



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ ECHAHID HAMMA LAKHDAR EL OUED

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

Mémoire de fin d'étude
Présenté pour l'obtention d'un diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies

Filière : Industrie pétrochimique

Spécialité: Génie Pétrochimique

Thème

**Synthèse des nanoparticules d'Ag pour des réactions
catalytiques**

Présenté par:

Elhocine Kadri
Nour Elislam Salmi
Othmane Merabet

Soutenu publiquement le : 13/06/2022

Devant le Jury :

HACHANI Salah eddine	Président	Université d'El Oued
FOUDHIL Hanane	Examinateur	Université d'El Oued
BOUDIAF Moussa	Encadreur	Université d'El Oued

2021 -2022

Remerciement

Avant tout, nous remercions **Dieu** Tout-Puissant de nous avoir donné la force,
.le courage et les moyens d'accomplir ce travail

À nos **professeurs** qui nous ont enrichis de leurs connaissances durant toutes ces années, merci de ne ménager aucun effort pour offrir un enseignement de
.qualité

Nous tenons à remercier tout particulièrement notre professeur, **M. Boudiaf Moussa**, pour tout l'effort qu'il a fait pour nous et sa pleine attention aux moindres détails, qui dès le début n'a cessé de nous donner nombre de ses conseils, critiques, compétences et soutien . Vous trouverez ici nos impressions
.les plus sincères de gratitude et de respect

Merci beaucoup à **la famille** pour votre présence, vos conseils et votre soutien
.moral

"merci beaucoup à tous"



Dédicace

A celui qui m'a donné tout ce qu'il avait pour réaliser ses espoirs, à celui qui m'a poussé à aller de l'avant

Désiré, à l'homme qui a possédé l'humanité de toutes ses forces, à celui qui a veillé sur mon éducation avec de grands sacrifices

Traduit dans sa sanctification de la science, à ma première école dans la vie, mon cher père à mon cœur, que Dieu prolonge sa vie

A celle qui a donné à la douceur de son foie toute tendresse et tendresse, à celle qui a été patiente avec tout, qui a pris soin de moi

Le droit aux soins, et elle était mon soutien dans l'adversité, et sa prétention à moi était le succès, elle m'a suivi pas à pas

Dans mon travail, à qui je suis réconforté chaque fois que je me souviens de son sourire sur mon visage, source de tendresse. Je leur dédie cette humble action afin d'apporter dans leur cœur un peu de bonheur à mes frères et sœurs qui ont partagé avec moi le fardeau de la vie. À tous mes professeurs et à tous ceux qui croient que les graines d'un changement réussi sont en nous-mêmes et en nous-mêmes avant qu'elles ne soient dans d'autres choses, vous avez ma sincère appréciation et mon respect.

Elhocine Kadri , Nour Elislam Salmi , Othmane Merabet

Résumé

Notre recherche s'articule autour de la science des nanoparticules, qui est devenue un sujet d'actualité en raison de son importance dans la vie quotidienne. C'est un matériau naturel ou synthétique qui contient des particules d'au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nanomètres à l'état non lié ou sous forme agrégée. Il en existe plusieurs types, naturels et artificielles, ainsi que des nanoparticules accidentelles. Nous nous spécialisons davantage dans l'étude des nanoparticules d'argent, leurs propriétés chimiques et physiques, les méthodes et techniques pour leur fabrication, qui sont nombreuses, notamment physiques et biologiques, ainsi que le mécanisme de formation des nanoparticules d'argent et les facteurs affectant leur formation.

La caractérisation est l'une des parties les plus importantes de la recherche sur les nanoparticules, qui dépend généralement de la taille, la morphologie, la cristallisation, la charge et la composition des nanoparticules. Plusieurs techniques sont utilisées pour caractériser les nanoparticules, notamment la spectroscopie ultraviolette visible (UV-Vis), la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Chacune de ces techniques a ses propres avantages et inconvénients propres à l'étude en question.

La dernière chose qui a été abordée dans notre recherche concerne les applications des nanoparticules d'argent dans plusieurs domaines différents tels que la médecine, l'industrie, l'électronique et la chimie avec les avantages de les utiliser dans chaque domaine.

