

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE CENTRE UNIVERSITAIRE BELHADJ BOUCHAIB D'AÏN-
TEMOUCHENT



Institut des Sciences
Département de Sciences de la Matière
Filière: Chimie
Mémoire
Pour l'Obtention du Diplôme de Master
Spécialité Chimie Macromoléculaire
Thème:

**SYNTHESE VERTE DES NANOPARTICULES
D'ARGENT APPLICATION A LA DEGRADATION DU
BLEU DE MEHYLENE**

Présenté par:

M^{elle}: BENMEHIEMDA Yamina
Et
M^{me}: BENSAFI Nourelhouda

Soutenu en 26 /06/ 2018

Devant le jury composé de :

Président : **Mr. Belarbi Lahcen** (Professeur) C.U.B.B.A.

Examineurs : **Mr. Mekhissi Khaled** (M.A) C.U.B.B.A.

Mme. Remdani Nassima (M.C.B) C.U.B.B.A

Encadrant: **Mr. Boussalem Smain** (Professeur) C.U.B.B.A.

Année Universitaire: 2017-2018

Remerciements:

Nous remercions Dieu de nous avoir aidé et illuminé notre voie vers le savoir et l'éducation, et qui a permis que ce modeste travail voit le jour.

Nous allons essayer à trouver les mots justes pour exprimer spécifiquement nos reconnaissances à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

Nos plus vifs remerciements vont à notre encadreur Professeur BOUSSALEM SMAÏN pour sa disponibilité, la qualité de son encadrement et ses conseils, nous voudrions tout d'abord le remercier d'avoir accepté si gentiment d'être notre encadreur de mémoire
Veillez agréer l'expression de profonds respects.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur BELARBI Lahcène Pour l'honneur qu'il nous a fait en participant à ce jury de mémoire au point d'en être le président.

Nous voudrions exprimer nos remerciements et notre gratitude à
Mme

S. RAMDANI et à M. K. MEKHISSI. Pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail et pour avoir accepté de le juger.

Acceptez notre très haute considération.

Nous remercions également BELDJILALI MOHAMED UN merci à tous l'ensemble des membres du laboratoire
Enfin, nous remercions fortement notre familles pour leur présence dont les encouragements et le soutien ont été indispensable à l'aboutissement de notre études, et que sans elles nous n'auraient jamais pu réussir.

DEDICACES

De la part: BENMEHIEMDA YAMINA.

*Je dédie ce modeste travail tout particulier à mes êtres chers qui
comptent le plus au monde pour moi, et sans qui je n'aurai jamais
parcouru tout ce chemin:*

*Mes parents, Il m'est difficile à trouver les mots justes pour vous
exprimer mon énorme amour, ma gratitude et mon respect. Sachez
que sans vous je ne Suis rien.*

*Merci pour votre présence à mes cotés, votre soutien au cours de mes
études et pour tout ce que vous m'avez offert pour en arriver là.*

Je ne pourrais jamais vous récompenser.

Je vous adore

A mon frère, mes sœurs, ma grande famille et ma très cher BENSAFI

Nour elhouda,

Merci à tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin.

A tous ceux qui compte pour moi...

DEDICACES

De la part: BENSAFI NOUR ELHOUDA.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de nombreuses personnes qui par leur aides, leurs conseils, leurs support inconditionnel, leur amitié ou leur affection m'ont encouragé à aller jusqu'au bout de la démarche entreprise. Que toutes ces personnes trouvent ici l'exception de ma vive reconnaissance

Je dédie ce modeste travail

A ma chère mère

A mon cher mari

A mon cher frère

A mes sœurs et mes belles sœurs

A ma niece Sara

A mes cousines Nabila et Romaiissaa et Asmaa

A mon beau-père

A toute la famille Bensafi et la famille Zenasni et la famille hamdoune

A mon amie

Benmehimeda Yamina

A mes collègues de la promotion 2017/2018.

SOMMAIRE:

INTRODUCTION GÉNÉRALE:	1
CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I L'ARGENT DU MÉTAL AUX NANOPARTICULES:	3
I.1 INTRODUCTION:	3
I.2 PROPRIÉTÉS DE L'ARGENT :	3
I.2.1 Propriétés chimiques:	4
I.3 PROPRIÉTÉS DES NANOPARTICULES:	5
I.3.1 Propriétés optiques des nanoparticules:.....	5
I.3.2 Propriété catalytique des nanoparticules:	6
I.4 SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'ARGENT :	6
I.4.1 Méthodes physiques:	8
I.4.2 Méthodes chimiques :.....	8
I.4.3 Méthodes biologiques :.....	9
I.4.4 Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent :	9
I.4.5 Réduction d'une solution d'ions Ag ⁺ :	10
I.5 STABILISATION DES NANOPARTICULES D'ARGENT:	14
I.6 APPLICATIONS DES NANOPARTICULES D'ARGENT:	14
I.6.1 Emballages alimentaires antibactériens :.....	15
I.6.2 Pansement.....	15
I.6.3 Biomedicine.....	16
I.7 MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES D'ARGENT:	17
I.7.1 La spectroscopie UV-Visible :	17
I.7.2 La diffraction des rayons X (DRX) :	17
REFERENCE:	19
CHAPITRE II: SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES D'ARGENT	
II INTRODUCTION:	24
II.1 DESCRIPTION DE LA PLANTE:	24
II.2 Protocol expérimentale:.....	25
II.2.1 Biosynthèse des nanoparticules d'argent:.....	25
II.2.2 PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA FORMATION DES NANOPARTICULES D'ARGENT:	27
II.2.3 Stabilisation des nanoparticules:.....	33
II.3 APPLICATIONS DES NANOPARTICULES D'ARGENT POUR LA DU BLEU MÉTHYLÈNE:	33
CONCLUSION:	35
CONCLUSION GÉNÉRALE	
RÉSUMÉ	

Liste des abréviations:

AgNPs: Nanoparticules d'argent.

Ag: Argent pur.

Ag⁺: ion argent.

Ag₂O: oxyde d'argent.

AgCl: Chlorure d'argent.

Ag₂S : Sulfure d'argent.

AgNO₃ : Nitrate d'argent.

(NADH): Nicotinamide adénine dinucléotide.

λ: longueur d'onde.

(DMF): N, N-diméthylformamide.

(NaBH₄): borohydrure de sodium.

DRX: diffraction des rayons X.

Listes des figures:

Figure 1: résonance des plasmon localize.....	5
Figure 2: Réaction d'époxydation de l'éthylène catalysée par des nanoparticules d'argent.....	6
Figure 3 : Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques.	7
Figure 4: Deux processus de synthèse majeurs de nanoparticules métalliques [23].	7
Figure 5: Méthodes pour la Synthèse de nanoparticules d'argent.	9
Figure 6: Mécanisme de formation des colloïdes par réduction d'un sel métallique.	10
Figure 7: principe de la synthèse de nanoparticules d'argent par la méthode chimique.	11
Figure 8: la réduction de l'ion argent, l'agglomération et la stabilisation pour former une particule de taille nanométrique.....	13
Figure 9 : les principaux types de composés présents dans les plantes capables de réduire les ions métalliques	13
Figure 10: Schéma de stabilisation stérique et électrostatique.	14
Figure 11: les applications des AgNPs.	14
Figure 12: application des nanoparticules (Emballages alimentaires antibactériens)	15
Figure 13: Représentation schématique de l'oscillation du nuage des électrons de conduction (plasmode surface localisé) pour une sphère métallique soumise à un champ électrique [KELLY 2003].....	17
Figure 14: Diffractogrammes de nanoparticules d'argent.	18
Figure 15: plante utilisée.....	24
Figure 16: Synthèse des nanoparticules d'argent.....	25
Figure 17: Spectre d'absorbance de nanoparticule D'argent.....	26
Figure 18: Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent.....	27
Figure 19: Changement de la couleur de la solution en fonction de temps	28
Figure 20: Evolution du spectre d'absorption des AgNPs avec le temps.	28
Figure 21: influence du pH sur la formation des AgNPs.....	29
Figure 22: Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent dans le milieu basique	30
Figure 23: Influence de la concentration sur la formation des AgNPs	31

Figure 24: Influence de la température sur les spectres UV-Vis des AgNPs.	32
Figure 25: Mécanisme de stabilisation d'Ag	33
Figure 26: Spectre UV- visible du colorant bleu de méthylène étudié de concentration connue.	34
Figure 27: Spectre UV- visible montrant la dégradation de bleu de méthylène.....	34

Liste des tableaux:

Tableau 1: les propriétés caractéristiques de l'argent.....	4
Tableau 2: Les agents réducteurs chimique et biologique.....	12
Tableau 3: optimisation des paramètres de synthèses.....	26
Tableau 4: effet de concentration d'AgNO ₃ sur la formation d'AgNP.	30
Tableau 5: l'influence de température sur la formation des AgNPs.....	31

Introduction générale:

Les nanosciences et les nanotechnologies représentent l'un des développements les plus prometteurs des sciences de la matière. L'intérêt croissant porté à ces systèmes provient en raison de leurs propriétés physiques et chimiques remarquables et particulières opérant à cette échelle, très différentes de celles du même matériau à l'état massif ou à l'état atomique. Prenons l'exemple des métaux nobles (Ag, Au, Cu) ont trouve de nombreuses applications dans divers domaines. Généralement les nanoparticules métalliques sont traditionnellement synthétisées par des techniques physiques ou chimiques humides, où les produits chimiques utilisés sont souvent toxiques et inflammables.

Notre travail fait dans le but de décrire une voie simple, peu couteuse et respectueuse de l'homme et environnement permettant de préparer des nanoparticules d'argent en dispersion aqueuse en utilisant l'extrait d'une plante

Ce travail est organisé en deux chapitres reprenant cette démarche:

Le premier chapitre précise une étude bibliographique générale sur les nanoparticules d'Ag, leurs méthodes de synthèse a été réalisé et leurs propriétés. Ensuite, nous présenterons les principales voies de synthèses des nanoparticules d'Ag en se basant sur la biosynthèse et leurs différentes applications.

Au deuxième chapitre, nous commencerons par exposer la plante que nous allons l'utiliser. Par la suite, nous présenterons la procédure de synthèse des nanoparticules d'Ag, aussi L'influence des paramètres de synthèse sur AgNPs résultantes. Ensuite, nous discuterons de la synthèse des AgNPs (caractérisations) en suivant en temps réel les cinétiques de croissance de ces AgNPs par spectroscopie UV-Visible. Nous montrerons ainsi l'application de ces nanoparticules synthétisés.

Chapitre I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Faire toujours plus petit pour mieux connaître et utiliser la matière, pour être plus rapide, pour être moins cher...

Faire plus petit, c'est travailler avec les atomes, les utiliser et les manipuler. Les nanotechnologies constituent un champ de recherches et de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir de procédés permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire ou supra moléculaire, à des échelles caractéristiques comprises approximativement entre 1 et 100 nanomètres [1].

Les nanoparticules sont souvent appelées particules avec une taille maximale de 100 nm. L'intérêt pour nanoparticules d'argent n'a cessé de croître ces vingt dernières années. Cette caractéristique dimensionnelle confère à ces matériaux des propriétés ou des comportements particuliers, utilisés notamment pour de nouvelles applications technologiques [2]. En effet, les nanoparticules d'argent possèdent des propriétés magnétiques, optiques, électroniques, catalytiques et biologiques uniques, différentes de celles du matériau massif ou de la molécule, liées à leur taille et à leur forme. Les propriétés des nanoparticules d'argent varient notamment selon leur composition chimique, leur taille, leur surface spécifique, l'état de surface, ou encore la forme du nano-objet considéré [3].

Désormais, les nanoparticules d'argent ne sont plus seulement confinées dans les laboratoires de recherche, mais sont aujourd'hui intégrées dans de nombreux procédés industriels et participent à la composition d'une grande variété de produits ou systèmes utilisés dans la vie courante (crèmes solaires, textiles, aliments, domaine des transports, etc.). Ces nanoparticules sont présentes dans des secteurs aussi variés que le bâtiment, l'automobile, l'emballage, la chimie, l'environnement, l'électronique, le stockage et la production de l'énergie ou la santé [4].

Différentes méthodes (physique, chimique, biologique) permettent leur fabrication. Un effort important a notamment été porté sur le développement et l'amélioration des méthodes de synthèse biologique ou notre environnement possède des variétés de plantes et de micro-organismes, les champignons bactériens et les enzymes pour la synthèse de nanoparticules d'argent qu'ils offrent de nombreux avantages tels que l'éco-conivialité et beaucoup de compatibilité pour les applications pharmaceutiques et autres applications biomédicales car aucun produit chimique toxique n'a été utilisé pour la synthèse des nanoparticules

I L'argent du métal aux nanoparticules:

I.1 Introduction:

L'argent est un élément chimique métallique de symbole Ag, il est utilisé principalement dans les industries électronique, électrique, en bijouterie et dans le domaine de la photographie[5]. Il possède des propriétés germicides et bactéricides qui seraient connues depuis l'Antiquité. En effet, les Grecs, les Perses et les Romains utilisaient déjà de la vaisselle en argent, et la tradition de fabriquer des ustensiles de cuisine en plaqué argent s'est perpétuée jusqu'à nos jours [6]. Les pionniers américains auraient eu pour coutume de placer une pièce de monnaie en argent dans les bidons de lait pour en assurer la conservation (ibid.) [7]. Enfin, l'argent est un additif alimentaire industriel sous forme de colorant utilisé notamment en confiserie, sous le code E 174.

