbial synthesis of silver nanoparticles through response surface methodology, characterization, their antimicrobial, antioxidant, and catalytic potential. *Sci. Rep.* 2021, 11, 770
- <sup>74</sup> Prasad TN, Kambala VSR, Naidu R. Phyconanotechnology: synthesis of silver nanoparticles using brown marine algae *Cystophora moniliformis* and their characterisation. *J Appl Phycol.* 2013;25(1):177–182.
- <sup>75</sup> K.N. Thakkar, S.S. Mhatre, R.Y. Parikh, Biological synthesis of metallic nanoparticles, *Nanomedicine NBM* ,2010,6; 257–262
- <sup>76</sup> J. Singh, G. Kaur, P. Kaur, R. Bajaj, and M. Rawat, “a Review on Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles and Their Applications: a Green Nanoworld,”*World J. Pharm. Pharm. Sci.*,2016,5,. 730–762, 2016

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- 
- <sup>77</sup> Logaranjan, K., Raiza, A. J., Gopinath, S. C. B., Chen, Y., & Pandian, K.. Shape- and Size-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles Using Aloe vera Plant Extract and Their Antimicrobial Activity. *Nanoscale Research Letters*,206; 11(1).
- <sup>78</sup> Liliana Marinescu ,1 Denisa Ficaï ,1 Ovidiu Oprea ,1 Alexandru Marin ,2 Anton Ficaï ,1,3 Ecaterina Andronescu ,1,3 and Alina-Maria Holban Optimized Synthesis Approaches of Metal Nanoparticles with Antimicrobial Applications. *Journal of Nanomaterials* ;2020, 6651207, p14.
- <sup>79</sup> Andrieux-Ledier, A. Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques: contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.2012.
- <sup>80</sup> Erkakan, D. , Diker, N. Y. , Önal, M. & Çankaya, İ. İ. Green synthesis of silver nanoparticles using *Salvia fruticosa* Mill. extract and the effect of synthesis parameters on their formation, antioxidant, and electro-catalytic activity . *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 202250 (4) , 397-414 .
- <sup>81</sup> Baran, A.; Baran, M.F.; Keskin, C.; Hatipo ğlu, A.; Yavuz, Ö.; İrteğün Kandemir, S.; Eftekhari, A. Investigation of antimicrobial and cytotoxic properties and specification of silver nanoparticles (AgNPs) gerived from *Cicer arietinum* L. green leaf extract. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2022, 10, 263
- <sup>82</sup> Rahmatian,A. Abbasi, SH .Tavakkoli Yarakı,M et Abbas.N. Echinophora platyloba extract-mediated green synthesis of silver nanoparticles: Fine-tuning the size towards enhanced catalytic and antibacterial properties. *Journal of Molecular Liquids* .391 ,2023 123327.
- <sup>83</sup> Djeghboub, W., Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation. 2010.
- <sup>84</sup> Bélteky P, Rónavári A, Igaz N, Szerencsés B, Tóth IY, Pfeiffer I, et al. Silver nanoparticles: aggregation behavior in biorelevant conditions and its impact on biological activity. *Int J Nanomedicine* 2019; 14:667–87
- <sup>85</sup> T. P. Otanicar, D. DeJarnette, Y. Hewakuruppu, and R. A. Taylor, “Filtering light with nanoparticles: a review of optically selective particles and applications,” *Adv. Opt. Photonics*, 2016,(8), 541.
- <sup>86</sup> D. Paramelle, A. Sadovoy, S. Gorelik, P. Free, J. Hobley and D. G. Fernig A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. *Analyst*, 2014, (139), 4855
- <sup>87</sup>T. P. Otanicar, D. DeJarnette, Y. Hewakuruppu, and R. A. Taylor, “Filtering light with nanoparticles: a review of optically selective particles and applications,” *Adv. Opt. Photonics*, 2016, (8),541.
- <sup>88</sup> M.Claire. Cobleby & E.Sara. Skrabalak & J.Dean . Campbell & X.Younan, Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing Applications, *Plasmonics* ,2009,(4),171.
- <sup>89</sup> Li C, Yang W, Yuan R, Xu W. Antibody-responsive signal-off fluorescence of DNAharbored silver nanoclusters for direct, rapid and sensitive immunoassay. *Sens Ac-tuators B*, 2019,(301)127-148.

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- 
- <sup>90</sup> M. Siva Kumar, S. Kumar, K. Gouda, et al., Influence of filler hybridization on thermomechanical properties of hemp/silver epoxy composite, *Polym. Polym. Compos.* (2020).
- <sup>91</sup> P. Paczkowski, A. Puszka, M. Miazga-Karska, et al., Synthesis, characterization and testing of antimicrobial activity of composites of unsaturated polyester resins with wood flour and silver nanoparticles, *Materials*, 2012 (5), 1122.
- <sup>92</sup> W.-J. Kang, C.Q. Cheng, Z. Li, Y. Feng, G.R. Shen, X.W. Du. Ultrafine Ag nanoparticles as active catalyst for electrocatalytic hydrogen production, *ChemCatChem*, 2019, (11), 5976–81.
- <sup>93</sup> A.C. Gomathi, S.R. Xavier Rajarathinam, A. Mohammed Sadiq, Rajeshkumar, Anticancer activity of silver nanoparticles synthesized using aqueous fruit shell extract of *Tamarindus indica* on MCF-7 human breast cancer cell line. *J Drug Deliv Sci*, 2019.
- <sup>94</sup> M. Keywan, M. Najaf, H. Samadian., Redox interactions and genotoxicity of metal-based nanoparticles: A comprehensive review. *Journal of Chemico-Biological Interactions*, 2019, (312).
- <sup>95</sup> S.A. Ahmad, S.S. Das, A. Khatoon, M.T. Ansari, M. Afzal, M.S. Hasnain, A.K. Naya Bactericidal activity of silver nanoparticles: A mechanistic review *Materials Science for Energy Technologies*, 2020, (3), 756-769.
- <sup>96</sup> J. N. Tiwari, K. Mahesh, N. H. Le, Reduced graphene oxide-based hydrogels for the efficient capture of dye pollutants from aqueous solutions,” *Carbon*, 2013, (56), 173–182.
- <sup>97</sup> J. Chen, Y. Liu, Y. Xiong et al., “Konjac glucomannan reduced- stabilized silver nanoparticles for mono-azo and di-azo contained wastewater treatment,” *Inorganica Chimica Acta*, 2021, (515), 120058.
- <sup>98</sup> P. Sileva, T. Alexandrova, I. Karadjova. Application of Starch-Stabilized Silver Nanoparticles as a Colorimetric Sensor for Mercury(II) in 0.005 mol/L Nitric Acid. *J Chem.* Edited by R. Comparelli. Hindawi 2017, 6897960–6897969.
- <sup>99</sup> H. Wen, M. Dan, Y. Yang, J. Lyu, A. Shao, X. Cheng, L. Chen, and L. Xu, “Acute toxicity and genotoxicity of silver nanoparticle in rats,” *PLoS One*, 2019, 7, (12), 1–16.
- <sup>100</sup> V. K. Hoang, D. Bui, Y. C. Park, Y.-C. Lee. Chitosan Combined with ZnO, TiO<sub>2</sub> and Ag Nanoparticles for Antimicrobial Wound Healing Applications: A Mini Review of the Research Trends, *Polymers*, 2017, (9), 21.
- <sup>101</sup> S.J. Peighambaroust, S.H. Peighambaroust, N. Mohammadzadeh Pournasir, P. Pakdel, Properties of active starch-based films incorporating a combination of Ag, ZnO and CuO nanoparticles for potential use in food packaging applications, *Food Package Shelf Life*, 2019, (22), 100420.
- <sup>102</sup> O. Eljamal, T. Shubair, A. Tahara, Y. Sugihara, N. Matsunaga, Iron based nanoparticles-zeolite composites for the removal of cesium from aqueous solutions, *J. Mol. Liq.*, 2019, (277) 613–623.
- <sup>103</sup> M. Slavica, Savić, K. Vojisavljević, M. Počuča-Nešić, K. Živojević, M. Mladenović, N. Ž. Knežević, HARD TEMPLATE SYNTHESIS OF NANOMATERIALS BASED ON MESOPOROUS SILICA, *Metallurgical and Materials Engineering Metall. Mater. Eng* 2018, (28), 225-241

## CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- 
- <sup>104</sup> X.S. Zhao ;G.Q.Max, Lu ;and Graeme J.Millar ; “Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM- 41”.Ind .Eng. Chem . Res ,1996,(37).
- <sup>105</sup> R.S. Oliveira, M.A. Bizeto, A.M.A. Liberatore, I.H.J. Koh, F.F. Camilo, A new method for producing highly concentrated non-aqueous dispersions of silver nanoparticles and the evaluation of their bactericidal activity, *J. Nanopart Res.*014, (16),2723.
- <sup>106</sup>S.Sohrabnezhad, A.Pourahmad, As-synthesisofnanostructureAgCl/Ag/MCM 41 composite, *Spectrochim. ActaA*,2012, (86), 271–275.
- <sup>107</sup> A.Mohan , J.Peter , L.Rout, A.M. Thomas , S. Nagappan, S.Parambadath, W.Zhang, M. Selvaraj , C.Sik Ha , Facile synthesis of silver nanoparticles stabilized dual responsive silica nanohybrid: A highly active switchable catalyst for oxidation of alcohols in aqueous medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,2020,(5),0927-7757
- <sup>108</sup> S Salimian, A Zadhoush and A Mohammadi, A review on new mesostructured composite materials: Part I. synthesis of polymer-mesoporous silica nanocomposite, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*,2018, 1–19.
- <sup>109</sup> M.J. Ndolomingo , N.Bingwa , and R. Meijboom . Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts.*Joural meter science*. April 2020.
- <sup>110</sup> Li, S., Zhang, X., Huang, Y., . Zeolitic imidazolate framework-8 derived nanoporous carbon as an effective and recyclable adsorbent for removal of ciprofloxacin antibiotics from water. *J. Hazard. Mater.* 2017,(321), 711–719.
- <sup>111</sup> Ebrahimi Getkesh, M., Younesi, H., Shahbazi, A.. Nitrate Removal from Aqueous Solution Using Nanoporous MCM-41 Silica Adsorbent Functionalized with Diamine Group. *J. Water Wastewater; Ab va Fazilab (in persian)*,2014,(25), 69–76.
- <sup>112</sup> Çıtak, A., Erdem, B., Erdem, S., “Oksüzoğlu, R.M.. Synthesis, characterization and catalytic behavior of functionalized mesoporous SBA-15 with various organo-silanes. *J. Colloid Interface Sci.*2012,(369), 160–163
- <sup>113</sup> J.M.Coronado, F.Fresno,A. Hernández-Alonso, M.D. Porteña, R. Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications; Springer-Verlag: London, UK, 2013.
- <sup>114</sup>Q.Yang , Li L, F.Zhao ,H. Han , W.Wang ,Y. Tian , Y.Wang , Ye Z and X Guo, Hollow silica-polyelectrolyte composite nanoparticles for controlled drug delivery *J. Mater. Sci.* 2019,(54), 2552–65
- <sup>115</sup> Balarak, D., Mostafapour, F.K., and Joghataei, A., Adsorption of Acid Blue 225 dye by multi walled carbon nanotubes: Determination of equilibrium and kinetics parameters, *Der Pharma Chemica*, 2016 (8), 138–145.
- <sup>116</sup> Mahvi, A.H., Mostafapour, F.K., Balarak, D., 2018. Biosorption of tetracycline from aqueous solution by azolla filiculoides: equilibrium kinetic and thermodynamics studies. *Fresenius Environ. Bull.* 27, 5759–5767.

## *CHAPITRE I : Etude Bibliographique*

---

<sup>117</sup> A. Węgrzyn, M. Radko, D. Majda, W. Stawiński, D. Cie, Interaction between adsorbed molecules and tailor made large chelating ligands grafted on SBA-15 studied by means of thermoporometry, *Microporous Mesoporous Mater.* 2018, (268),31–38.

***CHAPITRE II :***  
***Partie expérimentale***

## *CHAPITRE II : Partie Expérimentale*

### **I. Matériel et réactif**

#### **I. 1. Réactif chimique**

Sel de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), Acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ), hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), acide gallique, Folin-Ciocalteu.

#### **I. 2. Matériel biologique**

Les parties aériennes de la plante *Mentha aquatica L* (**Figure 20**), ont été récoltées au mois de mars 2021, dans les montagnes, situées dans la wilaya de *Tlemcen*. La plante a été choisie sur la base de sa disponibilité et de ces propriétés biologiques.



**Figure20:** photographie des feuilles *Mentha aquatia L* fraîche.

### **II. Méthodes d'étude**

#### **II. 1 Extraction des substances bioactif**

##### **a. Séchage et broyage**

La partie aérienne des feuilles de la plante fraîchement récoltée à été lavée à l'eau, puis séchée à l'air libre pendant une semaine. Après le séchage, le matériel végétal a été broyé, à l'aide d'un mortier, en une poudre fine, cette dernière a été ensuite conservée à l'abri de la lumière.

## CHAPITRE II : Partie Expérimentale



Les feuilles sèches du  
*Mentha aquatica L*



*Mentha aquatica L* broyés

### b. Préparation des extraits aqueux des plantes

Brièvement, la poudre de plante (5g) a été introduite dans 200 mL d'eau distillé, le mélange est ensuite chauffé pendant 15 minutes à 80 °C sous agitation. Le mélange est ensuite filtré puis séché à 40°C.

### c. Screening phytochimique

C'est une étude quantitative qui permet connaître la composition chimique globale des extraits de plantes.

#### – Modes opératoire

#### + Les Alcaloïdes

Un volume de 0.5 ml de l'extrait de la plante est introduit dans deux tubes à essais. dans chaque tube on ajoute quelques gouttes de HCl à 1%. 0.5ml du réactif de Mayer sont introduite dans le premier tube et 0.5ml de réactif de Wanger dans le deuxième tube. La formation d'un précipité blanc ou brun respectivement révèle la présence des alcaloïdes.

#### + Les polyphénols

##### • Les tannis

Dans un tube à essai, on introduit 1ml d'extrait de la plante et on ajouter 0.5ml d'une solution aqueuse de FeCl<sub>3</sub> (2%). L'apparition d'une coloration verdâtre ou bleu-noirâtre indique la présence des tannis.



## *CHAPITRE II : Partie Expérimentale*

### • **Les flavonoïdes**

Dans un tube à essai, on introduit 1ml d'extrait de la plante, 1ml de HCl concentré est quelques copeaux de magnésium sont ensuite ajoutés. L'apparition d'une coloration rose ou rouge ou jaune indique la présence des flavonoïdes

### • **Les quinones libres**

A 1ml d'extrait on ajoute 100µl de NaOH 10%. L'apparition d'une couleur qui vire au jaune, rouge ou violet révèle la présence des quinones libres.

### • **Les coumarines**

Dans un tube à essai, on a introduit 500µl de NH<sub>4</sub>OH à 10% et 1ml d'extrait de plante, Une fluorescence intense indique la présence des coumarines.

### • **Les anthraquinones**

Dans un tube à essai, on introduit 1ml d'extrait de la plante et 1ml de NH<sub>4</sub>OH à 10% une coloration violette indique la présence d'anthraquinones libres.

### • **Les terpénoïdes**

Test de Slakowski : à 1ml de l'extrait, on ajoute 0.4ml de chloroforme et 0.6ml d'acide sulfurique concentré. La formation de deux phases avec une coloration marron de l'interphase indique leur présence.

### • **Les saponines**

Test de mousse : dans un tube à essai, introduire 10ml de l'extrait à analyser, agiter pendant 15 secondes et laisser le mélange au repos pendant 15min. Une hauteur supérieure à 1cm d'une mousse indique la présence des saponines.

## CHAPITRE II : Partie Expérimentale

**Tableau 3:** Résultats du test phytochimiques préliminaire de l'extrait aqueux des feuilles la plante *Mentha aquatica L*

Composé phénoliques	Test	Extrait aqueux
Les alcaloïdes	Mayer	–
	Wagner	–
Les polypénoles	Tanins	+++
	Flavonoïdes	+++
	Anthraquinones	–
	Quinone libres	+
	Coumarines	+
Les trapénoïdes	Test Slakowski	++
Les saponines	Test de Mousse	+

(–) : Absence (+) : Présence (++) : Présence forte (+++) : Présence très forte

### II. 2. Synthèse biologique des nanoparticules d'argent

Les étapes de notre démarche scientifique expérimentale est comme suit :

A 95 mL d'une solution aqueuse d'AgNO<sub>3</sub> (5mM) on ajoute 5 mL d'extrait aqueux. Le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 24h, la bioréduction des ions Ag<sup>+</sup> a été confirmée par le changement de couleur de la solution de départ. Cette dernière passe de l'incolore au brun rougeâtre.



**Figure 21 :** Schéma illustrant le protocole de formation des nanoparticules d'argent.

## CHAPITRE II : Partie Expérimentale

### II. 3. Analyse et caractérisation

#### II. 3.1. Dosage polyphénols

La présence des phénols totaux a été déterminée par la méthode colorimétrique de Folin-Ciocalteu par spectrophotométrie UV-visible.

##### – Principe

Le dosage des polyphénols totaux dans les extraits aqueux repose sur la méthode colorimétrique de Singleton et Rossi (1965). Cette technique permet d'estimer la concentration totale des groupes hydroxyle présents dans extraits des plantes. Les composés phénoliques réagissent avec le réactif de Folin-Ciocalteu dans un milieu alcalin, formant un complexe bleu détectable par le spectrophotomètre UV Vis à 765 nm.

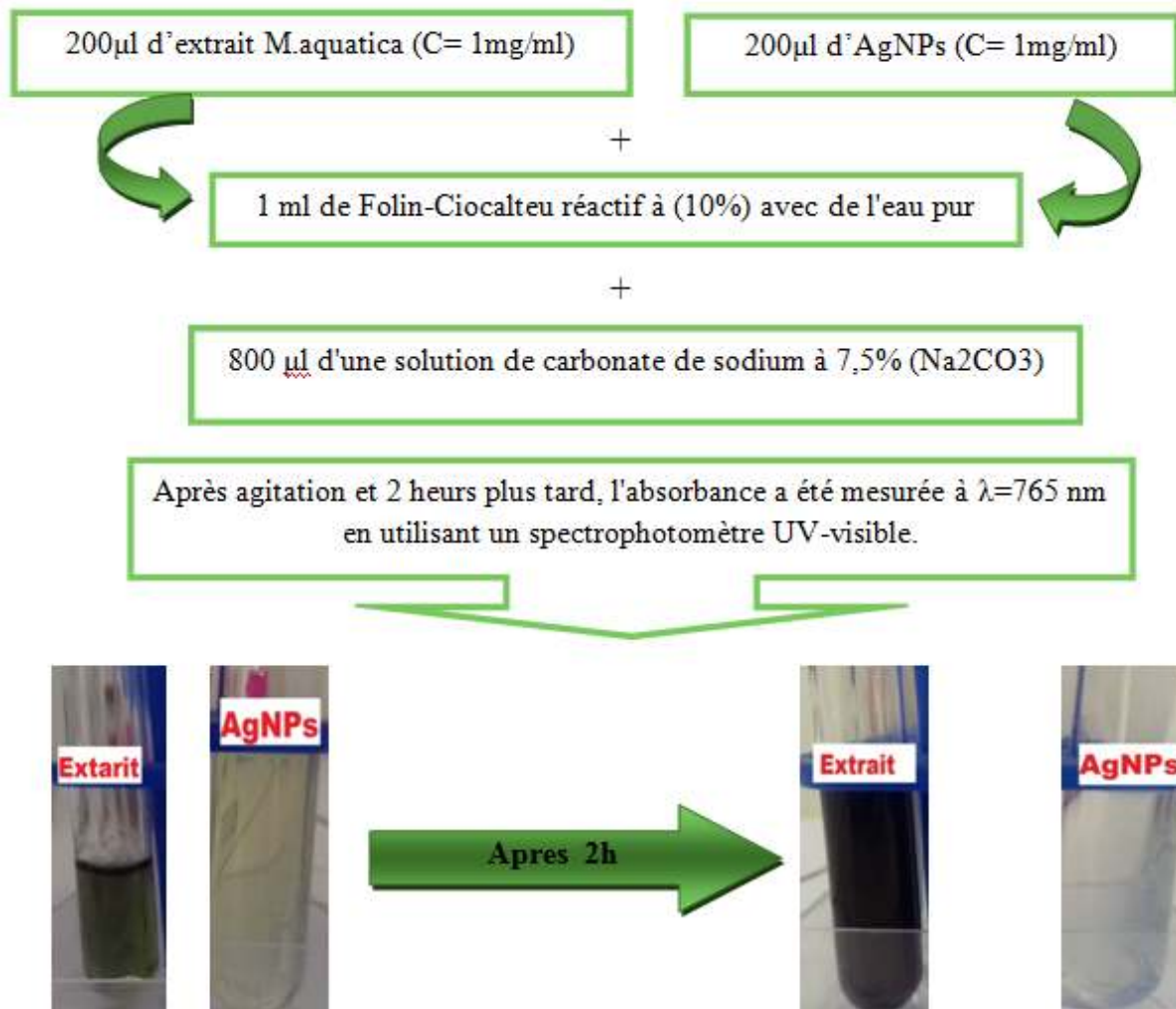
Le réactif de Folin-Ciocalteu se présente sous forme d'un mélange d'acide phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) et d'acide phosphomolybdique ( $H_3PMO_{12}O_{40}$ ). Pendant la réaction d'oxydoréduction avec les phénols, il forme un chromophore bleu constitué par un complexe phosphotungstique-phosphomolybdique (Miguel-Chávez, 2017). Cette réaction est basée sur l'absorption maximale des chromophores. L'absorbance mesurée est proportionnelle à la quantité de composés phénoliques présente (Singleton et al., 1999).

Il est essentiel de souligner que ce test colorimétrique nécessite l'utilisation d'une substance de référence, généralement l'acide gallique, pour calibrer les mesures et exprimer les résultats en termes d'équivalents d'acide gallique. Cette pratique assure une évaluation précise de la teneur en polyphénols totaux des extraits aqueux.

##### – Mode opératoire

La détermination de la teneur totale en composés phénoliques dans l'extrait des feuilles de *Mentha aquatica* et les nanoparticules d'argent a été déterminé par spectrométrie en utilisant le réactif de "Folin-Ciocalteu. Le protocole utilisé pour le dosage des composées phénoliques totales est schématisé dans la figure suivante :

## CHAPITRE II : Partie Expérimentale



**Figure22** : Protocole de dosage des composées phénoliques.

La détermination de la concentration en polyphénols totaux est effectuée en se basant sur une courbe d'étalonnage  $y=ax+b$  réalisée en parallèle par l'acide gallique est utilisé comme standard pour préparer une gamme étalon dans la marge de concentration  $7.10^{-4}$ - 2 mg/ml, dans les mêmes conditions et les mêmes étapes de dosage. La teneur des polyphénols totaux a été exprimée en en milligrammes d'équivalents d'acide gallique par gramme du poids sec (mg GAE / g DW).

## CHAPITRE II : Partie Expérimentale

### – Courbe d'étalonnage :

On prépare une solution mère de l'acide gallique (4mg/ml) en suite , différentes concentrations des échantillons à tester sont préparées dans l'éthanol.

Concentration $\mu\text{g/ml}$	1000	250	62	15	3	0.75
Absorbance	2.004	1.7851	0.6205	0.574	0.097	0.075

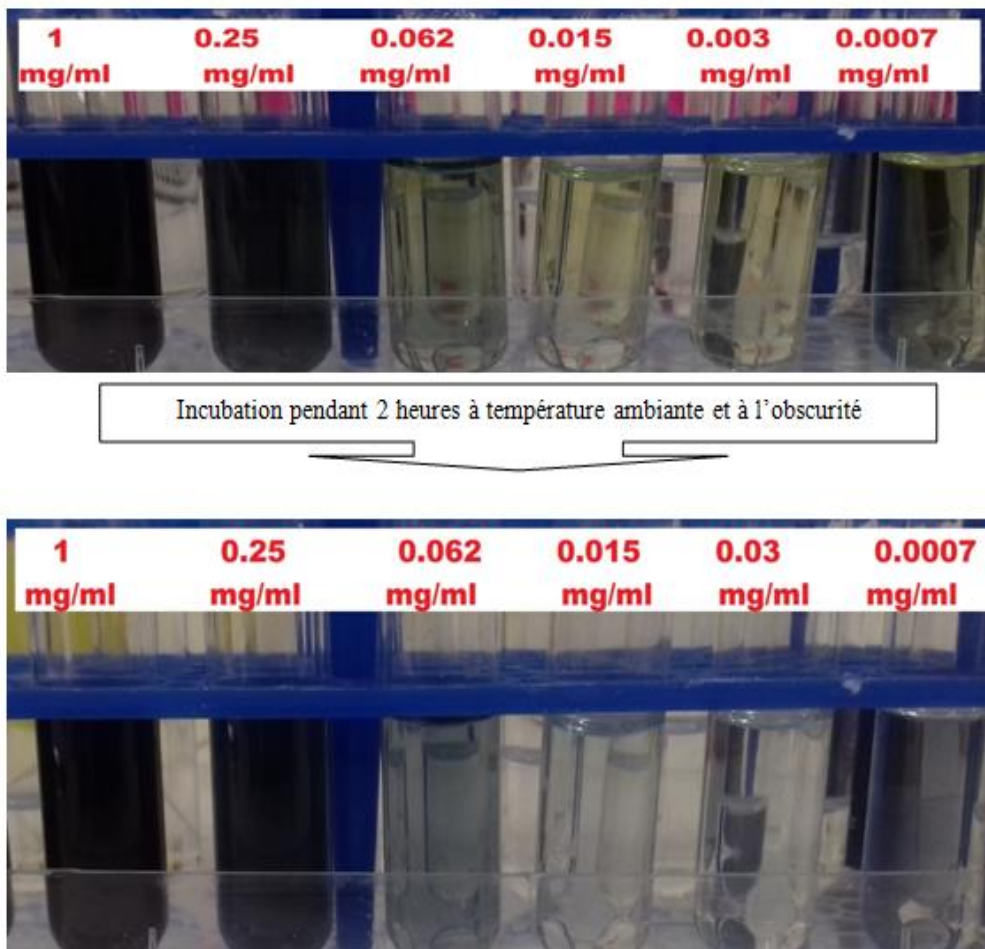


Figure 23 : Etalonnage des composées phénoliques.

## *CHAPITRE II : Partie Expérimentale*

### **II. 4. Les techniques de caractérisation**

#### **II. 4.1. Spectroscopie UV-Visible**

La spectroscopie UV-Visible est la méthode utilisée pour étudier la résonance plasmonique de surface (SPR) des nanoparticules d'argent dans un intervalle de temps régulier.

Les mesures spectrophotométriques ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre 6800 UV/Vis à double faisceau (JENWAY). Pour tous les échantillons préparés on a utilisé une cuve en quartz de 10 mm de trajet optique. L'analyse est effectuée entre 400 et 700 par l'observation de la bande aux alentours de 430 nm.

#### **II. 4.2. Spectroscopie Infrarouge IR**

La technique spectroscopique IRTF est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative des groupements fonctionnels dans les molécules bioactives de l'extrait de *Mentha aquatica*, elle est basée sur l'absorption des rayonnements infrarouge par l'échantillon à analyser.

Les différents spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de l'université d'Oran, contrôlé par un ordinateur équipé d'un logiciel de traitement avec une résolution de 400  $\text{cm}^{-1}$  à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **II. 4.3. Microscopie électronique à balayage couplée avec EDX**

La morphologie de surface et la composition chimique des nanoparticules d'argent et les nano-composite AgNPs@MCM-41 ont été mises en évidence par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

#### **II. 4.4. Microscopie électronique en transmission (MET)**

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM) est une technique utilisée pour l'analyse des nanostructures. Les interactions entre ces électrons et les atomes qui constituent le matériau donne des informations utiles sur la structure interne et la forme du matériau.

## *CHAPITRE II : Partie Expérimentale*

### **4.5. Diffractomètre à rayons X (DRX)**

Le diffractomètre à rayons X est une méthode utilisée pour déterminer les différentes phases cristallines d'un matériau, permettant ainsi de caractériser la nature cristalline ou amorphe d'un solide ou d'une poudre. Le principe de la diffraction des rayons X (DRX) consiste à faire diffracter les rayons X sur une surface plane solide ou une poudre. La diffraction suit les lois de Bragg, qui dépendent de l'arrangement des atomes dans le solide le long des plans cristallins.

***CHAPITRE III :***  
***Synthèse et***  
***caractérisation des***  
***nanoparticules***  
***d'argent***



## **CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent**

### **I. Introduction**

Puisque, Les nanoparticules métalliques ont été synthétisées par des techniques diverses, principalement basées sur la réduction des ions métalliques dans le milieu aqueux ou organique. Donc, dans ce chapitre on va choisi d'utiliser la méthode biologique qui basée sur la réduction des ions d'argent utilisant les biomolécules comme un agent réducteur et stabilisant. C'est également la technique la plus distinctive et la plus répandue pour former des solutions colloïdales des nanoparticules métalliques, Cela est dû à ses propriétés exemplaires de contrôle de la taille et de la forme.

### **I. 1. Présentation de plante utilisée (*Mentha aquatica L*)**

#### **I. 1.1. Généralité sur les menthes**

Le genre *Mentha* appartient à la famille *Lamiaceae* (labiées) qui comporte environ 200 genres et **6000 espèces** distribuée dans les régions tempérées dans le monde entier.

Les Menthes, du nom latin *Mentha*, font partie des plantes vivaces, herbacées indigènes et très odorantes appartenant à la famille des Lamiacées ou Labiacées, formée de près de 3500 espèces réparties sur 8 sous-familles

Les Menthe occupent une large place dans les utilisations thérapeutiques. Elles fortifient tout le système des nerfs, stimulant diffusible et aussi un sédatif diffusible<sup>1</sup>. On en connaît environ 20 espèces, dont les plus répandus sont la *menthe aquatique*, qui a pour nom scientifique *Mentha aquatica*, la *menthe poivrée*, *Mentha piperita*, et la *menthe verte*, *Mentha spicata*.

#### **I. 1.2. Etude botanique**

Elle est plus connue sous le nom de *menthe aquatique*, c'est une plante vivace de 30-80 cm, verte ou rougeâtre, velue-hérissée ou presque glabre, à odeur forte mais agréable ; les tiges dressées ou ascendantes<sup>2</sup>. Ses feuilles mesurent de 4 à 10 cm de long, elles sont ovales, opposées, courtement pétiolées, lancéolées, aiguës, dentées, sont d'un très beau vert et se teignent de nuances rougeâtres au soleil et de rouge cuivré à l'ombre, elles sont recouvertes de gros poils sécréteurs arrondis dans lesquels s'accumulent les substances volatiles odorantes

## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent

Les fleurs, violacées, forment des épines très courtes, à l'extrémité des rameaux. Le fruit, divisé en quatre parties, est entouré d'un calice persistant. Son odeur est puissante, sa saveur piquant et rafraichissante<sup>3</sup>



Figure 24 : Espèce *Mentha aquatica*

### I. 1.3. Répartition géographique

Le genre *Mentha* représente environ 30 espèces de plantes vivaces originaire d'Europe, cultivées aux USA, Canada, nord d'Afrique, l'Asie, l'Australie et le Sud-américain. Cependant, en suivant les flux de migration, les menthes sont présentes sur la quasi-totalité des continents<sup>1</sup>.



Figure 25 : répartition géographique de *Metha aquatica* L.

## **CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent**

### **I. 1.4. Classification**

La classification de genre *Mentha aquatica* L est présentée dans le tableau 4.

**Tableau 4** : Classification classique de l'espèce *Mentha aquatica* L.<sup>1</sup>

<b>Règne</b>	<b>Plantae</b>
<b>Division</b>	<b>Magnoliopyta</b>
<b>Classe</b>	<b>Magnoliopsida</b>
<b>Sous classe</b>	<b>Asteridae</b>
<b>Ordre</b>	<b>Lamiales</b>
<b>Famille</b>	<b>Lamiaceae</b>
<b>Genre</b>	<b>Mentha</b>
<b>Espèce</b>	<b>Mentha aquatica</b>

### **I. 1.5. Composition chimique de *Mentha aquatica***

Les plantes du genre *Mentha* ont fait l'objet de nombreuses investigations phytochimiques et pharmacologiques. Il ressort de ces investigations que les principaux métabolites secondaires du genre sont constitués de polyphénols (flavonoïdes, anthraquinone et tanin), Alkaloïde et de terpènes. Une recherche bibliographique a montré que l'espèce *M. aquatica* n'a pas été largement étudiée chimiquement. Une étude phytochimique mentionnée réalisé par Thi<sup>4</sup> et ces collaborateurs, a abouti à la mise en évidence des extraits aqueux et éthanoliques de *M. aquatica* L.

## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent

**Tableau 5.** Analyse phytochimique des extraits de *M. aquatica* L. La mention "+" indique la présence et la mention "-" indique l'absence des composés.