Mots clé : nanoparticules, argent, nanoparticules définition, nanoparticules d'argent, application des nanoparticules, caractérisation, techniques, méthode.

Abstract

Our research revolves around the science of nanoparticles, which has become a hot topic due to its importance in every day. It is a natural or synthetic material that contains particles of at least one dimension between 1 and 100 nanometers in the unbound state or in aggregated form. There are several types, natural and artificial, as well as accidental nanoparticles. We specialize more in the study of silver nanoparticles, their chemical and physical properties, the methods and techniques for their manufacture, which are numerous, including physical and biological, as well as the mechanism of formation of silver nanoparticles and the factors affecting their formation.

Characterization is one of the most important parts of nanoparticle research, which generally depends on the size, morphology, crystallization, charge and composition of the nanoparticles. Several techniques are used to characterize nanoparticles, including ultraviolet visible spectroscopy (UV-Vis), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Each of these techniques has its own advantages and disadvantages specific to the study in question.

The last thing that has been discussed in our research concerns the applications of silver nanoparticles in several different fields such as medicine, industry, electronics and chemistry with the benefits of using them in each field.

Key words: nanoparticles, silver, nanoparticles definition, silver nanoparticles, application of nanoparticles, Characterization, types, method.

List de figures

N° de figure	Titre	Page
I.01	Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques	3
I.02	Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de Nanomatériaux	6
I.03	Un mécanisme possible pour la synthèse verte des NPs	10
I.04	Les principaux types de bio-réducteurs végétaux impliqués dans la synthèse des nanoparticules métalliques	11
I.05	Illustration de l'étape de nucléation	12
I.06	Représentation schématique de murissement d'Oswald	13
II.07	les techniques utilisées pour caractériser les NPs	17
II.08	Image d'un spectrophotomètre ultraviolet (SP-UV 500DB)	18
II.09	Domaine spectral du rayonnement électromagnétique	18
II.10	Image d'un spectrophotomètre infrarouge (IVILBER)	20
II.11	Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier	21
II.12	Particules émises lors de l'interaction électron-matière	22
II.13	Vue par MEB de nanoparticules d'argent intégrées à des chaussettes	23
II.14	Principe de la diffraction des rayons X	25
II.15	Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X	25
II.16	Principe de l'effet photoélectrique	26
II.17	Structure générale d'un XPS	27
II.18	Principe de la diffusion dynamique de la lumière	29
III.19	Schémas représentants (A) le mécanisme antiviral et (B) l'effet cicatrisant et antibactérien des nanoparticules d'argent	34
III.20	Equation chimique de la réduction catalytique du 4-nitrophénol par NaBH₄	36
III.21	Modes d'adsorption du 4-nitrophénol à la surface de nanoparticules d'argent à (a) faible concentration , (b) haute concentration	37
III.22	Mécanismes bactéricides des AgNPs due à leur contact direct avec la cellule bactérienne et de la libération d'ions argent	41
III.23	Le mécanisme d'action "Anti quorum sensing" des nanoparticules d'argent d'après	42

Liste des tableaux

N° de tableaux	Titre	Page
01	Propriétés physiques de l'argent	5
02	Comparaison entre la synthèse biologique et la synthèse chimique	7
03	Principaux réducteur et stabilisant biologique des nanoparticules	9
04	Coefficients de sensibilité de certains éléments chimiques (électrode Mg)	27
05	Meilleurs dispositifs à base d'argent pour la détection électrochimique du 4-nitrophénol	38

Liste des abréviations

Nps : nanoparticules	AgNPs : les nanoparticules d'argent
NADH : nicotinamide adénine di nucléotide	UV-Vis : spectroscopie ultraviolette visible
FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	MEB : Microscopie électronique à balayage
SEM : Scanning Electron Microscopie	EDS : spectroscopie d'énergie dispersive
DRX : diffraction des rayons X	XPS : spectroscopie de photoélectrons X
DLS : diffusion dynamique de la lumière	LDPE : polyéthylène basse densité
PMMA : poly méthacrylate de méthyle	VIH : virus de l'immunodéficience humaine
IRM : imagerie par résonance magnétique	FOXO1 : Forkhead box protein O1
ROS : reactive oxygen species	JNK : c-Jun N-terminal kinase
p53 : protéine 53	PARP : poly-ADP-ribose-polymérase
PEG : Poly Ethylène Glycol	QR : Quorum sensing
AHL : acyl-homoserine lactone	UFP : particules ultrafines
PANI : poly aniline	