Selon les Amis de la Terre, l'argent a des propriétés différentes selon sa forme et sa taille, qui font l'objet de confusions dans la littérature non scientifique [8] Le nano-argent est un secteur-clé dans le développement actuel de nanotechnologies. Le nano-argent voit ses propriétés décuplées du fait de la très petite taille des particules, qui leur confère une surface de contact plus importante avec l'environnement.

Son caractère aseptisant est tel que certains le considèrent comme un biocide et que son homologation en tant que pesticide fait actuellement débat.

Le nano-argent a des propriétés biologiques qui sont significatif pour les produits de consommation, la nourriture la technologie (équipements de traitement des aliments, matériaux d'emballage stockage des aliments), textiles / tissus (vêtements ex-antimicrobiens) et médicaux applications (ex-produits de soins des plaies, conseils médicaux implantables). En outre, nano-argent a unique optique et physique propriétés qui sont censées avoir un grand potentiel pour des applications médicales (ex-diagnostic, l'administration de médicaments et l'imagerie).

I.2 Propriétés de l'argent:

L'argent (Ag) est le deuxième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique, c'est un métal noble plus réactif que l'or. Sa résistance mécanique peut être améliorée par addition de cuivre. Il a une photosensibles et sont utilisés en photographie [9].excellente conductivité, propriété utilisée en électronique. L'argent métallique se déforme facilement à froid, par martelage ou par étirement et il se cisèle facilement. Les sels d'argent sont

I.2.1 Propriétés chimiques:

L'argent est l'un des éléments de base qui composent notre planète. C'est un élément rare, mais naturel, un peu plus que l'or et très ductile et malléable. L'argent pur a la plus haute conductivité électrique et thermique de tous les métaux et a la plus faible résistance de contact [10]. L'argent peut être présent dans différents états d'oxydation: Ag^0 , Ag^{2+} , Ag^{3+} . Ces derniers sont les plus abondants, ces derniers étant instables dans l'environnement aquatique [11].

L'argent métallique lui-même est insoluble dans l'eau, mais les sels métalliques tels que AgNO_3 et AgCl sont solubles dans l'eau [12]. L'argent métallique est utilisé pour la prothèse et les attelles, les fongicides et le calage. Des composés d'argent solubles tels que des lames d'argent ont été utilisés dans le traitement de la maladie mentale, de l'épilepsie, de l'addition de nicotine, de la vascularité et des maladies infectieuses, y compris la syphilis et la gonorrhée [13].

I.2.2 Propriétés physiques: [14]

Tableau 1: les propriétés caractéristiques de l'argent.

Numéro atomique	47
Masse atomique	107,87
Configuration électronique	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$
Rayon atomique (nm)	0,153
Structure cristalline	CFC
Densité (g cm^{-3})	10,5
Température de fusion (K)	1235,43
Temperature d'ébullition (K)	2485
Première énergie d'ionisation (kJ mol^{-1})	758
Vitesse de Fermi (m/s)	$1.39 \cdot 10^6$
Energies de Fermi (ev)	5.49
Resistivité électrique ($\mu\Omega\text{cm}$)	1.59 (20°C)
Electronégativité	1.93
Conductivité électrique (Sm^{-1})	$63 \cdot 10^6$

I.3 Propriétés des nanoparticules:

Les particules dans le domaine nanométrique présentent des propriétés qui peuvent être radicalement différentes de celles des matériaux massifs. Deux effets sont à l'origine de cette différence. Le premier est lié à la forte proportion des atomes de surface. Pour les matériaux massifs, elle est négligeable. Pour les particules nanométriques, comme elles sont constituées de peu d'atomes, elles présentent des taux de surface élevés par rapport au volume. Les nanoparticules présentent des énergies de surfaces élevées, il en résulte une grande activité catalytique et des changements de propriétés intrinsèques.

Le deuxième effet lié à la réduction de taille est dû au petit volume de matière. Le confinement des particules élémentaires (électrons, photons, magnons) sur des distances comparables à leur longueur d'onde quantique induit des comportements nouveaux, ainsi conduit à des propriétés électroniques et optiques différentes de celles connues pour les matériaux massifs.

I.3.1 Propriétés optiques des nanoparticules:

La sensibilité d'un capteur optique. Base de nanoparticules (NP) métalliques sera directement liée aux propriétés optiques des NP et elle sera d'autant plus élevée que l'exaltation du champ sera importante. Il est donc primordial de pouvoir maîtriser cette exaltation à travers le contrôle de quelques paramètres clés liés à la géométrie et à la nature de la NP.

Une propriété majeure des métaux à l'échelle nanométrique est qu'ils présentent une résonance de plasmon localisée (figure1). [15] Lorsqu'ils sont excités par une onde électromagnétique de longueur d'onde adaptée (longueur d'onde λ beaucoup plus grande que la taille des particules), une polarisation induite paraît suite à la déformation du nuage électronique et il ya apparition de charges nettes à la surface. Ces charges du métal se mettent à osciller collectivement, et en phase. Un phénomène de résonance des plasmons de surface se produit, si la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations.

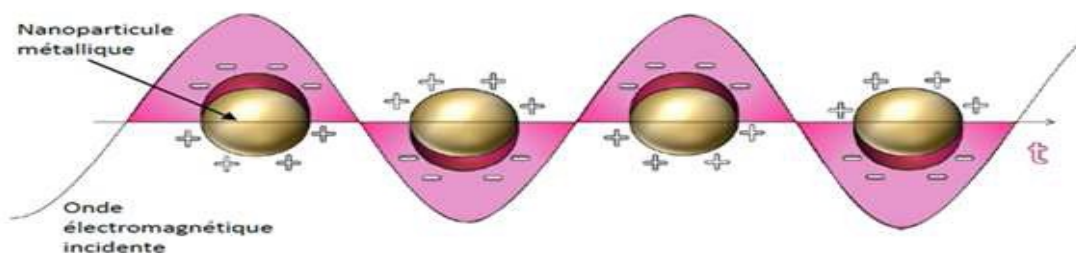


Figure 1: résonance des plasmon localize

I.3.2 Propriété catalytique des nanoparticules:

Au cours de ces dernières années et particulièrement après les travaux de R.A.VanSanten et al.[16]en 1987, les nanoparticules d'argent ont commencé à intéresser les chercheurs grâce à leurs propriétés catalytiques intéressantes.[17]les catalyseurs à base de nanoparticules d'Ag ont été employés dans de nombreuses réactions catalytiques telles que la synthèse du formaldéhyde l'élimination des NOx,[18]l'oxydant du méthane, l'oxydation sélective de l'ammoniac ,l'oxydation partielle de l'alcool benzylique et l'oxydation des oléfines.

Prenant la réaction d'époxydation catalysée à l'argent est bien connue et largement appliquée dans la production d'oxyde d'éthylène. AgNPs solubles dans le mélange éthanol / eau sont des catalyseurs supérieurs par rapport à un catalyseur Ag hétérogène classique. [19] Il est également intéressant de noter que l'argent a été étudié comme un substitut potentiel du platine comme cathode dans la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin, en raison de son activité raisonnablement élevée et de son faible coût. [20] De plus, les cathodes en argent ont été rapportées comme étant plus stables que les cathodes en platine à long terme.

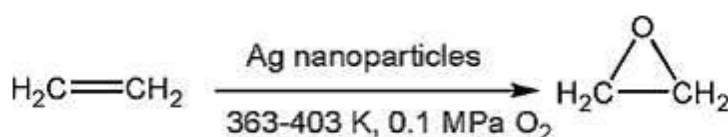


Figure 2: Réaction d'époxydation de l'éthylène catalysée par des nanoparticules d'argent.

I.4 Synthèse de nanoparticules d'argent:

La synthèse des nanoparticules d'argent intéresse beaucoup la communauté scientifique en raison de leur large gamme d'applications.

Généralement, les nanoparticules sont préparées par une variété de méthodes chimiques et physiques approches (i) la subdivision mécanique de métaux massifs (approche descendante – « top-down ») et (ii) la nucléation et la croissance d'atomes métalliques obtenus à partir de précurseurs (approche ascendante – « bottom-up »).Ce domaine étant relativement mature, il existe un grand nombre de revues, tant pour l'approche descendante [21] que pour l'approche ascendante [22].

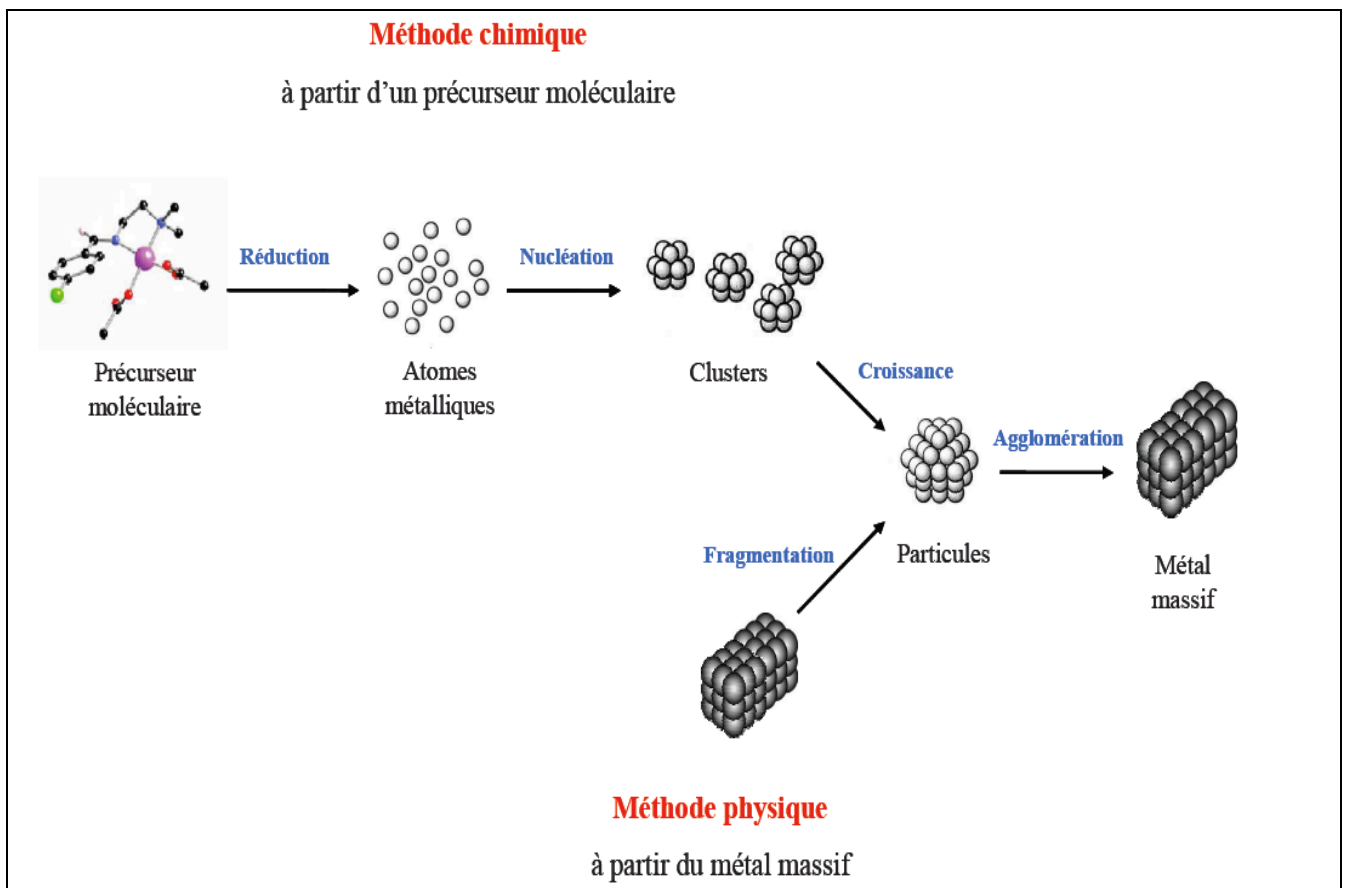


Figure 3 : Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques.

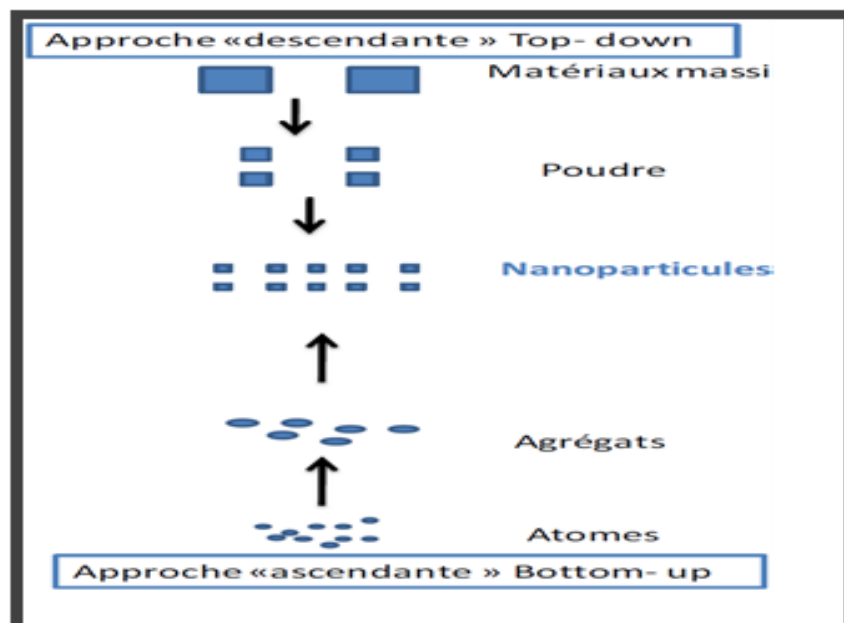


Figure 4: Deux processus de synthèse majeurs de nanoparticules métalliques [23].