Composé phytochimique	L'extrait éthanolique	L'extrait aqueux
Alcaloïde	+	-
Tanin	+	+
Anthraquinone	+	-
Flavonoïdes	+	+
Terpénoïdes	+	+
Coumarin	-	+
Saponin	-	+

### I. 1.6. Propriétés médicinales

Les menthes sont tonique, stimulantes, antispasmodiques. Vantées pendant longtemps comme des panacées, Ces plantes sont largement exploitées en cuisine, où elles servent d'épices, d'assaisonnements et d'ingrédients pour la préparation de thés. La menthe aquatique est connue pour son parfum frais et mentholé, ce qui en fait un ajout populaire aux produits culinaires, aux thés et aux produits de soins personnels pour leur parfum rafraîchissant. De plus, leurs huiles essentielles extraites et leurs composés bioactifs sont prisés dans diverses industries, notamment la parfumerie, la cosmétique et la production d'arômes. On les retrouve dans des produits tels que les dentifrices, rafraîchisseurs d'haleine, boissons, chewing-gums, desserts, bonbons, et bains de bouche aseptiques. L'espèce de *Mentha* possède une longue histoire d'utilisation dans les médecines traditionnelles à travers le monde. Elle est fréquemment employée comme une thérapie alternative pour soulager les troubles gastro-intestinaux tels que les flatulences, l'indigestion et les nausées<sup>5</sup>. De plus, le thé élaboré à partir de ses feuilles est traditionnellement utilisé pour traiter divers maux, notamment les fièvres, les maux de tête et les problèmes digestifs. La menthe aquatique contient des antioxydants, tels que les flavonoïdes, qui peuvent aider à lutter contre les radicaux libres dans le corps et contribuer à la santé globale<sup>6</sup>. Certains composés ont des propriétés antibactériennes et anti-

## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent

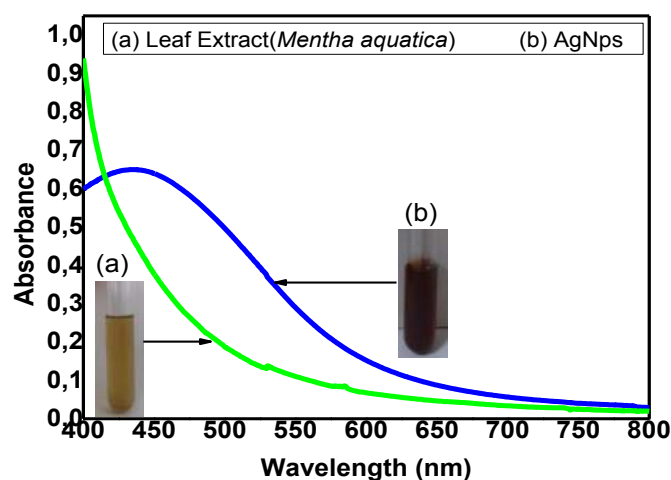
inflammatoires qui peuvent aider à combattre les infections bactériennes, à maintenir une bonne hygiène buccale, en fait un remède potentiel pour soulager les douleurs articulaires et musculaires, ainsi que les problèmes de peau inflammatoires.

### II. Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent

#### II. 1. La biosynthèse des nanoparticules d'argent

Dans la synthèse des nanoparticules par l'extrait des plantes, les biomolécules agissent à la fois en tant que stabilisant et agent réducteur. Cela est dû à l'abondance des groupements carboxyles, carbonyles, hydroxyles et phénols dans l'extrait aqueux des feuilles du *Mentha aquatica*, ces derniers peuvent réduire le cation  $Ag^+$  et stabiliser les NPs d'argent ainsi formées via ces groupements.

Dans notre cas, la formation des AgNPs a été confirmée par un changement de couleur de la solution de départ passant du jaune pâle au brun pâle. (Figure 26).



**Figure 26** : Spectres d'absorption UV-visible des nanoparticules d'argent synthétisées par l'extrait de *Mentha aquatica* et leur intensité de couleur.

Ce changement de couleur résulte de la vibration des électrons libres de l'argent métallique en résonance avec l'onde lumineuse. Cette interaction explique l'origine de l'absorption par résonance plasmonique de surface (SPR) souvent observée avec des nanoparticules métalliques.

## **CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent**

La confirmation de la synthèse des AgNPs en solution a été aussi vérifiée par une analyse spectrale UV-vis. Cette dernière donne lieu à d'une bande large et intense, situé à environ 443 nm. Les mêmes observations ont été mentionnées par plusieurs auteurs lors de la synthèse des nanoparticules d'argent par l'extrait aqueux de plantes.

### **II. 2. Effet des paramètres de synthèses**

La synthèse de nanoparticules d'argent à l'aide des plantes est simple et efficace, les paramètres de synthèse doivent être optimisés pour obtenir une bonne monodispersité, stabilité et biocompatibilité des nanoparticules.

Des paramètres tels que l'agitation, la température, la lumière, la concentration, le volume, le pH et les temps de synthèse diffèrent en fonction de la plante utilisée et peuvent également être ajustés pour obtenir les caractéristiques voulues des nanoparticules. Le contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules nécessite l'ajustement des paramètres utilisés à la fois pour l'extrait de la plante et le processus de synthèse<sup>7</sup>.

Des études ont montré que des variations de température, de concentration du sel métallique, du pH, de l'extrait aqueux peuvent être utilisées pour obtenir des nanoparticules aux caractéristiques physico-chimiques différentes.

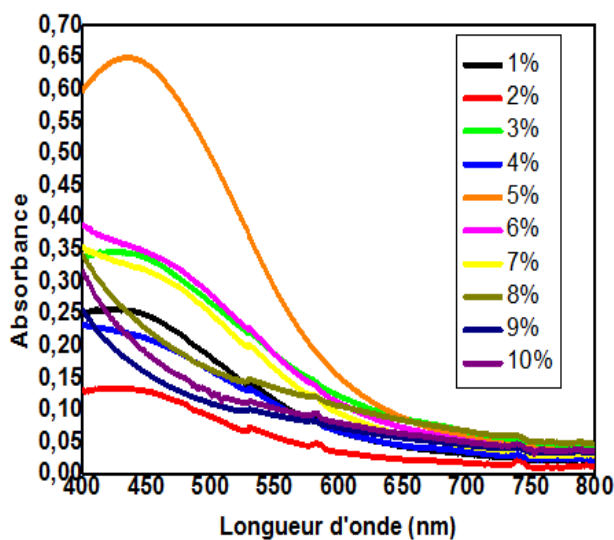
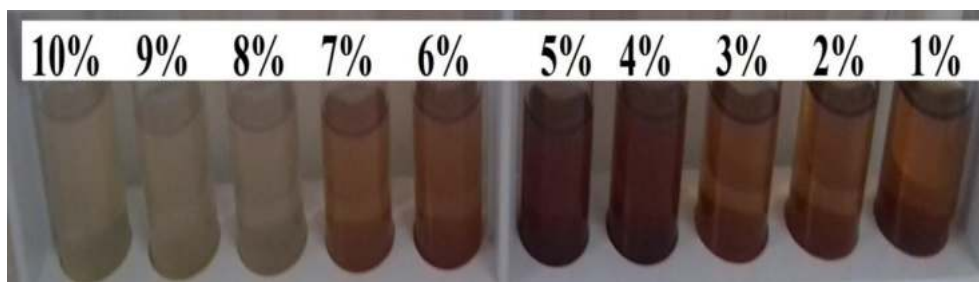
#### **II. 2.1. Effet du rapport en volume extraits aqueux/AgNO<sub>3</sub>**

La formation de nanoparticules d'argent (AgNPs) a été réalisée en mélangeant 1 mmol/L d'une solution de sel d'argent et l'extrait des feuilles de *Mentha aquatica* L à différents rapports de volume ( $V_{ext}/V_{AgNO_3}$ ) pendant une durée de 30 minutes. Les mélanges ont été préparés en augmentant les volumes de l'extrait de plante et en diminuant les volumes d'AgNO<sub>3</sub> de 1 ml, jusqu'à atteindre le rapport final de 9,9:0,1.

La **figure 27.a** montre que l'augmentation du volume de l'extrait entraîne une intensification de la coloration brune, indiquant la formation d'AgNPs, pour les rapports de volume 0.1:9.9, 0.2:9.8, 0.3:9.7, 0.4:9.6, 0.5:9.5, 0.6:9.4 et 0.7:9.3 ( $V_{ext}/V_{AgNO_3}$ ). Cette coloration devient moins intense pour les volumes de 8%, 9% et 10% en extrait.

La figure ci-après **Figure (27.b)** rassemble les spectres d'absorption obtenus pour les différents échantillons.

## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent



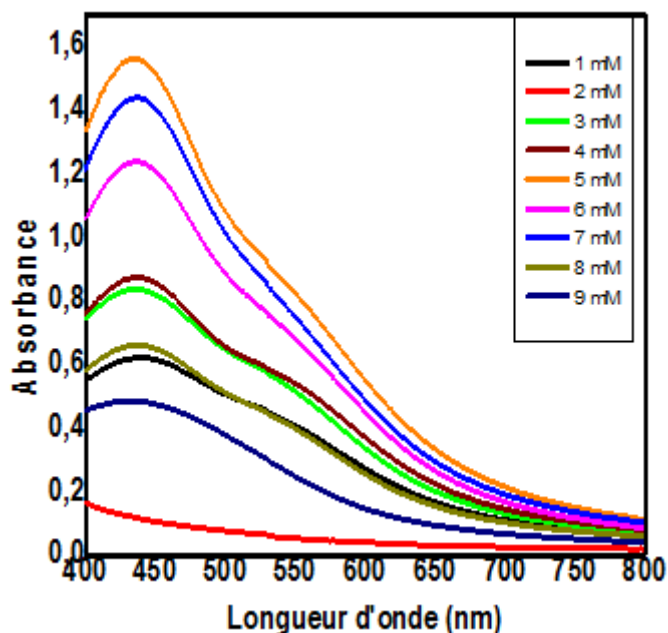
**Figure 28:** Effet du rapport volumique ( $V_{\text{ext}}/V_{\text{AgNO}_3}$ ) sur la formation des AgNPs.

On peut facilement observer que les spectres d'absorption des nanoparticules préparées avec les rapports entre 1 et 5% en volume, présentent tous une bande d'absorption plus au moins intense centrée à 430 nm correspondant à la résonance plasmonique de surface (RPS) caractéristique des NPs d'argent. La position de la bande RPS indique la présence de nanoparticules d'argent de *géométrie sphérique*.<sup>8</sup> Aussi ; on peut noter que pour le rapport 5%, la bande d'absorption est plus fine expliquant ainsi une monodispersité des nanoparticules.

### II. 2.2. Effet de la concentration du sel métallique.

L'influence de la concentration d'AgNO<sub>3</sub> sur la production d'AgNPs a été évaluée en faisant varier la concentration d'AgNO<sub>3</sub>.

## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent



**Figure 28** : Spectres d'absorption des nanoparticules d'argent en fonction de la concentration des ions  $\text{Ag}^+$ .

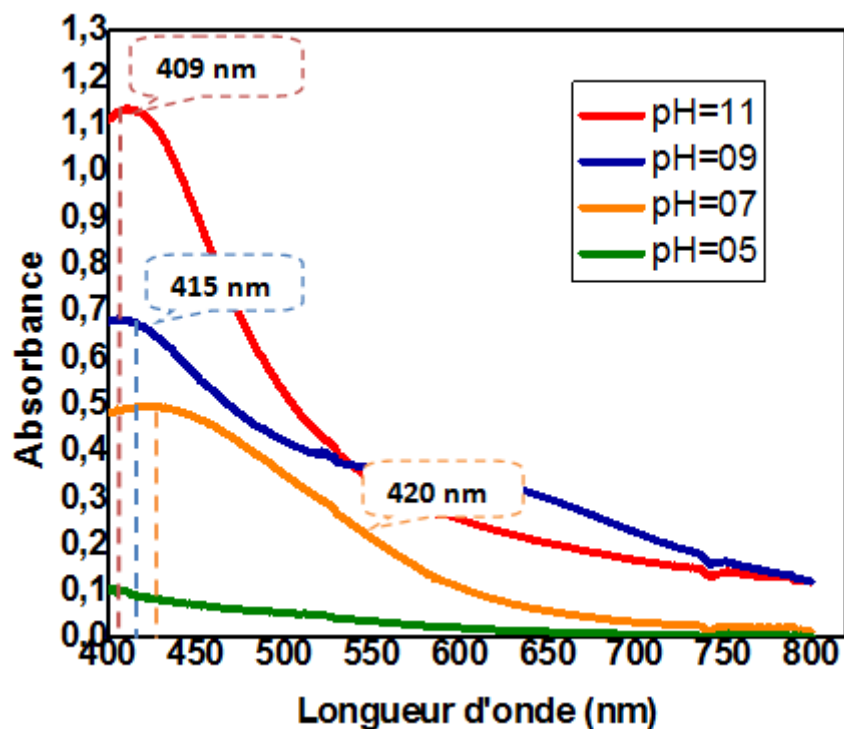
Les spectres d'absorption UV-Vis des AgNPs en utilisant différentes concentrations d' $\text{AgNO}_3$  (1 mM - 9 mM), avec un volume en extrait de 5 % (p/v), sont présentés dans la **Figure 28**. On observe que l'intensité d'absorption augmente avec l'augmentation de la concentration d' $\text{AgNO}_3$  (entre 3, 4 et 5 mM), montrant une réduction efficace du  $\text{Ag}^+$  en AgNPs.<sup>9</sup> Les résultats révèlent que, quelle que soit la concentration d' $\text{AgNO}_3$  utilisée, des bandes de plasmon de surface similaires se forment. La bande la plus intense (5 mM en  $\text{AgNO}_3$ ) correspond à la formation d'une quantité importante des AgNPs.

### II. 2.3. Effet du pH

Le pH de la solution est un facteur critique dans le contrôle de la taille, la morphologie, la stabilité et les propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'argent.



## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent



**Figure 29** : Spectres UV-Vis des échantillons de nanoparticules d'argent obtenus en variation du pH de la bande SPR.

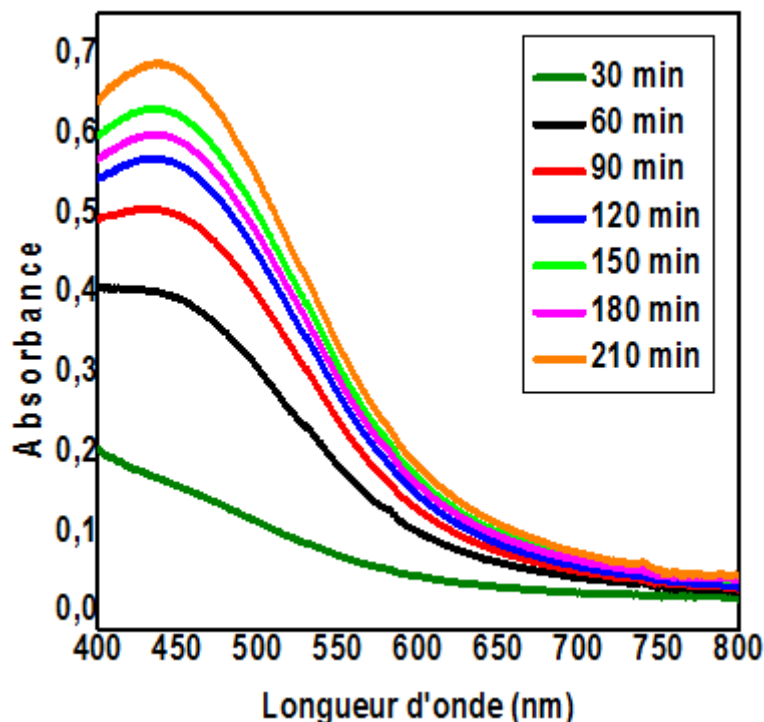
L'effet du pH sur la formation des AgNPs a été testé en réalisant des réactions à différents pH (5, 7, 9 et 11) en utilisant un extrait de feuilles à 5 % en volume et des solutions de 5 mM en  $\text{AgNO}_3$ . Comme le montre la **Figure 29**, les pics SPR augmentent à mesure que le pH augmente de 7 à 11, indiquant une amélioration de la formation des AgNPs à Ph basique. Bien que les pics d'absorption aient été observés comme étant décalés vers le bleu et devenant plus étroits, probablement en raison de la petite taille des AgNPs préparées<sup>10</sup>. A pH acide (pH = 5) aucune bande significative des AgNPs est observée, ce qui est probablement dû à l'inactivation du groupe fonctionnel de l'extrait de feuille de Mentha. Ainsi, les AgNPs obtenues sont préférentiellement bien formées en milieu alcalin. Des observations identiques ont été notées dans le cas de la synthèse de nanoparticules d'argent via des parties de plantes, où un pH élevé favorise la réduction des ions argent.

### II. 2.4. Effet du temps de réaction

Le mélange réactionnel a été suivi dans l'intervalle de temps entre 30 à 210 mn. La formation d'AgNPs a été d'abord détectée par un changement progressif de couleur,

## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent

passant du transparent au brun rougeâtre en raison de la bioréduction (**Figure 30**).



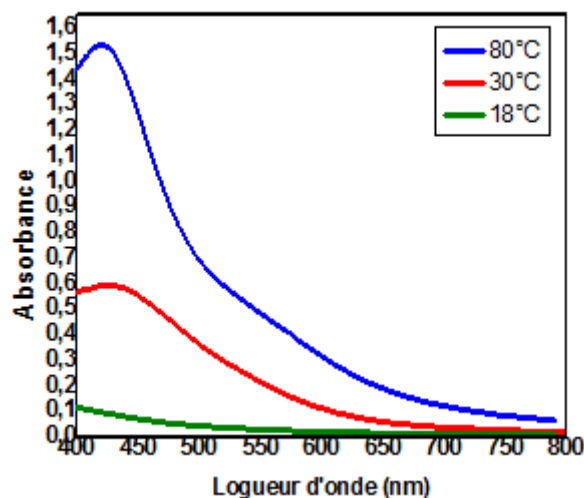
**Figure 30 :** Spectres d'absorption des dispersions des nanoparticules d'argent en fonction du temps de réaction.

Comme on peut le voir, la formation progressive d'AgNP est indiquée par l'augmentation graduelle de l'intensité de la bande SPR ( $\lambda_{\max}$ ) à 422 nm au fil du temps. De plus, il a été noté que l'augmentation de l'intensité de la bande d'absorption devient négligeable après 60 minutes et, au-delà de 210 minutes, atteignait un niveau de plateau, indiquant l'achèvement de la réaction. Ces résultats sont conformes aux études précédemment rapportées. Ainsi, un temps d'incubation de 60 minutes a été utilisé pour la synthèse des AgNPs.<sup>11</sup>

### II. 2.5. Effet de la température

La température de réaction a été également variée de 18 °C, 30 °C et 80 °C pendant une durée de réaction 30 minutes.

## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent



**Figure 31 :** Spectres d'absorption des dispersions de nanoparticules d'argent en fonction de la température.

Les spectres UV-Vis à 18 °C ,30 °C et 80 °C ont montré que la bande d'absorption augmente avec l'augmentation de la température. D'après des études précédentes, il a été mentionné que l'augmentation de la température entraîne une augmentation de l'absorbance et une diminution du diamètre moyen des AgNPs.<sup>12</sup>

### **✚ Conditions optimales**

Au regard de ces résultats, les conditions optimales retenues sont les suivantes :

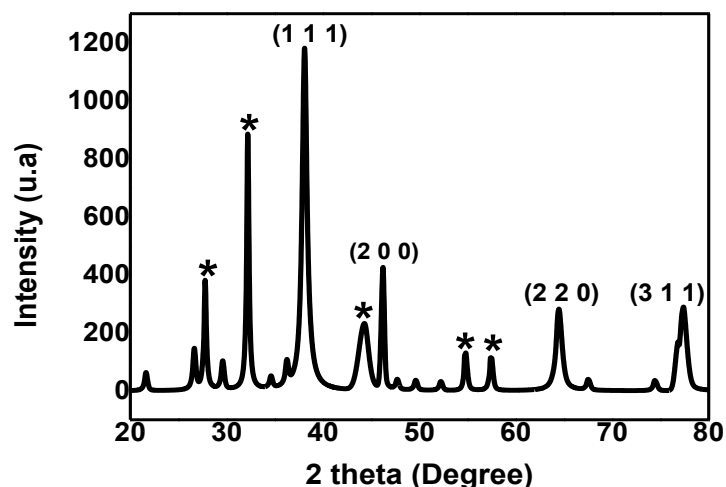
Rapport en volume (extrait/AgNO<sub>3</sub>) 5%, temps de réaction 230 mn, température 80°C, concentration initiale en AgNO<sub>3</sub> 5.10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> et pH du milieu réactionnel égale à 11.

### **III. Caractérisation des nanoparticules d'argent**

#### **III. 1. Diffraction des rayons X des nanoparticules d'argent**

La cristallinité des AgNPs a été identifiée par diffraction des rayons X (DRX).

## *CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent*



**Figure 32:** Diffractogramme de la poudre d' AgNPs

Quatre pics de diffraction distincts ont été observés à  $2\theta = 38,111^\circ$  ;  $44,31^\circ$  ;  $64,41^\circ$  et  $77,31^\circ$ , pouvant être attribués à la diffraction des plans (111), (200), (220) et (311). Les valeurs de  $2\theta$  des pics de DRX concordaient parfaitement avec la référence de la structure cubique à faces centrées de la carte JCPDS (numéro de fichier JCPDS 04-0783). Les pics non attribués ont été marqués comme (\*) et pourraient être associés à des biomolécules cristallisées entourant les AgNPs formées<sup>13</sup>. Le diamètre moyen des cristallites (D) des AgNPs formées a été estimé en appliquant l'équation de Scherrer comme indiqué ci-dessous (équation (1)).

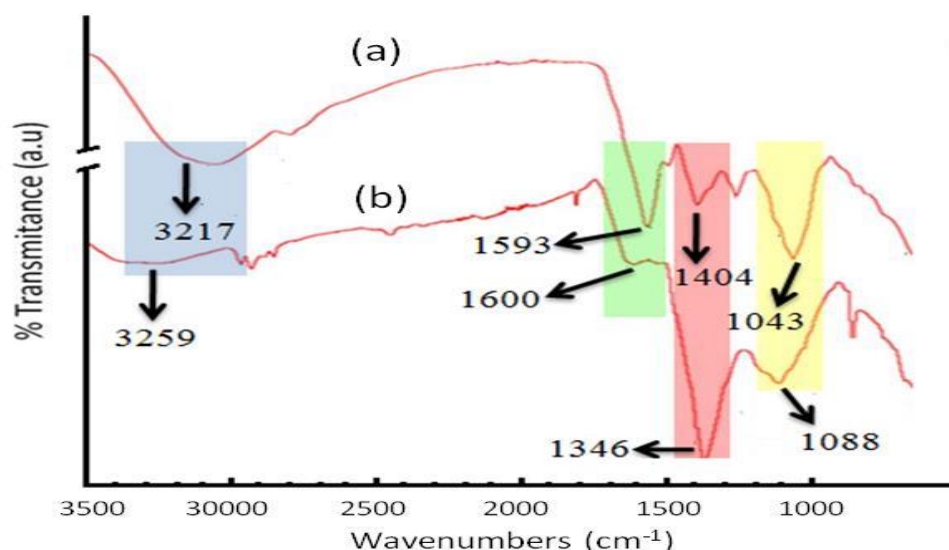
$$D=0.89\lambda/\beta\text{Cos}\theta \dots\dots\dots(1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\beta$  est la largeur totale à mi-hauteur de l'intensité du pic de diffraction et  $\theta$  est l'angle de diffraction. Cela a abouti à une taille cristalline moyenne de 25 nm.

### **III. 2. Caractérisation FTIR de *Mentha aquatica* L et AgNPs**

L'analyse FTIR de l'extrait aqueux de *Mentha aquatica* et des AgNPs a été réalisée pour identifier les groupes fonctionnels possibles responsables de la bio-réduction des ions d'argent et de la stabilisation des AgNPs formées.

## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent



**Figure 33:** Spectres FTIR de (a) l'extrait de feuilles de *Mentha aquatica* et (b) des AgNPs

Les spectres IR de la menthe aquatique (**Figure 33a**) ont montré des absorptions significatives à 3217, 2933, 1593, 1404 et 1043  $\text{cm}^{-1}$ . La bande large autour de 3217  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'étirement caractéristiques N–H et O–H des acides aminés, des groupes alcool et hydroxyle des polyphénols. Le pic à 2933  $\text{cm}^{-1}$  est dû aux groupes CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> des composés aliphatiques. Le pic à 1593  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à la vibration d'étirement du groupe C=O (carbonyle) et peut également correspondre aux parties carboxylates et C=C dans les terpènes. Les vibrations d'étirement C–N et C–O apparaissant à 1043  $\text{cm}^{-1}$  et 1404  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux liaisons alcool et amide. En comparaison avec le spectre IR de l'extrait aqueux, les spectres des AgNPs (**Figure 33b**) ont montré un déplacement des pics correspondant aux groupes –OH, NH; C=O, –C–N et –C–O : de 3217 à 3259; 1593 à 1600; 1404 à 1346 et 1043 à 1088  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement. Ces résultats confirment l'implication des phytomolécules dans la réduction du sel d'argent et la stabilisation des AgNPs ainsi préparées<sup>14,15</sup>.

### III. 3. Analyse par microscopie électronique et spectrométrie par dispersion d'énergie X (EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX) ont été réalisées pour déterminer la morphologie et la composition élémentaire des AgNPs synthétisées.

## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent

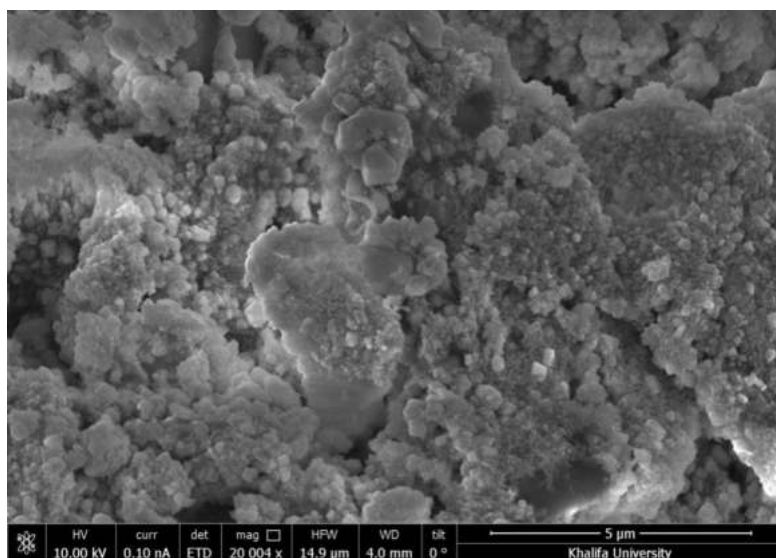


Figure34 : Image MEB des nanoparticules d'argent.

L'image MEB (Figure 34) illustre la morphologie des AgNPs sous forme d'un agrégat sphérique. Une morphologie similaire d'AgNPs a été rapportée dans la littérature<sup>16</sup>.

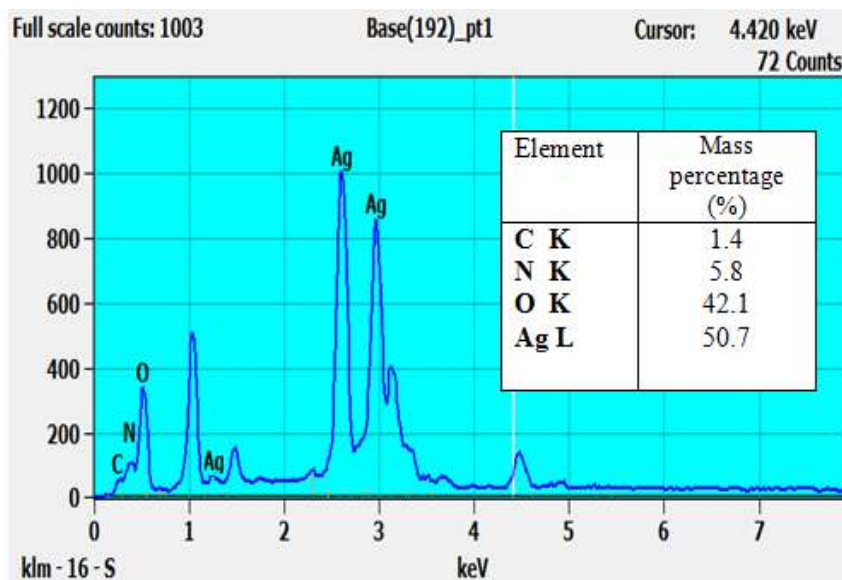


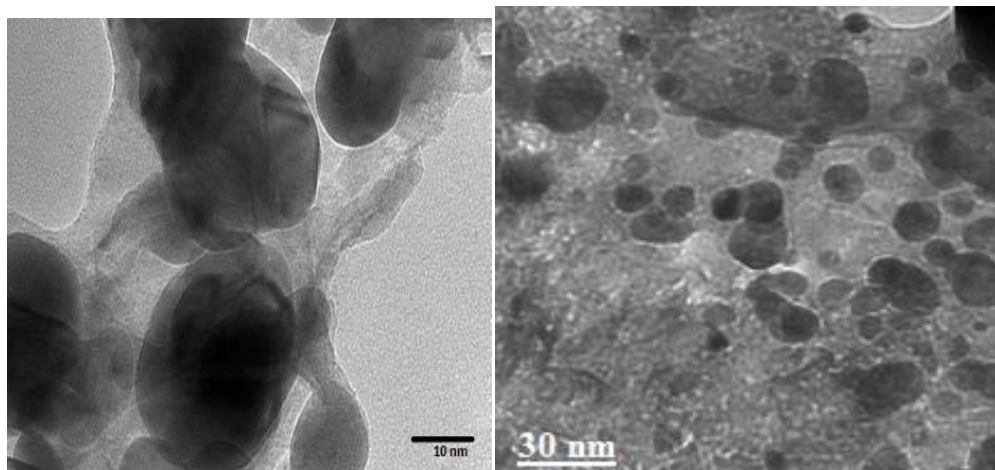
Figure35: Spectre EDX des nanoparticules d'argent.

L'analyse EDX (figure 35) a montré un signal fort à 3 keV, indiquant la présence d'argent élémentaire dans les nanoparticules avec un pourcentage de 50,7% en poids. Cela a également été confirmé par la cartographie élémentaire des AgNPs montrant l'argent en couleur rouge. Les autres éléments C (1,1%), l'O (42,1%) et le N (5,8%) proviennent des biomolécules de l'extrait de la menthe aquatique.

## CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent

### III. 4. Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

Les caractérisations par microscopie électronique à transmission (TEM) des AgNPs produites dans les conditions optimisées sont présentées dans la **Figure 37**.



**Figure 36:** Images MET des nanoparticules d'argent

La figure 36 montre que les nanoparticules sont relativement sous forme sphériques avec des diamètres compris entre 25 et 30 nm. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres études ayant rapporté la synthèse biogénique d'AgNPs en utilisant des extraits de feuilles de plantes<sup>17</sup>

### IV. Dosage polyphénols

Les polyphénols, particulièrement les flavonoïdes et les tanins sont des métabolites secondaires impliqués dans nombreuse processus physiologique et doués de l'activité biologique multiples, Dans la présente étude, les teneurs totales en polyphénols de l'extrait aqueux de *Mentha aquatica* et des nanoparticules d'argent biosynthétisées sont déterminées en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue à différentes concentrations d'acide gallique.

**Tableau 7 : la tenure des polyphénols.**

Aqueous sample	Mentha aquatica	Menthe aquatic from Vietnam	AgNPs@Mentha aquatica
Total polyphenols (mg GAE/g)	230	7,51	70

### CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent

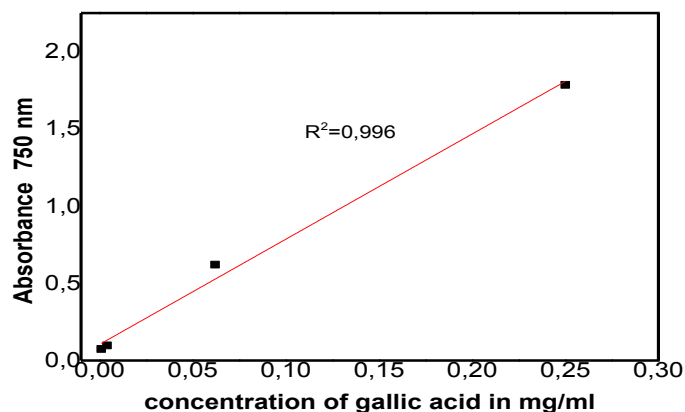


Figure 37 : courbe d'étalonnage de l'acide gallique.

Comme le montre le **tableau 7**, l'extrait de la plante utilisée est très riche polyphénols et les flavonoïdes), ces composés sont bien connus pour leurs propriétés réductrices. Il est probable que ces biomolécules confèrent certaines propriétés réductrices aux feuilles de *Mentha aquatica* utilisées dans la synthèse des nanoparticules d'argent (AgNPs).



## ***CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent***

### **Conclusion**

En conclusion, Nous avons pu constater, une présentation de la plante *Mentha aquatica* avec une description botanique et son utilisation dans différent domaine. Un protocole écologique et pratique a été développé pour la synthèse de nanoparticules d'argent par réduction in situ du sel d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ). L'extrait aqueux des feuille de *Mentha aquatica* agissent à la fois comme agent de revêtement et de réduction. Les conditions de synthèse ont été optimisées, et la nanopoudre résultante a été caractérisée à l'aide de spectroscopie UV-Visible, SEM, EDX, TEM et XRD. La bande UV-Vis des AgNPs a été observé à 430 nm. La nature cristalline des AgNPs a été démontrée par XRD, révélant une structure cubique à face centrée avec une forme sphérique. Les groupes fonctionnels des extraits de plantes ont été confirmés par FTIR. En conclusion, la synthèse verte de nanoparticules d'argent à partir d'extraits de plantes s'est révélée être une méthode sûre et écologique, susceptible de trouver des applications biomédicales.

## *CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent*

### Références

---

<sup>1</sup> Bellakhdar, J. Plantes médicinales au Maghreb et soins de base – Précis de phytothérapie moderne. Ed. Le Fennec, Casablanca,(2020), 385 p.

<sup>2</sup> Piozzi F., Bruno M., Diterpenoids from roots and aerial parts of the genus *Stachys*. *Rec. Nat. Prod.*,(2011) 5, 1-11.

<sup>3</sup> Benabdallah, A., Etude ecophysiologique, développement et importance des plantes médicinales du genre *Mentha* dans le Parc National d'El-Kala (Nord-Est Algérie). Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie,(2017) ,151 p.

<sup>4</sup> N Q N Thi, L T Duc1, L V Minh and L X Tien. Phytochemicals and Antioxidant Activity of Aqueous and Ethanolic Extracts of *Mentha aquatica* L. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*99, (2020) ,012027

<sup>5</sup> Boz I, Zamfirache MM, Burzo I. Chemical composition of essential oils from *Mentha aquatica* L. at different moments of the ontogenetic cycle. *Journal of Medicinal Plants Research*,(2013), 7(9), 470-473.

<sup>6</sup> Chaker AN, Boukhebt H, Sahraoui R, Ramdhani M. Essential oils and morphological study of *Mentha aquatica*. *Pharmacognosy Communications*,(2014), 4(2), 34.

<sup>7</sup> Balashanmugam, P.; Balakumaran, M.D.; Murugan, R.; Dhanapal, K.; Kalaichelvan, P.T. Phytochemical synthesis of silver nanoparticles, optimization and evaluation of in vitro antifungal activity against human and plant pathogens. *Microbiol. Res.* (2016), 192, 52–64.