Sommaire

Remerciement	I
Dédicace	II
Résumé	III
Abstract	IV
List de figures	V
Liste des tableaux	VI
Liste des abréviations	VII
Introduction	1

Chapitre I : Les nanoparticules d'argent

1. Les nanoparticules	2
1.1 Généralités sur les nanotechnologies	2
1.2 Définition des nanoparticules	2
1.3 Origines des nanoparticules	3
1.3.1 Les nanoparticules naturelles	3
1.3.2 Les nanoparticules artificielles	3
Les nanoparticules accidentelles	
3.1 Généralité	3
3.2 Propriétés des nanoparticules d'argent	4
3.3 Propriétés physiques et chimiques de l'Argent	4
3.4 Les méthodes de synthèse des nanoparticules d'argent	5
3.5 La Synthèse Biologique des Nanoparticules d'argent	6
3.5.1 Les bactéries	7
3.5.2 Les champignons	8
3.5.3 Les polysaccharides	8
3.5.4 Les plantes	8
4. Réductions biologiques	9
4.1 Le rôle des métabolites des plantes dans la formation de liaison et la bioréduction des ions métalliques	10
5. Mécanisme de formation de nanoparticules d'argent	12
6. Facteurs influent sur la formation de NPS métalliques dans les plantes	13
6.1 Effet de la temperature	14
6.2 Effet du pH	14
6.3 Effet du temps de contact	15
6.4 Effet de la concentration de l'extrait végétal	15
Conclusion	16

Chapitre II : méthode de caractérisation

1. Les caractérisations des nanoparticules d'argent	17
1.1. Introduction	17
1.2. Spectroscopie UV-Visible	17
1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	19

1.3.1. Principe de la spectroscopie infrarouge	19
1.3.2. La spectroscopie FTIR	20
1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	22
1.4.1. Le principe	22
1.5. La diffraction des rayons X (DRX)	24
1.6. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	26
1.6.1. Structure et caractéristique de l'appareil	27
1.7. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	28
1.7.1. Principe de la technique	29

Chapitre III : application des nanoparticules

1. Introduction	30
2. Applications de nanoparticules en médecine	31
3. Avantages de l'utilisation de nanoparticules dans la découverte de médicaments	32
4. Mécanisme d'action des nanoparticules d'argent sur un système biologique	33
5. Applications des nanoparticules liées au 4-nitrophénol	36
5.1. Réduction catalytique du 4-nitrophénol	36
5.2. Détection du 4-nitrophénol	37
6. Applications de nanoparticules dans les matériaux de fabrication	39
7. Nanoparticules et l'environnement	39
8. Activités biologiques des nanoparticules d'argent	40
8.1. Activité antibactérienne	40
8.2. Mécanisme d'activité antimicrobienne des nanoparticules d'argent	40
Conclusion générale	43

Introduction

Introduction :

La nanotechnologie est la science de la conception, de l'élaboration et de l'exploitation de structures et d'appareils qui contiennent un ou plusieurs composants d'environ 100 parties par million et un millionième de millimètre- environ 100 000 fois plus petit que le diamètre d'un cheveu humain. A ces échelles, le matériau acquiert des propriétés inattendues et souvent différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle microscopique ou macroscopique.

La nanotechnologie est devenue l'une des technologies les plus prometteuses avec un potentiel d'application dans tous les domaines scientifiques tels que la médecine, la pharmacie, l'environnement, l'énergie, les cosmétiques, l'agriculture, le séquençage de l'ADN, le diagnostic et la détection biomoléculaire.