I.4.1 Méthodes physiques:

Les méthodes mécaniques, telles que l'homogénéisation et le broyage ont été utilisés pour préparer des nanoparticules d'argent pour application antimicrobienne. Mais les nanoparticules d'argent obtenues ont formé des agrégats et ont montré un mauvais effet bactéricide et inhibiteur.

Dans les procédés physiques récents, les nanoparticules d'argent sont généralement synthétisées par évaporation-condensation. Une conception de la synthèse de nanoparticules d'argent par un processus de condensation de gaz inerte a été présentée dans une recherche [24].

L'argent a été chauffé avec une régulation de température faible pour produire des vapeurs, qui ont été rapidement refroidi à la surface de réservoir d'azote liquide dans une atmosphère réduite de gaz d'argon. Ils ont constaté que la source de température, le taux d'évaporation, et la pression de l'argon ont affecté considérablement la taille moyenne et la forme des particules.

L'ablation laser dans les liquides a reçu beaucoup d'attention comme nouvelle technique de production de nanoparticules d'argent [25]. D'une manière générale, les nanoparticules d'argent sont obtenues en bombardant une solution contenant les ions Ag^+ .

L'avantage de l'ablation laser par rapport à d'autres procédés classiques de la préparation des colloïdes métalliques est l'absence de réactifs chimiques dans la solution. Par conséquent, cette méthode produit des nanoparticules d'argent pures qui peuvent être utiles pour plusieurs applications

I.4.2 Méthodes chimiques:

Les méthodes chimiques de préparation de nanoparticules d'argent incluent La synthèse de nanoparticules par réduction chimique est la technique la plus utilisée pour former des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques [26]. De plus, parmi toutes les techniques de synthèse, elle offre le meilleur contrôle de taille, de forme et la meilleure versatilité [27]. Elle repose principalement sur l'utilisation de trois composants, soit (i) un précurseur métallique, (ii) un agent réducteur et (iii) un agent stabilisant. L'agent réducteur pourvoit les électrons nécessaires à la transformation chimique des précurseurs métalliques (Mn^{+X}) en atome métallique (M^0). On dit donc que l'agent réducteur s'oxyde (puisqu'il donne ses électrons) et réduit le précurseur métallique (puisque ce dernier reçoit les électrons).L'un des plus grands avantages de cette méthode est qu'une grande quantité de nanoparticules peut être synthétisé dans un court laps de temps.

I.4.3 Méthodes biologiques:

Les méthodes chimiques permettent la préparation de nanoparticules de taille uniforme et contrôlables; cependant elles emploient des solvants organiques présentant des risques potentiels pour l'environnement il a donc été nécessaire de recourir aux méthodes biologiques pour développer une approche respectueuse de l'environnement pour la synthèse de nanoparticules d'argent peut être réaliser en utilisant des microorganismes [28], des enzymes [29], et des plantes ou des extraits de plantes [30].

En outre, la réduction biologique est développée comme une méthode prometteuse en raison de ses avantages particuliers tels que des sources suffisantes de matériaux, des conditions de réaction modérées, et une bonne dispersion de nanoparticules ainsi que l'absence d'additifs chimiques et de sous-produits chimiques.

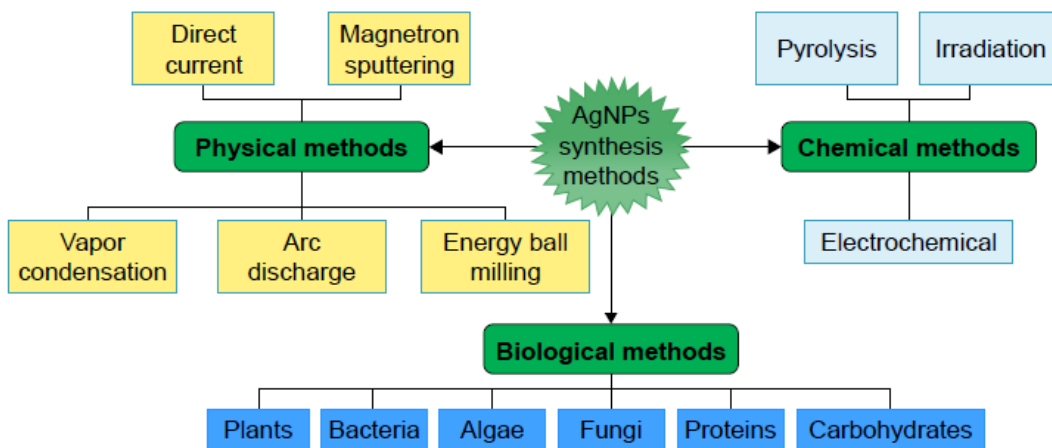


Figure 5: Méthodes pour la Synthèse de nanoparticules d'argent.

I.4.4 Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent:

Le processus de formation des nanoparticules en solution est très complexe, de nombreux paramètres étant susceptibles d'intervenir. Cependant, il est souvent vu comme la succession de plusieurs étapes. Donc il y a plusieurs facteurs impliqués dans la formation de nanoparticules telles que la température, la concentration et la nature des réactifs et du réducteur.

I.4.4.1 La nucléation:

Les précurseurs métalliques sont dissous puis réduits pour donner des atomes métalliques de valence zéro. La sursaturation élevée en atomes insolubles conduit à la formation de 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 nuclé 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 [31].

I.4.4.1 La croissance:

Les nuclé ayant atteint un rayon critique vont pouvoir croître par consommation des monomères se trouvant en solution. Cette étape de croissance est thermodynamiquement favorisée. Plus la concentration en atomes est importante plus les particules vont croître rapidement [32].

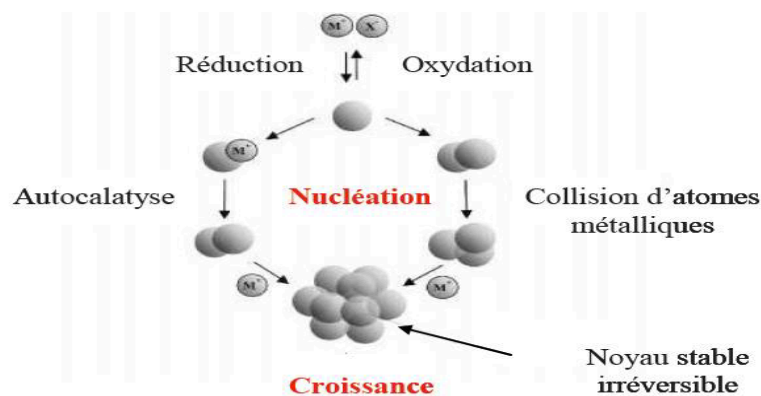


Figure 6: Mécanisme de formation des colloïdes par réduction d'un sel métallique.

I.4.4.2 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 étape peut intervenir : c'est le phénomène de mûrissement d'Oswald. Il s'agit de l'inter diffusion des atomes des plus petites particules vers les plus grosses [33].

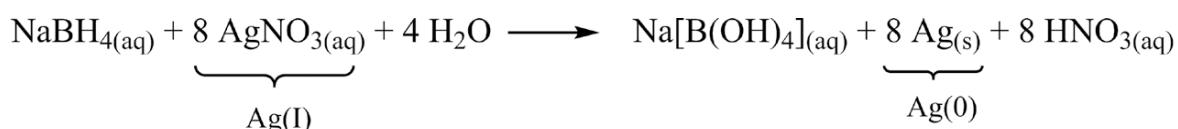
I.4.5 Réduction d'une solution d'ions Ag^+ :

❖ la réduction chimique :

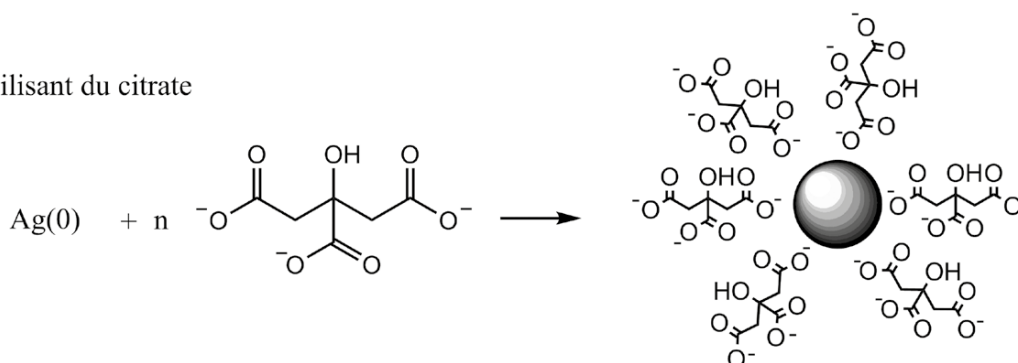
La réduction chimique est le schéma le plus commun pour les synthèses de nanoparticules d'argent [34]. Différents agents réducteurs organiques et inorganiques, tels que le $(NaBH_4)$, le citrate de

sodium, l'ascorbate, l'hydrogène élémentaire, le réactif de Tollens, le (DMF) et les copolymères blocs de poly (éthylène glycol) sont utilisés pour la réduction des ions argent (Ag^+) dans des solutions aqueuses ou non aqueuses [35]. Les agents de capsulage sont également utilisés pour la stabilisation de la taille des nanoparticules. L'un des plus grands avantages de cette méthode est qu'une grande quantité de nanoparticules peut être synthétisée dans un court laps de temps. Au cours de ce type de synthèse; Les produits chimiques utilisés sont toxiques et conduisent à des sous-produits non respectueux de l'environnement. C'est peut-être la raison qui conduit à la biosynthèse des nanoparticules via la voie verte qui n'emploie pas de produits chimiques toxiques et qui prouve ainsi qu'elle devient de plus en plus désireuse de développer des processus respectueux de l'environnement.

Ainsi, l'avancement des synthèses vertes des nanoparticules progresse comme une branche clé de la nanotechnologie [36].



1- Rôle de stabilisant du citrate



2- Rôle de tampon du citrate

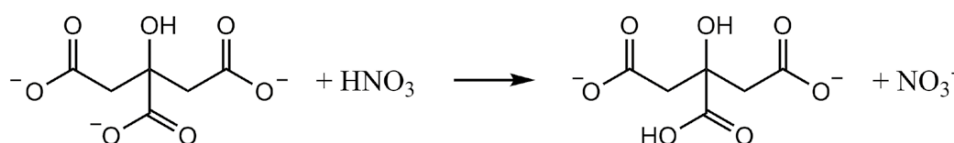


Figure 7: principe de la synthèse de nanoparticules d'argent par la méthode chimique.

❖ Réduction biologique :

Les agents réducteurs sont largement distribués dans les systèmes biologiques. Les AgNPs ont été synthétisés en utilisant différents organismes appartenant à quatre royaumes sur cinq du règne des organismes vivants: Monera (organismes procaryotes sans vrai noyau) Protiste (organismes

unicellulaires avec vrai noyau), champignons (eucaryotes, saprophyte / parasite), plante (eucaryotes, autotrophes) et animaux (eucaryotes, hétérotrophes). Les données ne sont pas disponibles en ce qui concerne l'utilisation de matériel animal pour la synthèse de l'AgNP jusqu'à ce jour, à notre connaissance. En raison de cette limitation, la synthèse verte [39] des AgNPs a été discutée sous les rubriques micro-organismes, plantes et biopolymères. Des synthèses vertes d'AgNPs ont été réalisées en utilisant des extraits de plantes, de la biomasse de cellules microbiennes ou un milieu de croissance sans cellules et des biopolymères. Les plantes utilisées pour la synthèse d'AgNPs vont des algues aux angiospermes; cependant, des rapports limités sont disponibles pour les plantes inférieures et le choix le plus approprié est les plantes d'angiospermes. Des parties comme la feuille, l'écorce, la racine et la tige ont été utilisées pour la synthèse d'AgNP [40].

Tableau 2: Les agents réducteurs chimique et biologique.

Méthodes	agents réducteurs Réducteurs communs	importants Précurseurs / sels métalliques	Stabilisation / agents de coiffage
Biologique	Protéines Peptides Les glucides Bactéries Champignons Levure Algues Les plantes	AgNO ₃ Ag ₂ S Ag ₂ O	Protéines Peptides Les glucides Bactéries Champignons Levure Algues Les plantes
Chimique	Citrate de sodium (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇) Ascorbique acide (C ₆ H ₈ O ₆) Borohydrure de sodium (NaBH ₄) Gaz hydrogène (H ₂) Réactif de Tollens (Ag (NH ₃) ₂ NO ₃)	AgNO ₃ AgClO ₄ Ag ₂ SO ₄	Polyvinylpyrrolidone((C ₆ H ₉ NO) _n) Poly (éthylène glycol) (C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}) Poly (acide méthacrylique) ((C ₄ H ₆ O ₂) _n) Poly (méthacrylate de méthyle) ((C ₅ H ₈ O ₂) _n) Poly (N-isopropylacrylamide) ((C ₆ H ₁₁ NO) _n)

❖ les agents responsables de la bioréduction

La synthèse d'un AgNP par des entités biologiques est due à la présence d'un grand nombre de produits chimiques organiques comme les glucides, les graisses, les protéines, les enzymes et les coenzymes, les phénols flavonoïdes, les terpénoïdes, les alcaloïdes, la gomme, etc. don d'électrons pour la réduction des ions Ag⁺ en Ag⁰. L'ingrédient actif responsable de la réduction des ions Ag⁺

varie en fonction de l'organisme / extrait utilisé. Pour la nano transformation des AgNPs, les électrons sont supposés provenir de la déshydrogénation des acides (acide ascorbique) et des alcools (catéchol) dans les hydrophytes, des conversions céto en énol (cyperquinone, diétchequinone, remirine) chez les mésophytes ou des deux mécanismes chez les xérophytes [41]. Les enzymes microbiennes cellulaires et oxydoréductases extracellulaires peuvent effectuer des processus de réduction similaires.