<sup>8</sup> Manosalva.N, Tortella.G, Diez.M.C, Schalchli .H, Seabra A.B, Duran.N and Rubilar,O, Green synthesis of silver nanoparticles: effect of synthesis reaction parameters on antimicrobial activity, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, (2019), 35, 88.

<sup>9</sup> Nahar.K, Rahaman.Md.H, Arifuzzaman Khan..G.M, Khairul Islam.Md and Sharif Md. Al-Reza.Green synthesis of silver nanoparticles from *Citrus sinensis* peel extract and its antibacterial potential. *Asian Journal of Green Chemistry*.(2021), 5,135-150.

<sup>10</sup> Aziz .W.J and Jassim. H.A, A novel study of pH influence on Ag nanoparticles size with antibacterial and antifungal activity using green synthesis, *World Sci. News*, 2018, 97, 139–152.

<sup>11</sup> Patil. R.L, Shet .A.R, Lohar. G, Tennalli .B, Sharanappa .A and Hombalimath .V.S, Optimization of process parameters for synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *tridax procumbent* and its biotechnological applications, *Int. J. Sci. Technol. Res.*, (2020), 9,1050–1056.

<sup>12</sup> Ashour .A.A, Raafat . D, El-Gowellli. H.M and El-Kamel .A.H, Green synthesis of silver nanoparticles using cranberry powder aqueous extract: characterization and antimicrobial properties, *Int. J. Nanomed.*, (2015), 10, 7207–7221.

### *CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent*

---

- <sup>13</sup> Khalil. M. M. H, Green synthesis of silver nanoparticles using olive leaf extract and its antibacterial activity, Arab.J. Chem., (2014), 7, 1131–1139
- <sup>14</sup> Fierascu I, Georgiev M I, Ortan A, Fierascu RC, Avramescu S M, Ionescu D, Sutan A, Brinzan A, Ditu LM. Phyto-mediated metallic nano-architectures via *Melissa officinalis* L.: synthesis, characterization and biological properties, Sci. Rep, (2017), (7) , 12428
- <sup>15</sup> Tahir K, Nazir S, Ahmad A, Li B, Khan A U, Khan Z U H, Khan F U, Khan K U, Khan A, Rahman A U. Facile and green synthesis of phytochemicals capped platinum nanoparticles and in vitro their superior antibacterial activity, J. Photochem.Photobiol. B Biol, 2017, (166) , 246–251.
- <sup>16</sup> Rather M A, Deori P J, Gupta K. Ecofriendly phytofabrication of silver nanoparticles using aqueous extract of *Cuphea carthagenensis* and their antioxidant potential and antibacterial activity against clinically important human pathogens. Chemosphere, 2022, (300), 134497
- <sup>17</sup> El-Naggar NEA, Hussein MH, Shaaban-Dessuuki SA, Dalal SR .Production, extraction and characterization of *Chlorella vulgaris* soluble polysaccharides and their applications in AgNPs biosynthesis and biostimulation of plant growth. Sci Rep, 2020 10(1), 1–19.

***CHAPITRE IV:***  
***Application biologique***  
***et catalytique***

## **CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques**

### **I. Introduction**

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) ont gagné plus d'attention dans les domaines des nanotechnologies et de la nano-médecine au cours de la dernière décennie grâce à leur excellentes propriétés catalytique et biomédicales (antioxydant/antibactériennes), dans ce chapitre nous allons évaluée dans un premier temps l'activité antioxydant et antibactérienne de la plante étudiée et des nanoparticules d'argent préparées. En effet cette plante *Mentha aquatica* est riche en composés doués d'activité antioxydant tels que: les flavonoïdes, les polyphénols et les tanins, ces différents constituants exercent ses actions antioxydants en inhibant la production de l'anion superoxyde. Les nanoparticules d'argent synthétisée par l'extrait aqueux des feuilles de *Mentha aquatica* devraient aussi posséder un potentiel antimicrobien. Dans une deuxième étape nous étudierons la capacité des nanoparticules d'argent a dépollué un colorant modèle, le bleu de méthylène (BM).

### **II. Application biologique**

#### **II. 1. Activité antioxydant**

##### **a) L'oxydant et l'antioxydant**

Il est essentiel de comprendre le rôle complexe des antioxydants et des pro-oxydants dans l'organisme. Les antioxydants agissent comme des défenses protectrices en neutralisant les espèces radicalaires toxiques, tandis que les pro-oxydants peuvent être bénéfiques à des niveaux appropriés. Le maintien d'un équilibre délicat entre ces deux éléments est crucial pour la santé cellulaire et la prévention des dommages oxydatifs.

Le stress oxydant est associé à des altérations moléculaires qui peuvent être liées à divers processus pathologiques, notamment l'athérosclérose, l'inflammation, les maladies cardiovasculaires, les troubles neuraux dégénératifs et le cancer. Il est donc crucial de maintenir un mode de vie sain, comprenant une alimentation équilibrée riche en antioxydants, de l'exercice régulier, et d'éviter les facteurs de stress et les stimuli nocifs.<sup>1</sup>

La recherche se développe rapidement ce domaine dans le but de développer des approches thérapeutiques ciblées pour prévenir ou traiter les maladies associées à ces déséquilibres.<sup>2</sup>

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

### b) Radicaux libres et espèces réactive

Un radical libre est défini comme une molécule possédant un ou plusieurs électrons non appariés, ce qui la rend très instable. Ces molécules réagissent rapidement avec d'autres composants, cherchant à capturer l'électron nécessaire pour atteindre la stabilité.<sup>3</sup> Parmi toutes les espèces radicalaires pouvant se former dans les cellules, il est pertinent de distinguer un ensemble restreint de composés radicalaires jouant un rôle particulier en physiologie, que nous désignerons comme radicaux primaires. Les autres radicaux libres, appelés radicaux secondaires (voir **Tableau 8**), se forment par la réaction de ces radicaux primaires avec les composés biochimiques de la cellule tels que les lipides, les protéines et les glucides.<sup>4</sup>

Les espèces réactives comprennent un groupe chimique regroupant les dérivés non radicalaires (ne possédant pas d'électron célibataire), dont la toxicité est significative, ainsi que les radicaux libres. Une autre classification se base sur le type de radical, distinguant deux groupes principaux : les radicaux dérivés de l'oxygène (Reactive Oxygen Species : R.O.S) et ceux provenant d'autres atomes tels que l'azote (Reactive Nitrogen Species : R.N.S). Cette distinction offre un aperçu essentiel de la diversité des espèces réactives impliquées dans les processus cellulaires et physiologiques, mettant en lumière leur rôle complexe et leur impact potentiel sur la santé cellulaire.<sup>5</sup>

**Tableau 8.** Différents types des espèces réactives<sup>6</sup>

Espèces radicalaire		Espèces non radicalaire	
Anion superoxyde	O <sub>2</sub> •-	Hypochlorite	-OCI
Monoxyde d'azote	NO•	Oxygène singulet	1O <sub>2</sub>
Radical alkoxyde	RO•	Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Radical hydroxyle	OH•	Peroxyde organique Peroxynitrite	ROOH
Radical peroxyde	ROO•	Ozone	ONOO-
Oxyde nitrique	NO		O <sub>3</sub>
Dioxyde nitrique	NO <sub>2</sub>		

### c) Antioxydant

Les antioxydants sont définis comme des substances qui, à faible concentration par rapport au substrat susceptible d'être oxydé, retardent ou inhibent l'oxydation de ce substrat<sup>7</sup>. Ces molécules jouent un rôle important en protégeant les cellules contre les dommages oxydatifs causés par les radicaux libres. Les antioxydants agissent en piégeant les radicaux

## **CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques**

libres et en inhibant les réactions à l'intérieur des cellules induites par les espèces réactives de l'oxygène (ERO) et de l'azote (ERN).

En réponse à la production constante de ces espèces réactives, les organismes vivants ont développé des systèmes de défense pour se protéger contre les dommages oxydatifs. On peut distinguer un système de défense antioxydant endogène, comprenant à la fois des antioxydants enzymatiques et non enzymatiques, ainsi qu'un système de défense antioxydant exogène, qui inclut des antioxydants d'origine naturelle et synthétique.<sup>8</sup> Ces mécanismes de défense contribuent à maintenir l'équilibre redox dans les cellules et à prévenir les effets néfastes de l'oxydation

### **d) Les antioxydants naturels**

Au cours des dernières années, les antioxydants naturels dérivés de plantes médicinales ont été largement utilisés en raison de leur activité comparable à celle des antioxydants synthétiques les plus couramment employés. On retrouve également des antioxydants dans diverses herbes et aliments tels que le thé vert, les légumes et les fruits. Ces antioxydants naturels comprennent notamment les polyphénols, les caroténoïdes et les vitamines, qui présentent une gamme variée d'effets biologiques (**Tableau 9**), dont des propriétés anti-inflammatoires, anti-vieillessement, anti-athérosclérose et anticancer.<sup>9</sup>

L'extraction efficace et l'évaluation précise des antioxydants présents dans les aliments et les plantes médicinales revêtent une importance cruciale pour explorer les sources potentielles d'antioxydants et encourager l'application des aliments fonctionnels, des produits pharmaceutiques et des additifs alimentaires.<sup>10</sup>

**Tableau 9:** Quelques antioxydants naturels

Les composés	Fonction	Références
<b>Les vitamines</b> Vitamine E Vitamine C Vitamine A	Les vitamines sont des micronutriments organiques sans valeur énergétique, biologiquement actifs, les vitamines antioxydantes sont connues par leur rôle dans la prévention de certaines maladies chroniques associées au stress oxydatif.	11
<b>Caroténoïdes</b>	Ce sont des pigments fabriqués par les végétaux. Ils donnent aux fruits et légumes des couleurs	12

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

	orange, rouge et jaune. Ils sont d'excellents piègeurs d'espèces radicalaires particulièrement vis-à-vis de la lipo-peroxydation des phospholipides membranaires grâce à leurs structures	
<b>Composés phénoliques</b>	Ces molécules constituent une famille de produits du métabolisme secondaire très largement répandues dans le règne végétal, depuis les racines jusqu'aux fruits, et comportant au moins 9000 différentes structures connues ce qui signifie qu'ils n'exercent pas de fonctions directes au niveau des activités fondamentales de l'organisme végétal, comme la croissance, ou la reproduction.	13
<b>Flavonoïdes</b>	Ces composés sont considérés comme des micronutriments importants puis qu'ils peuvent être des antioxydants qui possèdent de diverses propriétés biologiques	14

### II. 1.1. Activité antioxydant des composés phénoliques

De nombreuses études se sont penchées sur les polyphénols issus de plantes médicinales en raison de leurs bienfaits pour la santé humaine, principalement en raison de leur capacité antioxydante. Cette capacité contribue à la prévention ou au traitement de diverses pathologies associées au stress oxydatif. Les polyphénols sont également utilisés dans l'industrie agroalimentaire en tant qu'additifs, que ce soit en tant que colorants, conservateurs ou compléments alimentaires, préservant ainsi les qualités nutritionnelles et sensorielles. De plus, ils sont intégrés dans des formulations cosmétiques et pharmaceutiques.<sup>15</sup>

### I. 1.2. Détermination de l'activité antioxydant

Dans cette partie nous nous intéressons d'étudier l'activité antioxydant de l'extrait aqueux de la plante étudié et nanoparticules d'argent biosynthétisé ont été évaluée *in vitro* selon la méthode la méthode de scavenger du radical libre 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH), décrite par Sathishkumar et *al.*(2016)<sup>16</sup>

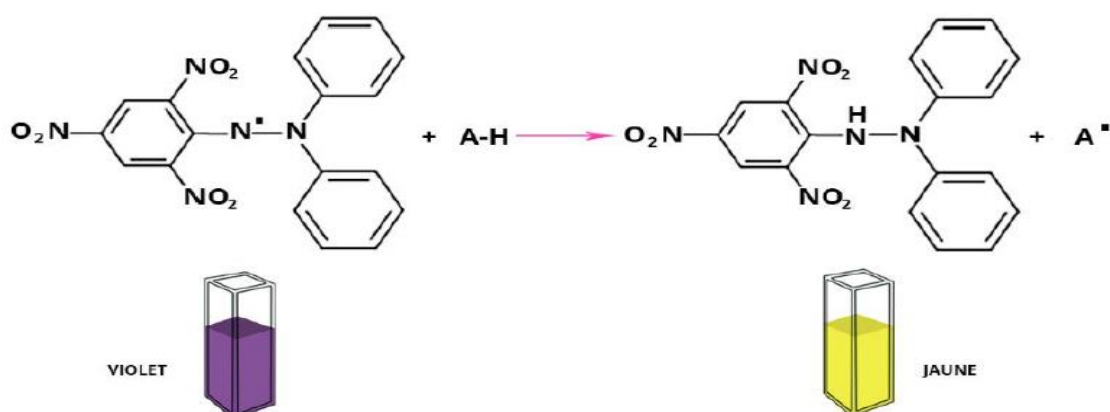


## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

### • Pouvoir du radical DPPH

#### – Principe

La molécule de 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (Sigma, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>; MM = 394,33 g/mol) est un radical libre stable à une coloration violette en solution dans le méthanol ou l'éthanol. Il possède une absorption caractéristique à 517 nm. Quand une solution de DPPH<sup>•</sup> est mélangée avec une substance donneuse d'atomes d'hydrogène, substance antioxydant, il se transforme à la forme réduite (diphényl picryl-hydrazine) d'une couleur jaunâtre dont l'intensité de la couleur est proportionnelle à la capacité des antioxydants présents dans le milieu réactionnel. Le virage vers cette coloration et l'intensité de la décoloration découle, de la nature, de la concentration et de la puissance des principes actifs présents.



**Figure 38:** mécanisme de réduction du radical DPPH

(Décoloration de la solution du DPPH du violet en jaune).

#### – Méthodologie

Pratiquement, Cette méthodologie est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre (UV-Visible). Elle consiste donc à mélanger 100 µl de différentes concentrations de chaque échantillon (extrait de plante, AgNPs) (0,008 – 0.5 mg/ml) avec 900 µl d'une solution éthanolique de DPPH (0,04 mM). La lecture des absorbances est effectuée à 517 nm après avoir laissé incuber la réaction à l'obscurité, pendant une heure. Les extraits sont testés contre un blanc qui contient la solution éthanolique de DPPH incubée dans les mêmes conditions que les échantillons.

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

Solution mère de 1mg/ml

(Extrait, et AgNPs)

500µg/ml	250 µg/ml	125 µg/ml	62.5 µg/ml	31.2 µg/ml	15.2 µg/ml	7.8 µg/ml
----------	-----------	-----------	------------	------------	------------	-----------

**L'échantillon1** : 1ml de l'extrait +1ml de DPPH

**L'échantillon2** : 1ml AgNPs +1 ml DPPH

**Contrôle** : 1 de l'éthanol +1 ml de DPPH

Les mélanges ont été conservés pendant 1 heure à la température ambiante. L'absorbance des échantillons est mesurée à une longueur d'onde  $\lambda=517$  nm.

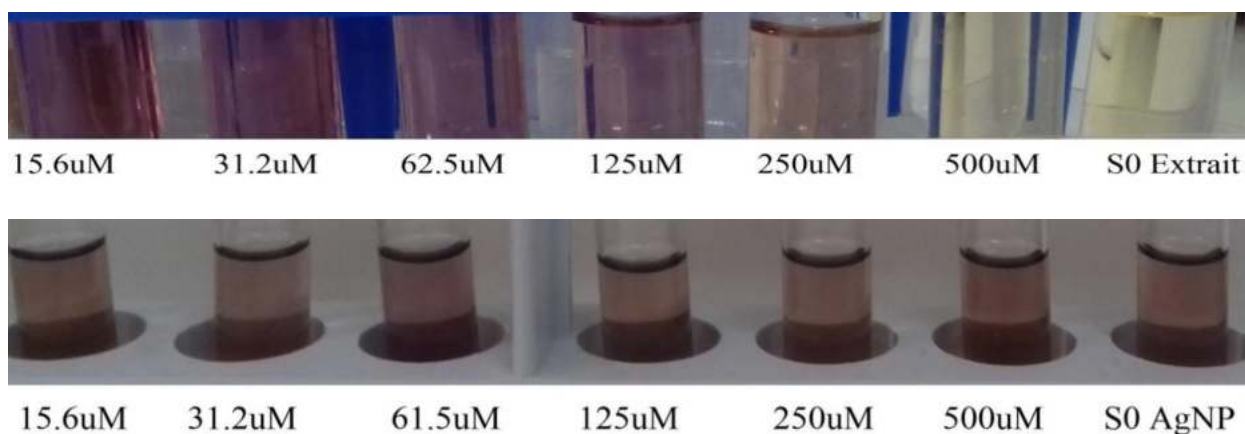
L'activité anti-radicalaire est estimée selon l'équation suivante :

$$A.A\% = \frac{\text{Abs}(\text{contrôle}) - \text{Abs}(\text{échantillon})}{\text{Abs}(\text{contrôle})} \quad (\text{eq.1})$$

A.A.% : l'Activité anti-radicalaire %

**Abs (contrôle)** : l'absorbance contrôle

**Abs (échantillon)** : l'absorbance de l'échantillon



**Figure39** : Décoloration de la solution du DPPH du violet en jaune en présences de l'extrait et AgNPs à différent concentration.

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

### • Courbe d'étalonnage d'acide ascorbique

#### – Mode opératoire :

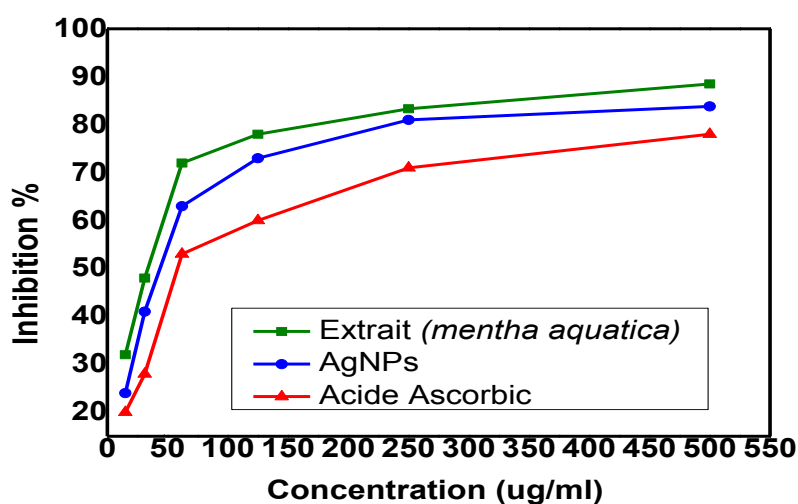
On pèse 1 mg de l'acide ascorbique qui sera diluée dans 1ml du l'éthanol (solution mère). Différentes concentrations des échantillons à tester sont préparées dans l'éthanol comme le montre la figure suivante :



**Figure40 :** Décoloration de la solution du DPPH du violet en jaune en présence d'acide ascorbique.

### I. 1.7. Résultats et discussion

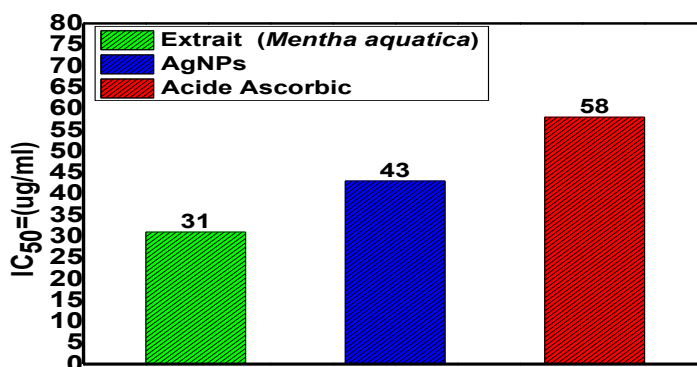
Pour mieux caractériser le pouvoir antioxydant, nous avons déterminé les IC<sub>50</sub> des échantillons étudiés à partir des équations des régressions linéaires ( $y = ax + b$ ) des graphes représentés dans la **figure 41**, IC<sub>50</sub> est la concentration nécessaire pour réduire 50 % du radical DPPH. Les valeurs inférieures d'IC<sub>50</sub> indiquent que l'échantillon possède un pouvoir antioxydant important. En générale, Les extraits les plus riches en composés phénoliques manifestent les activités les plus importantes contre le radical DPPH.



**Figure 41 :** Evaluation de la réduction du radical libre DPPH en fonction des concentrations de l'acide ascorbique, L'extrait des feuilles de la plante et NPs d'Ag.

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

Les résultats obtenus sont résumés dans l'histogramme suivant (**figure 42**).



**Figure 42 :** Histogramme des valeurs d'IC<sub>50</sub> de l'acide ascorbique, les extraits des feuilles de *Mentha aquatica* et NPs d'Ag.

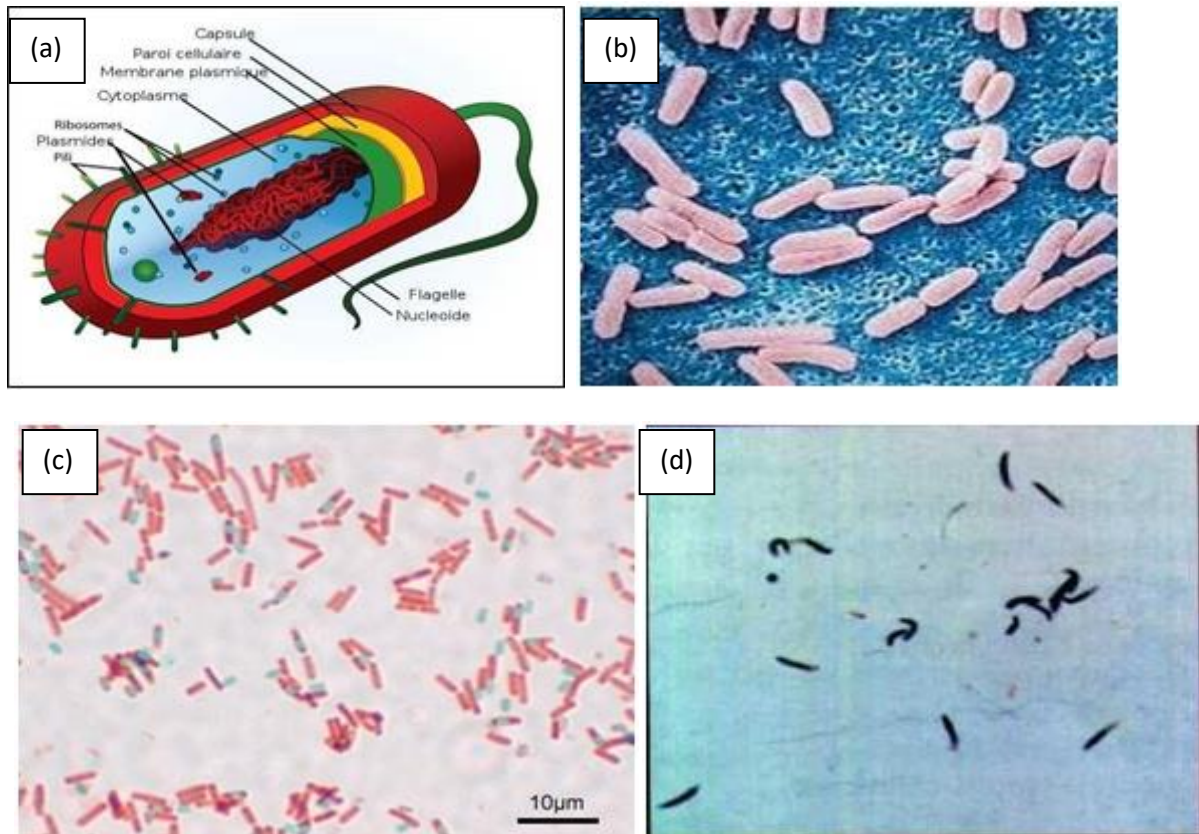
D'après l'histogramme ci-dessus, les capacités à piéger le radical DPPH• de l'extrait aqueux de *Mentha aquatica*, les nanoparticules d'argent sont de 31,43 et 58 µg/ml respectivement. D'après ces résultats l'extrait aqueux présente l'activité antioxydant la plus élevée. D'après la littérature, la *Mentha aquatica* présente une activité antioxydantes plus intéressante que celle révélée dans cette présente étude. Selon Ferhat Maria et al. (2017)<sup>17</sup>, l'extrait de cette plante n'a montré aucune activité anti-radicalaire vis-à-vis du DPPH. Cette divergence pourrait être attribuée aux conditions d'extraction ainsi qu'aux conditions environnementales, la saison de la récolte et les facteurs.

## II. 2. Activité antibactérienne

### II. 2.1. Description des bactéries

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires classés parmi les procaryotes, car elles ne possèdent pas de membrane nucléaire. Les bactéries ont généralement un diamètre inférieur à 1 µm. Elles peuvent être observées au microscope optique, à l'état frais ou après coloration. Les bactéries peuvent avoir diverses formes : sphérique (cocci), en bâtonnet (bacilles), incurvée (vibrions) ou spiralée (spirochètes). Cependant, les détails de leur structure ne sont visibles qu'au microscope électronique.<sup>18</sup> (Figure 43).

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques



**Figure 43** : Structure et formes des bactéries: a) structure cellulaire d'une cellule bactérienne classique; b) bactéries en bâtonnets (bacilles) ; c) bactéries spiralées ; d) bactéries sphériques (coque)<sup>19, 20</sup>

### II. 2.2. Classification des bactéries

Il existe deux grandes classes de bactéries: les bactéries à Gram positif et les bactéries à Gram négatif. La différence réside essentiellement dans la structure de la paroi cellulaire.

- **Bactéries Gram positive**

Les bactéries à Gram positif se colorent en violet lorsqu'elles sont soumises à la coloration de Gram en raison de la structure de leur paroi cellulaire. Cette paroi est épaisse, mesurant entre 50 et 150 nm, et entoure la membrane plasmique.

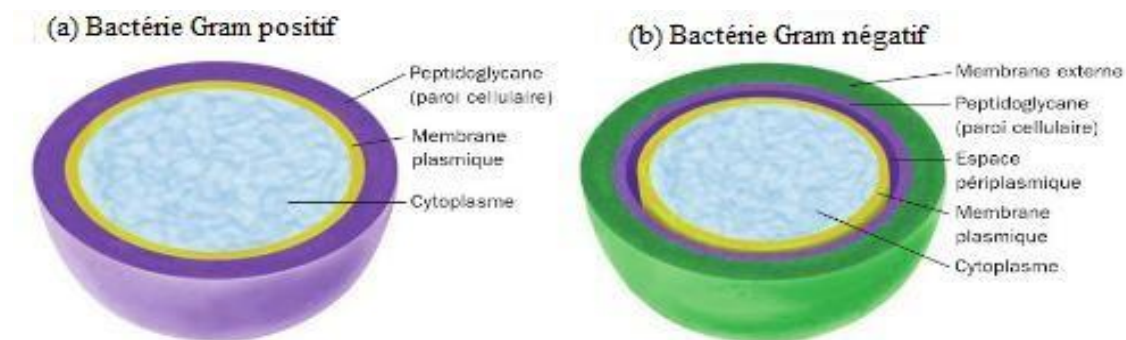
La paroi cellulaire des bactéries à Gram positif est principalement constituée de peptidoglycane, qui représente entre 40 et 90 % de sa composition. (Voir figure 44(a))

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

### • Bactéries Gram négative

Les bactéries à Gram négatif portent une coloration rouge à cause de la structure de leur paroi cellulaire. Cette paroi mince et entourée d'une membrane externe dont l'épaisseur varie de 30 à 80 nm.

La paroi cellulaire des bactéries à Gram négatif se compose 10 % de peptidoglycane (voir figure 44(b)). Cette faible quantité de peptidoglycane, située entre la membrane plasmique et la membrane externe, rend leur paroi moins épaisse et plus fragile comparée à celle des bactéries à Gram positif.



**Figure 44** : représentation schématique de : a) une bactérie gram positif ;b) une bactérie gram négatif.<sup>21</sup>

## II. 2.3. Principales caractéristiques des souches testées

### II. 2.3.1 Bactérie à Gram négatif

#### – *Escherichia coli*

*E.coli* est un bacille à gram négatif appartenant à la famille des *Enterobacteriaceae*, elle est présente dans le sol, dans l'eau, et dans l'intestin humain et des animal. C'est une bactérie de dimensions 2 à 4 $\mu$ m de longueur et 0.4 à 0.6 $\mu$ m de largeur. Elle peut se développer sur les milieux gélosés pendant un temps de 24 à une température de 37°C en donnant des colonies de différentes formes.<sup>22</sup>

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

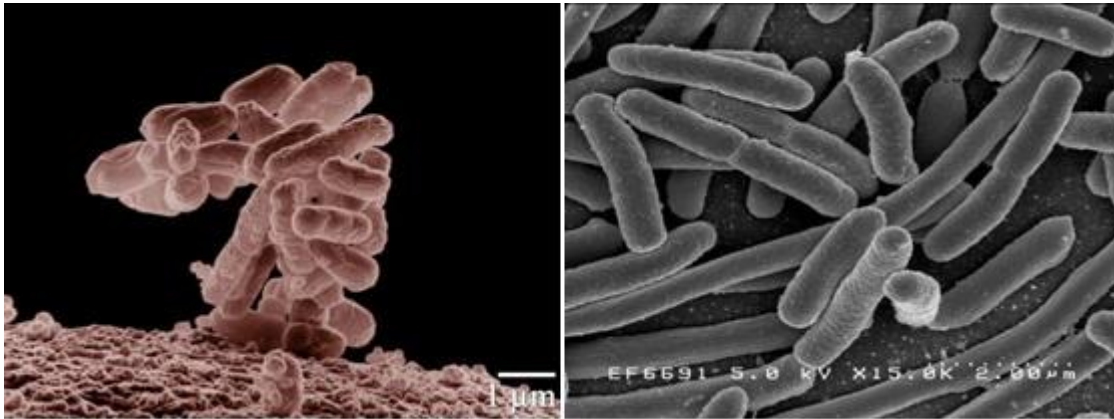


Figure 45: *Escherichia coli* sous microscope électronique a GX1000.<sup>23</sup>

### – *Pseudomonas aeruginosa*

*P.aeruginosa* est une bactérie de la famille des *Pseudomonace aeruginosa* en forme de bâtonnet, aérobic stricte, Gram négatif, mobile par cils. Les cellules de *P. aeruginosa* mesurent de  $0,5 - 1 \mu\text{m} \times 1,5 - 4 \mu\text{m}$ . Cette bactérie métabolise une grande variété de composés organiques et est résistante à plusieurs antibiotiques et désinfectants (OMS, 2006)<sup>24</sup>

*P. aeruginosa* est une bactérie pathogène opportuniste qui est très répandue dans l'environnement. On la retrouve dans les eaux, la végétation et le sol.<sup>25</sup>

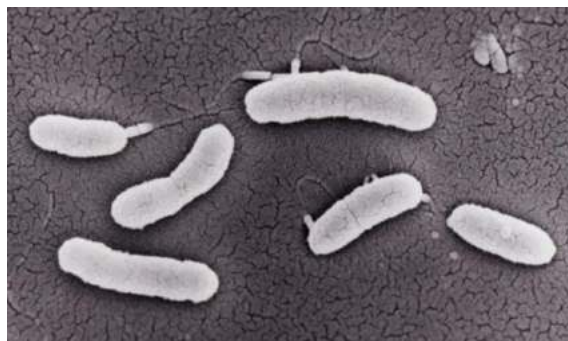


Figure 46 : Micrographie électronique à balayage de *Pseudomonas aeruginosa* (x10,000)<sup>26</sup>

## II. 2.3.2. Bactérie à Gram positif

### – *Staphylococcus aureus*

*S. aureus* est un organisme vivant de forme sphérique appartenant à la famille des Micrococcaceae. Elle se multiplie pour former des amas sous forme de grains de raisin<sup>27</sup>.

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques



Figure 57: *Staphylococcus aureus* disposée en grains de raisins<sup>28</sup>.

### II. 2.4. Etude de l'activité antibactérienne

#### II. 2.4.1 Définition de l'activité antibactérienne

Un agent antibactérien est défini comme étant toute substance capable de détruire ou d'empêcher la croissance des micro-organismes. Les agents antimicrobiens sont surtout utilisés pour lutter contre les maladies transmissibles et les infections<sup>29</sup>.

#### II. 2.4.2. Les souches utilisées.

Les souches utilisées pour déceler l'activité antibactérienne des produits synthétisés (l'extrait de *Mentha aquatica* et les nanoparticules d'argent) font partie de trois genres des souches référentielles de l'*American Type Culture Collection (ATCC)*, ils'agit de: *Staphylococcus aureus (ATCC25923)*, *Escherichia coli(ATCC25922)* et *Pseudomonas aeruginosa CIP A22*). Toutes les souches nous ont été aimablement fournies par laboratoire de biologie à université (Belhadj Bouchaieb Ain Témouchent

#### II. 2.4.3. Conservation des souches

Les souches *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Escherichia coli* ont été conservées à 5°C dans des tubes stériles contenant 10 ml de milieu de culture incliné (gélose nutritive).

#### II. 2.4.4. Les milieux de culture

Selon les méthodes utilisées dans l'essai et selon les souches, nous avons utilisé les milieux suivants:



## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

La gélose Mueller Hinton pour l'étude de la sensibilité des bactéries à l'extrait aqueux des feuilles de *Mentha aquatica* et les nanoparticules d'argent. aux différents produits synthétisés.

### II. 2.5. Détermination de l'activité antibactérienne

L'activité antibactérienne consiste à estimer l'inhibition de la croissance bactérienne d'un produit synthétisé par la « méthode de diffusion sur gélose par des disques ».

Pour l'étude de l'activité antimicrobienne de l'extrait *Mentha aquatica* et es nanoparticules d'argent biosynthétisé vis-à-vis des bactéries testés, la méthode des disques a été appliquée (Iqbal et al.2017)<sup>30</sup> Les concentrations minimales d'inhibitrices (CMI) ont été déterminée par la méthode des microdilutions en milieu solide. L'apparition et l'importance du diamètre de la zone d'inhibition reflète l'impact des nanoparticules d'argent sur les souches bactérienne. (Tableau10)

**Tableau10:** Echelle de sensibilité des germes.

Diamètre de la zone d'inhibition (mm)	Transcription	Sensibilité du germe
0	0	Resistant
<8	-	Non sensible
9<Ø<14	+	Sensible
15 <Ø<19	++	Très sensible
>20	+++	Extrêmement sensible

#### – Préparation des solutions

La concentration minimale inhibitrice (CMI) est réalisée par la méthode de dilution. Nous avons effectué une série de dilution des nanoparticules d'argent, Le tableau suivant résume les concentrations étudiées.