Les nanoparticules existent dans la nature et peuvent être créées à partir de différents produits, comme le carbone ou des métaux comme l'argent, mais les nanomatériaux doivent par définition avoir au moins une dimension inférieure à environ 100 nanomètres. La plupart des nanomatériaux sont trop petits pour être vus à l'œil nu, même avec des microscopes de laboratoire conventionnels. Les matériaux développés à une si petite échelle sont souvent appelés nanomatériaux manufacturés, qui peuvent posséder des propriétés optiques, magnétiques, électriques et autres uniques. La petite taille des particules lui confère des propriétés très intéressantes. Certaines de ces propriétés résultent de l'augmentation spectaculaire de la surface lorsque, par exemple, un matériau en poudre est converti en particules de quelques nanomètres de diamètre. Cette augmentation de la surface augmentera le taux de réactions potentielles à la surface du matériau. Les petites dimensions des nanomatériaux laissent également la possibilité de former un mélange intime avec d'autres matériaux afin d'améliorer leurs propriétés.

Dans les traitements médicaux, ils peuvent être adaptés pour permettre de cibler avec plus de précision des médicaments spécifiques. Ces propriétés émergentes pourraient avoir un impact majeur sur l'électronique, la médecine et d'autres domaines. Certains nanomatériaux peuvent être d'origine naturelle, comme les protéines sanguines essentielles à la vie, les lipides sanguins et les graisses corporelles. Cependant, les scientifiques s'intéressent particulièrement aux nanomatériaux conçus pour être utilisés dans de nombreux matériaux et dispositifs. Déjà, des milliers de produits du quotidien, tels que les crèmes solaires, les cosmétiques, les articles de sport, les vêtements antitaches, les pneus et les appareils électroniques, sont fabriqués à partir de nanomatériaux. Ils sont également impliqués dans le diagnostic médical, l'imagerie et le traitement environnemental.

Chapitre I : Les nanoparticules d'argent

1. Les nanoparticules :

1.1 Généralités sur les nanotechnologies :

On peut dire que la nanotechnologie est une science très précise et approuvée dans plusieurs domaines contenant un ou plusieurs composants d'environ 100 parties par million (100 nm) ou moins en contrôlant la forme et la taille [1]. A ces échelles, le matériau acquiert des propriétés inattendues et souvent différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle microscopique ou microscopique [2].

La nanotechnologie s'est avérée être l'une des technologies les plus prometteuses pouvant être appliquée dans tous les domaines scientifiques [3] tels que la médecine, la pharmacologie, les domaines de l'environnement et de l'énergie [4], ainsi que dans le domaine de la cosmétique et de l'agriculture ADN, Diagnostic et Détection de Biomolécules [5].

1.2 Définition des nanoparticules :

palment dans la gamme de taille corresposelon la commission européenne (2013), le nanomatériel est défini comme un matériel naturel accessoire ou manufacturé contenant des particules ayant au moins une dimension entre 1-100 nm à l'état non lié ou comme agrégat [6] Ces matériaux peuvent être de différentes dimensions : 0D, 1D, 2D ou 3D [7].

Les nanoparticules (NPs) peuvent être des métaux ou oxydes métalliques, perovskite ou même des composés de multiples couches à savoir:

- La couche superficielle, qui peut être fonctionnalisée avec une variété de petites molécules, d'ions métalliques, de tensioactifs et de polymères.
- La couche de coque, qui est un matériel chimiquement différent du noyau dans tous les aspects, etc.
- Le noyau, qui est essentiellement la partie centrale du NP et désigne généralement le NP lui-même [7]. Du point de vue de la taille, les nanoparticules se situent sur l'échelle du monde vivant entre l'hélice d'ADN (3,4 nm) et un virus (100 nm) [8].

A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les NPs se situent princindant aux protéines (fig.1).