Un diagramme schématique montrant la réduction de l'ion argent, l'agglomération et la stabilisation pour former une particule de taille nanométrique est représenté sur la figure 8.

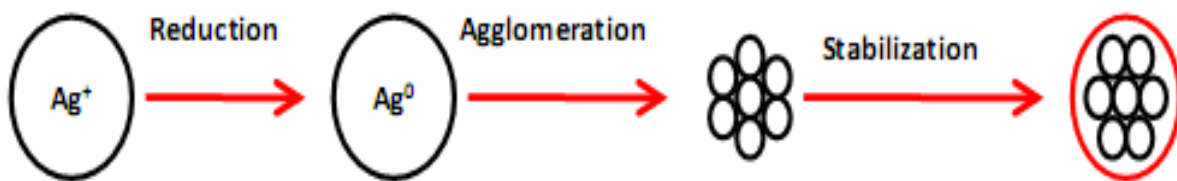


Figure 8 : la réduction de l'ion argent, l'agglomération et la stabilisation pour former une particule de taille nanométrique

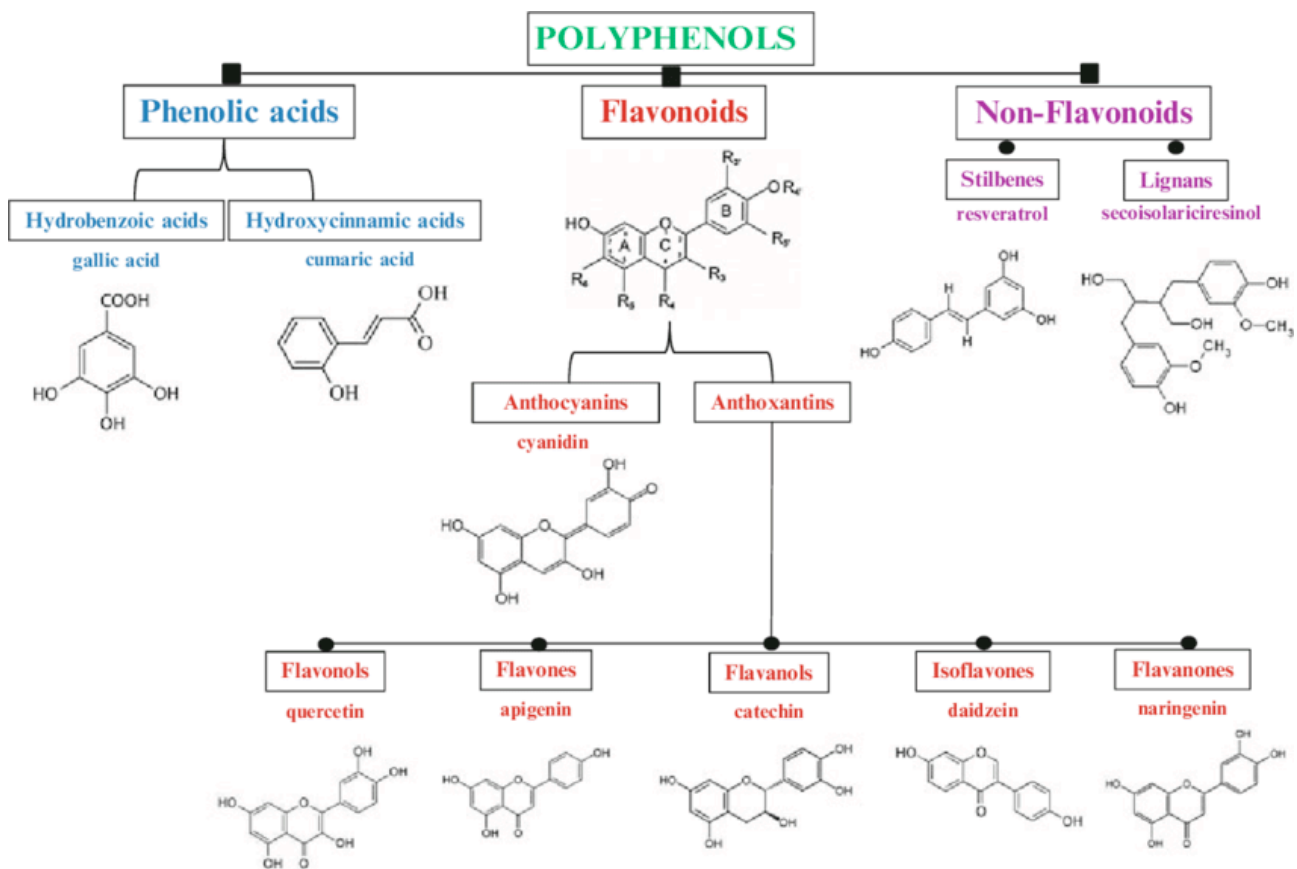


Figure 9 : les principaux types de composés présents dans les plantes capables de réduire les ions métalliques

I.5 Stabilisation des nanoparticules d'argent:

La stabilité des suspensions colloïdales est fonction de l'équilibre entre les différentes forces qu'agissent sur les nanoparticules afin de les maintenir dispersées dans le solvant. Les forces attractives entre les nanoparticules peuvent générer la floculation (phénomène réversible) ou la coagulation (ph.nom.ne irréversible) des particules. Afin de justifier l'appellation suspension colloïdale, les colloïdes doivent être uniformément dispersés dans le milieu. Pour cela, on a recourt à la stabilisation de la suspension, qui peut être électrostatique, stérique ou les deux [42].

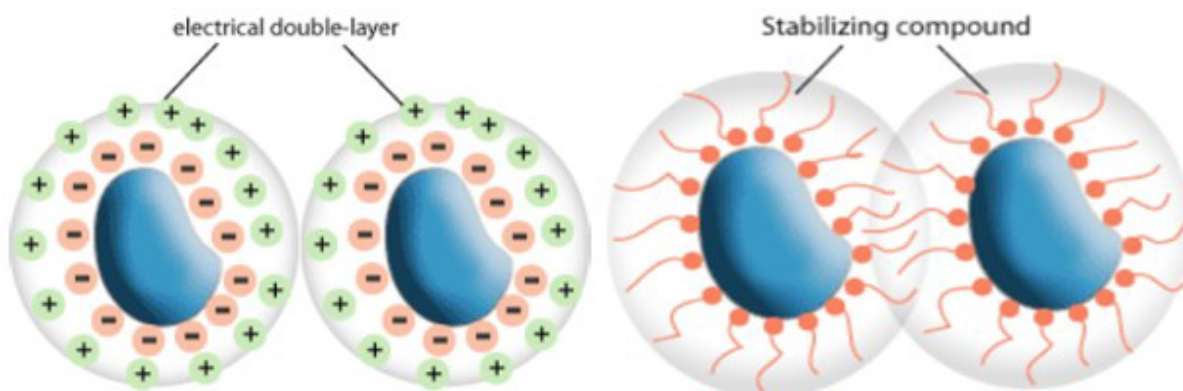


Figure 10: Schéma de stabilisation stérique et électrostatique.

I.6 Applications des nanoparticules d'argent:

Les avantages et applications que procurent les nanoparticules argent sur le plan médical, environnemental et commercial intéressent les professionnels de la santé, les industriels et les consommateurs. Les nanoparticules et nanomatériaux permettent d'accroître les performances de nombreux produits [43].

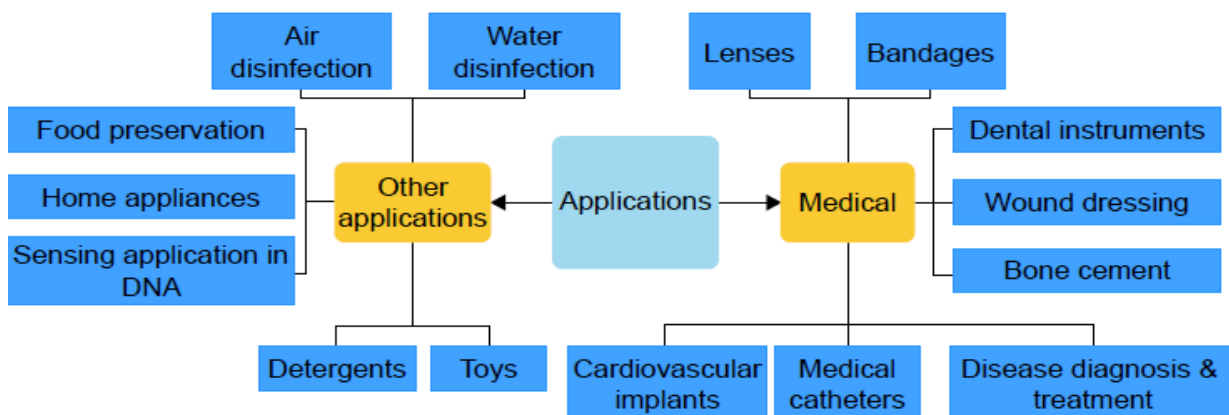


Figure 11: les applications des AgNPs.

I.6.1 Emballages alimentaires antibactériens:

Récemment, des emballages alimentaires produits avec des nanoparticules, des «emballages de nano-aliments», sont devenus plus disponibles sur le marché actuel.

Les nanomatériaux ont suscité un grand intérêt au cours des dernières années en raison de leurs propriétés extraordinaires qui les rendent avantageux dans les applications d'emballage alimentaire. Spécifiquement, les nanoparticules peuvent conférer des propriétés de barrière significatives, ainsi que des propriétés mécaniques, optiques, catalytiques et antimicrobiennes dans l'emballage. Les nanoparticules d'argent (AgNPs) représentent la majorité des emballages alimentaires nano-activés sur le marché. Dans les emballages alimentaires actuels, ces nanomatériaux sont principalement utilisés pour conférer une fonction antimicrobienne et pour améliorer les propriétés de barrière, prolongeant ainsi la durée de conservation et la fraîcheur des aliments emballés [44].



Nanomaterial type	Polymer type	Trademark or commercial product name	Improved functionality from product claim	Application or product image
Nanosilver	PP, silicon	(1) Nano Silver Food Container (2) Product from China (3) Cixi Mingxin Plastic & Rubber Factory	<ul style="list-style-type: none"> - Nanosilver made using nanotechnology to bond materials at a molecular level can help keeping your costly foods fresher longer. - Nanosilver food containers have long been considered a powerful and natural antibiotic and antibacterial. - Silver works differently than most other substances as it interferes with enzyme from single celled bacteria. - The organisms do not develop a resistance to silver like they do to other agents. 	
Nanosilver	PP, silicon	(1) Double handle nanosilver baby bottle (2) Product from China (3) Shenzhen Ibecare Commodity Limited Company.	-Food grade PP material and nanometer silver antibacterial agent, BPA free.	

Figure 12: application des nanoparticules (Emballages alimentaires antibactériens) [44]

I.6.2 Pansement

La cicatrisation des plaies est considérée comme complexe et multiple processus impliquant l'intégration des activités de nombreux tissus différent et les lignées cellulaires. [45] Le plus bien documenté et commun application utilisée de nanoparticules d'argent pour cela est dans l'utilisation de pansements pour plaies. Acticoat® est la première plaie commerciale pansement composé de deux couches de membranes d'ester de polyamide recouvert d'argent nanocristallin.

[46] Argent sous forme de nanoparticules semble favoriser la guérison et atteindre une meilleure cosmétique résultats (par rapport aux composés d'argent couramment utilisés qui ont été utilisés pendant de nombreuses années). Le mécanisme proposé est que les nanoparticules d'argent facilitent la prolifération et migration des kératinocytes, réduire la formation de collagène par fibroblastes et modulent le nombre de cytokines produites. [47] Fait intéressant, le nano argent est un fongicide très efficace ainsi que ayant des propriétés antivirales. [48] Dans l'étude de [49] le nanocristallin pansement à base d'argent, pansement Acticoat® antimicrobien a été confirmé pour fournir le plus rapide et le plus large spectre activité fongicide parmi tous les pansements testés (y compris ceux contenant du nitrate d'argent ou de l'argent sulfadiazine). Ça aussi surmonte plusieurs problèmes associés à précédemment utilisé pansements, comme l'irritation des tissus et insuffisamment large spectre des propriétés antifongiques.

Sibbald et al. [50] conduit une étude prospective pour évaluer l'utilisation de nanoparticules d'argent s'habiller d'une variété de plaies chroniques non-cicatrisantes. L'étude a conclu que la sauce de nanoparticules d'argent a un effet bénéfique effet de protéger le site de la plaie contre la contamination bactérienne. Comparé à d'autres composés d'argent, les AgNPs semblent également pour favoriser la guérison et obtenir de meilleurs cosmétiques après la guérison. Pris ensemble, l'utilisation de nanoparticules d'argent dans les aspects de la cicatrisation semble être la plus prometteuse.

I.6.3 Biomedicine

Les nanoparticules d'argent présentent une efficacité antimicrobienne contre les particules virales. L'émergence récente de la nanotechnologie a fourni une nouvelle modalité thérapeutique de nanoparticules d'argent pour une utilisation en médecine.

Les nanoparticules d'argent ont montré une activité cytoprotectrice prometteuse vers les cellules infectées par le VIH-1 [51]. Cependant, les effets de ces nanoparticules vers d'autres types de virus restent largement inexplorés.