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

**Tableau11:** Différentes concentrations des AgNPs.

Nanoparticules d'argent	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
Concentration (mg /ml)	15	12	8

### – Méthode des disques

La gélose de Muller-Hinton en surfusion est aseptiquement coulée dans des boites de Pétri à raison de 12 ml par boite. Après solidification, un écouvillon stérile imbibé par la suspension bactérienne est étalé à la surface de la gélose à 3 reprises, en tournant la boite à environ 60° après chaque application dans le but d'avoir une distribution homogène de l'inoculum. La concentration de l'inoculum est équivalente à 100[UFC] / ml (colony forming units), les cultures pures des bactéries ont été repiquées sur la gélose à 37 °C sur un incubateur à 100 tr/min. L'étape finale de la réalisation de l'activité antibactérienne par la méthode de bien diffusion est la déposition à la surface de la gélose à l'aide d'une pince, des disques stériles de 4 mm de diamètre (du papier Wathman N° 04) imbibés d'environ 20 µl à l'aide d'une micropipette de l'échantillon de solution d'AgNPs, Les disques de contrôle ont été inoculés avec l'extrait de feuille de *Mentha aquatica*. Après incubation à 37 °C pendant 24 heures, les différents niveaux de zone d'inhibition ont été mesurés. Pour quantifier l'activité antibactérienne, le diamètre de l'inhibition a été mesuré avec une règle et exprimé en millimètre (**Figure 51**).

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques



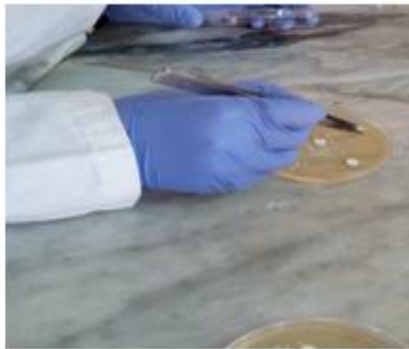
### 1. Préparation de l'inoculum :

Quelques colonies bien isolées et parfaitement identiques, et la transférer dans un tube contenant 10ml d'eau physiologique stérile. Bien homogénéiser la suspension bactérienne.



### 2. Ensemencement :

La suspension microbienne est d'abord inoculée et ensemencée (étalement) en surface sur un milieu Muller-Hinton dans une boîte de Pétri.



3. Puis on dépose les disques en gélose à l'aide d'un pince et imbibés d'environ 20  $\mu\text{l}$  à l'aide d'une micropipette de l'échantillon de solution d'AgNPs. Les boites sont incubées pendant 24 heures à 37 °C.



### 4. La lecture

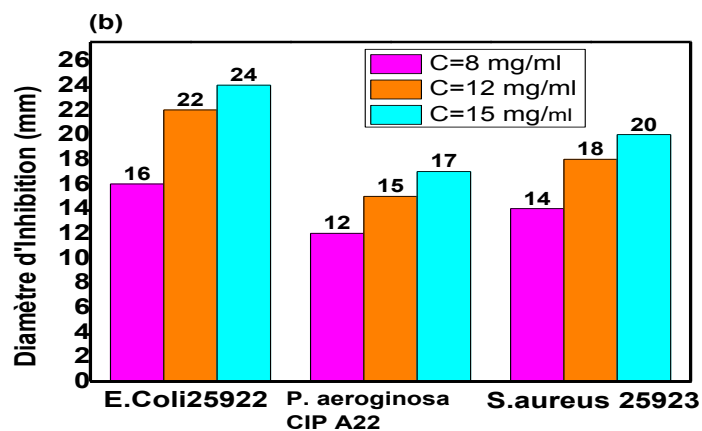
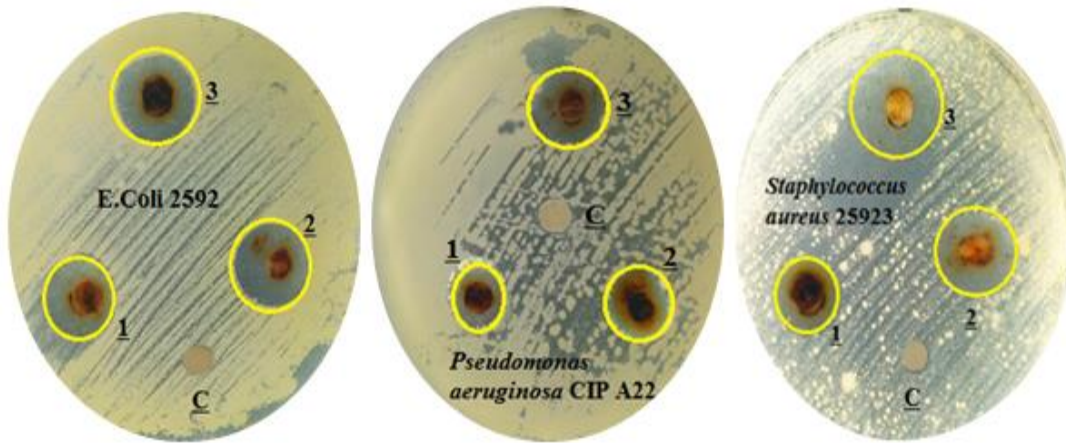
Après incubation de 24h à 37°C, on mesure les diamètres des zones d'inhibitions dans le sens perpendiculaire autour du disque.

**Figure 48:** Etapes de détermination de l'activité antibactérienne des nanoparticules d'argent.

### ➤ Résultats :

Les AgNPs ont montré une bonne activité antibactérienne (Figure 49 (a)). La taille moyenne de la zone d'inhibition mesurée pour toutes les souches est présentée dans la (figure 49 (b)).

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques



**Figure 49** : (a) Activité antibactérienne des AgNPs vis-à-vis des bactéries à différentes concentrations ; (c) contrôle, (1) 8 mg/mL, (2) 12 mg/mL et (3) 15 mg/mL; (a) les photographies montrant la zone d'inhibition des AgNPs biosynthétisées ; (b) évaluation quantitative de l'activité antibactérienne des AgNPs.

Les concentrations élevées ( $15 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) d'AgNP ont inhibé de manière significative la croissance de toutes les bactéries testées : *E. coli* (diamètre de la zone d'inhibition, 24 mm), *S. aureus* (diamètre de la zone d'inhibition, 20 mm) et *P. aeruginosa* (diamètre de la zone d'inhibition, 17 mm).

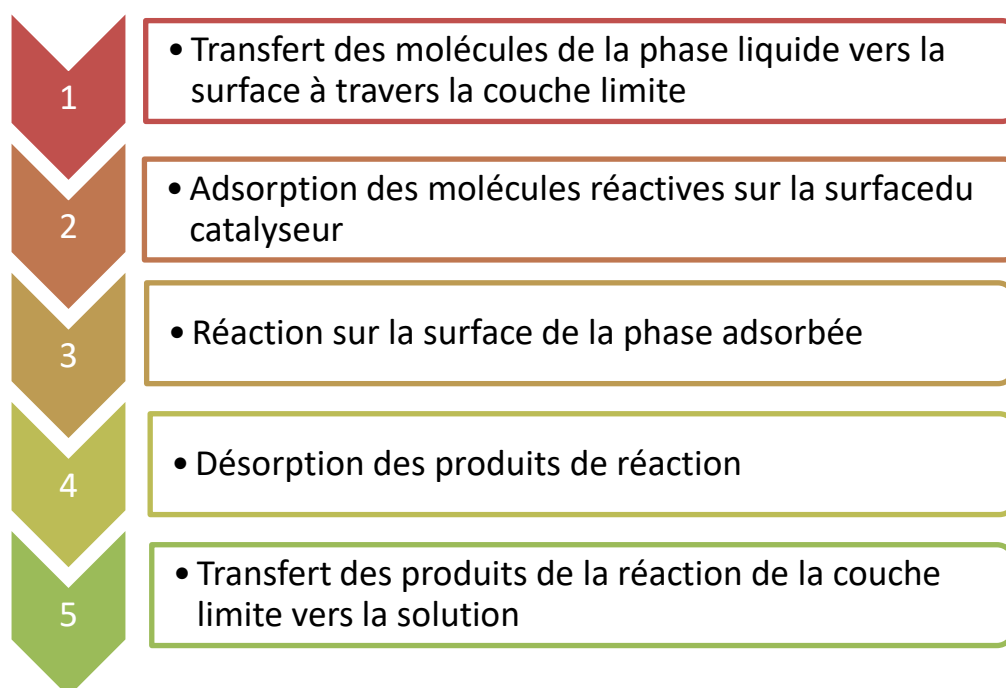
Cela pourrait être lié au fait que la perméabilité de la membrane augmente avec la dose croissante d'AgNP. En revanche, la plus faible dose d'AgNP testée ( $8 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) a légèrement inhibé la croissance bactérienne chez *E. coli* (diamètre de la zone d'inhibition, 16 mm), *S. aureus* (diamètre de la zone d'inhibition, 14 mm) et *P. aeruginosa* (diamètre de la zone d'inhibition, 12 mm), probablement en raison d'une interaction insuffisante des AgNPs avec la membrane cellulaire des bactéries.<sup>31</sup> L'extrait de feuilles de *Mentha aquatica* (c) n'a montré aucun effet bactérien contre toutes les bactéries testées.

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

Il a également été observé que les diamètres des zones d'inhibition augmentaient avec la concentration croissante d'AgNP, avec des zones de 16, 22 et 24 mm contre *E. coli* ; 11, 13 et 20 mm contre *S. aureus* ; et 12, 15 et 17 mm contre *P. aeruginosa* ; à 8, 12 et 15 mg mL<sup>-1</sup>, *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa* ont montré une sensibilité plus importante que *staphylococcus aureus*. L'efficacité des AgNPs a montré une activité plus marquée contre les bactéries Gram-positives par rapport aux bactéries Gram-négatives. Cela a été expliquée par la nature de la paroi cellulaire (Vo Thi Lan Huong et al).<sup>32</sup> En effet, les bactéries Gram-négatif possèdent une fine couche de peptidoglycane permettant ainsi une diffusion rapide des ions Ag<sup>+</sup>. Ainsi, on peut en déduire que l'effet antibactérien dépendait de la souche bactérienne et de la concentration d'AgNPs synthétisés.

### III. Application catalytique.

La photocatalyse peut se produire dans des milieux variés tels que aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure. Comme pour toute réaction de catalyse, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes distinctes<sup>33</sup> :



Un photocatalyseur idéal doit présenter des caractéristiques telles que la stabilité, un coût abordable, une non-toxicité, et bien entendu, une haute photoactivité. Un autre critère essentiel pour la dégradation des composés organiques est que le potentiel redox du couple  $\text{H}_2\text{O} / \cdot\text{OH}$  ( $\text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH} + e^-$  ;  $E^0 = -2.8\text{V}$ ) se situe dans la bande interdite du semi-conducteur. Plusieurs semi-conducteurs présentent des énergies de bande interdite suffisantes

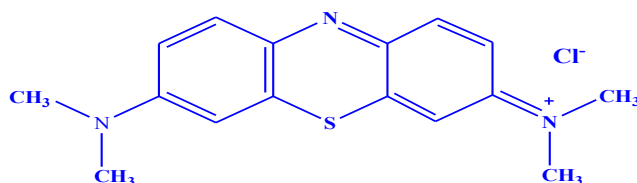
## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

pour catalyser une large gamme de réactions chimiques, notamment TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO AgNPs, ZnS.

Les photocatalyseurs à nanoparticules métalliques suscitent un intérêt croissant en raison de leur forte absorption de la lumière visible et ultraviolette.<sup>34</sup> De nombreux exemples démontrent que ces matériaux constituent un nouveau groupe de photocatalyseurs efficaces pour convertir l'énergie solaire en énergie chimique, catalysant des réactions avec succès à des températures ambiantes ou modérées.

### III. 1. Polluant étudiée

Le polluant étudié est un colorant textile appelé Bleu de Méthylène ou Chlorure de Méthylthionium, il se présente sous la forme d'un composé chimique aromatique hétérocyclique, ayant pour formule moléculaire (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S) (voir **Figure 50**) et portant le nom chimique de [3, 7-bis(diméthylamino)-phénazathionium chlorure Tétraméthylthionine chlorure]. Ce colorant thiazine cationique, également connu sous l'acronyme BM, d'une teinte bleu foncé à l'état oxydé, tandis qu'il demeure incolore sous sa forme réduite, appelée bleu de leucométhylène. Le bleu de méthylène et le bleu de leucométhylène forment un couple redox en équilibre, présentant une réversibilité d'oxydation.



**Figure 50** : Structure chimique du bleu méthylène

À température ambiante, le bleu de méthylène se présente sous la forme d'un solide inodore. Cette substance apparaît comme une poudre verte foncée, et lorsqu'elle est dissoute dans l'eau, elle donne naissance à une solution bleue. Sa capacité d'adsorption sur des solides est marquée, avec une longueur d'onde d'absorption maximale fixée à 665 nm.

–La solution est préparée en dissolvant la quantité requise de ce colorant dans l'eau distillée.

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

### III. 2. Test catalytique

Les nanoparticules d'argent biosynthétisée ont été utilisées comme catalyseur pour la réduction des colorants bleu de méthylène (BM). Les solutions de colorant bleu de méthylène ont été vérifiées par la loi de Beer-Lambert, selon la courbe suivant :

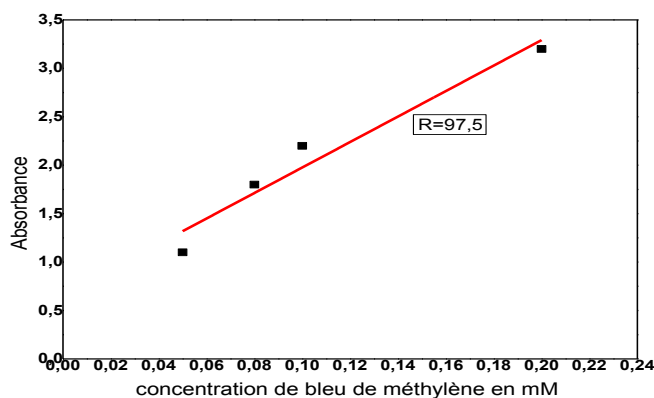


Figure 51 : la courbe d'étalonnage des concentrations de BM.

### III. 2.1. Dégradation du bleu de méthylène

La dégradation du bleu de méthylène par les AgNPs s a été effectuée selon le protocole de Kumar *et al.* 2020<sup>35</sup>. La concentration initiale de colorant BM est de 0,1 mM. Tout d'abord, 2 ml de BM a été mis dans une cuvette en quartz, puis une quantité d'AgNPs a été ajoutée. Enfin, 1,5 ml de solution de NaBH<sub>4</sub> fraîchement préparée (5mM) ont été ajoutés à la suspension, puis placés dans l'UV-vis. Le spectre d'absorption du surnageant a ensuite été mesuré avec un spectrophotomètre UV-Visible à différentes longueurs d'onde, Le programme UV a été ajusté de telle sorte que chaque 30 second, il y'a un balayage. Une solution de MB sans AgNPs a été utilisée comme témoin. Pour optimiser les conditions de réduction, plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que l'effet la masse du catalyseur, la concentration de NaBH<sub>4</sub> et la concentration initiale du colorant. L'efficacité de dégradation a été calculée à l'aide de l'équation suivante (éq. (2)), où A<sup>0</sup> représente l'absorbance initiale du MB, et A<sub>t</sub> représente l'absorbance au temps t.

$$\% \text{ Dégradation} = \frac{(A^0 - A_t)}{A^0} \times 100$$

–L'efficacité catalytique a été quantifiée en calculant la constante de vitesse du premier ordre (k) respective à l'aide de l'équation suivante (équation 3):

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

$$\ln(A_t - A_0) = -kt \quad (3)$$

### III. 2.2. Evaluation de différent paramètre de dégradation

Afin d'évaluée les conditions expérimentales, les expériences de réduction ont été réalisées pour différentes concentrations de l'agent réducteur (1–50 mM), à différentes quantités de catalyseur (0.5, 1, 1.5 et 2mg) et avec différent concentrations initiales de colorant (0.2-0.5Mm. Premièrement, 2 mL d'une solution de BM et une quantité appropriée de catalyseur ont été versés dans une cuvette, puis 1,5 mL de solution de NaBH<sub>4</sub> fraîchement préparée (0,6 mol/L) ont été ajoutés et ensuite placés dans l'UV-vis. Les mêmes étapes ont été utilisées pour tous les paramètres<sup>36</sup>.

#### – L'effet de la masse AgNPs

L'effet de la concentration initiale du catalyseur sur la décoloration du bleu de méthylène (MB) a été examiné en faisant varier la quantité de catalyseur de 0,5 à 2 mg à température ambiante, pH neutre et une concentration initiale de colorant de 10<sup>-4</sup> M.

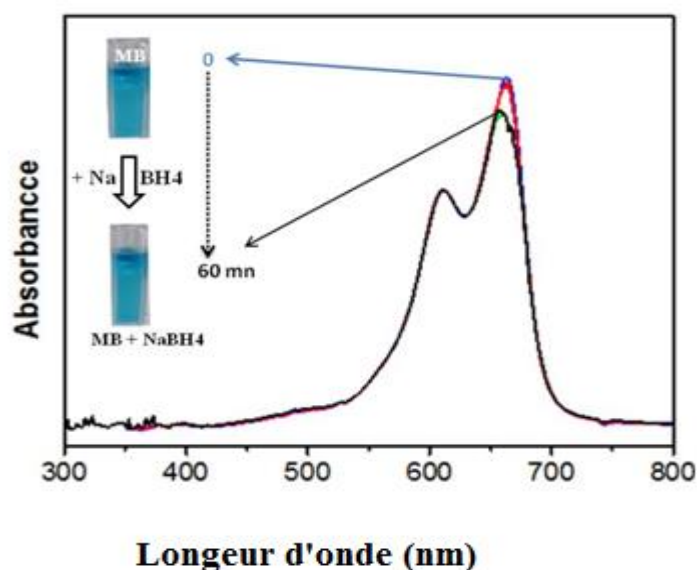


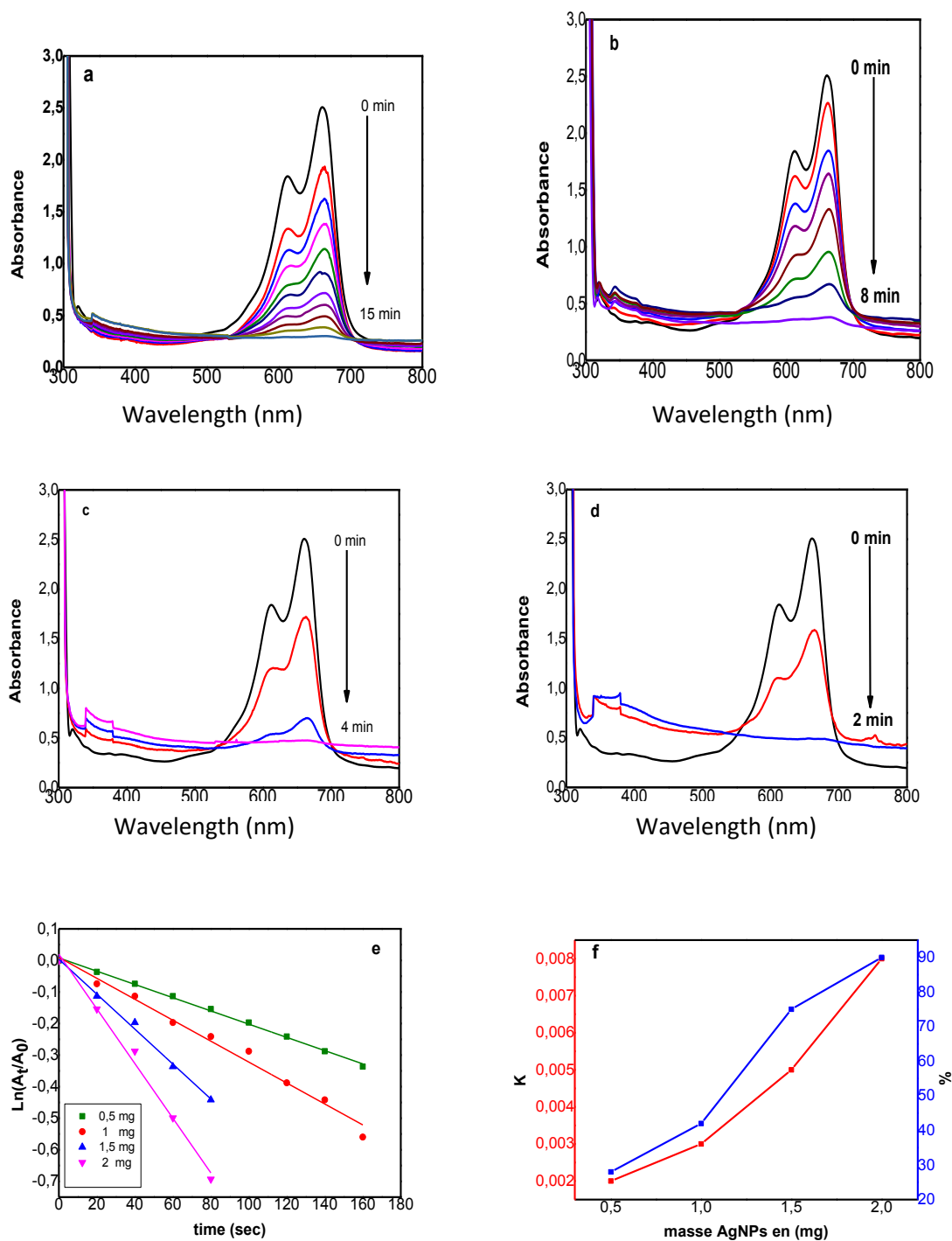
Figure 52 : Le Taux de dégradation de MB sans AgNPs.

Comme le montre la Figure 52, l'intensité maximale de l'absorbance du MB à 664 nm n'a pas changé au fil du temps après l'ajout uniquement de la solution de NaBH<sub>4</sub>, confirmant ainsi que le catalyseur AgNPs est nécessaire dans la réaction de réduction.



## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

Lorsque la quantité de catalyseur a été augmentée de 0,5 à 2 mg (**Figure 53**), une diminution progressive du pic d'absorption caractéristique du MB a été observée et l'efficacité catalytique a été trouvée en augmentation.



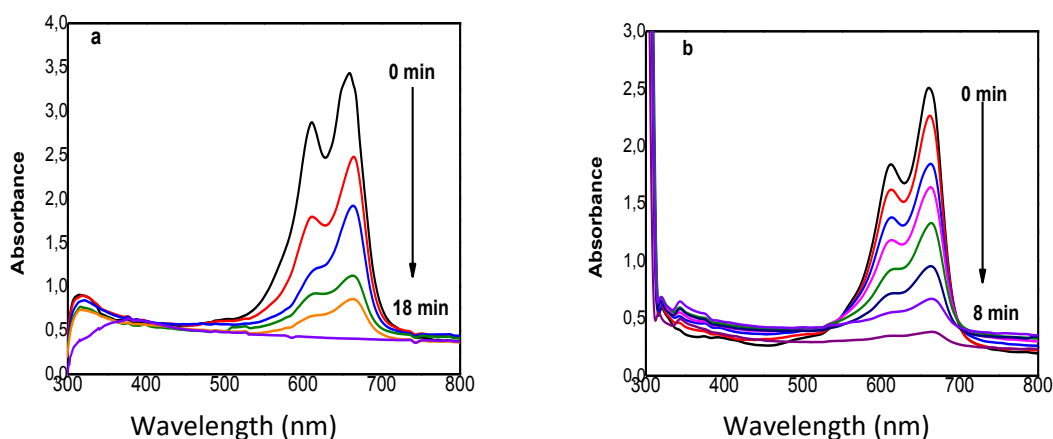
**Figure 53:** Spectres UV-Vis de la décoloration de MB (10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>) catalysée par NaBH<sub>4</sub> (5mM) et AgNPs (a : 0.5mg, b : 1mg, c:1.5mg et d : 2mg ) (e et f) : L'ajustement cinétique du premier ordre à  $\lambda = 664$ .

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

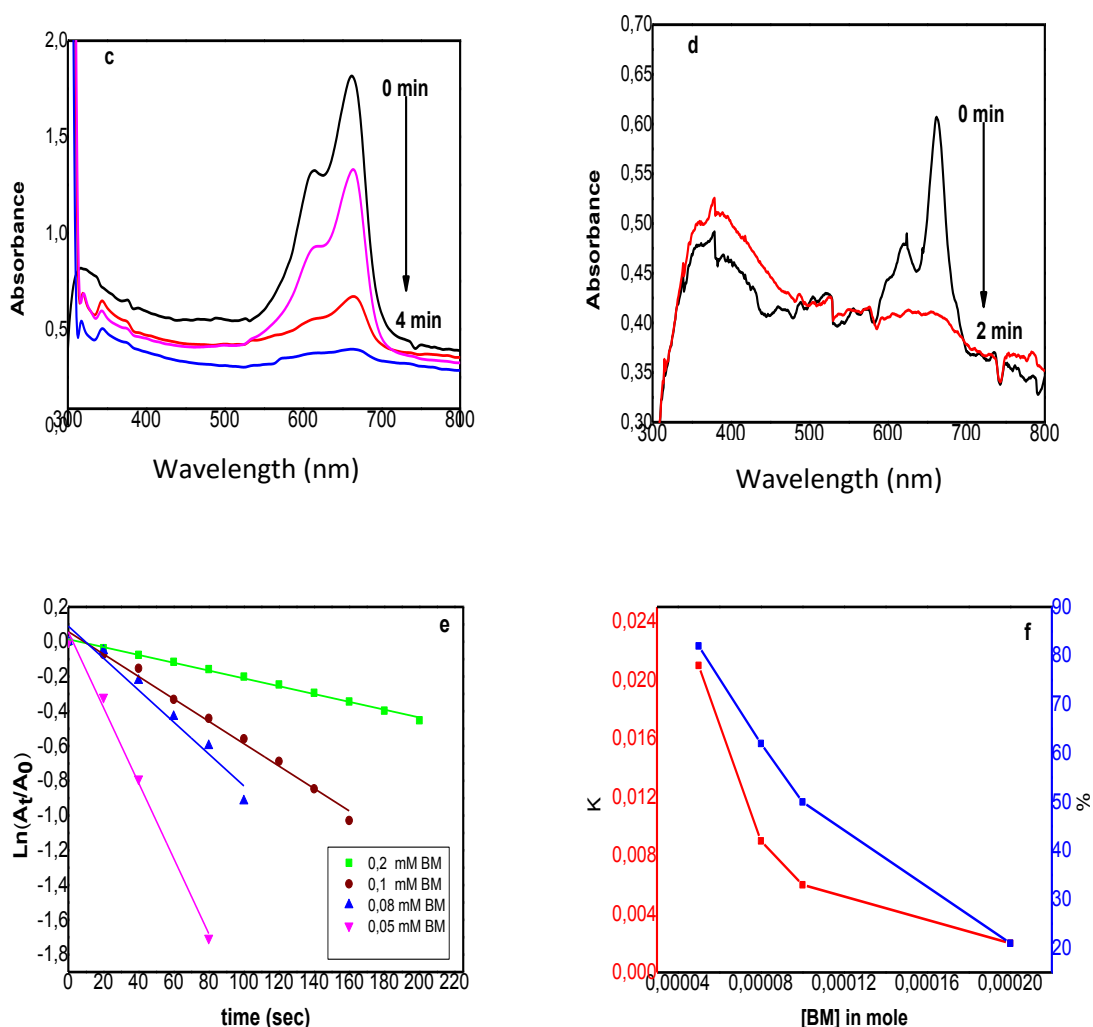
Respectivement. La dégradation maximale (98 %) a été atteinte à 2 mg en seulement 2 minutes, tandis que l'élimination minimale (28 %) a été observée à 0,5 mg sur la même période de temps (Figure 53 a, b, c et d). Cela peut être attribué au fait que la concentration élevée d'AgNPs augmente le nombre de sites actifs sur la surface du catalyseur, accélérant ainsi le transfert d'électrons et d'hydrogènes réactifs du donneur BH-4 vers le MB accepteur lors du processus d'adsorption des molécules de colorant sur la surface catalytique. Par conséquent, la forte dose pourrait améliorer l'efficacité de dégradation du colorant MB. Les cinétiques de dégradation étaient gouvernées par  $\ln(A_0/A_t) = kt$ , où  $k$  est la constante de vitesse apparente et la nature linéaire du graphique pour la dégradation du colorant MB a révélé une réaction de pseudo-premier ordre (Figure 53 e). Les taux de dégradation calculés ont été multipliés par 4 (passant de  $2.10^{-3} \text{ min}^{-1}$  à  $8.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) lorsque la dose d'AgNPs est passée de 0,5 mg à 2 mg. Ainsi, 2 mg/mL d'AgNPs seront utilisés pour la suite des expériences (Figure 53 f).

### – Effet de la concentration initiale

L'impact de la concentration initiale du colorant bleu de méthylène (MB) sur le processus de dégradation a été effectué avec une dose fixe des AgNPs (2 mg/mL), un temps de contact de 2 minutes et un pH neutre.



## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques



**Figure 54:** Spectres d'absorption UV-visible en fonction du temps pour la dégradation catalytique du bleu de méthylène à différentes concentrations, (a):0,2mM, (b):0,1mM, (c):0,08mM et (d):0,05mM, (e et f) : Modèle cinétique de premier ordre de la réduction du MB.

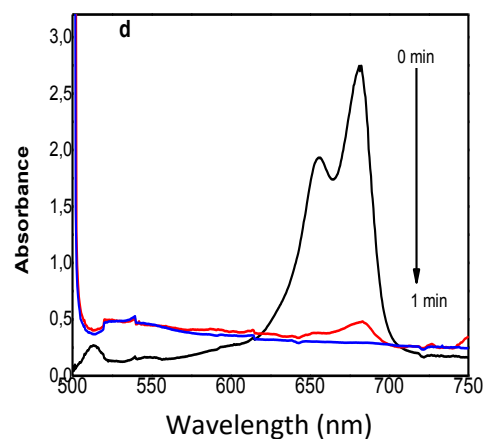
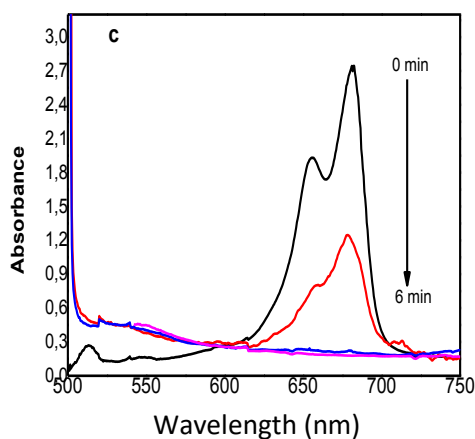
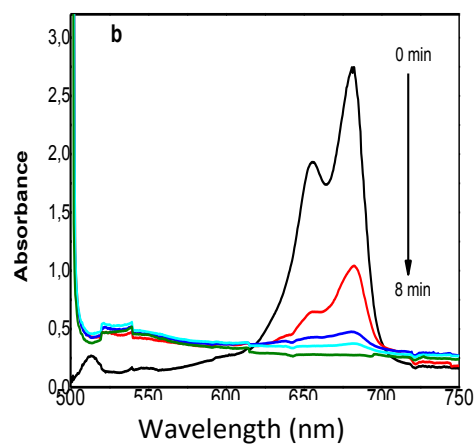
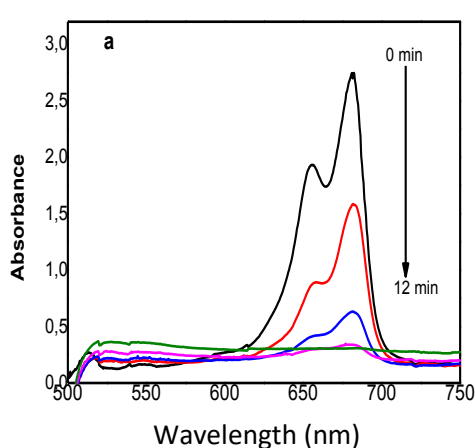
Le processus de dégradation diminue avec l'augmentation des concentrations initiales en MB ( $5 \cdot 10^{-5}$  -  $2 \cdot 10^{-4}$  M). Après 2 minutes de réaction, près de 95 % du MB a été éliminé par les AgNPs à une concentration initiale de colorant de  $5 \cdot 10^{-5}$  M, tandis que l'efficacité d'élimination a diminué à 25 % lorsque la concentration initiale du colorant est passée à  $2 \cdot 10^{-4}$  M. Cela pourrait être attribué à l'augmentation de l'adsorption des molécules de colorant sur la surface du catalyseur ; par conséquent, l'adsorption de  $\text{OH}^-$  est diminuée, et par conséquent, la formation du radical  $\text{OH}^\bullet$  est réduite. À partir des résultats obtenus, il est largement accepté que la décoloration du MB est conforme à une cinétique de pseudo-premier ordre. Comme on peut l'observer, la constante de vitesse  $k$  a augmenté de 10 fois (passant de

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

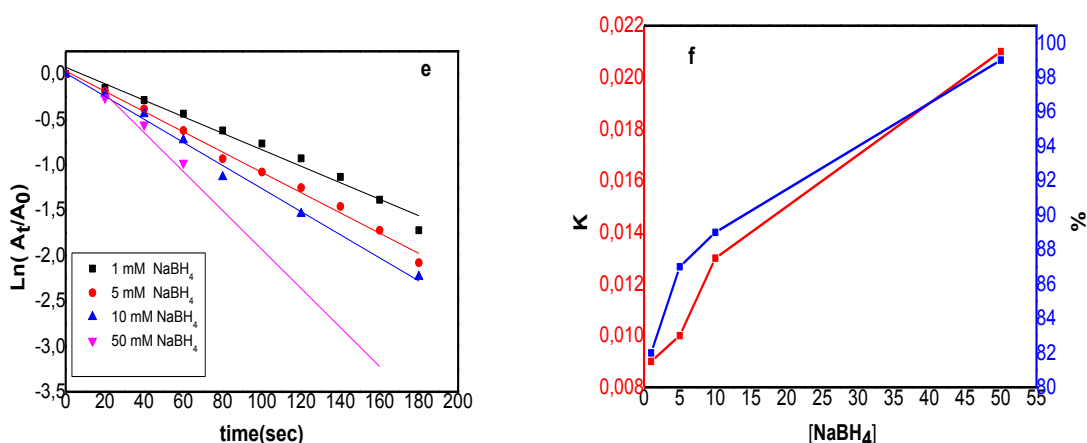
$2.10^{-3} \text{ min}^{-1}$  à  $1.10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) lorsque la concentration initiale du colorant MB est passée de  $2.10^{-4} \text{ M}$  à  $5.10^{-5}$ , respectivement.