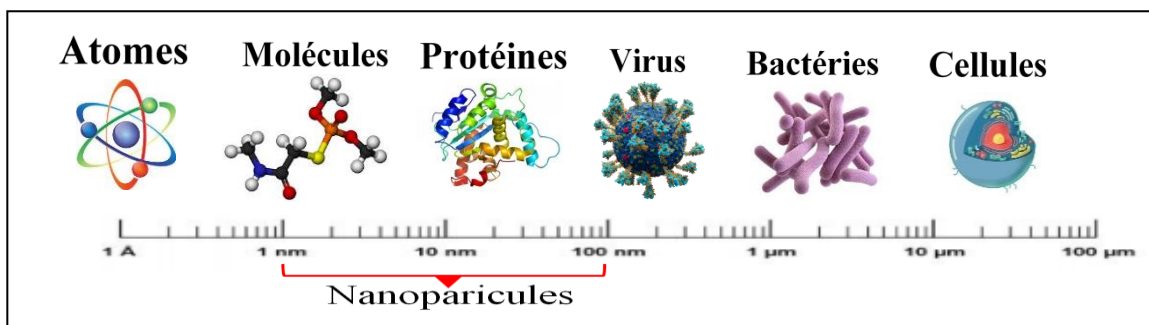


Figure I.01 : Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques [9].

1.3 Origines des nanoparticules :

1.3.1 Les nanoparticules naturelles :

Elles sont produites à la fois à la suite d'événements naturels tels que l'activité volcanique, les réactions de photosynthèse ou encore l'activité marine. On peut en retrouver dans les poussières désertiques. Les nanoparticules sont aussi observées lors du phénomène de combustion [10].

Certaines bactéries et levures peuvent réduire la toxicité d'un environnement polluant en agissant sur les ions métalliques et en formant des complexes insolubles sous forme de nanoparticules [10].

1.3.2 Les nanoparticules artificielles:

Elles sont produites intentionnellement à l'échelle industrielle par l'homme [10]; [11]. A l'aide de différents matériaux tels que les oxydes métalliques, les métaux, le carbone, les polymères et les lipides [11]

1.3.3 Les nanoparticules accidentelles :

Elles proviennent des procédés chauds par exemple : Feux de bois, gaz d'échappement de véhicule, freinage... [12].

2. Les nanoparticules d'argent :

2.1 Généralité :

L'argent est un élément de métal de transition d'origine naturelle [13]. Il est utilisé depuis l'antiquité comme agent antifongique et antiviral ,car tout en étant très toxique pour les

microorganismes, il est beaucoup moins toxique pour l'homme [14], de masse atomique de 107,87 g/mol, solide à température ambiante. Sa densité est de 10,5 et son point de fusion est de 960 °C. Il s'oxyde peu, ductile, malléable et bon conducteur thermique et électrique [10].

Parmi les différentes nanoparticules métalliques, les nanoparticules d'argent (AgNPs) sont l'un des nanomatériaux les plus essentiels et les plus fascinants [15]. Composées à 80% d'atomes d'argent et à 20% d'ions d'argent. Devant les nanotubes de carbone et les nanoparticules de titane, elles sont les nanoparticules les plus vendues et relâchées dans l'environnement [16].

2.2 Propriétés des nanoparticules d'argent :

Les AgNPs ont des propriétés physico-chimiques distinctives, notamment une conductivité électrique et thermique élevée, une stabilité chimique, une activité catalytique et un comportement optique non linéaire [17]. Plus des propriétés mécaniques et magnétiques par rapport aux matériaux en vrac [18] dont :

- Propriétés optiques Les AgNPs sont extrêmement efficaces pour absorber et diffuser la lumière et, contrairement à de nombreux colorants et pigments, ont une couleur qui dépend de la taille et de la forme de la particule [19].
- Chimie de surface Lorsque les nanoparticules sont, en solution, les molécules s'associent à la surface des nanoparticules pour établir une double couche de charge qui stabilise les particules et empêche l'agrégation [19].
- Propriétés biologiques Les composés d'argent sont révélés efficaces contre les bactéries aérobies et anaérobies en précipitant les protéines cellulaires bactériennes et en bloquant le système respiratoire microbienne [19].