La découverte d'un mécanisme anti-cancer serait une étape importante pour le traitement du cancer avec des nanoparticules d'argent. La clé du mécanisme est la liaison spécifique des nanoparticules d'argent vers les cellules cancéreuses seules à cause des différences morphologiques entre les cellules cancéreuses et les autres cellules du corps: la morphologie des cellules cancéreuses est plus favorable à l'activité anticancéreuse de nanoparticules d'argent [52].

I.7 Méthodes de caractérisation des nanoparticules d'argent:

La caractérisation des nanoparticules est le plus important facteur de compréhension et de contrôle de la synthèse des nanoparticules et applications. La caractérisation est effectuée en utilisant une variété de différentes techniques.

I.7.1 La spectroscopie UV-Visible:

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-VIS) est une technique d'un âge respectable encore très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. De plus, c'est une technique bien adaptée aux moyens de contrôle et de validation qui permettent de produire des données de qualité reconnue et quantifiée. Cette technique est propre à déterminer de différents paramètres tels que la taille des particules, la forme, la cristallinité, dimensions fractales, taille des pores et surface [53]. De plus, l'orientation, l'intercalation et la dispersion des nanoparticules

La spectroscopie UV-Vis est utilisée pour confirmer la formation de l'échantillon en montrant la résonance de Plasmon.

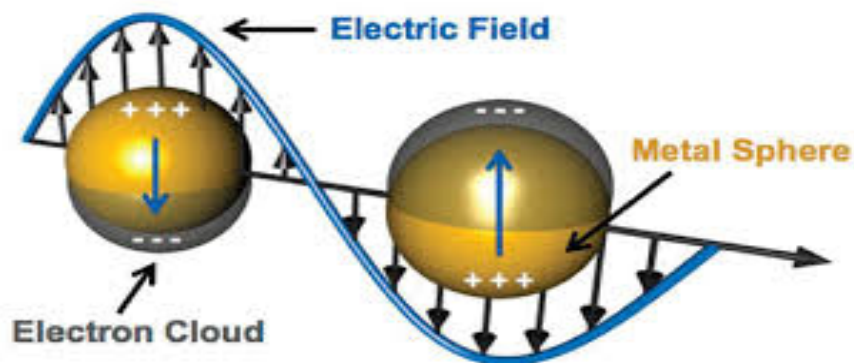


Figure 13: Représentation schématique de l'oscillation du nuage des électrons de conduction (plasmode surface localisé) pour une sphère métallique soumise à un champ électrique [KELLY 2003].

I.7.2 La diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grande distance. Elle permet d'identifier les composés cristallins par comparaison avec des spectres de composés référencés dans une base de données.

La structure des nanoparticules d'argent peut être étudiée par diffraction des rayons X (DRX). La technique permet en effet de caractériser l'argent métallique et ses plans de diffraction. Les raies de diffraction de l'argent métallique Ag₀ sont généralement observées à

$2\theta = 38.0, 44.0, 64.7, \text{ et } 77.9^\circ$ (avec une cathode de cuivre) comme le montre la figure ci-dessous.

Ces pics sont attribués aux plans (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) et (3 1 1) d'une structure cubique face centrée [13]. C'est généralement le pic de diffraction le plus intense à $2\theta = 38^\circ$ qui est recherché par les auteurs. Les pics de diffraction peuvent également fournir des indications sur la morphologie des nanoparticules. Un pic plus large et moins intense est signe d'une plus petite taille de nanoparticules et parfois également d'une distribution de taille plus large [54].

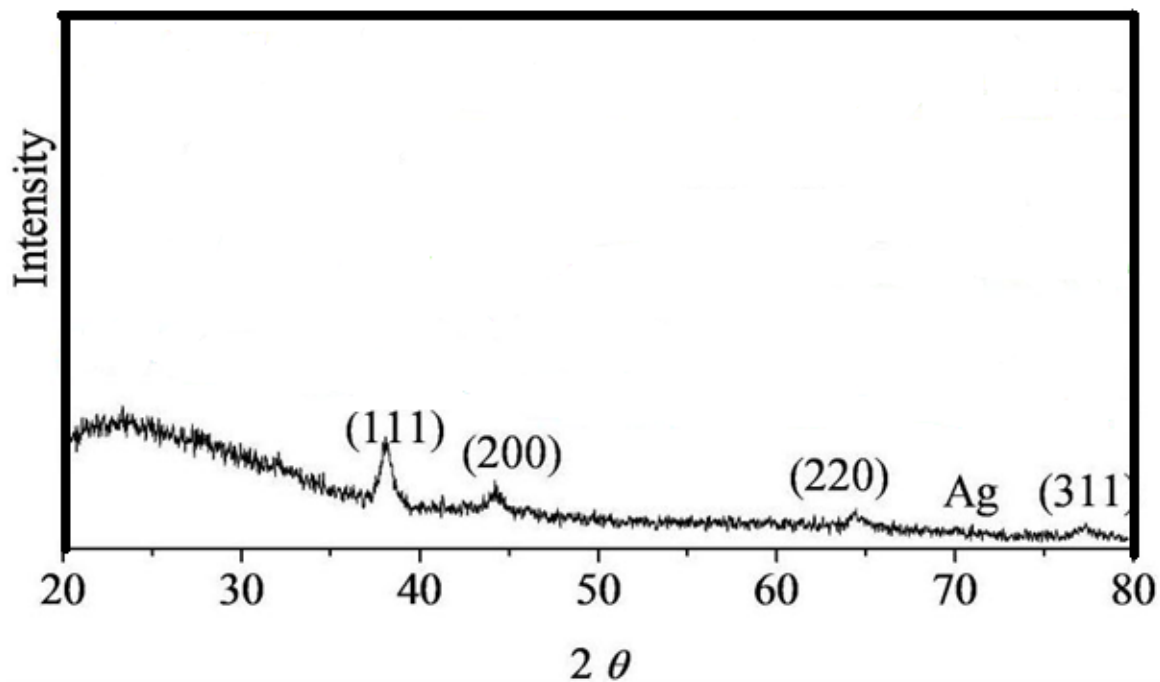


Figure 14: Diffractogrammes de nanoparticules d'argent.

Reference:

- [1]: Gurunathan, S.; Kalishwaralal, K.; Vaidyanathan, R.; Deepak, V.; Pandian, S.R.K.; Muniyandi, Biosynthesis, purification and characterization of silver nanoparticles using *Escherichia coli*. *Colloids Surf. B* 2009, 74, 328–335.
- [2]: Jain, D.; Daima, H.K.; Kachhwaha, S.; Kothari, S.L. Synthesis of plant-mediated silver nanoparticles using papaya fruit extract and evaluation of their anti microbial activities. *Dig. J.Nanomater. Biostruct.* 2009, 4, 723–727.
- [3]: Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B.L., Ikram, S., 2015. Plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications - A green expertise. *J. Adv. Res.* 33, 216-230.
- [4]: Bhakya, S., Muthukrishnan, S., Sukumaran, M., Muthukumar, M., 2015. Biogenic synthesis of silver nanoparticles and their antioxidant and antibacterial activity. *Appl. Nano Sci.* 6(5), 755–766.
- [5]: Ganaie, S.U., Abbasi, T., Anuradha, J., Abbasi, S. A., 2014. Biomimetic synthesis of silver nanoparticles using the amphibious weed *pomoea* and their application in pollution control. *J. King Saud Univ. Sci.* 26, 222-229.
- [6]: Diptendu, S., Goutam P (2017). "Green Synthesis of Silver Nanoparticles using *Mentha asiatica* (Mint) Extract and Evaluation of their Antimicrobial Potential " *International Journal of Current Research in Biosciences and Plant Biology* Volume 4 • Number 1 (January-2017(2349-8080)): 77-82.
- [7]: Goldman Franck, 2004, Une arme secrète contre la maladie, l'argent colloïdal, Ed. Le lotus d'or, <http://www.scribd.com/doc/21646539/Argent-Colloidal-F-GoldmanArmeSecreteContrelaMaladie>
- [8]: Friends of the Earth (Senjen, Rye, and Ian Illuminato), 2009, « Nano & Biocidal Silver: Extreme Germ Killers Present a Growing Threat to Public Health ». Friends of the Earth Australia et Friends of the Earth United States.
- [9]: Evanoff D D, Chumanov G, "Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays", *ChemPhysChem*, 6, 1221–1231, (2005).
- [11]: Silver S, "Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds", *FEMS Microbiol. Rev.*, 27, 341, (2003).
- [10]: KENDOULI, S. (12 / 01/2012). "Préparation et fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme de nanofibres de nanofibres " UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE FACULTE DES SCIENCES EXACTES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE.
- [11]: Nordberg G and Gerhardson L (1988), Silver in Seiler H G, Seigh H, Sigel A, *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*, New York, pp. 619-624.

- [12]: MeiLing Zou, MingLiang Du, Han Zhu, CongSheng Xu, Ni Li, YaQin Fu
Polymer engineering and science, 2013
- [13]:Subapriya1, M. R. a. M. S. (2012). "GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES." INTERNational Journal of Pharma medicine and biological sciences **Vol. 1, No. 1, July 2012**(2278 – 5221).
- [14] : Subapriya1, M. R. a. M. S. (2012). "GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES." INTERNational Journal of Pharma medicine and biological sciences **Vol. 1, No. 1, July 2012**(2278 – 5221).
- [15] : DjeghboubWidad, „Nanoparticulesd“or et d“argent depoes sur oxide de cerium synthétisées sous irradiation““, Thèse de Magister, 2010,99.
- [16]: R. Van Santen, H. Kuipers, The mechanism of ethyleneepoxidation, *Advances in Catalysis*, 35 (1987) 265-321.
- [17] :T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Oxidant□Free Alcohol Dehydrogenation Using a Reusable Hydrotalcite □Supported Silver Nanoparticle Catalyst, *Angewandte Chemie*, 120 (2008) 144-147.
- [18] :C. Shi, M. Cheng, Z. Qu, X. Bao, On the correlationbetween microstructural changes of Ag-H-ZSM-5 catalysts and theircatalytic performances in the selectivecatalyticreduction of NO_x by methane, *Journal of MolecularCatalysis A: Chemical*, 235 (2005) 35-43.
- [19] :Y. Shiraishi and N. Toshima, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 169, 59-66.
- [20] :K. Okajima, K. Nabekura, T. Kondoh and M. Sudoh, *Journal of The Electrochemical Society*,, 2005, 152, D117-D120.
- [21] :D. Bäuerle, *Laser processing and chemistry*, 3rd edition, Berlin: Springer, 2000.
- [22] :D. L. Feldheim et C. A. Foss, *Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications*, New York: Marcel Dekker, 2002.
- [23] :Simchi A, Ahmadi R, SeyedReihani SM and Mahdavi A, “Kinetics and mechanisms of nanoparticle formation and growth in vapor phase condensation process”, *Materials and Design*, 28, 850–856, (2007).
- [24] :Phuoc TX, Soong Y and Chyu MK, “Synthesis of Ag-deionized water nanofluids using multibeam laser ablation in liquids”, *Optics and Lasers in Engineering*, 45 (12), 1099–1106, (2006).
- [25] :C. S. S. R. Kumar, J. Hormes, et C. Leuschner, *Nanofabrication towards biomedical applications : techniques, tools, applications, and impact*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

- [26] J. D. Aiken et R. G. Finke, "A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 145, no. 1-2, pp. 1-44, 1999
- [27] J. D. Aiken et R. G. Finke, "A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 145, no. 1-2, pp. 1-44, 1999
- [28] :Nair S, Sasidharan A, Nair S, and Raina S, "Role of size scale of ZnO nanoparticles on toxicity toward bacteria and osteoblast cells", *J.Mater.sci.*, 20, S235-S241, (2008).
- [29] :Willner I, Baron R and Willner B, "Growing metal nanoparticles by enzymes", *Advance Material*, 18, 1109–1120, (2006).
- [30] ::Shankar SS, Rai A, Ankamwar B, Singh A, Ahmad A, Sastry M, *Nat. Mater.*, 3, 482, (2004).
- [31-32]: Andrieux-Ledier, A. (2012). *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.
- [33]:]: Andrieux-Ledier, A. (2012). *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.
- [34] :Tran QH, Van Quy Nguyen VQ, Le AT. Silvernanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Adv Nat Sci: NanosciNanotechnol* 2013; 4:1–21.
- [35] :Sintubin L, De Gusseme B, Van der Meeren P, PyckeBF,Verstraete W, Boon N. The antibacterial activity of biogenicsilver and its mode of action. *ApplMicrobiolBiotechnol* 2011; 91:153–62.[15] Vijay Kumar PPN,
- [36] :Elghanian R, Stohoff JJ, Mucic RC, Letsinger RL, MirkinCA.Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles.*Science* 1997; 277:1078.
- [37] :Hurst SJ, Lytton-Jean AKR, Mirkin CA. Maximizing DNA loading on a range of gold nanoparticle sizes. *Anal Chem*2006;78(24):8313–8.
- [38] :Tran QH, Van Quy Nguyen VQ, Le AT. Silver nanoparticles:synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives.*Adv Nat Sci: NanosciNanotechnol* 2013;4:1–21.
- [39] : 2Srikar, S. K., et al. (2016). "Green synthesis of silver nanoparticles: a review." *Green and Sustainable Chemistry* 6(01): 34.
- [40] : 2Srikar, S. K., et al. (2016). "Green synthesis of silver nanoparticles: a review." *Green and Sustainable Chemistry* 6(01): 34.