### – Effet de la concentration de $\text{NaBH}_4$

L'effet de la concentration de  $\text{NaBH}_4$  sur la dégradation du bleu de méthylène (MB) a été testé avec trois concentrations différentes de  $\text{NaBH}_4$  (1, 5, 10 et 50 mM)



## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques



**Figure 55** : Dégradation du MB à différentes concentrations en  $\text{NaBH}_4$  en présence d'AgNPs, (a):1mM, (b):5mM, (c):10mM et (d):50mM, (e et f) : Modèle cinétique de premier ordre de la réduction de la MB.

Comme illustré dans la **Figure 55**, l'efficacité de dégradation du MB augmente avec l'augmentation de la concentration de  $\text{NaBH}_4$ . Une plus grande efficacité de dégradation a été obtenue avec une concentration plus élevée de  $\text{NaBH}_4$  ; la dégradation atteint 100 % en 1 minute pour les concentrations initiales de 50 mM. Lorsque la concentration initiale a été réduite à 10, 5 et 1 mM, les efficacités de dégradation ont été encore plus lentes et ont atteint 100 % en 4, 8 et 18 minutes respectivement. (Figure 55 e) affiche les tracés  $\ln(A_0/A_t)$  par rapport au temps obtenus à différentes concentrations de  $\text{NaBH}_4$ , on peut observer que la cinétique de dégradation du colorant MB suit une cinétique de pseudo-premier ordre. Les constantes de vitesse catalytiques pour le MB à différentes concentrations de  $\text{NaBH}_4$  (1, 5, 10 et 50 mM) étaient respectivement de 0,009, 0,01, 0,013 et 0,021  $\text{min}^{-1}$ .

## *CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques*

### **Conclusion**

Ce chapitre a présenté les applications des nanoparticules d'argent dans comme : antioxydant, agent antibactérien et agent réducteur.

Les nanoparticules d'argent biosynthétisées à l'aide des feuilles de la plante *Mentha aquatica* ont montré une excellente activité antioxydant et antibactérienne contre les bactéries Gram positives et Gram négatives.

L'activité anti-radical au DPPH• a révélé une grande activité pour l'extrait aqueux de *Mentha aquatica* et les nanoparticules d'argent rapport à l'acide ascorbique.

L'activité antibactérienne a été bien démontrée par des zones d'inhibitions sensible et très sensibles contre les souches bactérienne pathogène référentielles : *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* et *staphylococcus aureus*.

L'activité catalytique des nanoparticules d'argent préparées a été évaluée en utilisant un polluant organique modèle (le bleu de méthylène), le taux de dégradation était de 98%. Cette étude démontre que l'utilité de l'utilisation de l'extrait de la plante pour la préparation des AgNPs. Les AgNPs ainsi obtenues présentent bonne activité biologique et catalytique.

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

### Références

---

- <sup>1</sup> Phaniendra, A., Jestadi, D.B., & Periyasamy, L. Free radicals: properties, sources, targets, and their implication in various diseases. *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 2015,30, 1: 11-26.
- <sup>2</sup> Huo, X.; Liu, C.; Gao, L.; Xu, X.; Zhu, N.; Cao, L. Hepatoprotective Effect of Aqueous Extract from the Seeds of *Orychophragmus violaceus* against Liver Injury in Mice and HepG2 Cells. *Int. J. Mol. Sci.* **2017**, 18, 1197.
- <sup>3</sup> Afonso, A.F.; Pereira, O.R.; Válega, M.; Silva, A.M.S.; Cardoso, S.M. Metabolites and biological activities of *Thymus zygis*, *Thymus pulegioides*, and *Thymus fragrantissimus* grown under organic cultivation. *Molecules* **2018**, 23, 1514.
- <sup>4</sup> Carocho, M., & Ferreira, I.C.R. The role of phenolic compounds in the fight against cancer—a review. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)*, 2013,13, 8: 1236-1258
- <sup>5</sup> Marin, J.J.G.; Briz, O.; Herraez, E.; Lozano, E.; Asensio, M.; DiGiacomo, S.; Romero, M.R.; Osorio-Padilla, L.M.; Santos-Llamas, A.I.; Serrano, M.A.; et al. Molecular bases of the poor response of liver cancer to chemotherapy. *Clin. Res. Hepatol. Gastroenterol.* **2018**, 42, 182–192.
- <sup>6</sup> Gutowski, M., & Kowalczyk, S. A study of free radical chemistry: their role and pathophysiological significance. *Acta Biochimica Polonica*,2013, 60, 1.
- <sup>7</sup> Halliwell, B., & Gutteridge, J.M. Free radicals in biology and medicine. Oxford University Press, Oxford.2015.
- <sup>8</sup> Kumar, S., Yadav, A., Yadav, M., & Yadav, J.P. Effect of climate change on phytochemical diversity, total phenolic content and in vitro antioxidant activity of *Aloe vera* (L.) Burm. f. *BMC Research Notes*,2017, 10, 1: 60.
- <sup>9</sup> Atta, E.M., Mohamed, N.H., & Abdelgawad, A.A. Antioxidants: an overview on the natural and synthetic types. *European Chemical Bulletin*, 2017,6, 8: 365-375.
- <sup>10</sup> Xu, D.P., Li, Y., Meng, X., Zhou, T., Zhou, Y., Zheng, J., Zhang, J.J., & Li, H. B. Natural antioxidants in foods and medicinal plants: Extraction, assessment and resources. *International Journal of Molecular Sciences*, 2017,18, 1: 96.
- <sup>11</sup> Evans, J.R., & Lawrenson, J.G.. Antioxidant vitamin and mineral supplements for slowing the progression of age-related macular degeneration. *Cochrane Database of Systematic Reviews*,2017, (7).
- <sup>12</sup> Young, A., & Lowe, G.. Carotenoids-antioxidant properties. *Antioxidants*,2018 7, 28: 1-4
- <sup>13</sup> Tanase, C., Coșarcă, S., & Muntean, D.L.. A Critical review of phenolic compounds extracted from the bark of woody vascular plants and their potential biological activity. *Molecules*,2019, 24, 6: 1182.
- <sup>14</sup> Shahidi, F., Varatharajan, V., Oh, W.Y., & Peng, H.. Phenolic compounds in agri-food by-products, their bioavailability and health effects. *Journal of Food Bioactives*, 2019,5: 57-119.

## CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques

---

- <sup>15</sup> Tungmunnithum, D., Thongboonyou, A., Pholboon, A., & Yangsabai, A. Flavonoids and other phenolic compounds from medicinal plants for pharmaceutical and medical aspects: An overview. *Medicines*, 2018,5, 3: 93.
- <sup>16</sup> G. Sathishkumar, P.K. Jha, V. V, R. C, J. M, S. M, R. Jha, S. S, Cannonball fruit *Couroupita guianensis*, Aubl.) extract mediated synthesis of gold nanoparticles and evaluation of its antioxidant activity, *J. Mol. Liq.*, 215 (2016) 229-236
- <sup>17</sup> Maria Ferhata, Ebru Erolb, Khadidja Aya Beladjilaa, Yunus C etintas b, Mehmet Emin Durua, Mehmet Ozturkb, Ahmed Kabouchea and Zahia Kabouche, Antioxidant, anticholinesterase and antibacterial activities of *Stachys guyoniana* and *Mentha aquatica*, *PHARMACEUTICAL BIOLOGY*, 2017,55, 1, 324–329.
- <sup>18</sup> a) C. Nauciel, J.L. Vildé, *Bactériologie médicale*, 2ème Ed, (2005). b) K.C. Ong, H.E. Khoo, Effects of myricetin on glycemia and glycogen metabolism in diabetic rats. *Life Sciences*, 6, (2000), 1695-1705.
- <sup>19</sup> A.D. Russell, Plasmids and bacterial resistance to biocides, *Applied Microbiology*, 83, (1997), 155-165.
- <sup>20</sup> R.E.W. Hancock. Resistance Mechanism in *Pseudomonas aeruginosa* and Other Non fermentative Gram-Negative Bacteria, *Clinical Infectious Diseases*, 27, (1998), S93-S99.
- <sup>21</sup> D. Voet, J. Voet, *Biochimie*, 3ème Ed, (2016).
- <sup>22</sup> J.L. Avril, F. Denis, H. Dabernat, H. Monteil, *Bactériologie clinique*. 2ème édition, (2000).
- <sup>23</sup> P. Nordmann, T. Naas, L. Poirel, Global Spread of Carbapenemase-producing Enterobacteriaceae, *Emerging Infectious Diseases*, 17, (2011), 1791-1798.
- <sup>24</sup> ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTÉ (OMS) (World Health Organization). Guidelines for safe recreational water environments. Volume 2, Swimming pools and similar environments, 2006
- <sup>25</sup> BÉDARD, E., M. PRÉVOST et E. DÉZIEL. *Pseudomonas aeruginosa* in Premise Plumbing of Large Building, *Microbiology Open*, 2016
- <sup>26</sup> Masachika Senba and Kiwao Watanabe, Possibility of novel therapeutic strategy for multidrug resistant *Pseudomonas aeruginosa* using bactericidal activity in *Streptococcus sanguinis* secretion, *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*, (2011)
- <sup>27</sup> G. Licitra, Etymologia: staphylococcus, *Emerging Infectious Diseases*, 19, (2013), 1553-1573.,
- <sup>28</sup> J.M. WILLEY, L. M. SHERWOOD, C. J. WOOLVERTON, *Microbiologie*. 3ème édition, (2010)
- <sup>29</sup> CCE. Commission des Communautés Européennes: propositions de la commission en matière de lutte contre la résistance antimicrobienne, 885, (2001).
- <sup>30</sup> Iqbal, Z; Gul, S; Ul Haq, I; Munawar, A; Ahmad, A; Amin, F. *Antibacterial and antifungal activity of Mentha longifolia Mirkalan village of Nizampur region Nowshera district of KPK, Pakistan*. *Journal of Entomology and Zoology Studies*. 5(6): 318-321. 2017.



## *CHAPITRE IV : applications biologiques et catalytiques*

---

- <sup>31</sup> S. Debashish, K. Devanshi, K. Amit, A. Celi, B. Jitendra, P. Jyoti, D. Harish and D. Kinshuk, Green and scalable synthesis of nanosilver loaded silica microparticles by spray-drying: application as antibacterial agent, catalyst and SERS substrate, *Appl. Nanosci.*, 2019, 9, 1925–1937.
- <sup>32</sup> V. Thi Lan Huong and Ngoc Thang Nguyen, Green synthesis, characterization and antibacterial activity of silver nanoparticles using *Sapindus mukorossi* fruit pericarp extract, *Materials Today: Proceedings*, 2020.
- <sup>33</sup> Young.J.C, Jun.S.J and Ho.W.P.Facile, Interpretation of Catalytic Reaction between Organic Dye Pollutants and Silver Nanoparticles with Different Shapes. *Journal of Nanomaterials*, 2019,8.
- <sup>34</sup> Krishna Indana.M, BReddy Gangapuram, R.Dadigala, R.Bandi and V.Guttana, A novel green synthesis and characterization of silver nanoparticles using gum tragacanth and evaluation of their potential catalytic reduction activities with methylene blue and Congo red dyes, *Journal of Analytical Science and Technology*, 2016, (7), 19.
- <sup>35</sup> Kumar.j.v, Kavitha G, Albasher.G , Sajjad· M, Arulmozhi.R, Komal.M, Sherlin Nivetha.M, Abirami.N, Multiplex heteroatoms doped carbon nano dots with enhanced catalytic reduction of ionic dyes and QR code security label for anti-spurious applications. *Chemosphere*, 2022, (4),307,136003
- <sup>36</sup> Nagaraj.K, Thangamuniyandi.P, Kamalesu.S, Dixitkumar.M, Kumar Saini.A, Kumar Sharma.S, Naman.J, Priyanshi.J, Uthra.Ch, Lokhandwala.S, Parekh.N, Radha.S, Sakthinathan.S, Karuppiah.Ch, Silver nanoparticles using *Cassia Alata* and its catalytic reduction activities of Rhodamine6G, Methyl orange and methylene blue dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 155, 110985.

*CHAPITRE V : Elaboration et  
application de nanocomposite  
AgNPs@MCM41*

# *CHAPITRE VI : Elaboration et application de nanocomposite AgNPs@MCM41*

## **I. Introduction**

La recherche sur les nanotechnologies se développe rapidement et progressivement, couvrant et ayant un impact sur tous les domaines de la vie<sup>1, 2</sup>.

Depuis la découverte des premiers solides mésoporeux organisés en 1992 (Kresge et al.)<sup>3</sup>, de nombreux laboratoires se sont alors intéressés à ces nouveaux composés, en particulier au matériau connu sous le nom de MCM-41 (MCM pour Mobil Composition of Matter). Ce dernier se compose d'une structure à base de silice avec un arrangement hexagonal quasi-régulier de mésopores cylindriques (15 - 100 Å). Outre une distribution étroite de la taille des pores, ce matériau présente une surface spécifique élevée, des capacités d'adsorption importantes et une bonne stabilité thermique et hydrothermique, selon la méthode de synthèse. Sa synthèse repose sur l'utilisation d'un tensioactif cationique, dont l'arrangement sous forme de micelles cylindriques permet de structurer des canaux, dans une matrice de silice ou de silice-argent. L'intérêt pour les phases de type MCM-41 est confirmé par le nombre impressionnant de publications qui leur sont consacrées.

Les applications pratiques des AgNPs libres sont encore limitées en raison des risques ultimes pour la santé que représente leur dissipation dans l'atmosphère. Il est possible de remédier à ces inconvénients en stabilisant les AgNPs dans divers supports solides<sup>4</sup>. Dans ce chapitre, nous présentons une méthode facile, économique et efficace pour la séquestration directe des AgNPs biosynthétisées la matrice mésoporeuse (MCM-41) afin d'obtenir des matériaux ayant des activités catalytiques de haute efficacité pour dégrader les colorant.

## **II. Synthèse et caractérisation de nanocomposite à base des nanoparticules d'argent**

### **II. 1. Matériels**

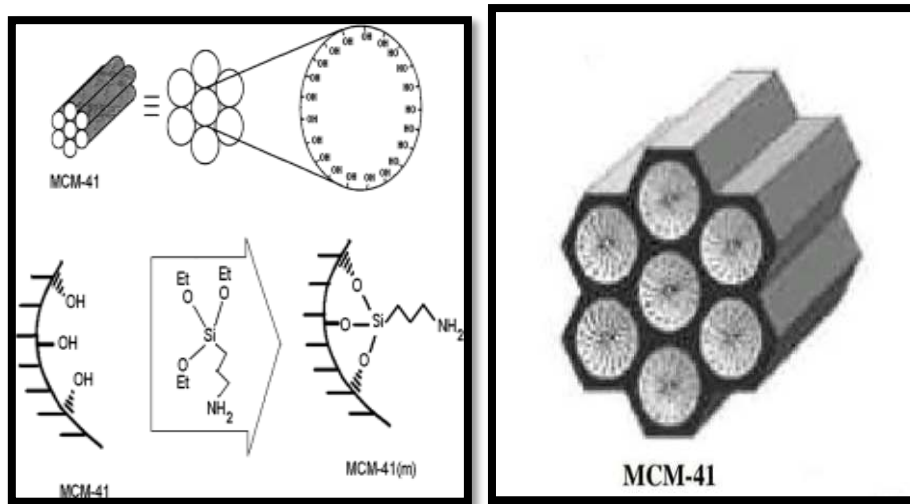
Réactifs de départ:

- l'extrait des feuilles de la plantes *Mentha aquatica*.
- Nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ )
- Tétrahydruroborate ( $\text{NaBH}_4$ )
- Eau distillé.
- Matériaux mésoporeux MCM-41 : MCM-41.

C'est un matériau mésoporeux à structure hiérarchisée de la famille des silicates et aluminosilicates. Il a été développé dans les années 1990 par les laboratoires de la société

## *CHAPITRE VI : Elaboration et application de nanocomposite AgNPs@MCM41*

Mobil pour servir de catalyseur ou de support de catalyseur<sup>5</sup> Il se présente sous forme d'un arrangement régulier de mésopores cylindriques formant un système de pores unidimensionnel<sup>6</sup> (Figure 56)



**Figure 56** : Représentation schématique du Matériaux mésoporeux MCM-41.

### ➤ Propriété du matériau MCM-41

Le tableau ci-dessous représente les Propriété de matériaux mésoporeux MCM-41 :

**Tableau 12** : les Propriété de matériaux MCM-41<sup>7</sup>.

MCM-41	Structure des pores	2 $\theta$	d100(Å)	a0 (Å)	PH en synthèse
	Hexagonal	1.91	46.20	53.34	Basique

## II. 2. Méthodes

### II. 2.1. Préparation de silice mésoporeuse MCM-41 calciné

Le matériau mésoporeux MCM-41 est préparé suivant le protocole décrit par Hachemaoui et al.2020<sup>8</sup>.

### II. 3.2. Synthèse de nanocomposite AgNPs@MCM-41

1g de MCM-41 calciné ont été dispersés dans 95mL de l'eau distillé, on ajoute ensuite a cette solution 0.25g d'AgNO<sub>3</sub> sous agitation constante. Le mélange est laissé à température

## CHAPITRE VI : Elaboration et application de nanocomposite AgNPs@MCM41

ambiante pendant 10 min. Après, on ajoute goutte à goutte 5ml de l'extrait de feuille de *Mentha aquatica* et on laisse le mélange sous agitation jusqu'à ce que la couleur devienne marron. Cette coloration est due à la transformation des ions  $Ag^+$  en  $Ag^0$ , prouvant ainsi la formation de nanocomposite AgNPs@MCM-41. Le produit obtenu est centrifugé puis séché pendant 24h à une température de 60 °C. (Figure 57)

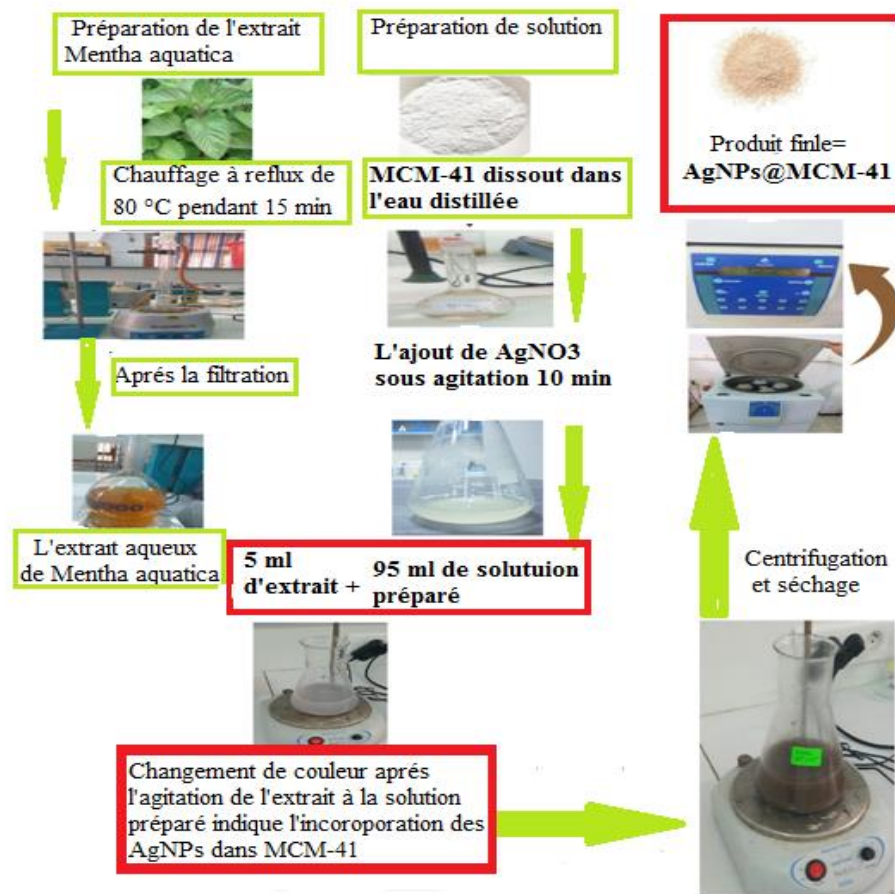


Figure 57 : Illustration schématique de la préparation des AgNPs@MCM41 par voie biologique.

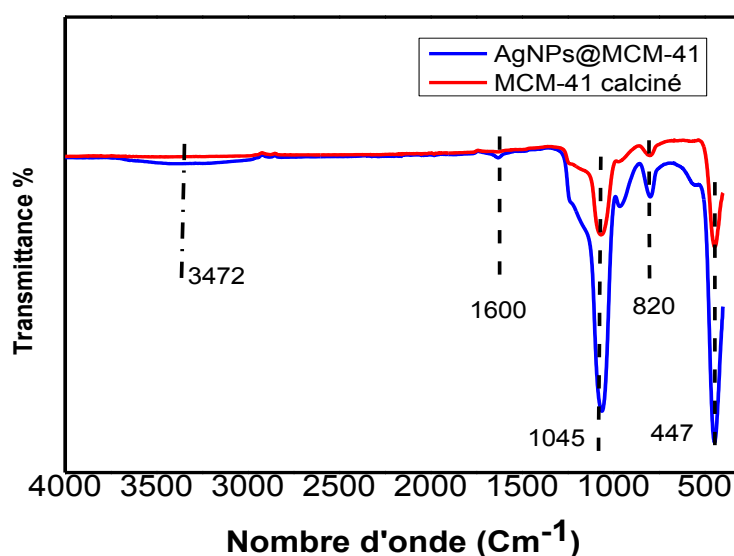
## CHAPITRE VI : Elaboration et application de nanocomposite AgNPs@MCM41

### III. Résultats et discussion

#### III. 1. Propriété structural

##### 1) Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie FTIR a été utilisée pour obtenir un aperçu qualitatif de la nature des groupes fonctionnels à la surface de la silice MCM-41 calciné et le nanocomposite obtenus « AgNPs@MCM-41 » (Figure 58).



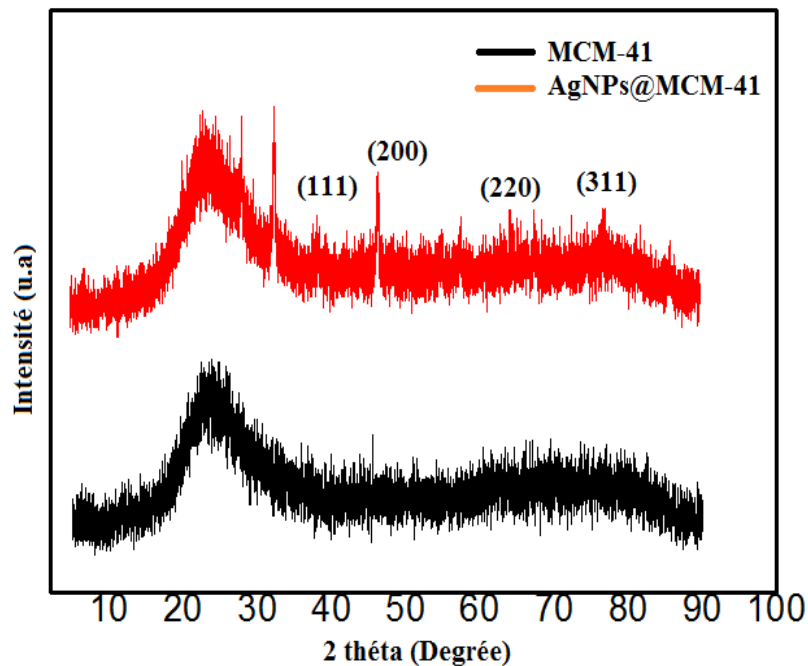
**Figure 58** : Spectres FTIR de matériaux mésoporeux MCM-41 et AgNPs@MCM41.

Comme le montre cette figure 58, on note qu'en plus des bandes vers 1045, 820 et 417  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la silice mésoporeuse MCM-41 (spectre en rouge), le spectre du nanocomposite AgNPs@MCM-41 présente une bande large vers 3472  $\text{cm}^{-1}$  et une bande peu intense vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ , caractérisant respectivement les groupements hydroxyles ( $-\text{OH}$ )<sup>9</sup> et N-H des substances bioactives responsable de la réduction des ions  $\text{Ag}^+$ ; ce qui confirme la réussite de la synthèse des nanoparticules d'argent au sein du support mésoporeux. Des constatations similaires ont été observées lors de la préparation des nanocomposites Fe@MCM41<sup>10</sup>.

## CHAPITRE VI : Elaboration et application de nanocomposite AgNPs@MCM41

### 2) Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet de confirmer la présence de l'argent métallique à la surface du support MCM-41. Les diagrammes DRX des échantillons obtenus sont présentés dans la figure ci dessous (**Figure 59**).



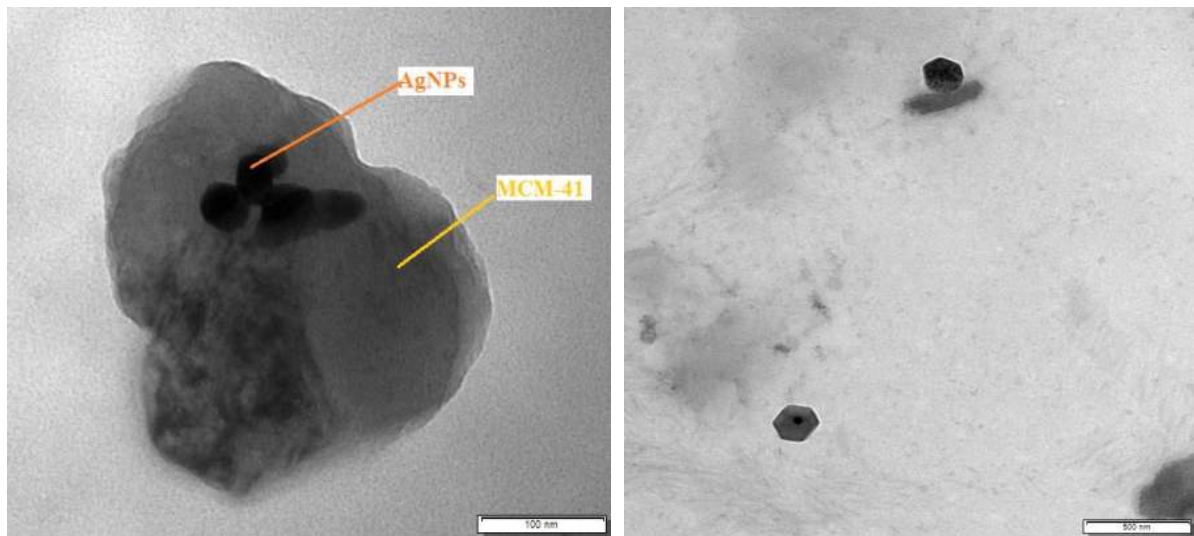
**Figure 59:** Diffractogramme des rayons X de MCM41 et de AgNPs@MCM41.

Le diffractogramme du nanocomposite AgNPs@MCM41 présente en plus du pic large à environ 23° caractéristique du MCM- 41<sup>11</sup>, des raies de faible intensités autour de 38.11°, 44.3°, 64.4°, et 77.3°, attribués respectivement aux réflexion (111), (200), (220) et (311) de la structure cubique de l'Ag. De façon évidente, cette technique nous a permis de confirmer la réussite de la synthèse du nanocomposite.

### 3) Microscopie électronique à transmission MET

L'analyse par microscopie électronique à transmission (TEM) de nanocomposite obtenus AgNPs@MCM-41 sont présentées dans la **figure 60**

## CHAPITRE VI : Elaboration et application de nanocomposite *AgNPs@MCM41*



**Figure 60:** Images MET de nanocomposite obtenus AgNPs@MCM-41.

La figure 60 illustre la présence des AgNPs sous forme sphérique dans la surface de la matrice utilisé se qu'est confirme l'incorporation des AgNPs dans le matériau mésoporeux MCM-41

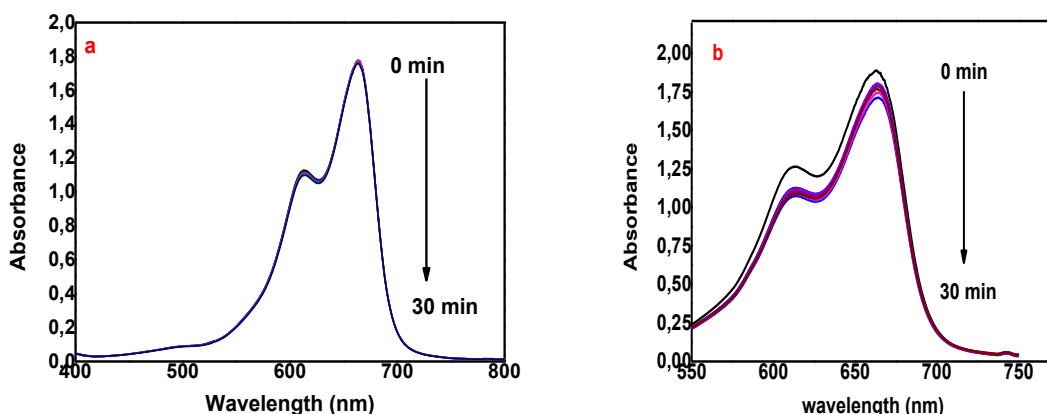
### III. 2. Etude de la dégradation catalytique du BM

Des études antérieures ont souligné le rôle indispensable d'un catalyseur pour accélérer les réactions chimiques<sup>12</sup>.

Afin de prouver l'efficacité du phénomène catalytique, nous avons jugé utile dévaluer dans quelle mesure la présence des nanoparticules d'argents contribue à l'élimination du polluant bleu de méthylène. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude initiale afin de vérifier la part de la dégradation du bleu de méthylène en absence des nanoparticules d'argent. Cette étude a été menée sur des solutions de concentrations initiales de 5Mm en NaBH<sub>4</sub> et 0,1mM en BM en présence d'une masse de 3 mg de composite MCM-41. La réaction a été suivie à l'aide d'un spectrophotomètre UV- visible. La figure 61 (a et b) illustre l'évolution de la bande absorption du BM en présence du composite MCM-41 calciné et de l'agent réducteur NaBH<sub>4</sub> en absence du catalyseur AgNPs.



## CHAPITRE VI : Elaboration et application de nanocomposite AgNPs@MCM41



**Figure 61:** Evolution de la bande d'absorption du colorant BM.

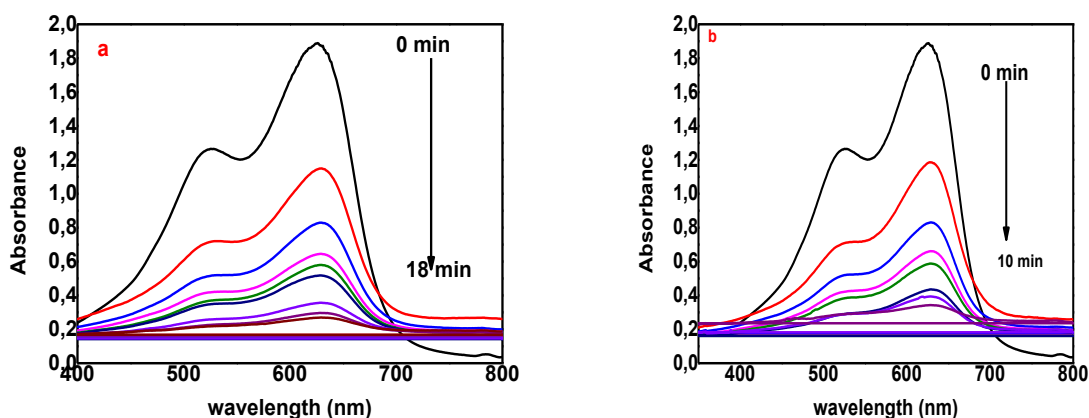
(a. En présence de  $\text{NaBH}_4$  seul ; b. en présence de MCM-41 et  $\text{NaBH}_4$ ).

Conditions de réaction : MCM41 3mg ;  $\text{NaBH}_4$  5Mm ; BM 0,1mM ; température ambiante.

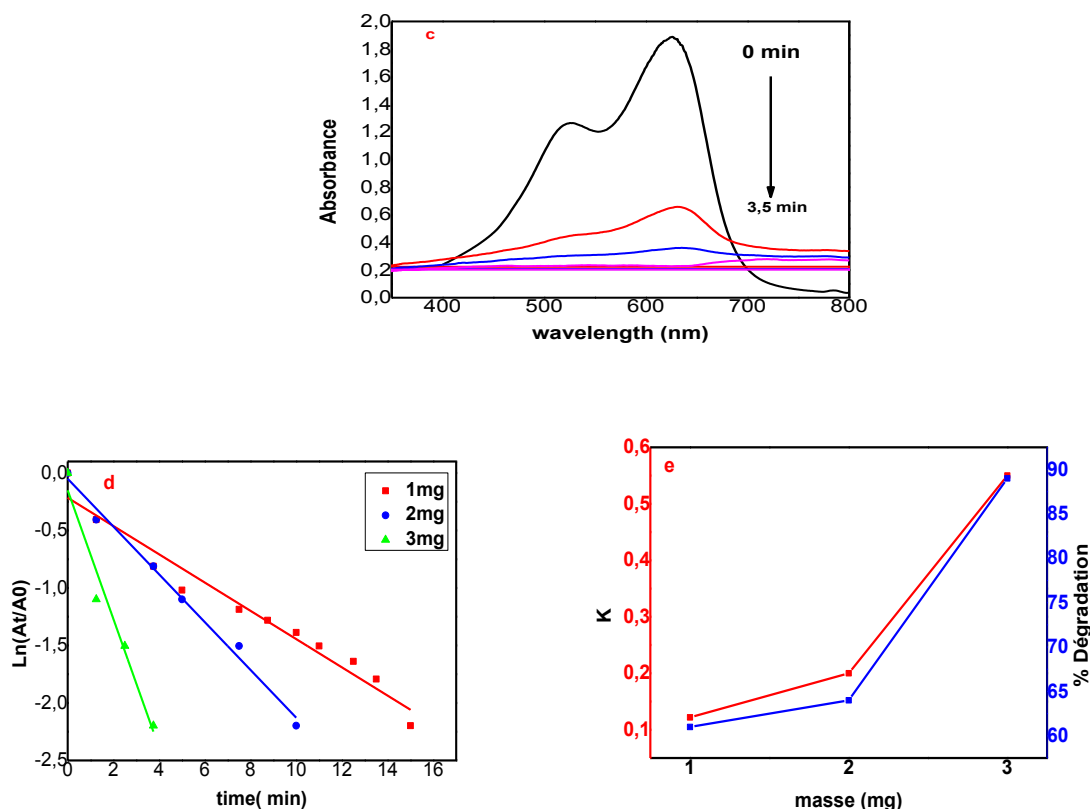
Les résultats montrent clairement que la décoloration du polluant BM est négligeable en absence des nanoparticules d'argent. En effet, on observe une légère diminution de la bande d'absorption du BM.