2.3 Propriétés physiques et chimiques 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 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 photosensibles et sont utilisés en photographie

Tableau 01 : Propriétés physiques de l'argent [20]

propriété	Ag
Configuration électronique	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹
Numéro atomique – poids	47 – 107.87
Structure cristalline	CFC
Densité (g/cm ³)	10.5
Rayon atomique (nm)	0.153
Première énergie d'ionisation (KJ mol ⁻¹)	758
Vitesse de fermi (m/s)	1.39 10 ⁶
Energie de fermi (eV)	5.49
Résistivité électrique (μΩcm)	1.59 (20 C ^o)
Température de fusion (K)	1235.43
Température d'ébullition (K)	2485
Conductivité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)	429
Conductivité électrique (S m ⁻¹)	63 10 ⁶
Potentiel standard (V)	0.779 (Ag ⁺ /Ag)
Electronégativité	1.93

L'argent métallique s'obtient par réaction d'oxydo réduction de l'ion argent selon la réaction suivante : $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$

Cette réaction de base peut s'effectuer à partir de différents sels, dans différents milieux et selon différentes méthodologies [21]. Le choix de l'agent réducteur est également important [82]. Il peut aussi bien être toxique et présenter des dangers pour l'environnement et la santé.

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour synthétiser des nanoparticules d'argent, parmi lesquelles on peut citer la réduction chimique des ions argent en solution aqueuse ou organique, la réduction électrochimique, la réduction sous ultrasons, la réduction photo induite ou photo catalytique, la réduction sous micro-ondes, la réduction par irradiation γ , la méthode de microémulsion et la réduction biochimique.

2.4 Les méthodes de synthèse des nanoparticules d'argent:

Classiquement, les méthodes de synthèse sont divisées en deux grandes approches .

- **L'approche descendante, ou top down :**

Regroupant essentiellement physiques (Le broyage à haute énergie, évaporation condensation, procédé d'ablation laser...), consiste en la diminution graduelle de la taille des systèmes actuels jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.[22]

- **L'approche ascendante, ou bottom up (méthodes chimiques) :**

Les nanoparticules sont préparées en utilisant des atomes, des molécules ou des agrégats comme entités de départ. Cette voie nécessite l'utilisation de trois composants indispensables Un précurseur, un agent réducteur et un agent stabilisant. Le contrôle précis de la taille, de la distribution de taille, de la forme et de la composition des nanoparticules passe par le contrôle et l'ajustement des divers paramètres de réaction. La température, la nature et la concentration des réactifs et des agents stabilisants sont autant de paramètres modulables. [23]