- [41] :Jha, A.K., Prasad, K., Prasad, K. and Kulkarni, A.R. (2009) Plant System: Natures Nanofactory. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 73, 219-223.
- [42] :Zabet-Khosousi, A., Trudeau, P.-E., Sukanuma, Y., Dhirani, A.-A. & Statt, B. Metal to Insulator Transition in Films of Molecularly Linked Gold Nanoparticles. Phys. Rev. Lett. 96, (2006).
- [43] : Khan, S. U., et al. (2018). "Nanosilver: new ageless and versatile biomedical therapeuticscaffold." International journal of nanomedicine**13**: 733.
- [44] : Bumbudsanpharoke, N. and S. Ko (2015). "Nano-food packaging: an overview of market, migration research, and safety regulations." Journal of food science **80**(5).
- [45] : Huang X, Neretina S, El-Sayed MA. Gold nanorods: from synthesis and properties to biological and biomedical applications. Advanced Materials. 2009; 21(48):4880-910.
- [46]:Galdiero S, Falanga A, Vitiello M, Cantisani M, Marra V, Galdiero M. Silver nanoparticles as potential antiviral agents. Molecules.2011; 16(10):8894-918.
- [47]: Wright J, Lam K, Hansen D, Burrell R. Efficacy of topical silver against fungal burn wound pathogens. American journal of infection control. 1999; 27(4):344-50
- [48]: Sibbald RG, Contreras-Ruiz J, Coutts P, Fierheller M, Rothman A, Woo K. Bacteriology, inflammation, and healing: a study of nanocrystalline silver dressings in chronic venous leg ulcers. Adv Skin Wound Care. 2007; 20(10):549-58.
- [49]: Lai NM, Chaiyakunapruk N, Lai NA, O'Riordan E, Pau WS, Saint S. Catheter impregnation, coating or bonding for reducing central venous catheter-related infections in adults. The Cochrane database of systematic reviews. 2013; 6: Cd007878.
- [50] : Naidu, K., et al. (2015). "Biomedical applications and toxicity of nanosilver: a review." Medical_Technology SA **29**(2): 13-19.
- [51] :Elechiguerra JL, Burt JL, Morones JR, Bragado AC, Gao X and Lara HH, " Interaction of silver nanoparticles with HIV-1", Journal of Nanobiotechnology, 3, 1–10, (2005).
- [52] :Vaidyanathan R, Kalishwaralal K, Gopalram S and Gurunathan S, "Nanosilver-The burgeoning therapeutic molecule and its green synthesis", Biotechnology Advances, 27, 924–937, (2009).
- [53] : Murraya koenegii Spreng. Leaf Extract: An Efficient Green Multifunctional Agent for the Controlled Synthesis of Au Nanoparticles, Sustainable Chem. Eng. 2014, 2, 652–664

[54] : N. Bousalem, synthèse verte ,caracterisation et activité antibacterienne de films composites aliginate- nanoparticules d'argent -chitosane, thèse de doctorat, 2017, université de tlemcen

CHAPITRE II:
SYNTHESE DES
NANOPARTICULES
D'ARGENT

I Introduction:

Dans cette partie expérimentale, nous essayons d'adopter une méthode simple, rapide, facile et respectueuse de l'homme et l'environnement qui conduit à la formation des nanoparticules d'argent (biosynthèse), notre choix s'est porté sur l'utilisation de l'extrait d'une plante comme agent stabilisant et réducteur à la fois, aussi regrouper l'ensemble de description des matériaux, méthodes, et techniques d'analyses utilisés pour la synthèse et la caractérisation des nanoparticules.

II.1 Description de la plante:

Nous avons choisi une plante du désert d'Algérie sur la base de la rentabilité, la disponibilité et des propriétés médicales. Cette plante est un petit arbuste vivace à feuilles persistantes, La plante a une croissance dressée ou ascendante et possède de nombreuses tiges ligneuses ramifiées. Les feuilles peuvent être vertes ou panachées. Elle produit des verticilles de minuscules fleurs roses, lilas ou violet pâle sur un épi terminal et de minuscules fruits bruns, chacun avec une graine. Elle peut atteindre une hauteur de 50 cm (20 po) et peut être cultivé comme plante annuelle ou vivace, et provient de la Méditerranée en préférant un endroit plein soleil dans le sol. Elle est très aromatique avec un soupçon de clou de girofle et de menthe. Il existe de nombreuses variétés culinaires et ornementales qui l'utilisent.



Figure 15: plante utilisée.

II.2 Protocol expérimentale:

❖ Préparation de l'extrait de la plante :

Environ de 4 g de feuilles de plante était lavé de la poussière et les particules visibles avec l'eau du robinet, sont mis dans un Erlenmeyer de 250 ml contenant 200 ml d'eau distillée. L'ensemble est porté à ébullition sous 80 ° C pendant 15 minutes. Ensuite, le mélange est filtré avec du papier filtre et l'extrait aqueux est conservé à une température de 5°C.

❖ Préparation de solution AgNO_3 :

Dissoudre 0.17 g de AgNO_3 dans 100 ml d'eau distiller avec une Agitation magnétique pendant 8 min pour une concentration de 10^{-2} mol/l. recouvrir la solution avec papier d'aluminium

II.2.1 Biosynthèse des nanoparticules d'argent:

Des volumes variables d'extrait de feuilles de plante ont été ajoutés à des volumes variables de solution aqueuse d' AgNO_3 , dont le volume final du mélange est de 10 ml sous une température ambiante. Le mélange de nitrate d'argent et l'extrait de feuilles à zéro minute était jaune clair, mais après quelques minutes, la couleur vire au brun, ce qu'indique la formation de nanoparticules d'argent. La solution de nanoparticules d'argent ainsi obtenue est purifiée par plusieurs cycles de centrifugation à 450 tr/min suivie par la resuspension du solide dans de l'eau distillé.

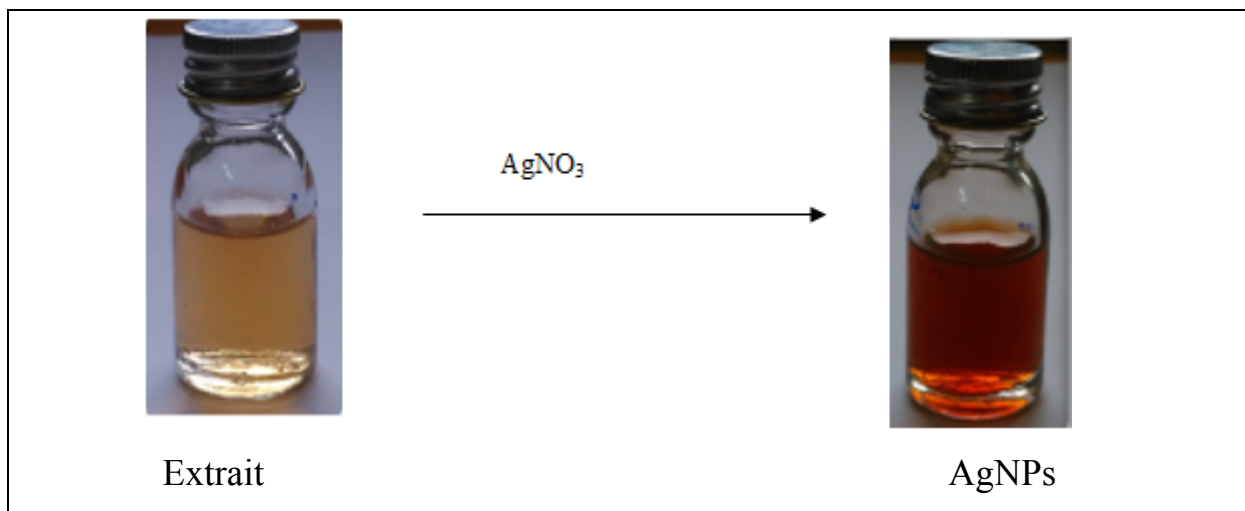


Figure 16: Synthèse des nanoparticules d'argent

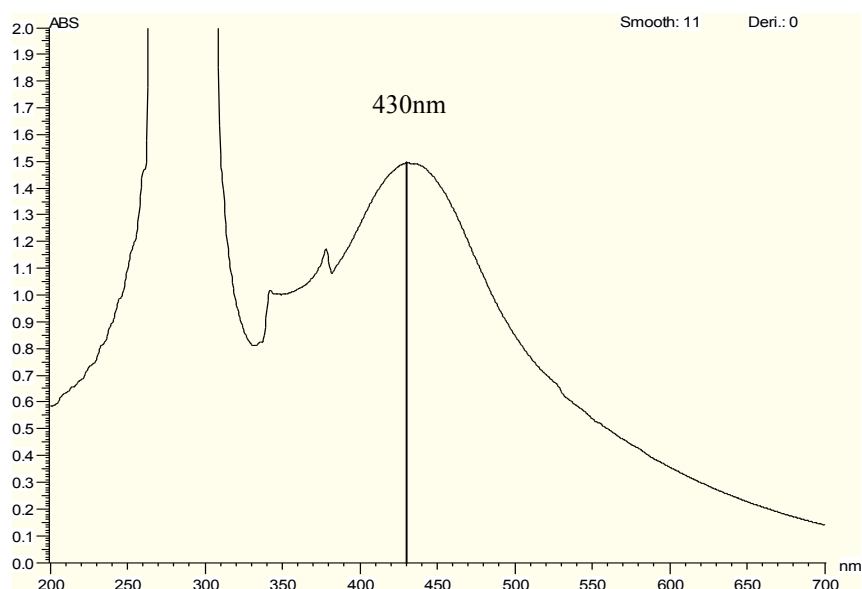
Tableau 3: optimisation des paramètres de synthèses

Extrait (ml)	1	5	9
AgNO ₃ (ml) [44].	9	5	1
Temps de changement de couleur (s)	30	60	1200

✓ dans notre travail on s'est basé sur le rapport 1/9 (extrait/AgNO₃) pour une meilleure formation AgNP ou il donne une solution colloïdale stable.

➤ **Caractérisation par Spectroscopie UV –visible**

Un échantillon de 1 ml a été prélevé de chaque flacon contenant des NPAs colloïdaux à des intervalles de temps réguliers et son spectre d'absorbance a été obtenu en utilisant UV-visible. Toutes les bandes d'absorbance donnent un maximum entre 400-450 nm (bande caractéristique de la résonance plasmon des nanoparticules d'argent).

**Figure 17:** Spectre d'absorbance de nanoparticule D'argent

❖ Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent

Le mécanisme de formation des nanoparticules est tiré de la littérature en tenant compte du fait que l'extrait de la plante est très riche en polyphénols.

La présence de Ag^+ provoque l'oxydation des groupements hydroxyles pour former un complexe d'argent intermédiaire puis une quinone et des ions Ag^+ , ces derniers sont réduits en Ag^0 métallique en présence d'électrons libres.

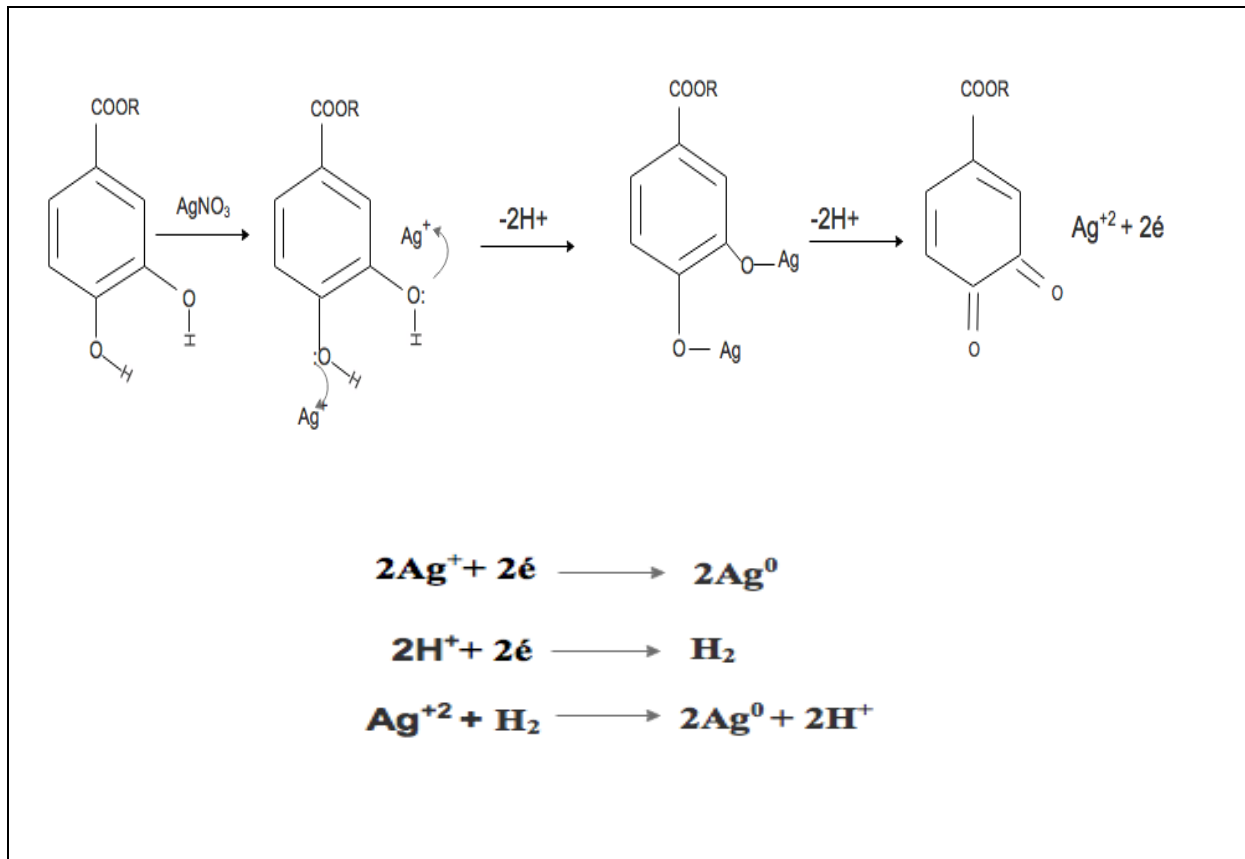


Figure 18: Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent

II.2.2 Paramètres influençant la formation des nanoparticules d'argent:

➤ Effet du temps

Pour étudier l'effet du temps de la réaction sur la formation d'AgNPs, la réaction de synthèse est suivie par UV-vis en fonction de temps. Lorsqu'un sel d'argent (AgNO_3) est ajouté à l'extrait de plante, la couleur passe du jaune pâle au brun jaunâtre et finalement au brun foncé, comme le montre la figure suivante. Le changement de couleur de la solution est dû à la présence de nanoparticules d'argent formées suite à la réduction du sel d'argent.