### III. 2.1. Optimisation de la masse du catalyseur

Dans cette partie, différentes masses (1–3 mg) du catalyseur préparé (AgNPs@MCM-41) sont utilisées pour suivre la dégradation du colorant organique (Figure 62).



## CHAPITRE VI : Elaboration et application de nanocomposite AgNPs@MCM41



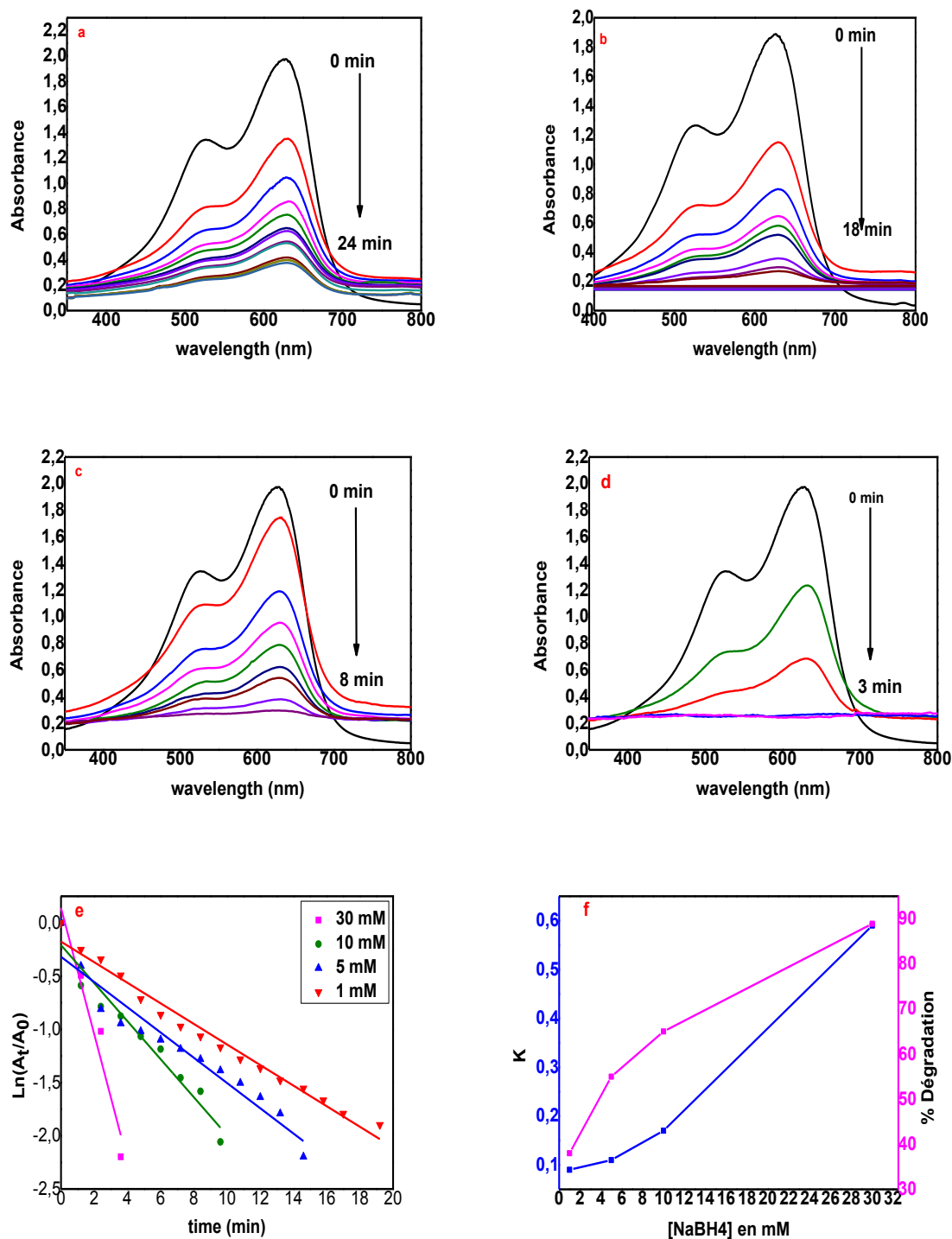
**Figure 62:** la dégradation de BM en fonction de différente masses de AgNPs@MCM-41, (a) : 1 mg, (b) : 2mg, (c) : 3mg. (d et e) : cinétique de réaction (premier ordre)

Les résultats ont montré que temps de la réaction de décoloration du BM diminue lorsque la masse du nanocomposite augmente. Il passe de 18 mn pour une masse de 1 mg à 3.5 min pour une masse de 3 mg en catalyseur. Cette efficacité est due à l'augmentation des sites réactifs du catalyseur qui assurent une meilleure surface de contact avec le polluant organique. Cette augmentation de surface de contact entraîne un échange rapide d'électrons entre  $\text{NaBH}_4$  et le polluant BM. De la même manière, la cinétique de dégradation est plus rapide en augmentant la masse du catalyseur. Elle est presque cinq fois plus rapide lorsque la masse du catalyseur passe de 1 mg à 3 mg.

### III. 2.2. Effet de la concentration de $\text{NaBH}_4$

L'effet de la concentration de l'agent réducteur  $\text{NaBH}_4$  a été mis en évidence en utilisant les concentrations de 1,5 ; 10 et 30 mM. La masse du catalyseur et la concentration du BM ont été de 2 mg et  $10^{-4}$  M respectivement (Figure 63).

## CHAPITRE VI : Elaboration et application de nanocomposite AgNPs@MCM41



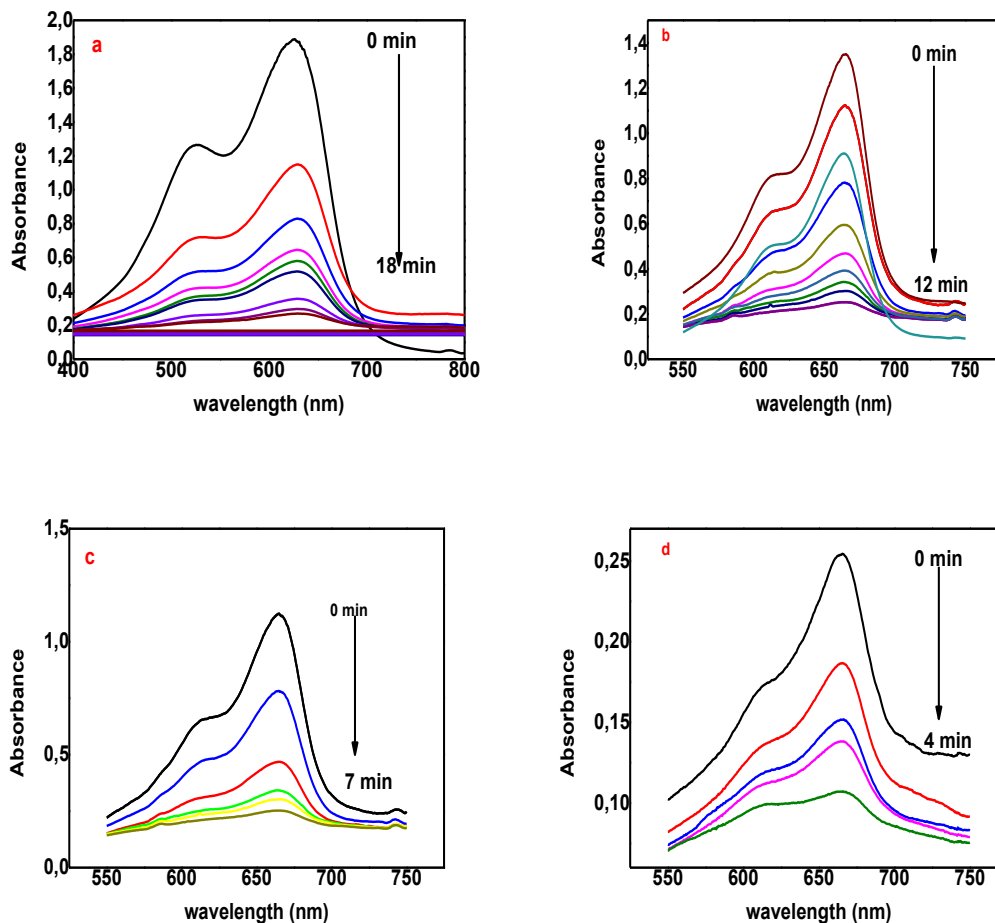
**Figure 63** : Evolution de la bande d'absorption du MB en fonction de la concentration de NaBH<sub>4</sub>, (a):1mM, (b):5mM, (c):10mM et (d): 50mM, (e et f) : Modèle cinétique de premier ordre de la réduction du MB

## CHAPITRE VI : Elaboration et application de nanocomposite AgNPs@MCM41

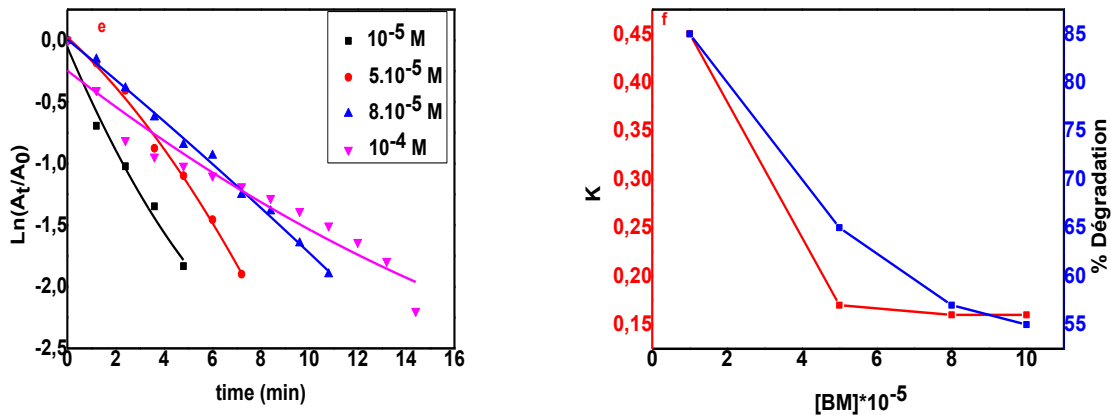
La dégradation du BM dépend fortement de la concentration de  $\text{NaBH}_4$ . On note ainsi une diminution du temps de décoloration avec l'augmentation de la concentration en  $\text{NaBH}_4$ . Elle passe de 8 min pour une concentration en  $\text{NaBH}_4$  de 1 mM à 3 min pour une concentration en  $\text{NaBH}_4$  de 50 mM. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration en  $\text{NaBH}_4$  induit une forte densité électronique à la surface du nanocomposite. Cette dernière facilite le transfert des électrons au polluant BM favorisant ainsi sa dégradation.

### III. 3.3. Effet de la concentration du colorant BM

L'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de la dégradation a été étudié en variant la concentration des solutions de MB dans la gamme suivante : 0,1 ; 0,08, 0,05 et 0,01mM. La quantité de catalyseur (2mg MCM41-AgNPs) et la concentration en  $\text{NaBH}_4$  (5mM  $\text{NaBH}_4$ ) sont restées inchangés (Figure 64).



## *CHAPITRE VI : Elaboration et application de nanocomposite AgNPs@MCM41*



**Figure 64:** Evolution de la bande d'absorption du BM du temps à différentes concentrations en BM, (a):0,2mM, (b):0,1mM, (c):0,08mM et (d):0,05mM, (e et f) : Modèle cinétique de premier ordre de la réduction de la MB.

Dans cette expérience, la concentration de colorant MB influence le temps de réduction. On a constaté que le temps de réduction était de 28 et 3 min en utilisant des concentrations de MB de 0,1, 0,08, 0,05 et 0,01 mM, respectivement. Le nombre de sites libres à la surface du catalyseur est plus que suffisant pour réduire le colorant MB à des concentrations plus faibles, mais il n'y a pas autant de sites disponibles lorsqu'on utilise une concentration plus élevée de MB, ce qui rend la diffusion et l'adsorption difficiles pour ces colorants. Les spectres d'absorption UV des colorants MB montrant une diminution graduelle de l'intensité du pic due à la réduction du colorant ; cependant on a remarqué que le taux de dégradation diminue lorsque la concentration du MB augmente. Cela est principalement expliqué par la non disponibilité de sites actifs à une concentration très élevée en MB ; ces résultats sont en accord avec la littérature<sup>13</sup>.

## *CHAPITRE VI : Elaboration et application de nanocomposite AgNPs@MCM41*

### **Conclusion**

Dans ce chapitre, on a synthétisé un nanocomposite à base de nanoparticules d'argent (AgNPs@MCM-41) par une méthode de chimie verte en utilisant l'extrait aqueux de la plante *Mentha aquatica*. Nous avons aussi montré que le nanocomposite ainsi préparé possède une bonne activité catalytique pour la dégradation d'un polluant organique (BM) en milieu aqueux, l'élimination de ce colorant dépend fortement de plusieurs facteurs, à savoir ; la masse du catalyseur, la concentration du colorant et la concentration de  $\text{NaBH}_4$ .

## *CHAPITRE VI : Elaboration et application de nanocomposite AgNPs@MCM41*

### Références

- 
- <sup>1</sup> S. Baruah, J. Dutta, Nanotechnology applications in pollution sensing and degradation in agriculture: a review, *Environ. Chem. Lett.*, 2009, (7), 191–204.
- <sup>2</sup> M.N. Khan, O. Bashir, T.A. Khan, S.A. Al-Thabaiti, Z. Khan, CTAB capped synthesis of bio conjugated silver nanoparticles and their enhanced catalytic activities, *J. Mol. Liq.* 2018, (258), 133–141
- <sup>3</sup> Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesis by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature*, 1992, (359), 710-712
- <sup>4</sup> I. Makarovskiy, Y. Boguslavskiy, M. Alesker, J. Lellouche, E. Banin, J.-P. Lellouche, *Adv. Funct. Mater.* 2011, (21), 4295
- <sup>5</sup> Brian G. Trewyn, Igor I. Slowing, Supratim Giri, Hung-Ting Chen et Victor S.-Y. Lin, « Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol–Gel Process and Applications in Controlled Release », *Accounts of Chemical Research*, 2007, (40), 846-853
- <sup>6</sup> Frank Stallmach, Jörg Kärger, Cordula Krause, Markus Jeschke et Uwe Oberhagemann, « Evidence of Anisotropic Self-Diffusion of Guest Molecules in Nanoporous Materials of MCM-41 Type », *Journal of the American Chemical Society*, 2000, (122), 9237-9242
- <sup>7</sup> B. Boukoussa, S. Zeghada, G. Bentabed Ababsa, R. Hamacha, A. Derdour, A. Bengueddach, F. Monginc, Catalytic behavior of surfactant-containing-MCM-41 mesoporous materials for cycloaddition of 4-nitrophenyl azide, *Appl. Catal. Gen.* 2015, (489), 131–139.
- <sup>8</sup> Hachemaoui .M, Boukoussa .B, Mokhtar.A, Mekki .A, Beldjilali.M, Benaissa .M, Zaoui F, Hakiki A, Chaibi W, Sassi .M, Hamacha., Dyes adsorption, antifungal and antibacterial properties of metal loaded mesoporous silica: Effect of metal and calcination treatment, *Materials Chemistry and Physics* 2020, (256), 123704
- <sup>9</sup> Wang, S., Zhao, C., Wang, D., Wang, Y., & Liu, F.. OHinitiated heterogeneous oxidation of methyl orange using an Fe–Ce/MCM-41 catalyst. *RSC Advances*, 2016, (23), 18800–18808.
- <sup>10</sup> Dongyan Xu & Xiaowei Sun & Xi Zhao & Lixin Huang & Yi Qian & Xumei Tao & Qingjie Guo, Heterogeneous Fenton Degradation of Rhodamine B in Aqueous Solution Using Fe-Loaded Mesoporous MCM-41 as Catalyst, *Water Air Soil Pollut*, 2018, 229:317
- <sup>11</sup> B. Boukoussa, Z. Kibou, Z. Abid, R. Ouargli, N. Choukchou-Braham, D. Villemin, A. Bengueddach, and R. Hamacha, *Chem. Pap.* 2018, (72).
- <sup>12</sup> B. Boukoussa, R. Hamacha, A. Morsli, A. Bengueddach, Adsorption of yellow dye On calcined or uncalcined Al-MCM-41 mesoporous materials, *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, (10), S2160–S2169.
- <sup>13</sup> A.S. Al-Awadi, A.M. El Toni, M. Alhoshan, A. Khan, J.P. Labis, A. Al-Fatesh, A. E. Abasaheed, S.M. Al-Zahrani, Impact of precursor sequence of addition for one pot synthesis of Cr-MCM-41

*CHAPITRE VI : Elaboration et application de nanocomposite  
AgNPs@MCM41*

---

catalyst nanoparticles to enhance ethane oxidative dehydrogenation with carbon dioxide, *Ceram. Int.* 2019, (45), 1125–1134.



## Conclusion générale

- ✓ La synthèse verte des nanoparticules d'argent (AgNPs) a été réalisée en utilisant différents pourcentages d'extrait aqueux des feuilles de *Mentha aquatica L* (de 1% à 10%) en présence d'une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ .
- ✓ La formation des nanoparticules stables est confirmée par spectroscopie ultraviolet, en effet, on observe une bande d'absorption à 443 nm.
- ✓ Les nanoparticules ont été caractérisées par spectroscopie ultraviolet (UV) pour choisir le pourcentage idéal d'extrait de feuilles de *Mentha aquatica L* qui donne lieu à la formation des nanoparticules de faible dispersité.
- ✓ le pourcentage d'extrait de feuilles de *Menthaaquatica L* qui a donné des nanoparticules stables et presque de même taille est de 5%.
- ✓ L'influence de la concentration d' $\text{AgNO}_3$  sur la production d'AgNPs a été évaluée en faisant varier la concentration de nitrate d'argent de 1 mM à 9 mM.
- ✓ Le spectre d'absorption UV-Vis des AgNPs préparées avec des nitrates d'argent de concentration 5mM montrent une bande de plasmon de surface intense et idéale montrant une réduction efficace de  $\text{Ag}^+$  en AgNPs.
- ✓ L'influence du pH sur la formation des nanoparticules d'argent a également été étudiée, en réalisant des réactions à différents pH (5, 7, 9 et 11) et en utilisant un extrait de feuilles à 5 % en volume et des solutions de 5 mM d' $\text{AgNO}_3$ .
- ✓ Le spectre d'absorption UV-Vis des AgNPs montre une augmentation des bandes SPR avec l'augmentation du pH de 7 à 11. L'échantillon acide (pH = 5) n'a montré aucune bande significative, cela est dû à l'inactivation du groupe fonctionnel de l'extrait de feuille de *Menthaaquatica* dans des conditions acides. Ainsi, les AgNPs obtenues sont mieux bien formées en milieu alcalin.

## *Conclusion générale*

- ✓ Le spectre d'absorption UV-Vis des AgNPs montre l'augmentation graduelle de l'intensité de la bande SPR ( $\lambda_{\text{max}}$ ) à 422 nm en fonction du temps, au-delà de 210 minutes, cette bande atteignait un niveau de plateau.
- ✓ La réaction a été réalisée à température de 18 °C, 30 °C et 80 °C pour étudier son effet sur la réduction des ions  $\text{Ag}^+$ .
- ✓ Les spectres UV-Vis des nanoparticules à différentes températures (18 °C, 30 °C et 80 °C) ont montré que l'intensité des bandes d'absorption plasmonique augmente et se déplace vers les petites longueurs d'ondes avec l'augmentation de la température. Ces résultats indiquent que la production de nanoparticules AgNPs est préférée à 80 °C.
- ✓ Les conditions optimales de synthèse des nanoparticules d'argent sont : Rapport en volume (extrait/ $\text{AgNO}_3$ ) 5%, temps de réaction 210 min, température 80°C, concentration initiale en  $\text{AgNO}_3$   $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et pH du milieu réactionnel égale à 11.
- ✓ Les produits obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX). Les quatre pics de diffraction observés à  $2\theta = 38,111^\circ$  ;  $44,31^\circ$  ;  $64,41^\circ$  et  $77,31^\circ$ , sont attribués à la diffraction des plans (111), (200), (220) et (311). Les valeurs de  $2\theta$  des pics de DRX concordaient parfaitement avec la référence de la structure cubique à faces centrées et la taille cristalline moyenne est de 25 nm.
- ✓ Les groupes fonctionnels des extraits de plantes et des nanoparticules d'argent AgNPs ont été confirmés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier FTIR.
- ✓ La caractérisation des produits obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) confirme que les nanoparticules possèdent une morphologie sphérique.
- ✓ L'analyse EDX a montré un signal fort à 3 keV, indiquant la présence d'argent élémentaire dans les nanoparticules à hauteur de 50,7% en poids.
- ✓ La caractérisation des AgNPs par microscopie électronique à transmission (TEM) montrant des nanoparticules sphériques avec des diamètres compris entre 25 et 30 nm.

## *Conclusion générale*

- ✓ Les teneurs totales en polyphénols de l'extrait aqueux de *Mentha aquatica* et des nanoparticules d'argent biosynthétisées ont été déterminées sont 230 mg équivalent acide gallique g<sup>-1</sup> et 70 mg équivalent acide gallique g<sup>-1</sup>, respectivement.
- ✓ Les nanoparticules d'argent biosynthétisées à partir de feuilles de la plante *Mentha aquatica* ont montré une excellente activité antioxydante et antibactérienne contre les bactéries Gram positives et Gram négatives.
- ✓ Les AgNPs présentent une bonne activité anti-oxydante.
- ✓ L'activité antibactérienne a été bien démontrée par l'apparition de zones d'inhibitions plus ou moins importantes.
- ✓ L'activité catalytique des nanoparticules d'argent synthétisées a été examinée par dégradation du bleu de méthylène. Les nanoparticules d'argent synthétisées dégradaient efficacement le polluant organique BM à 98%.
- ✓ Dans la présente étude, il s'avère que l'utilisation d'agent réducteur naturel, renouvelable et écologique pour la synthèse des nanoparticules d'argent présente une excellente activité biologique et photocatalytique contre les molécules de colorant.

## **Résumé**

La présente contribution fait état d'une méthode simple et respectueuse de l'environnement pour synthétiser des nanoparticules d'argent (AgNPs) en utilisant l'extrait aqueux de feuilles de *Mentha aquatica*. Les impacts des différents paramètres opérationnels tels que le dosage de l'extrait de feuilles, le pH de la solution, la température et le temps de contact sur la formation des AgNPs ont été examinés en détail. Les données ont révélé que l'extrait de feuilles de *Mentha aquatica* à 5 % v/v, pH de 9,0, température de 18 °C et temps d'incubation de 60 minutes permettent d'obtenir une synthèse optimale des nanoparticules. Synthèse optimale des nanoparticules. Les AgNPs ainsi formées ont été analysées par (UV-Vis), FT-IR, diffraction des rayons X (XRD). Les images TEM ont montré que les AgNPs étaient principalement de forme sphérique et que la taille moyenne des particules était de 25 nm. En outre, dans l'essai DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl), les propriétés antimicrobiennes contre les pathogènes Gram-positifs et Gram-négatifs et l'activité catalytique des nanoparticules d'argent obtenues ont été étudiées. Les résultats ont montré que les nanoparticules présentaient des activités antioxydantes et antibactériennes prometteuses. En outre, une activité catalytique significative dans la dégradation du bleu de méthylène (MB) a été observée, avec une capacité de dégradation maximale allant jusqu'à 98 % à une dose de catalyseur de 2 mg a également été observée. Par conséquent, une approche verte simple et facile à mettre en œuvre pour la synthèse de nanoparticules d'argent, avec une capacité de dégradation.

La silice mésoporeuse MCM-41 hexagonale est l'un des hôtes couramment utilisés pour l'incorporation des nanoparticules d'argent, qui fournissent des canaux de pores et conviennent au confinement de nanostructures métalliques ultrafines dans ses canaux. Les nanoparticules d'Ag ont été confinées à l'intérieur des canaux de pores de MCM-41 par la méthode biologique de réduction *in situ*. La XRD et la FTIR ont été utilisées pour caractériser les composites MCM41-AgNPs. Ces catalyseurs MCM41-AgNPs ont montré une excellente activité catalytique pour éliminer le colorant par rapport à son absence dans le milieu réactionnel, la position de la bande plasmons se situe entre 650 et 675 nm.

**Mots clés :** *Mentha aquatica*, Nanoparticules d'argent, Nanocomposite, Activité antibactérienne, Activité anti-oxydantes, photocatalytique

## **Abstract**

This contribution reports a simple and environmentally friendly method for synthesizing silver nanoparticles (AgNPs) using aqueous leaf extract of *Mentha aquatica*. The impacts of various operational parameters such as leaf extract dosage, solution pH, temperature, and contact time on the formation of AgNPs were examined in detail. Data revealed that 5% v/v *Mentha aquatica* leaf extract, a pH of 9.0, a temperature of 18°C, and an incubation time of 60 minutes yielded optimal nanoparticle synthesis. The resulting AgNPs were analyzed using UV-Vis spectroscopy, FT-IR, and X-ray diffraction (XRD). TEM images showed that the AgNPs were predominantly spherical, with an average particle size of 25 nm. Furthermore, the DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) assay was used to study the antimicrobial properties against Gram-positive and Gram-negative pathogens and the catalytic activity of the synthesized silver nanoparticles. The results demonstrated that the nanoparticles exhibited promising antioxidant and antibacterial activities. Additionally, significant catalytic activity in

the degradation of methylene blue (MB) was observed, with a maximum degradation capacity of up to 98% at a catalyst dose of 2 mg. Therefore, a simple and easy-to-implement green approach for the synthesis of silver nanoparticles with high degradation capacity is presented.

Hexagonal mesoporous silica MCM-41 is one of the commonly used hosts for incorporating silver nanoparticles, providing pore channels suitable for confining ultrafine metal nanostructures within its channels. Ag nanoparticles were confined inside the pore channels of MCM-41 by an in situ biological reduction method. XRD and FTIR were used to characterize the MCM41-AgNPs composites. These MCM41-AgNPs catalysts showed excellent catalytic activity for dye removal compared to its absence in the reaction medium, with the plasmon band position between 650 and 675 nm.

**Key words:** Mentha aquatica, Silver nanoparticles, Nanocomposite, Antibacterial activity, Antioxidant activity, Photocatalytic

### ملخص

باستخدام مستخلص الأوراق (AgNPs) تقدم هذه المساهمة طريقة بسيطة وصديقة للبيئة لتخليق جسيمات الفضة النانوية تم دراسة تأثيرات مختلف المعلمات التشغيلية مثل جرعة مستخلص (*Mentha aquatica*) المائي لنبته النعناع المائي ، ودرجة الحرارة، ووقت التلامس على تكوين جسيمات الفضة النانوية (pH) الأوراق، ودرجة حموضة المحلول ، ودرجة حموضة 9.0، ودرجة حرارة 18 v/v % بالتفصيل. أظهرت البيانات أن مستخلص أوراق النعناع المائي بنسبة 5 درجة مئوية، ووقت حضانة 60 دقيقة، أدت إلى تخليق أمثل للجسيمات النانوية. تم تحليل جسيمات الفضة النانوية الناتجة ، وانحراف الأشعة (FT-IR) ، وأشعة تحت الحمراء الطيفية (UV-Vis) باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية أن جسيمات الفضة النانوية كانت بشكل أساسي (TEM) أظهرت صور المجهر الإلكتروني النافذ (XRD) السينية ثنائي فينيل-1-بيكريل-2,2) DPPH كروية، بمتوسط حجم جزيئي يبلغ 25 نانومتر. علاوة على ذلك، تم استخدام اختبار هيدرازيل) لدراسة الخصائص المضادة للميكروبات ضد مسببات الأمراض موجبة الجرام وسالبة الجرام والنشاط التحفيزي للجسيمات النانوية الفضية المخلفة. أظهرت النتائج أن الجسيمات النانوية أظهرت أنشطة مضادة للأوكسدة ومضادة للبكتيريا ، بقدرة تحلل قصوى تصل إلى (MB) واعدة. بالإضافة إلى ذلك، لوحظ نشاط تحفيزي كبير في تحلل الميثيلين الأزرق 98% عند جرعة محفز تبلغ 2 ملغ. لذلك، يتم تقديم نهج أخضر بسيط وسهل التنفيذ لتخليق جسيمات الفضة النانوية بقدرة تحلل عالية.

واحدة من الحوامل الشائعة الاستخدام لإدماج جسيمات الفضة النانوية، MCM-41 تعد السيليكا المسامية السداسية الشكل حيث توفر قنوات المسام المناسبة لتقييد الهياكل النانوية المعدنية فائقة الدقة داخل قنواتها. تم تقييد جسيمات الفضة النانوية لتوصيف FTIR و XRD بواسطة طريقة التخليق البيولوجي الموضعي. تم استخدام MCM-41 داخل قنوات المسام لـ نشاطاً تحفيزياً ممتازاً لإزالة الصبغة مقارنةً MCM41-AgNPs أظهرت هذه المحفزات MCM41-AgNPs مركبات بغيابها في الوسط التفاعلي، حيث تتراوح موضع نطاق البلازمون بين 650 و 675 نانومتر.

**الكلمات المفتاحية:** مينثا أكواتيكا، جسيمات الفضة النانوية، مركب النانو، النشاط المضاد للبكتيريا، النشاط المضاد للأوكسدة، التحفيز الضوئي

## PAPER



Cite this: *New J. Chem.*, 2023, 47, 13841

# *Mentha aquatica* leaf extract mediated phytosynthesis of silver nanoparticles: antioxidant, catalytic and anti-microbial activity

Yousra Taieb Amara,<sup>a</sup>  \*<sup>a</sup> Mohammed Beldjilali,<sup>a</sup> Fatima Zohra Kermezli,<sup>b</sup> Ilyes Chikhi,<sup>a</sup> Inas Taha,<sup>c</sup> Issam Ismail,<sup>d</sup> Lahcen Belarbi<sup>a</sup> and Smain Bousalem<sup>a</sup>

The present contribution reports a simple and environmentally friendly method of synthesizing silver nanoparticles (AgNPs) using the aqueous leaf extract of *Mentha aquatica*. The impacts of different operational parameters such as leaf extract dosage, pH solution, temperature and contact time on the formation of AgNPs were examined in detail. The data revealed that 5% v/v *Mentha aquatica* leaf extract, pH value 9.0, temperature 18 °C and 60 min reaction incubation time results in the optimum nanoparticle synthesis. The as-formed AgNPs were analyzed by (UV-Vis), FT-IR, X-ray diffraction (XRD), SEM/EDX and TEM. The FT-IR analysis demonstrated the involvement of phytochemicals in the synthesis of AgNPs. The TEM images indicated the mainly spherical forms of the AgNPs with a mean particle size of 25 nm. The XRD spectrum confirmed the face-centered cubic structure for the AgNPs. Additionally, in the DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) free radical antioxidant study, the antimicrobial properties against Gram-positive and Gram-negative pathogens and the catalytic activity of the obtained silver nanoparticles were investigated. The results showed that the nanoparticles presented promising antioxidant and antibacterial activities. Moreover, significant catalytic activity in degrading Methylene blue (MB) with a maximum degradation capacity of up to 98% at a 2 mg catalyst dose was also observed. Hence, an easy and simple green approach for the synthesis of silver nanoparticles, with efficient antioxidant and antimicrobial properties and catalytic degradation of MB dye is reported in this study.

Received 15th April 2023,  
Accepted 9th June 2023

DOI: 10.1039/d3nj01737k

rsc.li/njc

## 1. Introduction

In recent years noble metal nanoparticles have received a lot of attention, due to their remarkable physical, chemical and biological properties and potential applications in various research and industrial fields.<sup>1–3</sup> Among nanoparticles of noble metals, silver has received much interest because of its distinguished properties<sup>4,5</sup> and possible utilization in biomedical science and environmental remediation.<sup>6,7</sup>

A variety of chemical and physical methods have been employed for the synthesis of silver nanoparticles, like chemical reductions of metallic ions,<sup>8</sup> electrochemical methods,<sup>9</sup> laser

ablation and high energy irradiation *etc.*<sup>10</sup> However these processes are expensive and often require the use of toxic and harmful chemicals and can result in the formation of dangerous by-products.<sup>11</sup> Therefore, there is a growing need to develop environmentally and economically friendly synthetic techniques that can provide “greener” silver nanoparticles with low toxicity.<sup>12,13</sup> In this regard, a wide range of researchers have turned to natural systems employing biological reducing and stabilizing agents such as bacteria,<sup>14</sup> fungi and algae,<sup>15</sup> as well as plants.<sup>16</sup> Among these biological methods, plant part extracts are considered some of the most preferred green substrates owing to their ready availability, low cost and wide distribution.<sup>17,18</sup> In this environmentally friendly method, plant part extracts have been successfully used for preparing silver nanoparticles without the involvement of toxic or harmful reducing agents.<sup>19</sup> Here, the phytoconstituents (secondary metabolites) present in leaves, seeds, roots, and fruits of plants, act as natural reducing and stabilizing agents in the biosynthesis of silver nanoparticles.<sup>20</sup>

Plant *Mentha aquatica* is a perennial herb belonging to the Lamiaceae family and is widely used in Algerian traditional medicine as a treatment against respiratory problems and colds.<sup>21</sup> Recent studies have found that the aqueous extract of

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Laboratory of Applied Chemistry (LAC), Faculty of Sciences Technology, University of Ain Temouchent Belhadj Bouchaib, Road of sidi bel abess, N101, Ain Temouchent 46000, Algeria.