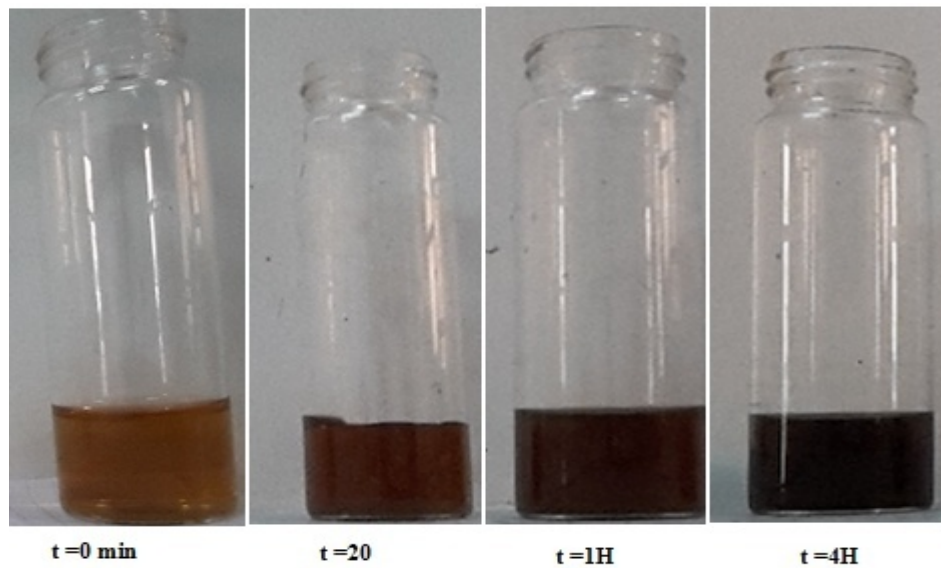


Figure 19: Changement de la couleur de la solution en fonction de temps

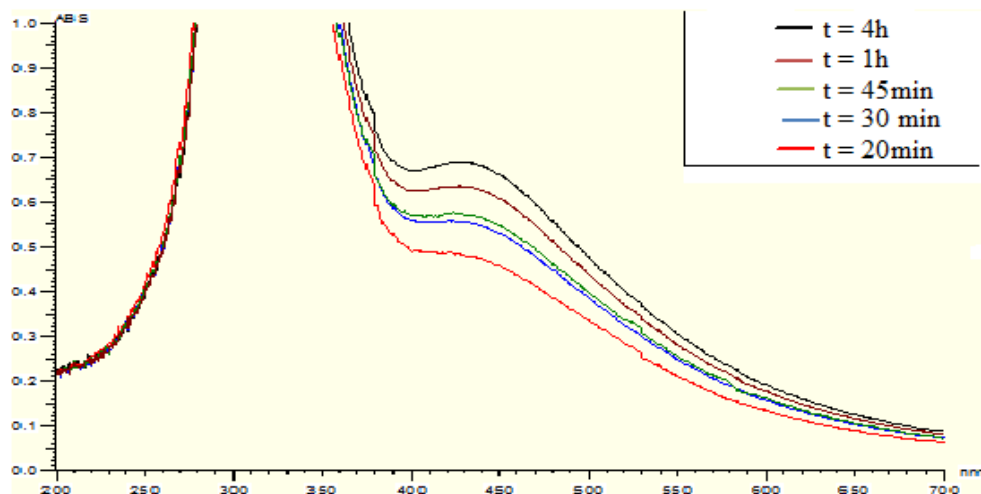


Figure 20: Evolution du spectre d'absorption des AgNPs avec le temps.

❖ caractérisation

Les Spectres UV-vis des AgNPs obtenus montrent que le temps joue un rôle important dans la formation des NPs. En effet plus le temps augmente et plus l'absorbance est importante.

On a remarqué que la couleur reste inchangée après 4 heures de réaction. Cela indique que le sel d'argent présent dans la réaction a été complètement consommé.

➤ effet de PH :

Pour étudier l'effet du pH sur la synthèse (formation) d'AgNPs, une gamme de pH entre 4 et 12 a été réalisée par addition de NaOH ou HCl au mélange réactionnel. Les figures suivantes montrent l'effet du Ph sur la formation des nanoparticules d'argent.

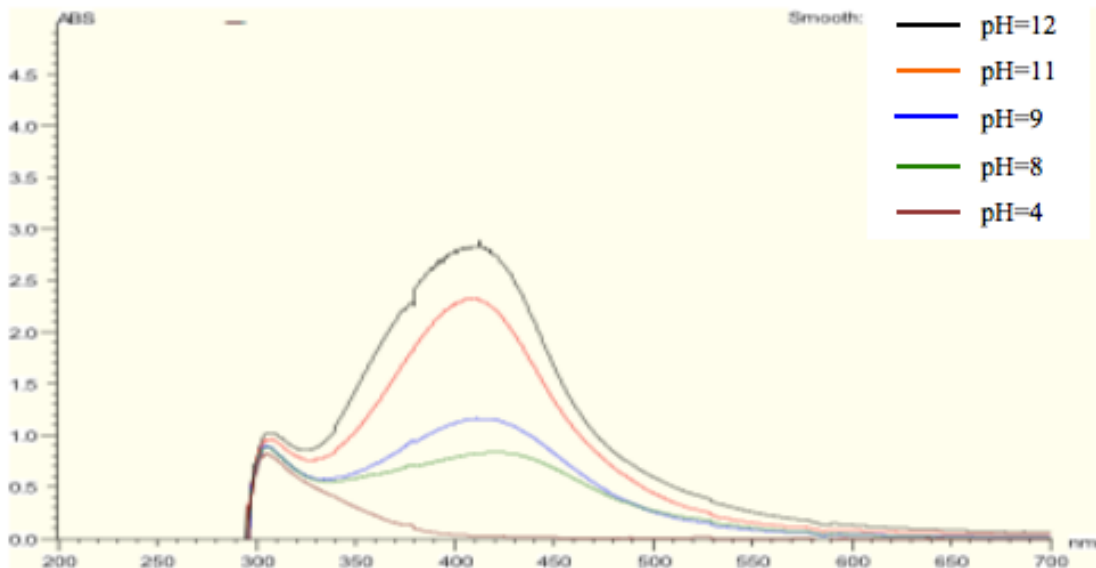


Figure 21: influence du pH sur la formation des AgNPs.

Le changement de pH affecte la forme et la taille des particules, car le pH a la capacité de modifier la charge des biomolécules, ce qui peut affecter leur capsulage. La figure montre l'évolution de la bande maximale en fonction du pH de la solution. On remarque que l'intensité d'absorption augmente avec l'augmentation du pH. Ceci indique que le pH basique favorise la formation des AgNPs. En outre, on peut dire que le pH augmente la vitesse de réaction de réduction, le changement de couleur a été observé très rapidement quand le milieu réactionnel est basique.

Le décalage de la longueur d'onde maximale indique que la taille des particules augmente avec l'augmentation du pH de la solution. L'absorption maximum décalée vers la région de plus grande longueur d'onde. De plus, il a été observé qu'à pH acide, c'est-à-dire pH=4, la formation de nanoparticules n'est pas importante. À pH élevé, la biodisponibilité des groupes fonctionnels dans l'extrait de feuilles de plante favorise la synthèse des nanoparticules. En effet la formation des AgNPs est fortement accélérée en milieu basique.

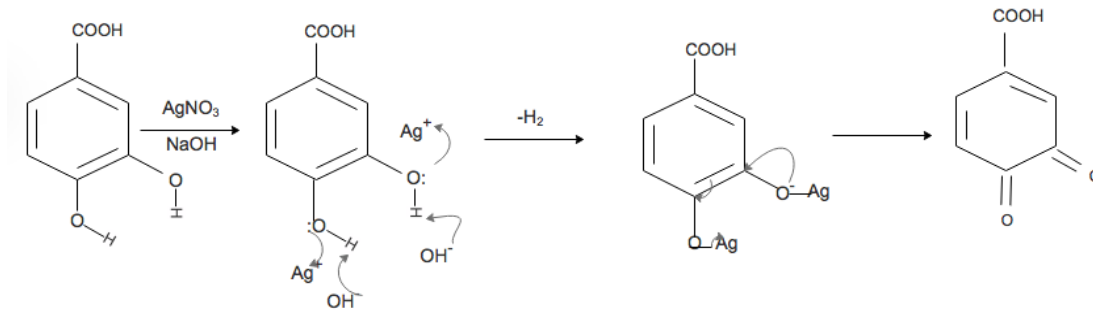


Figure 22: Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent dans le milieu basique

➤ effet de concentration d'AgNO₃ :

Pour étudier l'effet de la variation de la concentration d'AgNO₃ à la formation des AgNPs, différentes concentration d'AgNO₃ ont été ajoutés à l'extrait.

Tableau 4: effet de concentration d'AgNO₃ sur la formation d'AgNP.

Synthèses	Volume de l'extrait (ml)	Volume d'AgNO ₃ (ml)	Concentration du [AgNO ₃] [mol /l]
1	1	9	10 ⁻³
2	1	9	2.10 ⁻³
3	1	9	3.10 ⁻³
4	1	9	4.10 ⁻³

✓ les spectres UV-Vis pour lesAgNPs synthétisés avec diverses concentrations d'AgNO₃ montrent une augmentation de l'intensité de la bande d'absorbance en fonction de la concentration en AgNO₃

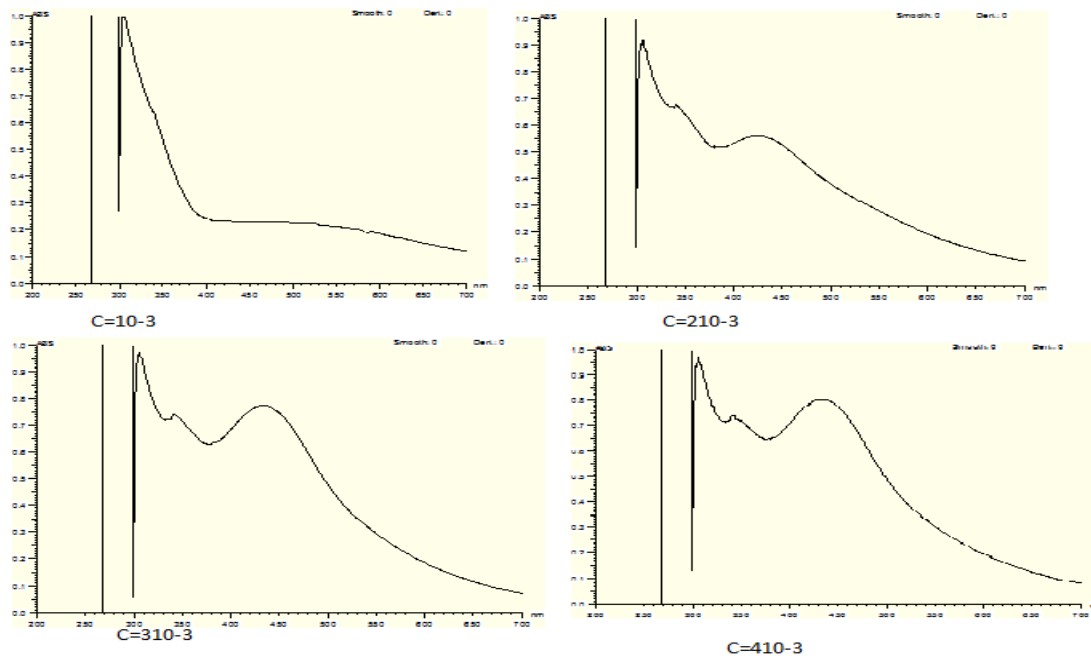


Figure 23: Influence de la concentration sur la formation des AgNPs

➤ **effet de température:**

Afin d'évaluer l'effet de la température sur la formation AgNP, trois flacons contenant chacun les mêmes volumes d'extrait et la solution de nitrate d'argent ont été étudiés à différentes températures: 30° C, 60° C et température ambiante

Tableau 5: l'influence de température sur la formation des AgNPs

Synthèse	Température (°C)	Temps du début de coloration (min)
1	30	13
2	60	8
3	ambiante	25

La température est un autre facteur important qui affecte la synthèse de nanoparticules de manière significative. les spectres d'absorption des AgNP à différentes températures (30 et 60 ° C et T ambiante) sont présentées ci dessous.

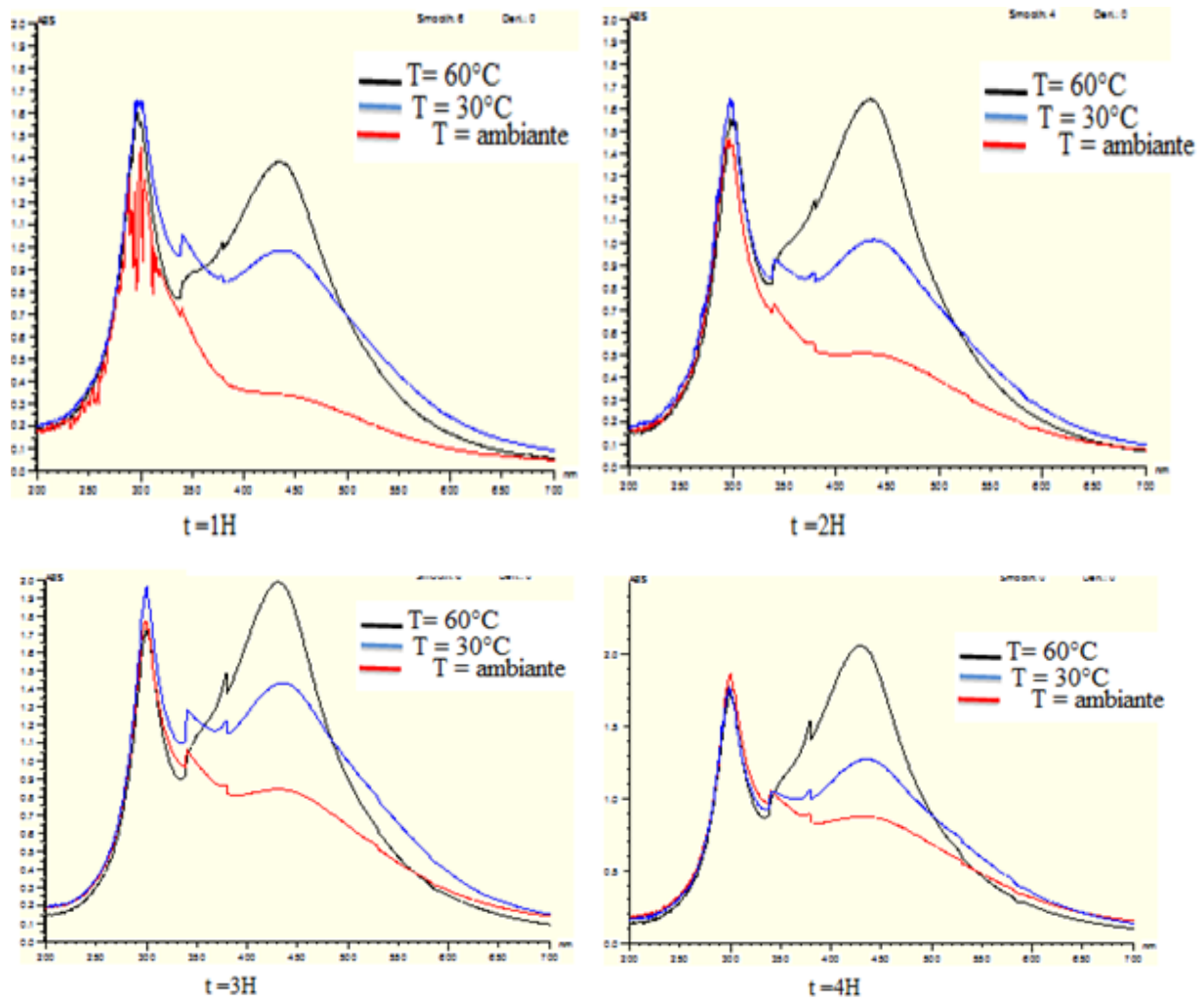


Figure 24: Influence de la température sur les spectres UV-Vis des AgNPs.

❖ caractérisation

Avec une augmentation de température, la réduction du sel d'argent est améliorée, comme indiqué par le changement rapide de la couleur de la solution. La longueur d'onde d'absorption de pic est décalée à $\lambda = 427$ à 432 nm, comme la température varie de 30 à 60 C. Le décalage de la bande maximum est dû à la localisation de la résonance plasmonique de surface des AgNPs. Cela indique que la taille des nanoparticules synthétisées diminue avec l'augmentation de la température, ce qui peut être dû à la vitesse de réaction plus rapide à une température plus élevée. A haute température, l'énergie cinétique des molécules augmente et les ions d'argent se consomment plus rapidement, laissant ainsi une moindre possibilité de croissance granulométrique. Ainsi, de plus petites particules de distribution de taille uniforme sont formées à une température plus élevée.

II.2.3 Stabilisation des nanoparticules:

La réduction des ions Ag⁺ est due au pouvoir réducteur du groupement phénol dans l'extrait. Le composé polyphénol formé est adsorbé à la surface des nanoparticules d'argent pour les stabiliser. Donc le Polyphénol joue le double rôle de réducteur et d'agent stabilisant. Il a été démontré, par des études spectroscopiques, que celui-ci est greffé à la particule en deux points, laissant une charge pour la stabilisation. De plus, étant utilisé en très grand excès, ce ne sont pas tous les ions phénolates qui réagissent lors de la réduction de l'argent. Les ions phénolates restants servent ainsi pour la stabilisation électrostatique des particules.

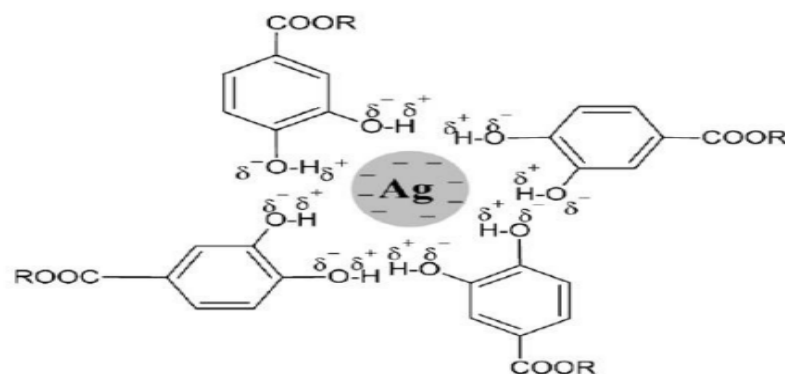


Figure 25: Mécanisme de stabilisation d'Ag

II.3 Applications des nanoparticules d'argent pour la dégradation du bleu méthylène:

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. La dégradation contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement; ils nécessitent

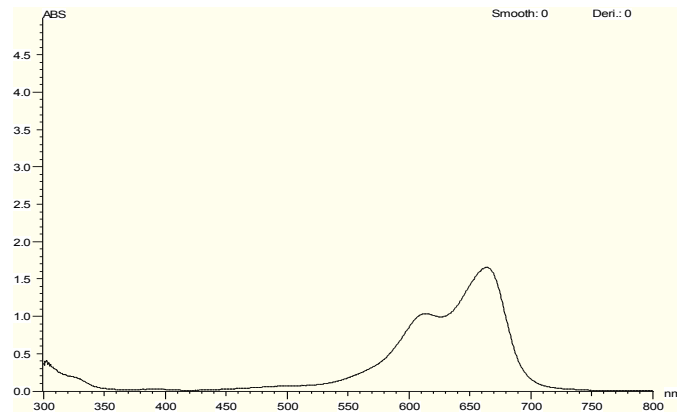


Figure 26: Spectre UV- visible du colorant bleu de méthylène étudié de concentration connue.

Les nanoparticules d'argent synthétisées ont été appliquées avec une efficacité assez importante pour la dégradation de ce colorant (bleu de méthylène). L'ajout de 100 μm d'une solution d'AgNPs à 10 ml de solution de Blue de Méthylène de concentration $9,4 \cdot 10^{-5}$ mol/L provoque la dégradation de ce dernier après une heure de réaction. Cela est montré par une diminution de l'intensité de la bande caractéristique du bleu de méthylène, elle de 1.5 à 1.2. Selon la littérature, cela est principalement due à la réactivité des nanoparticules d'argent à l'échelle nanométrique.

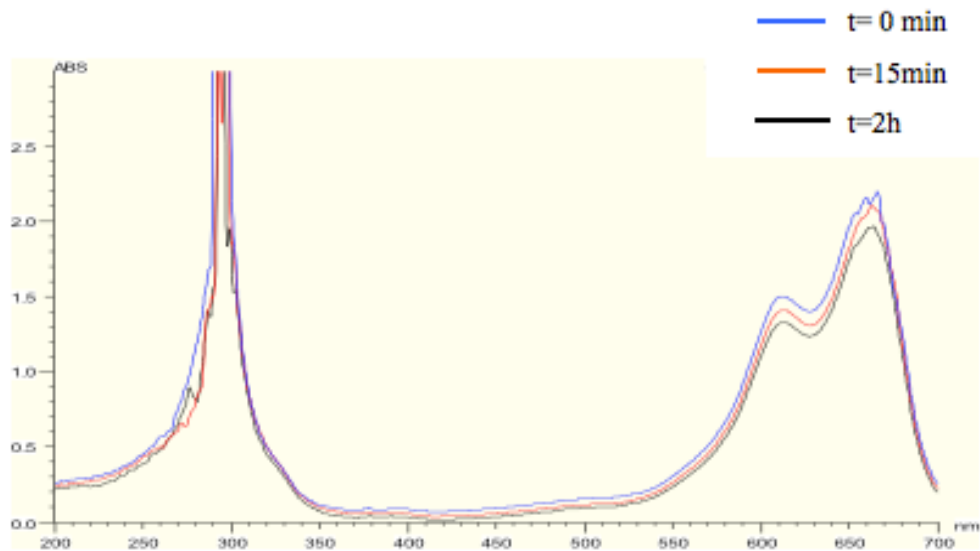


Figure 27: Spectre UV- visible montrant la dégradation de bleu de méthylène.

Conclusion:

Ce chapitre expérimental nous a permis de valider une synthèse des nanoparticules d'argent colloïdale par une voie verte. En effet l'utilisation un extrait aqueux comme agent stabilisant et réducteur pour la formation des AgNPs a été prouvé.

Les nanoparticules d'argent ont été caractérisées par spectrophotométrie UV-vis.

Nous avons pu montrer que différents paramètres ont influé la synthèse de AgNPs (pH, Température, [c] de AgNO₃, [c] d'extrait) qui présentent tous des spectres de résonance plasmon de surface avec un maximum d'absorption qui varie avec le temps

Ainsi, les AgNPs synthétisés ont été utilisé pour la dégradation de couleur de Bleu de méthylène.

Conclusion générale:

Ce travail de mémoire a pour objectif de proposer un procédé d'élaboration de nanoparticules d'argent, propre vis-à-vis de l'homme et l'environnement. Pour répondre à ce critère, nous avons choisi la bioréduction des ions Ag^+ aqueux de la solution d' AgNO_3 à travers un extrait de plante qui conduit à la formation des nanoparticules d'argent en dispersion aqueuse.

Cette approche de la chimie verte vers la synthèse de nanoparticules d'argent présente de nombreux avantages tels que la facilité de mise à l'échelle, la viabilité économique. Plus important encore, la réaction était simple et pratique à manipuler, et on pense qu'elle a des avantages par rapport à d'autres synthèses biologiques.

Cette plante peut également être une bonne source de synthèse de nanoparticules d'argent. La possibilité de réaliser cette synthèse à différentes températures, PH et concentration de réaction, nous a permis une augmentation d'absorbance lors d'accroissement de ces paramètres.

L'application des AgNPs dans la dégradation de couleur a été effectuée avec succès, l'addition de ces derniers à une solution de bleu de méthylène la dégrade.

Nous avons surveillés la cinétique de formation des nanoparticules d'argent par spectroscopie UV visible qui donne une bande à 430 nm propre à la formation des nanoparticules d'argent.

ملخص

في الوقت الحاضر ، تجري دراسة طرق مختلفة لتوليف الجسيمات المعدنية النانوية ، بسبب تطبيقاتها المفيدة في مجالات مختلفة.

في هذا العمل ، وصفنا تقنية فعالة من حيث التكلفة وصديقة للبيئة ، وتثبيط استخدام المواد الكيميائية للتخليق الأخضر لجسيمات الفضة النانوية من حل $AgNO_3$ من خلال المستخلص عامل مختزل. تمت دراسة الجسيمات النانوية عن طريق تغيير اللون وتميزت باستخدام التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية الذي أظهر ذروة امتصاص عند 430 نانومتر كحد أقصى.

من الممكن ضمًا استخدام هذه الجسيمات النانوية لتفكيك أزرق الميثيلين.

Résumé:

De nos jours, différentes méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques sont à l'étude, en raison de leurs applications utiles dans différents domaines. Dans ce travail, nous décrivons une technique rentable et respectueuse de l'homme et l'environnement, et décourage l'utilisation de produits chimiques toxiques pour la synthèse verte de nanoparticules d'argent à partir de solution $AgNO_3$ à travers l'extrait comme agent réducteur. Cette méthode biologique a de grand avantage en raison de leur synthèse non toxique. Les nanoparticules ont été surveillé par changement de couleur et caractérisées en utilisant la spectroscopie UV-Visible qui a révélé un pic d'absorption à λ max 430 nm.

Nous avons aussi pu montrer qu'il est possible d'utiliser ces nanoparticules pour la dégradation de couleur de bleu de méthylène.

Abstract:

Nowadays, different methods of synthesis of metallic nanoparticles are under study, because of their use ful applications in different fields.

In this work, we describe a cost-effective and environmentally friendly technique, and discourage the use of chemicals for the green synthesis of silver nanoparticles from the $AgNO_3$ solution through the extract as reducing agent. This biological method for the great advantage of their non-toxic synthesis. The nanoparticle were studied by color change and characterized using UV-Visible spectroscopy, which showed an absorption peak at 440 nm amax.

We have also discovered that it is possible to use these nanoparticles for the degradation of methylene blue color.