E-mail: yousra.taiebamara@univ-temouchent.edu.dz

<sup>b</sup> Departement of Chemistry, Faculty of Exact Sciences and Informatic, University Hassiba Ben Bouali of Chlef, 66GR + 4W3, N19, Ouled Fares, Algeria

<sup>c</sup> Electrical Engineering and Computer Science Department, Khalifa University of Science and Technology, United Arab Emirates

<sup>d</sup> Department of Chemical Engineering, Khalifa University of Science and Technology, P.O. Box 127788, Abu Dhabi, United Arab Emirates

*Mentha aquatica* has a variety of biological properties, including antioxidant, anti-inflammatory, and antibacterial properties.<sup>22</sup>

In this paper, we have thus explored a bioinspired-synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) through a green method utilizing an aqueous extract of the plant *Mentha aquatica*. The biosynthesized silver nanoparticles were characterized using UV-Vis spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Afterwards, the antioxidant capacity, the antibacterial activity and the catalytic ability in the reduction of MB by NaBH<sub>4</sub> of the biosynthesized AgNPs were investigated.

## 2. Experimental section

### 2.1. Materials

Fresh *Mentha aquatica* leaves were collected from the Forest area in Northwest Algeria and properly identified. All reagents (AgNO<sub>3</sub>, NaBH<sub>4</sub>, HCl, NaOH, ascorbic acid), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical (DPPH), ethanol, Folin Ciocalteu reagent, methylene blue (MB), sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) and gallic acid were purchased from the Sigma Aldrich company and used without further purification. The pathogenic bacteria used in this study, namely Gram positive (*Staphylococcus aureus* 25923) and Gram-negative (*Escherichia coli* 25922, *Pseudomonas aeruginosa* CIP A22) were kindly donated by the Laboratory of Applied Microbiology, University Belhadj Bouchaib, Ain Temouchent, Algeria.

### 2.2. Phytochemical screening

The qualitative phytochemical screening of the aqueous extract of *Mentha aquatica* was performed to identify the phytoconstituents present in the leaf extract using the color reaction.<sup>23</sup>

### 2.3. Preparation methods

**2.3.1 Preparation of *Mentha aquatica* leaf extract.** Collected fresh leaves of *Mentha aquatica* were cleaned with distilled water and finely crushed. Thereafter, the powdered leaves (5 g) were soaked in 200 mL of distilled water, refluxed for 15 min and then filtered. The obtained aqueous extract was stored at 4 °C for further experiments.

**2.3.2 Green synthesis of silver nanoparticles.** Biogenic AgNPs were prepared by dropwise addition of the aqueous leaf extract to silver nitrate solution (5 mM) with continuous magnetic stirring at room temperature for 24 h. The formation of AgNPs was confirmed by UV-Vis spectroscopy and color changes of the solution. The effect of the *Mentha aquatica* aqueous extract and AgNO<sub>3</sub> volume proportion on the formation of AgNPs was investigated at neutral pH, where the concentration of AgNO<sub>3</sub> (5 mM) and the volume of the reaction mixture (10.0 mL) were kept constant. To evaluate the influence of pH on nanoparticle synthesis, the experiments were performed by using 1 N NaOH and 1 N HCl to maintain the pH of the reaction mixture as pH 5.0, 7.0, 9.0, and 11.0. To evaluate the effect of temperature and reaction incubation time on AgNP synthesis, the reactions were performed at different

temperatures (18, 30, and 80 °C) and different times (5, 10, 20, 30, and 40 min), respectively. After the synthesis and completion of the reaction, the colloidal brown suspension was purified by repeated centrifugation at 5000 rpm for 30 min. The collected pellets of silver nanoparticles were dried in an oven at 50 °C.

### 2.4. Characterization techniques

AgNP biosynthesis was monitored by recording UV-Vis spectra ( $\lambda$  300–800 nm) using a Mapada 6800 UV-Vis, JENWAY Spectrophotometer. FTIR measurement was carried out to identify the possible functional groups present in the biomolecules responsible for the reduction and stabilization of the formed AgNPs. For this an Agilent Cary 640 FTIR spectrophotometer was used for the analysis. The samples were characterized in the range 4000–500 cm<sup>-1</sup> using KBr pellets. Morphological and quantitative elemental analysis of the nanoparticles was carried out with a COXAM scanning electron microscope coupled with EDX (SEM-EDX) at an accelerating voltage of 25 kV. The shape and size of the AgNPs were identified by transmission electron microscopy (TEM) using a Zeiss EM 900 microscope operating at an accelerating voltage of 90 kV. The phase composition and crystalline structure of the formed materials were performed on a Philips (PW 1710) powder X-ray diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda$  = 1.5406).

### 2.5. Determination of total polyphenolic content

The polyphenolic content (TPC) in the extract and AgNPs was determined by using the Folin-ciocalteu method as described in ref. 24. To 0.1 mL of extract/AgNPs, a volume of 0.5 mL of 1:10 (v/v) diluted Folin Ciocalteu reagent was added; the mixture was homogenized and left to incubate for 5 min. Then 0.4 mL of sodium carbonate (7.5%) was added. After incubation in the dark for 30 min at room temperature the absorbance was measured at 765 nm against deionizer water (blank) on a UV/Vis spectrophotometer. The results were expressed as milligrams of gallic acid equivalents per gram (mg GAE g<sup>-1</sup>). The calibration curve was prepared with a series of gallic acid standards (10–80  $\mu$ g mL<sup>-1</sup>).

### 2.6. Antioxidant activity

The antioxidant activity of the biosynthesized silver nanoparticles was determined by the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) assay. One milliliter of different concentrations of leaf extract and AgNPs (15, 31, 62, 125, 250, and 500  $\mu$ g mL<sup>-1</sup>) in ethanol was mixed with 1 mL of 0.2 mM DPPH in ethanol solution and incubated in the dark for 30 min at room temperature. The absorbance was measured at 517 nm against a blank of 1.0 mL DPPH in 1.0 mL ethanol. Ascorbic acid was used as the positive control. The DPPH free radical scavenging ability was calculated using the following equation (eqn (1)), where  $I$  (%) is the percentage of scavenging,  $A_0$  is the absorbance of the control and  $A_t$  is the absorbance of the sample.

$$I (\%) = \left[ \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

## 2.7. Antibacterial activity

The antibacterial potential of the biosynthesized silver nanoparticles against both Gram negative bacteria (*Escherichia coli* 25922, *Pseudomonas aeruginosa* CIP A22) and Gram positive bacteria (*Staphylococcus aureus* 25923) was studied by disc diffusion analysis. 100  $\mu\text{L}$  of the suspension containing 100 CFU per mL of the bacterial culture were spread uniformly on sterilized Mueller–Hinton nutrient agar plates. Disc wells (4 mm diameter) were prepared using a sterilized gel borer. 20  $\mu\text{L}$  of AgNPs at different concentrations (8, 12 and 15  $\text{mg mL}^{-1}$ ) were dropped in separate wells and applied to the Mueller Hinton agar plates. Control discs were inoculated with *Mentha aquatica* leaf extract. The plates were incubated at 37  $^{\circ}\text{C}$  for 24 h and the clear zones of inhibition were manually measured.

## 2.8. Catalytic activity

To investigate the catalytic performance of the biosynthesized AgNPs, the degradation of methylene blue (MB) dye was used as the model reaction. Briefly, 2.0 mL of  $10^{-4}$  M solution of MB was mixed with 1 mL of 5 mM freshly prepared  $\text{NaBH}_4$  solution. Then, 2 mg of catalyst (AgNPs) was added. The degradation of MB was determined by using a UV-Vis spectrophotometer to measure the absorbance at 662 nm and MB solution without AgNPs was used as a control. The catalytic performance was evaluated under different reaction parameters, including initial dye concentration,  $\text{NaBH}_4$  concentration and catalyst dosage. The degradation efficiency was calculated using the following equation (eqn (2)), where  $A_0$  is the initial absorbance of MB, and  $A_t$  is the absorbance at time  $t$ .

$$\% \text{ Dye degradation} = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

The catalytic efficiency was quantified by calculating the respective first-order rate constant ( $k$ ) using the following equation (eqn (3))

$$\text{Ln}(A_t - A_0) = -kt \quad (3)$$

# 3. Results and discussion

## 3.1. Qualitative phytochemical screening

The air-dried leaves of the studied plant were subjected to phytochemical screening for its various constituents. The phytochemical screening results are presented in Table 1. As indicated, the *Mentha aquatica* aqueous leaf extract was found to be rich in bioactive compounds like flavonoids, tannins and terpenoids. Since these phytochemicals are well-known for their reducing functional groups, their presence places the plant as a potential source for green synthesis of nanoparticles.

## 3.2. UV-Vis characteristics

The formation of green *Mentha aquatica* synthesized AgNPs was confirmed by using UV-Vis spectroscopy. As depicted in Fig. 1, the colorless aqueous silver salt solution changed from light

Table 1 Qualitative phytochemical screening

	Test	Organ: leaf
Alkaloid	Mayer	–
	Wagner	–
Polyphenol	Flavonoïds	+++
	Tannins	+++
	Quinone libre	+
	Anthraquinone	–
Terpenoid	Slakowski	++
Saponin	Mouss	+

+++; strongly positive; ++; moderately positive; +; weakly positive; –; negative.

yellow (a) to brown (b) indicating the formation of AgNPs. The surface Plasmon resonance (SPR) band at about 430 nm proved the bioreduction of  $\text{Ag}^+$  to  $\text{Ag}^0$ . The UV-Vis spectrum showed that there is no peak for *Mentha aquatica* leaf extract (Fig. 1).

**3.2.1. Effects of volume ratio of leaf extract and silver nitrate solution.** The formation of AgNPs was achieved by mixing 1 mM  $\text{AgNO}_3$  solution and *Mentha aquatica* leaf extract in different volume ratios (0.1/9.9, 0.2/9.8, 0.3/9.7, 0.4/9.6, 0.5/9.5, 0.6/9.4, 0.7/9.3, 0.8/9.2 and 9.9/0.1) at 30 min exposure time. The mixtures were prepared by increasing the plant extract volumes and decreasing the  $\text{AgNO}_3$  volumes by 1 mL, until the final ratio of 9.9:0.1 was attained. UV-Vis spectra showed that the SPR band at 430 nm increased with increasing the dose of *Mentha aquatica* from 0.1 to 0.5 mL (Fig. 2) indicating that more nanoparticles can be formed with increasing the volume of aqueous leaf extract. However, a further increase in leaf extract volume led to a drastic change in the corresponding SPR band (lower peak height, broad and unsymmetrical in nature), indicating an important number of large size and polydisperse nanoparticles in the solution, which

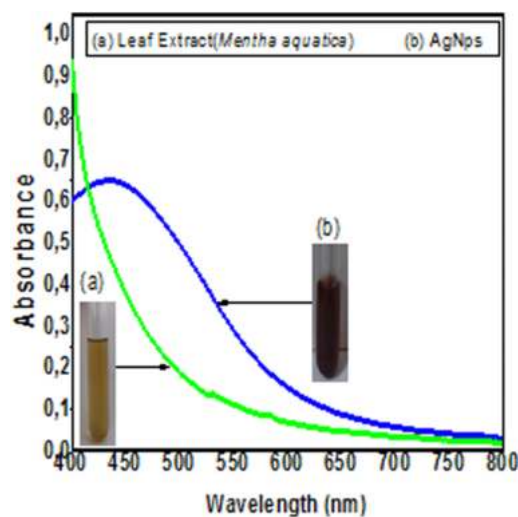


Fig. 1 UV-Vis spectrum of AgNPs obtained from  $\text{AgNO}_3$  (5 mM) and the leaf extract of *Mentha aquatica* at 18  $^{\circ}\text{C}$  with optical images of reaction mixtures at the initial stage (a) and after 45 min (b).



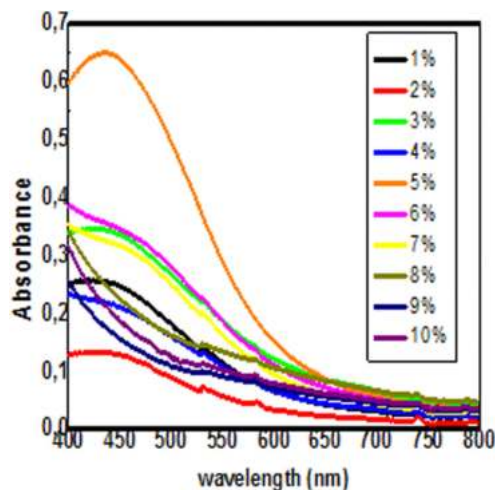


Fig. 2 UV-Vis spectra AgNPs synthesized at different percentages of aqueous leaf extract at room temperature.

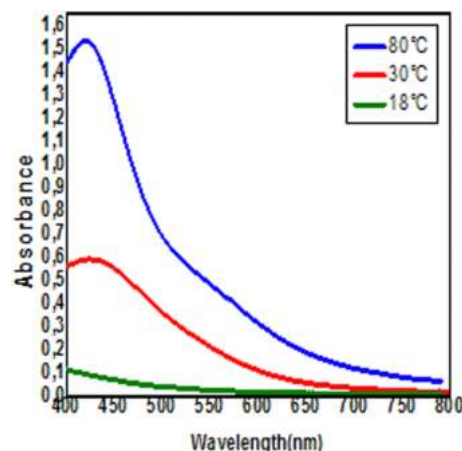


Fig. 4 Effect of temperature on absorption spectra of the reaction mixture obtained by reaction of  $\text{AgNO}_3$  (5 mM) and the leaf extract of *Mentha aquatica* (5% v/v at 30 min).

reflected more light.<sup>25</sup> Based on these results, 0.5 mL of *Mentha aquatica* extract was utilized in the further steps. The present findings indicate that the leaf extract dose of *Mentha aquatica* plays a significant role in AgNP formation.

**3.2.2. Effect of pH.** The pH of the solution plays a significant role in AgNP synthesis.<sup>26,27</sup> The shape and size of the nanoparticles are affected by pH changes considering that the pH can alter the electrical charges of phytochemicals and consequently the growth of nanoparticles. The effect of pH on the formation of AgNPs was tested by performing reactions at different pH (5, 7, 9, and 11) using 5% v/v leaf extract and 5 mM  $\text{AgNO}_3$  solutions. As can be seen from Fig. 3, the SPR peaks increase as the pH rises from 7 to 11, indicating an enhancement in the formation of AgNPs, although absorption peaks were observed to be blue-shifted and became narrow, possibly due to the small size of the prepared AgNPs. The acidic sample (pH = 5) did not display any significant peaks, which is probably due to the inactivation of the reducing functional group of *Mentha aquatica* leaf extract in acidic conditions. Thus, the obtained AgNPs are favorably formed well at alkaline

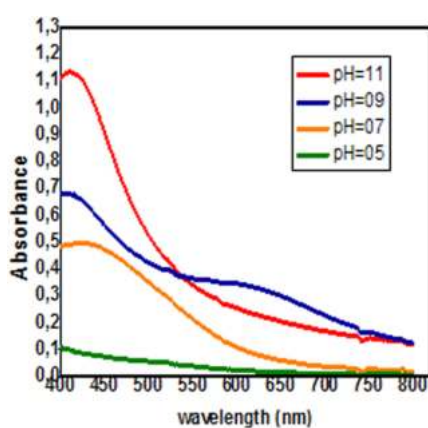


Fig. 3 Absorption spectra of the reaction mixture of  $\text{AgNO}_3$  (5 mM) and the leaf extract of *Mentha aquatica* (5% v/v) with different pH values (conditions: 18 °C and 1 h).

pH. Identical observations have been noted in the case of the synthesis of silver nanoparticles *via* plant parts<sup>28</sup> where elevated pH favors silver ion reduction.

**3.2.3. Effect of temperature.** The effect of temperature on AgNP formation was carried out at 18, 30, and 80 °C with the following parameters: 5 mM  $\text{AgNO}_3$ , pH 9.0, 5% v/v *Mentha aquatica* leaf extract, and time: 30 min. Fig. 4 indicates that the absorption peaks were observed to be increasing in intensity and shifting towards lower wavelength with increasing temperature from 18 to 80 °C, respectively. From previous studies, it has been mentioned that increasing temperature causes an increase in absorbance and a decrease in the mean diameter of AgNPs.<sup>29</sup> Our findings correlate well with similar reported studies, and to generate small AgNPs, 80 °C is preferred.<sup>30</sup>

**3.2.4. Effect of reaction time.** The reaction mixture was observed from 30 min to 210 min. AgNP formation was first detected by a gradual color change from colorless to reddish-brown due to the bioreduction of silver salt ( $\text{AgNO}_3$ ) to AgNPs.<sup>31</sup> Fig. 5 displays the UV-Vis spectra of AgNPs from aqueous solution of  $\text{AgNO}_3$  and *Mentha aquatica* leaf extract at various time intervals. As can be seen, the progressive production of AgNPs is indicated by the gradual increase in SPR band intensity ( $\lambda_{\text{max}}$ ) at 422 nm over time. Also, it was noted that the absorption band intensity rise slowed down after 60 min and beyond 210 min reached a plateau level indicating completion of the reaction. These results are in line with previous reported studies.<sup>32</sup> Thus, 60 min incubation time was used to synthesize AgNPs. The optimized synthesis parameters, such as 5 mM  $\text{AgNO}_3$ , pH 9.0, 5% v/v *Mentha aquatica* leaf extract, temperature 18 °C and 60 min reaction incubation time, were applied for the synthesis of AgNPs. The as prepared AgNPs were characterized and used for further studies (antioxidant activity, antibacterial activity and methylene blue degradation).

### 3.3. FTIR characterization of *Mentha aquatica* and AgNPs

FTIR analysis of both the aqueous extract of *Mentha aquatica* and AgNPs was performed to identify the possible functional

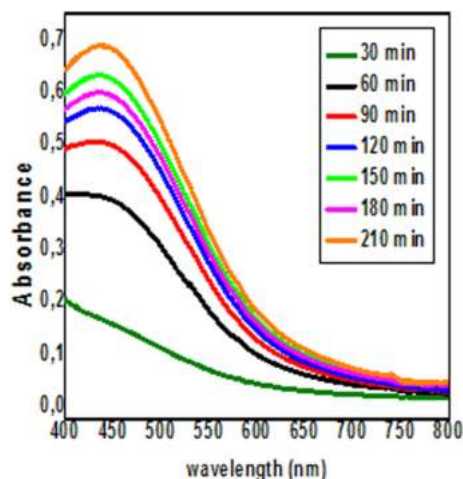


Fig. 5 Time course of absorption spectra of the reaction mixture of  $\text{AgNO}_3$  (5 mM) and the leaf extract of *Mentha aquatica* (5% v/v) (conditions: pH = 9 and 18 °C).

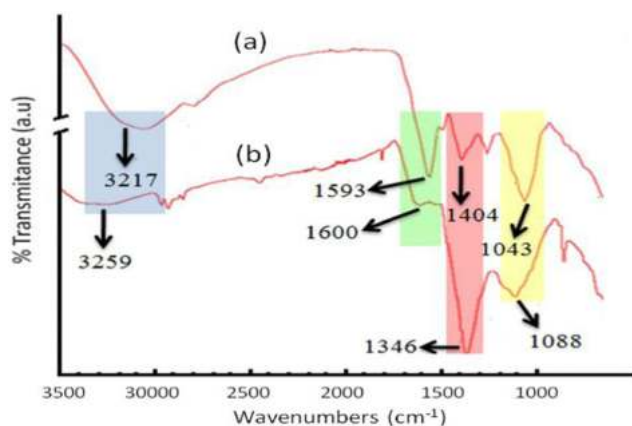


Fig. 6 FTIR spectra of (a) *Mentha aquatica* leaf extract and (b) green-synthesized AgNPs obtained from  $\text{AgNO}_3$  (5 mM) and the *Mentha aquatica* leaf extract (5%).

groups in *Mentha aquatica* responsible for the bio-reduction of silver ions and for the stabilization of the formed AgNPs. Fig. 6 shows the FTIR spectrum of (a) *Mentha aquatica* leaf extract and (b) the synthesized AgNPs. The IR spectrum of *Mentha aquatica* (Fig. 6a) showed significant absorptions at 3217, 2933, 1593, 1404 and 1043  $\text{cm}^{-1}$ . The broad band around 3217  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to the characteristic N–H and O–H stretching vibrations of amino acid, alcohol and hydroxyl groups of polyphenol. The peak at 2933  $\text{cm}^{-1}$  is due to the  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  groups of the aliphatic compound. The peak at 1593  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to the stretching vibration of the C=O (carbonyl) group and also may correspond to carboxylate parts and C=C in terpene. The C–N and C–O stretching vibrations appearing at 1043  $\text{cm}^{-1}$  and 1404  $\text{cm}^{-1}$  are ascribed to alcohol and amide bonds, respectively. In comparison with the aqueous extract IR spectrum, the spectra of AgNPs (Fig. 6b) showed a displacement of the peaks corresponding to the –OH, NH; C=O, –C–N and –C–O:

from 3217 to 3259; 1593 to 1600; 1404 to 1346 and 1043 to 1088  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. These findings confirmed the involvement of phytomolecules for the reduction of silver salt and stabilization of the as-prepared AgNPs.<sup>33,34</sup>

### 3.4. X-ray powder diffraction

The crystallinity of the AgNPs was identified by X-ray diffraction (XRD). As shown in Fig. 7, four different separate diffraction peaks were observed at  $2\theta = 38.11^\circ$ ,  $44.3^\circ$ ,  $64.4^\circ$ , and  $77.3^\circ$  which could be attributed to diffraction from (101), (111), (200), (220), and (311) planes. The  $2\theta^\circ$  values of the XRD peaks matched perfectly with the reference of the face centered cubic structure of the JCPDS Card (JCPDS file no. 04-0783). The unassigned peaks were marked as (\*) and could be assigned to crystallized bio-molecules surrounding the formed AgNPs.<sup>35</sup> The mean crystallite diameter ( $D$ ) of the formed AgNPs was estimated by applying Scherrer's equation as given below (eqn (4)).

$$D = 0.89\lambda/\beta \cos \theta \quad (4)$$

where  $\lambda$  is the X-ray wavelength,  $\beta$  is the full width at half maximum intensity of the diffraction peak and  $\theta$  is the diffraction angle. This resulted in the average crystal size of 25 nm, which is consistent with the data obtained from TEM.

### 3.5. Scanning electron microscopy and EDX analysis

Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were performed to characterize the morphology and the elemental composition of the synthesized AgNPs. The SEM image (Fig. 8a) illustrates the morphology of the AgNPs as a spherical aggregate. A similar kind of morphology of AgNPs was reported in the literature.<sup>36</sup> The EDX analysis (Fig. 8b) showed a strong signal at 3 keV, which indicates the presence of elemental silver in the nanoparticles by 50.7% weight. This was also confirmed by the elemental mapping of AgNPs (Fig. 8d) showing silver mapped in red color. The other

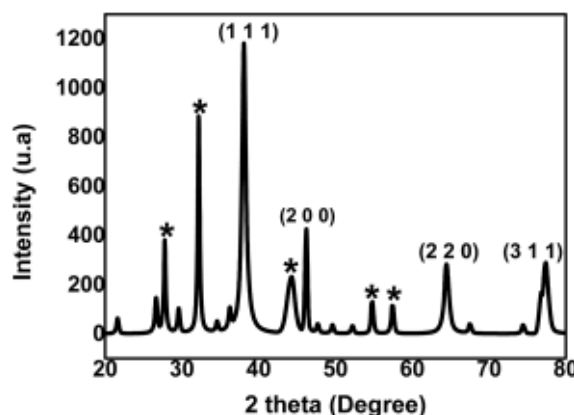


Fig. 7 XRD patterns of AgNPs synthesized using *Mentha aquatica* leaf extract. Starred packs relate to the crystallization of the bioorganic phase (secondary metabolites).

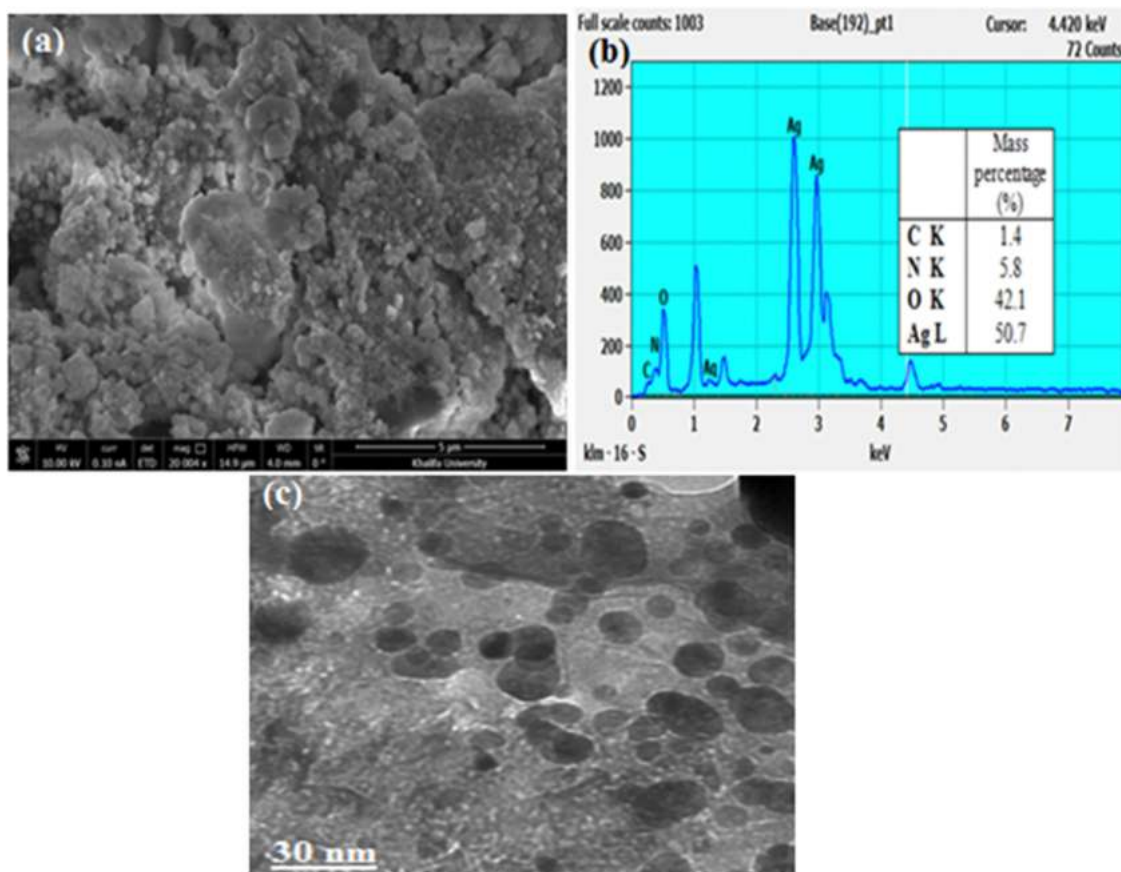


Fig. 8 (a) SEM micrograph, (b) EDX spectrograph and (c) TEM micrograph of the green synthesized AgNPs under the optimum conditions.

elements, including C (1.1%), O (42.1%) and N (5.8%), might correspond to biomolecules of the extract of *Mentha aquatica*.

### 3.6. Transmission electron microscopy

The TEM characterizations of the AgNPs produced using the optimized conditions are displayed in Fig. 8c, and showed relatively spherical-shaped nanoparticles formed with diameters that range from 25 to 30 nm. These findings were in good

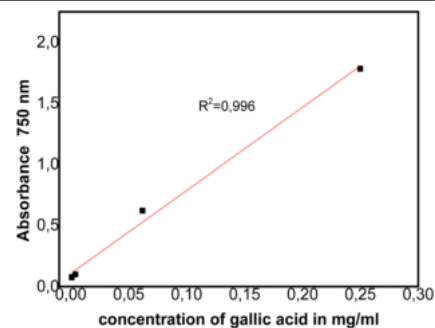
agreement with other studies that reported the biogenic synthesis of AgNPs using tea and Eucalyptus leaf plant extracts.<sup>37</sup>

### 3.7. Total polyphenol content

In the present study, the total polyphenol contents of the *Mentha aquatica* aqueous extract and biosynthesized silver nanoparticles were found to be 230 mg Gallic acid equivalent  $g^{-1}$  and 70 mg Gallic acid equivalent  $g^{-1}$ , respectively (Table 2). Polyphenols and flavonoids are well known for their reducing properties. It is

Table 2 Polyphenol contents in ethanolic extracts and AgNPs

Aqueous samples	Totals polyphenol (mg GAE $g^{-1}$ )
Mentha aquatic from algeria	230
AgNPs	70



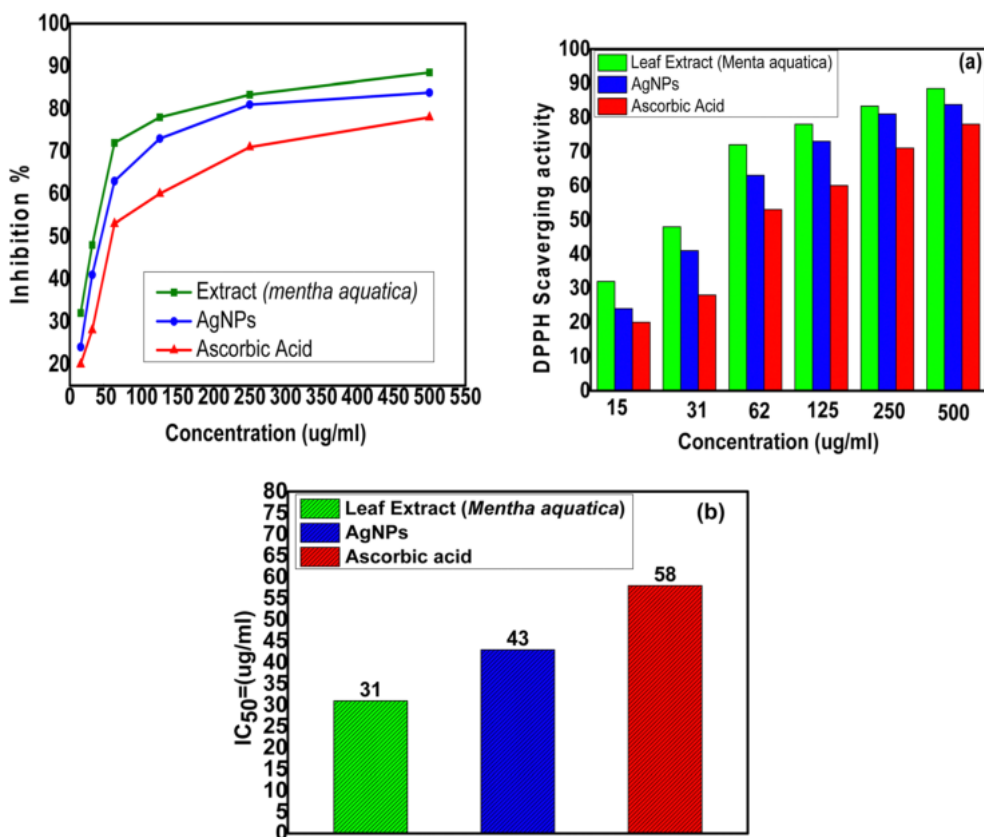


Fig. 9 The DPPH scavenging activity (a) and IC<sub>50</sub> values (b) of various concentrations of AgNPs, leaf extract and ascorbic acid.

probable that these biomolecules can endow certain types of reducing properties to *Mentha aquatica* leaves used in AgNP synthesis.

### 3.8. Antioxidant activity

The antioxidant potential of the leaf extract of *Mentha aquatica* and AgNPs were determined by the DPPH radical scavenging method. Meanwhile, the IC<sub>50</sub> value in µg mL<sup>-1</sup> against DPPH radicals (shown in Fig. 9) was also calculated as an indicator of the antioxidant capacity of the AgNPs. Fig. 9a shows the DPPH free radical scavenging effect of AgNPs and *Mentha aquatica* leaf extract, in several concentrations (15, 30, 60, 125, 250 and 500 µg mL<sup>-1</sup>), when compared to that of ascorbic acid. As can be seen, the aqueous leaf extract of *Mentha aquatica* and the silver nanoparticles exhibited significant scavenging efficiencies in a dose-dependent manner in the range of selected concentration. The scavenging ability for the minimal concentration (15 µg mL<sup>-1</sup>) of the synthesized AgNPs was 24%; this scavenging ability was increased to 83.8% (Fig. 9), when the concentration was increased to 500 µg mL<sup>-1</sup> with average IC<sub>50</sub> of 43 µg mL<sup>-1</sup>. However, the scavenging capacity recorded for the aqueous leaf extract at the same concentration (15 µg mL<sup>-1</sup>) was determined to be 32% and when the concentration was increased (500 µg mL<sup>-1</sup>), the scavenging ability increased to 88.5% (Fig. 9b) with an average IC<sub>50</sub> value of 31 µg mL<sup>-1</sup>. The scavenging activity values of the AgNPs for all tested

concentrations were found to be higher than those of ascorbic acid, due to the presence of the anti-oxidant polyphenolic compounds on their surfaces. Similar to our study,<sup>38</sup> a dose dependent increase in the DPPH scavenging was also observed by AgNPs synthesized using leaf extracts of *Blighia sapida* and reported 72% antioxidant activity for DPPH (125 µg mL<sup>-1</sup>).

### 3.9. Antibacterial activity

The antibacterial activities of the biosynthesized AgNPs were investigated against two Gram negative bacteria and one Gram positive bacteria. Different amounts of AgNPs (8, 12 and 15 mg mL<sup>-1</sup>) were prepared and added to the inoculated plates. As shown in Fig. 10(a), high concentrations (15 mg mL<sup>-1</sup>) of AgNPs significantly inhibited the growth of all tested bacteria; (*E. coli*) (inhibition zone diameter, 24 mm), *S. aureus* (inhibition zone diameter, 20 mm) and *P. aeruginosa* (inhibition zone diameter, 17 mm). This may be related to the fact that the membrane permeability increases with increasing AgNP dose; as a result, the cell wall gets damaged. In contrast, the lowest tested AgNP dose (8 mg mL<sup>-1</sup>) slightly inhibited bacterial growth in *E. coli* (inhibition zone diameter, 16 mm), *S. aureus* (inhibition zone diameter, 14 mm), and *P. aeruginosa* (inhibition zone diameter, 12 mm), and this could be probably due to insufficient interaction of AgNPs with the cell membrane of bacteria.<sup>39</sup> The *Mentha aquatica* leaf extract (c) did not show any bacterial effect against all tested bacteria. It was also observed that the inhibition

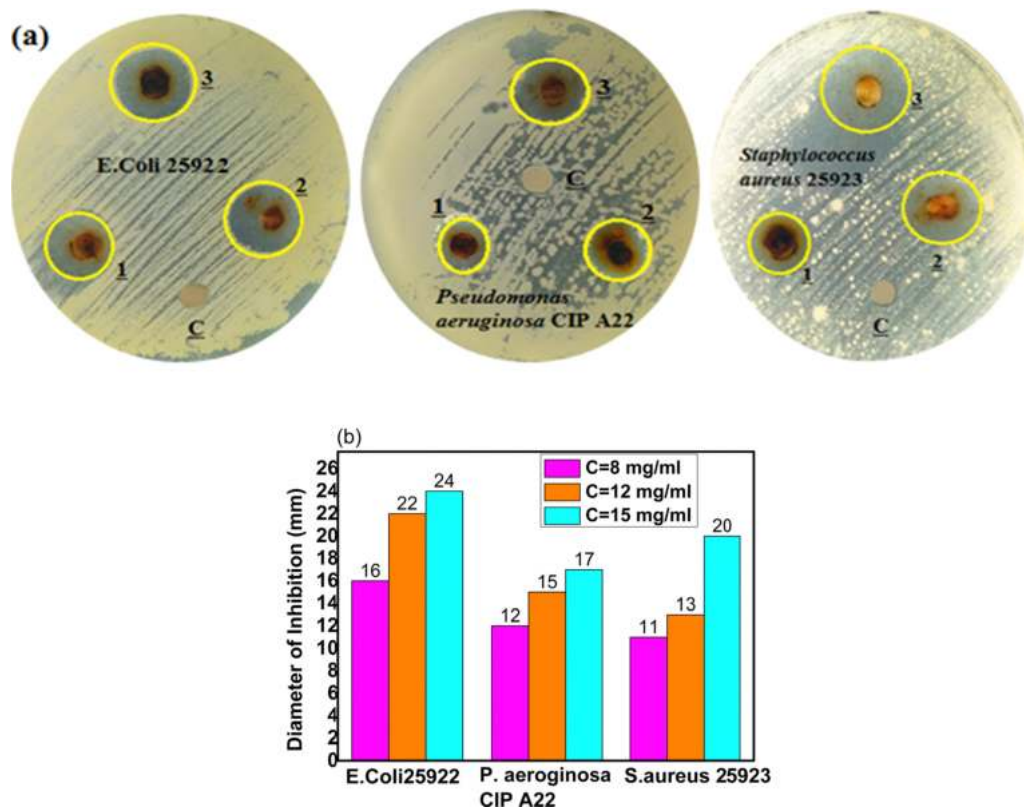


Fig. 10 Antibacterial activity of AgNPs against different pathogenic bacteria at different concentrations; (c) control, (1) 8 mg mL<sup>-1</sup>, (2) 12 mg mL<sup>-1</sup> and (3) 15 mg mL<sup>-1</sup>; (a) the photographs showing the zone of inhibition of the biosynthesized AgNPs; (b) quantitative evaluation of the antibacterial activity of the biosynthesized AgNPs against pathogenic bacteria.

zone diameters were shown to increase with increasing AgNP concentration, with zones of 16, 22, and 24 mm against *E. coli*; 11, 13, and 20 mm against *S. aureus*; and 12, 15 and 17 mm against *P. aeruginosa*; at 8, 12, and 15 mg mL<sup>-1</sup>, respectively. Hence, it can be deduced that the inhibitory activity of AgNPs was directly related to their concentration (Fig. 10b). Thus, it can be concluded

that Gram-negative pathogens and Gram-positive pathogens are sensitive to the as synthesized AgNPs.

### 3.10. Catalytic activity

The catalytic performance of the as-biosynthesized silver nanoparticles for the degradation process of methylene blue (MB) in aqueous solution was tested under various reaction parameters including catalyst dose, initial concentration of MB dye and NaBH<sub>4</sub> concentration. The gradual decrease of the absorption maxima band at 664 nm with time reflects the degradation of MB.

**3.10.1. Effect of adsorbent dosage.** The effect of initial catalyst concentration on the decolorization of MB was examined by varying the catalyst amount from 0.5–2 mg at ambient temperature, neutral pH and dye initial concentration of 10<sup>-4</sup> M. As represented in Fig. 11, the maximum absorbance intensity of MB at 664 nm did not change over time after the addition of only NaBH<sub>4</sub> solution, which confirms that the AgNP catalyst is necessary in the reduction reaction. When the amount of catalyst was increased from 0.5 to 2 mg (Fig. 12), a gradual decrease in the characteristic absorption peak of MB was observed and the catalytic efficiency was found to be increasing. AgNPs (0.5, 1, 1.5 and 2 mg) degrade about 98% MB in 15, 8, 4, and 2 minutes, respectively. The maximum degradation (98%) was achieved at 2 mg in just 2 min, whereas the minimum removal (28%) was observed at 0.5 mg over the same time period (Fig. 12a–d). This can be attributed to the

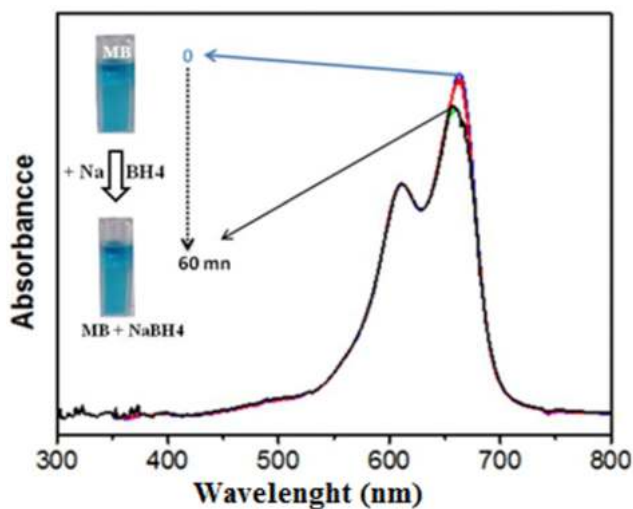


Fig. 11 Rate of degradation of MB without AgNPs.

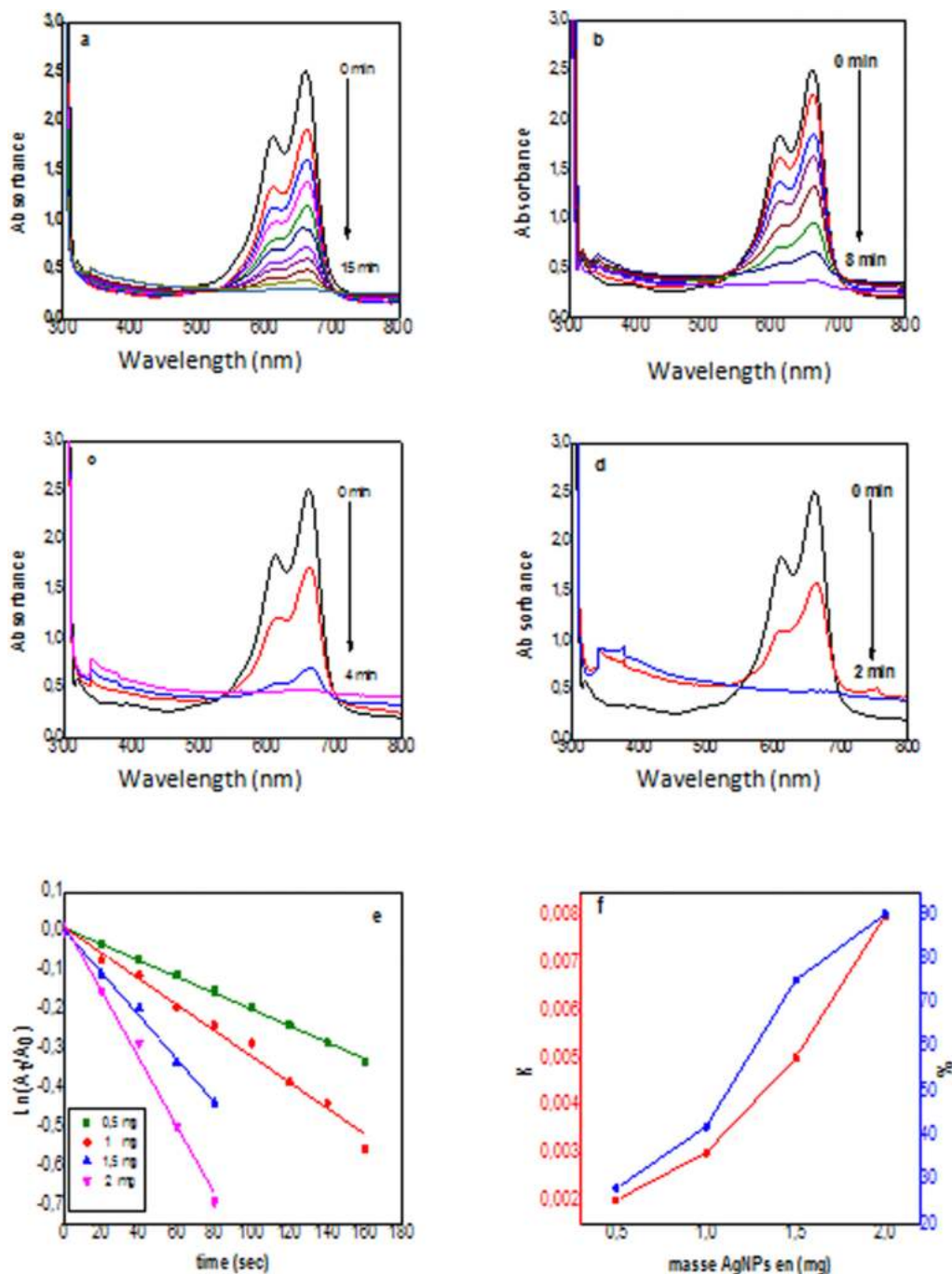


Fig. 12 UV-Vis spectra of the decolourization of MB ( $10^{-4}$  mol L $^{-1}$ ) catalyzed by NaBH $_4$  (5 mM) and AgNPs (a: 0.5 mg, b: 1 mg, c: 1.5 mg and d: 2 mg); (e and f) the kinetic first-order fit of the time trace at  $\lambda = 664$ .

fact that the high concentration of AgNPs would increase the number of active sites on the catalyst surface and thereby accelerate the transfer of electrons and reactive hydrogens from the BH $_4^-$  donor to the acceptor MB during the adsorption process of the dye molecules onto the catalytic surface.<sup>40</sup> Therefore, the high dosage could improve the degradation efficiency of the MB dye. The kinetics of degradation were governed by  $\ln(A_0/A_t) = kt$ , where  $k$  is the apparent rate constant and the linear nature of the plot for degradation of MB dye

revealed a pseudo-first-order reaction (Fig. 12e). The calculated degradation rate constant enhanced by 4 times (from  $2 \times 10^{-3}$  min $^{-1}$  to  $8 \times 10^{-3}$  min $^{-1}$ ) when the dose of AgNPs increased from 0.5 mg to 2 mg. This finding indicated that 2 mg mL $^{-1}$  of AgNPs can be used for further experiments (Fig. 12f).

**3.10.2. Effect of initial dye concentration.** The impact of the initial MB dye concentration on the degradation process was monitored at a fixed adsorbent dosage (2 mg mL $^{-1}$ ),

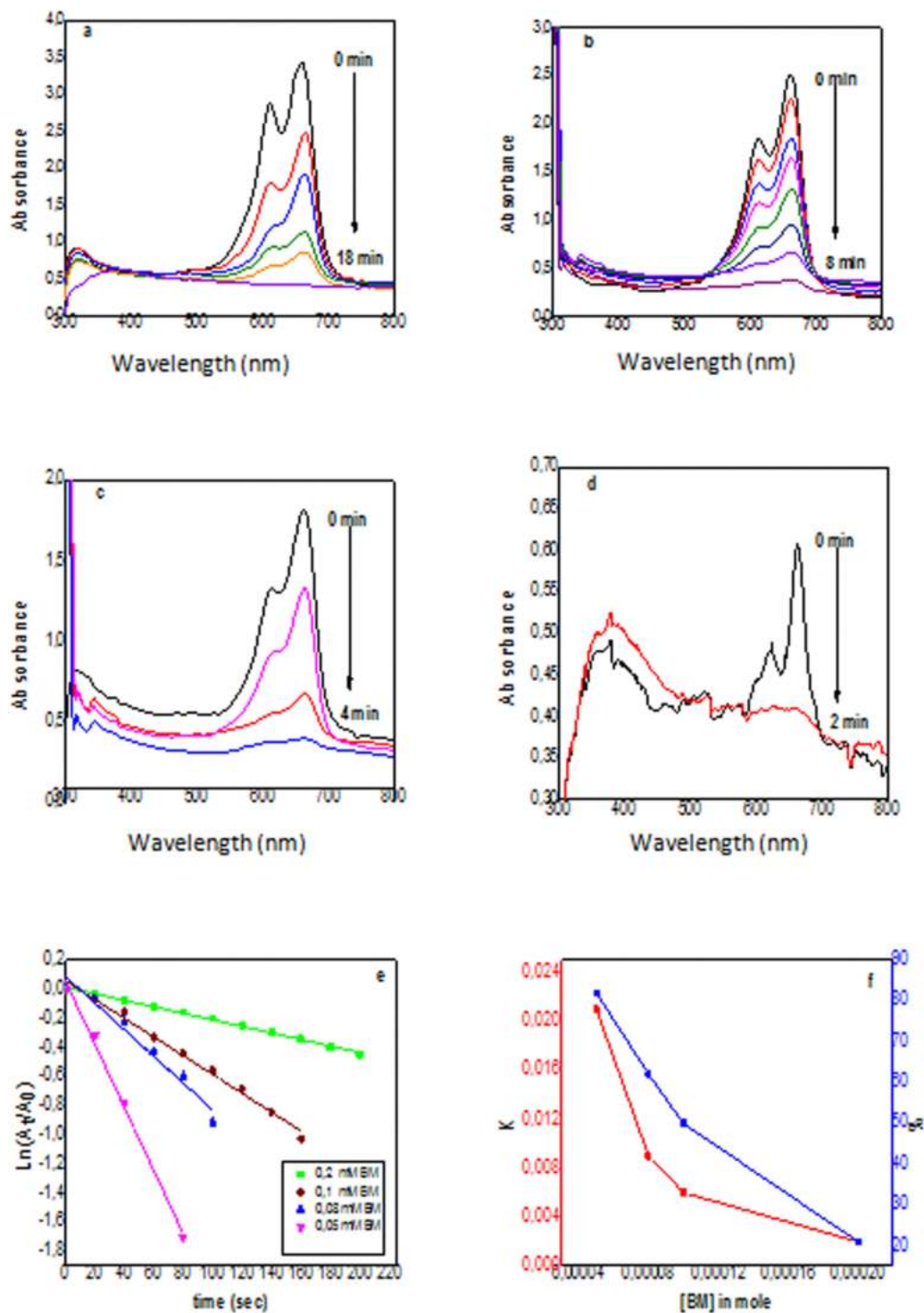


Fig. 13 UV-Visible absorption spectra as a function of time for the catalytic degradation of methylene blue at different concentrations, (a) 0.2 mM, (b) 0.1 mM, (c) 0.08 mM and (d) 0.05 mM, and (e and f) the first-order kinetic model of MB reduction.

contact time (2 min) and pH (neutral). As shown in Fig. 13, the degradation process decreased with increasing initial MB concentration ( $5 \times 10^{-5}$ – $2 \times 10^{-4}$  M). After 2 min of reaction, nearly 95% of MB was removed by AgNPs at the initial dye concentration of  $5 \times 10^{-5}$  M, while the removal efficiency decreased to 25% as the initial dye concentration increased

to  $2 \times 10^{-4}$  M. Therefore, the removal efficiency of MB dye could be enhanced by the lower initial concentration of the dye. This might be ascribed to increased dye molecule adsorption onto the catalyst surface; as a result, adsorption of  $\text{OH}^-$  is decreased, and therefore the formation of the  $\text{OH}^\bullet$  radical is reduced. Fig. 13e displays the  $\ln(A_t/A_0)$  vs. time plots attained

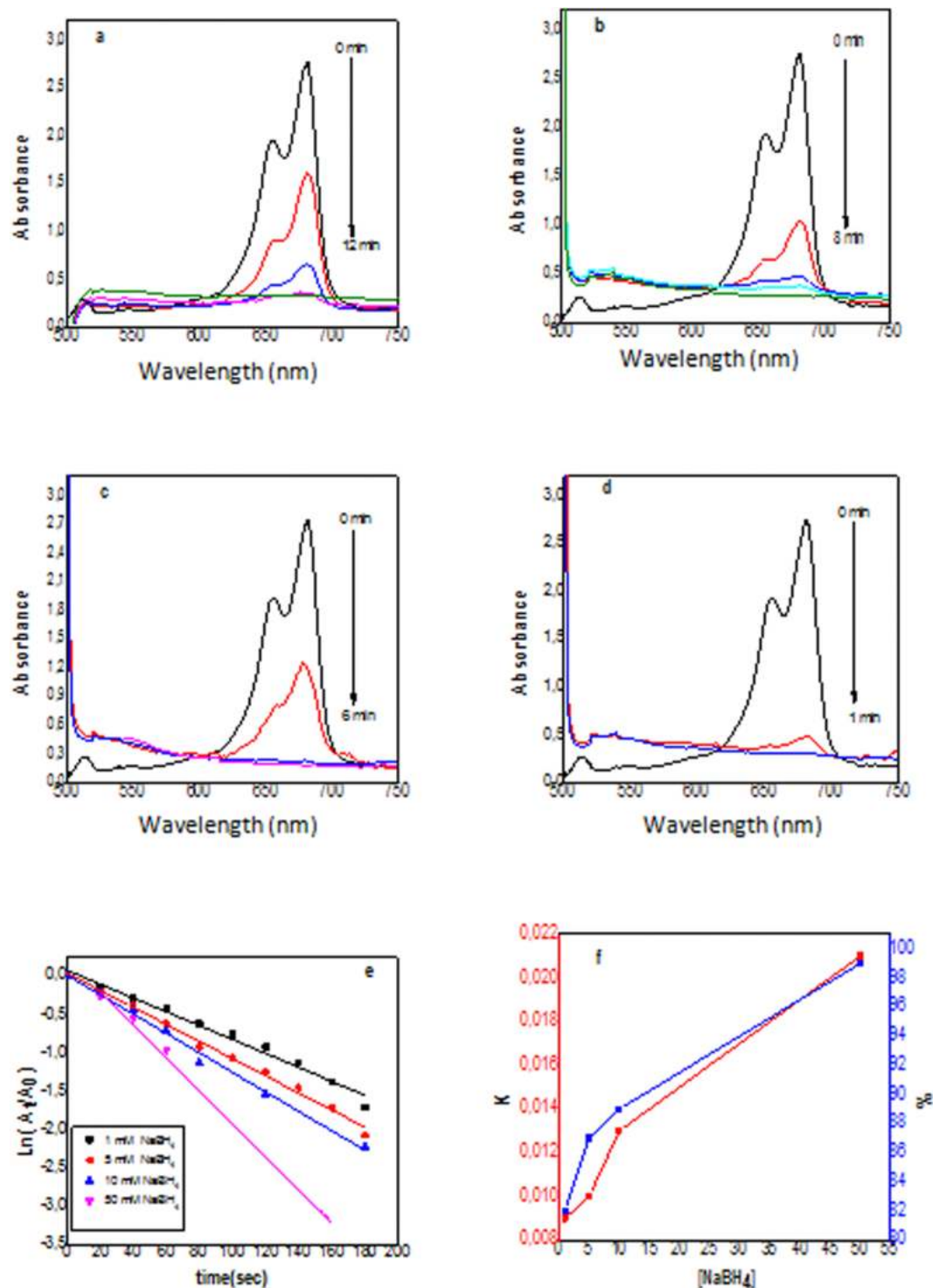


Fig. 14 Variation of the full spectrum of MB at different concentrations of NaBH<sub>4</sub> in the presence of AgNPs, (a) 1 mM, (b) 5 mM, (c) 10 mM and (d) 50 mM. (e and f) The first-order kinetic model of MB reduction.

during the catalytic degradation with different MB dye concentrations. From the obtained results, it is well accepted that the decolorization of MB is consistent with pseudo first-order kinetics. As it can be observed, the rate constant  $k$  enhanced by 10 times (from  $2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  to  $1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) when the

initial concentration of MB dye decreased from  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  to  $5 \times 10^{-5}$ , respectively.

**3.10.3. Effect of NaBH<sub>4</sub> concentration.** The effect of NaBH<sub>4</sub> concentration in MB degradation was tested with three different concentrations of NaBH<sub>4</sub> (1, 5, 10, and 50 mM) at MB



concentration of  $10^{-4}$  M. As depicted in Fig. 14, the degradation efficiency of MB increases with an increase in  $\text{NaBH}_4$  concentration. Higher degradation efficiency was obtained using higher  $\text{NaBH}_4$  concentration; the degradation reaches 100% in 1 min for the initial concentration of 50 mM. When the initial concentration was decreased to 10, 5 and 1 mM, the degradation efficiencies were even slower and reached 100% within 4, 8 and 18 min respectively. Fig. 14e displays the  $\ln(A_0/A_t)$  vs. time plots attained during the catalytic experiment with different  $\text{NaBH}_4$  concentrations; it can be observed that the degradation kinetics of MB dye obeyed a pseudo-first order kinetics. The catalytic rate constants for MB at different concentrations of  $\text{NaBH}_4$  (1, 5, 10 and 50 mM) were 0.009, 0.01, 0.013 and  $0.021 \text{ min}^{-1}$ , respectively.

## 4. Conclusion

In this study a safe and efficient procedure for preparing AgNPs *via* an aqueous leaf extract of *Mentha aquatica* was reported. The biosynthesized AgNPs were nearly spherical and ranged from 20 to 30 nm. Based on the FTIR results, phyto-constituents present in *Mentha aquatica* were proposed to be responsible for the reduction of silver ions and stabilization of the produced AgNPs. Furthermore, the XRD patterns attested the crystalline nature of the AgNPs, and their elemental composition was found to be dominated by carbon, nitrogen and oxygen. The evaluation of the antimicrobial and antioxidant activities of these nanoparticles demonstrated that they displayed significant antimicrobial activity against Gram positive bacteria as well as promising antioxidant potency with a maximum efficacy of 83% at the maximum concentration ( $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). The catalytic behavior of the AgNPs was investigated using methylene blue degradation. The results show that the catalytic degradation of MB reached 98% under the optimum reaction conditions. Hence, AgNPs could be considered as a potential compound in antimicrobial, antioxidant and dye removal research towards environmental remediation.

## Data availability

All data supporting the findings of this study are available within the article, or available from the corresponding authors upon request.

## Authors' contributions

Smain Bousalem conceived the idea and planned the experiment. Yousra Taieb Amara performed the experiment, wrote the main manuscript and contributed to data analysis. Mohammed Beldjilali provided constructive suggestions for results and discussion. Ilyes Chikhi, Fatima Zohra Kermezli and Lahcen Belarbi helped in data analysis. Inas Taha and Issam Ismail did TEM characterization.

## Consent to publish

In the present study, there was no person's data in any form.

## Conflicts of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

## References

- 1 T. Kamal, A. M. Asiri and N. Ali, Catalytic reduction of 4-nitrophenol and methylene blue pollutants in water by copper and nickel nanoparticles decorated polymer sponges, *Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, **261**, 12019.
- 2 S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi and B. Zolfaghari, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods, *Res. Pharm. Sci.*, 2014, **9**, 385–406.
- 3 J. Annamalai and T. Nallamuthu, Green synthesis of silver nanoparticles: characterization and determination of anti-bacterial potency, *Appl. Nanosci.*, 2016, **6**, 259–265.
- 4 L. P. Silva, A. P. Silveira, C. C. Bonatto, I. G. Reis and P. V. Milreu, Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agents: Past, Present, and Future, in *Nanostructures for Antimicrobial Therapy: Nanostructures in Therapeutic Medicine Series*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2017, pp. 577–596.
- 5 A. A. Yaqoob, H. Ahmad, T. Parveen, A. Ahmad, M. Oves, I. M. I. Ismail, H. A. Qari, K. Umar and M. N. Mohamad Ibrahim, Recent Advances in Metal Decorated Nanomaterials and Their Various Biological Applications: A Review, *Front. Chem.*, 2020, **8**, 341.
- 6 S. Chouhan and S. Guleria, Green synthesis of AgNPs using Cannabis sativa leaf extract: characterization, antibacterial, anti-yeast and  $\alpha$ -amylase inhibitory activity, *Mater. Sci. Energy Technol.*, 2020, **3**, 536–544.
- 7 M. Mahak, R. H. Khalid and U. R. Reiaz, Synergistic effect of plant extract coupled silver nanoparticles in various therapeutic applications-present insights and bottlenecks, *Chemosphere*, 2022, **288**, 132527.
- 8 P. Makvandi, G. W. Ali, W. Abdel-Fattah and A. Borzacchiello, Hyaluronic acid/corn silk extract based injectable nanocomposite: a biomimetic antibacterial scaffold for bone tissue regeneration, *Mater. Sci. Eng., C*, 2020, **107**, 110195.
- 9 R. Tomescu, C. Kusko, D. Cristea, R. Calinoiu and C. Parvulescu, Nano-pillars metasurface modelled for perfect absorption at specific wavelengths in infrared spectral regime, *Solid State Electron. Lett.*, 2020, **2**, 146–150.
- 10 Z. Zhao, J. Ding, R. Zhu and H. Pang, The synthesis and electrochemical applications of core-shell MOFs and their derivatives, *J. Mater. Chem.*, 2019, **7**, 15519–15540.
- 11 Y. Wang and Y. Xia, Bottom-up and top-down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals, *Nano Lett.*, 2014, **4**, 2047–2050.
- 12 A. Singh and K. Kaur, Biological and Physical Applications of Silver Nanoparticles with Emerging Trends of Green

- Synthesis, in *Synthesis of Silver Nanoparticles*, IntechOpen Limited, London, UK, 2018, pp. 15–20.
- 13 D. Bamal, A. Singh and G. Chaudhary, *et al.*, Silver nanoparticles biosynthesis, characterization, antimicrobial activities, applications, cytotoxicity and safety issues: an updated review, *Nanomaterials*, 2021, **11**, 2086.
  - 14 D. Chugh, V. S. Viswamalya and B. Das, Green synthesis of silver nanoparticles with algae and the importance of capping agents in the process, *J. Genet. Eng. Biotechnol.*, 2021, **19**, 126.
  - 15 Q. Li, T. Feng and H. Li, *et al.*, Green synthesis of silver nanoparticles using endophytic bacterium *Bacillus zanthoxyli* GBE11 and their antimicrobial activity, *Biomass. Conv. Bioref.*, 2022, DOI: [10.1007/s13399-022-03266-7](https://doi.org/10.1007/s13399-022-03266-7).
  - 16 N. S. Alharbi, N. S. Alsubhi and A. I. Felimban, Green synthesis of silver nanoparticles using medicinal plants: characterization and application, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, 2022, **15**, 109–124.
  - 17 A. C. Paiva-Santos, A. M. Herdade, C. Guerra, D. Peixoto, M. Pereira-Silva, M. Zeinali, F. Mascarenhas-Melo, A. Paranhos and F. Veiga, Plant-mediated green synthesis of metal-based nanoparticles for dermatopharmaceutical and cosmetic applications, *Int. J. Pharm.*, 2021, **597**, 120311.
  - 18 M. R. Bindhu, M. Umadevi, G. A. Esmail, N. A. Al-Dhabi and M. V. Arasu, Green synthesis and characterization of silver nanoparticles from *Moringa oleifera* flower and assessment of antimicrobial and sensing properties, *J. Photochem. Photobiol., B*, 2020, **205**, 111836.
  - 19 S. Donga and C. S. Facile, Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Mangifera Indica* Seed Aqueous Extract and Its Antimicrobial, Antioxidant and Cytotoxic Potential (3-in-1 System), *Artif. Cells, Nanomed., Biotechnol.*, 2021, **49**, 292–302.
  - 20 R. Renuka, D. Renuka, K. Sivakami, M. Thilagavathi, T. Uthrakumar and R. Kaviyarasu, Biosynthesis of silver nanoparticles using *Phyllanthus emblica* fruit extract for antimicrobial application, *Biocatal. Agricult. Biotechnol.*, 2020, **24**, 101567.
  - 21 B. Djamila, K. Fatima Zohra, K. Lahcen and R. Fatima Zohra, Drying methods affect the extracts and essential oil of *Mentha aquatica* L, *Food Biosci.*, 2021, **41**, 101007.
  - 22 N. Mohaddesi and H. Koohsari, Evaluation of Antibacterial Activity and Chemical Composition Determination of Essential Oil of *Mentha aquatica* Collected from north of Iran, *J. Food Res.*, 2021, **30**, 199–210.
  - 23 E. H. Hamid, B. Moncef, B. Assia, T. Hind and B. Rachid, Phytochemical screening of a medicinal plant: *Mentha spicata* L, *Am. J. Innovative Res. Appl. Sci.*, 2018, **12**, 2429–5396.
  - 24 J. Kassi, B. B. Amian, D. Ballo, F. Kabrana, D. Ssissouma and A. Adjou, Evaluation du pouvoir antioxydant et de la teneur en polyphénols totaux de six plantes médicinales utilisées dans le traitement des maladies cardiovasculaires, *J. Appl. Biosci.*, 2020, **53**, 15788–15797.
  - 25 B. Mohammed, M. Khaled, K. Yasmina, C. Wahiba, B. Lahcène and B. Smain, Antibacterial and Antifungal Efficacy of Silver Nanoparticles Biosynthesized Using Leaf Extract of *Thymus algeriensis*, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2020, **30**, 2126–2133.
  - 26 W. J. Aziz and H. A. Jassim, A novel study of pH influence on Ag nanoparticles size with antibacterial and antifungal activity using green synthesis, *World Sci. News*, 2018, **97**, 139–152.
  - 27 N. Manosalva, G. Tortella, M. C. Diez, H. Schalchli, A. B. Seabra, N. Durán and O. Rubilar, Green synthesis of silver nanoparticles: effect of synthesis reaction parameters on antimicrobial activity, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 2019, **35**, 88.
  - 28 W. M. Walelign and T. B. Legesse, Green synthesis of silver nanoparticles using *Hagenia abyssinica* (Bruce) J.F. Gmel plant leaf extract and their antibacterial and anti-oxidant activities, *Heliyon*, 2021, **7**, 08459.
  - 29 J. Bilal and Z. Rehman Mashwan, Synergistic Effects of Physicochemical Parameters on Bio-Fabrication of Mint Silver Nanoparticles: Structural Evaluation and Action Against HCT116 Colon Cancer Cells, *Int. J. Nanomed.*, 2020, **15**, 3621–3637.
  - 30 L. R. Patil, A. R. Shet, G. Lohar, B. Tennalli, A. Sharanappa and V. S. Hombalimath, Optimization of process parameters for synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *tridax procumbent* and its biotechnological applications, *Int. J. Sci. Technol. Res.*, 2020, **9**, 1050–1056.
  - 31 A. A. Ashour, D. Raafat, H. M. El-Gowell and A. H. El-Kamel, Green synthesis of silver nanoparticles using cranberry powder aqueous extract: characterization and antimicrobial properties, *Int. J. Nanomed.*, 2015, **10**, 7207–7221.
  - 32 Z. Hashemi, M. A. Ebrahimzadeh, P. Biparva, S. Mortazavi-Derazkola, H. R. Goli, F. Sadeghian, M. Kardan and A. Raffei, Biogenic Silver and Zero-Valent Iron Nanoparticles by *Feijoa*: Biosynthesis, Characterization, Cytotoxic, Antibacterial and Antioxidant Activities, *Anticancer. Agents Med. Chem.*, 2020, **20**, 1673–1687.
  - 33 I. Fierascu, M. I. Georgiev, A. Ortan, R. C. Fierascu, S. M. Avramescu, D. Ionescu, A. Sutan, A. Brinzan and L. M. Ditu, Phyto-mediated metallic nano-architectures via *Melissa officinalis* L.: synthesis, characterization and biological properties, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 12428.
  - 34 K. Tahir, S. Nazir, A. Ahmad, B. Li, A. U. Khan, Z. U. H. Khan, F. U. Khan, K. U. Khan, A. Khan and A. U. Rahman, Facile and green synthesis of phytochemicals capped platinum nanoparticles and in vitro their superior antibacterial activity, *J. Photochem. Photobiol., B*, 2017, **166**, 246–251.
  - 35 M. M. H. Khalil, Green synthesis of silver nanoparticles using olive leaf extract and its antibacterial activity, *Arab. J. Chem.*, 2014, **7**, 1131–1139.
  - 36 M. A. Rather, P. J. Deori and K. Gupta, Ecofriendly phytofabrication of silver nanoparticles using aqueous extract of *Cuphea carthagenensis* and their antioxidant potential and antibacterial activity against clinically important human pathogens, *Chemosphere*, 2022, **300**, 134497.

- 37 N. E. A. El-Naggar, M. H. Hussein, S. A. Shaaban-Dessuuki and S. R. Dalal, Production, extraction and characterization of *Chlorella vulgaris* soluble polysaccharides and their applications in AgNPs biosynthesis and biostimulation of plant growth, *Sci. Rep.*, 2020, **10**(1), 1–19.
- 38 A. O. Akintola, B. D. Kehinde, P. B. Ayoola, A. G. Adewoyin, O. T. Adedosu, J. F. Ajayi and S. B. Ogunsona, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2020, **805**, 012004.
- 39 S. Debashish, K. Devanshi, K. Amit, A. Celi, B. Jitendra, P. Jyoti, D. Harish and D. Kinshuk, Green and scalable synthesis of nanosilver loaded silica microparticles by spray-drying: application as antibacterial agent, catalyst and SERSsubstrate, *Appl. Nanosci.*, 2019, **9**, 1925–1937.
- 40 A. A. Hadi, Y. Ng and M. Shamsuddin, Green synthesis of silver nanoparticles using *Diplazium esculentum* extract: catalytic reduction of methylene blue and antibacterial activities, *Chem. Pap.*, 2022, **76**, 65–77.