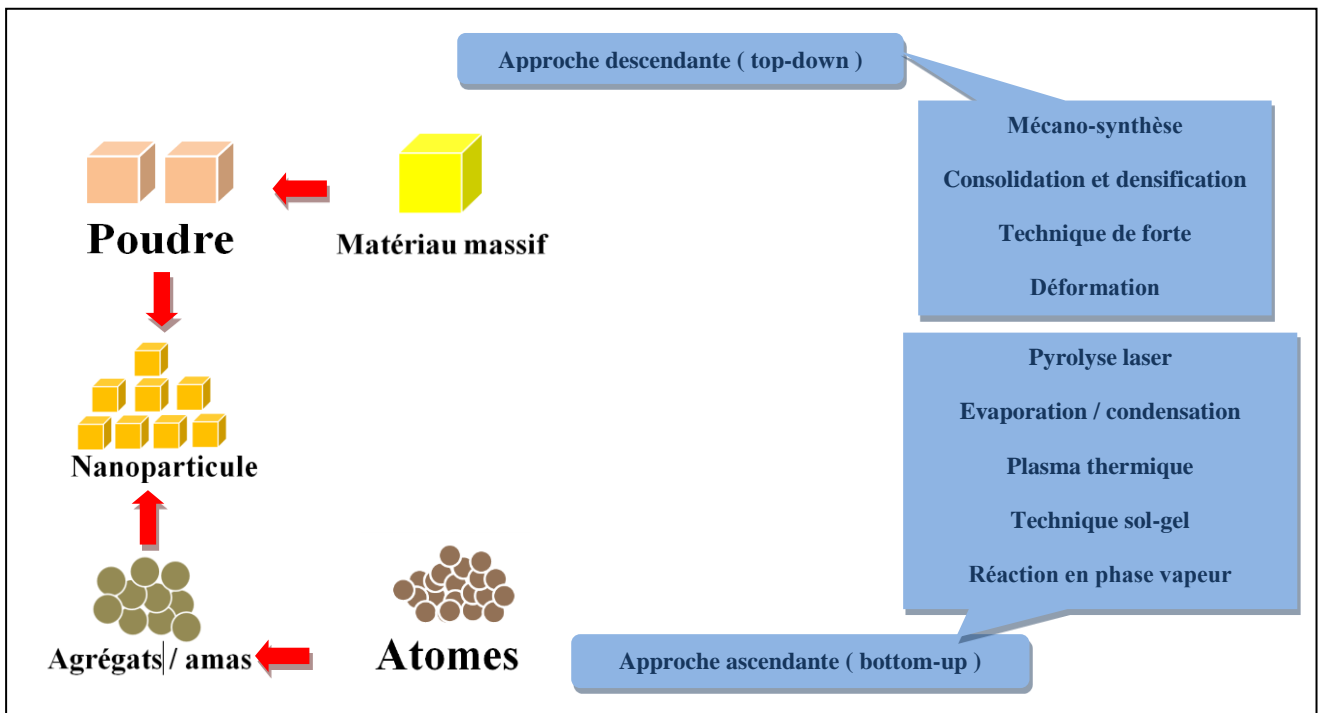


Figure I.02 : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de Nanomatériaux.

2.5 La Synthèse Biologique des Nanoparticules d'argent:

La synthèse verte des nanoparticules émerge progressivement comme une branche clé de la nanotechnologie dans laquelle les nanoparticules sont produites à l'aide d'entités biologiques [24], où la paroi cellulaire chargée négativement interagit électrostatiquement avec les ions métalliques chargés positivement et bio réduit les ions métalliques en NPs [25].

Cette méthode peut être considérée comme une approche respectueuse de l'environnement et également comme une technique à faible coût à haut rendement, et non toxique [26], simple, fiable [27], une densité élevée, la stabilité et la solubilité immédiate des nanoparticules préparées dans l'eau [28]. Par rapport aux méthodes de synthèse chimique et physique qui

indiquent une faible biocompatibilité et présentent des risques biologiques latents consomment une énergie importante, nécessitent une pression élevée, coûteuses et ont un faible rendement [1].

Tableau 02 : Comparaison entre la synthèse biologique et la synthèse chimique [1].

Synthèse des nanoparticules		
Bottom-up approche		Top-down approche
Méthodes vertes	Méthode chimiques	Méthodes physiques
<ul style="list-style-type: none"> - Utiliser des bactéries - Utiliser des champignons - Utiliser des plants et leurs extraits - Utiliser de la levure - Utiliser d'enzymes et de biomolécules - Utiliser un micro-organisme 	<ul style="list-style-type: none"> - Réduction chimique - Sonochimique - Microémulsion - Photochimique - Electrochimique - Pyrolyse - Four micro-onde - Solvothermal 	<ul style="list-style-type: none"> - Ablation laser pulsée - Evaporation-condensation - Décharge d'arc - Pyrolyse par pulvérisation - Fraisage à billes - Phase vapeur et gaz - Décharge de fil d'impulsion - Lithographie
Non toxique	Toxique	

En raison de sa nature relativement polyvalente les extraits de métabolites secondaires collectés à partir des sources biologiques contiennent de nombreuses biomolécules telles que des enzymes, des protéines, des flavonoïdes, des stérols, des triterpènes, des triterpénoïdes et des saponines qu'ils ont des propriétés réductrices et antioxydants responsables de la réduction des composés métalliques dans leurs nanoparticules respectives [13]. Certains des agents réducteurs et / ou stabilisants utilisés pour la production de nanoparticules d'argent par synthèse verte sont :

2.5.1 Les bactéries :

L'utilisation de bactéries gagne rapidement une importance en raison de son succès croissant, de sa facilité de manipulation et de sa modification génétique Les AgNPs 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 intracellulaires tandis que d'autres produisent des AgNPs extracellulaire [10].

Les bactéries utilisent couramment le nitrate comme source principale d'azote, grâce à quoi le nitrate est converti en nitrite par la nitrate réductase, en utilisant le pouvoir réducteur d'une

forme réduite de nicotinamide adénine di nucléotide (NADH). En fait, l'utilisation de la nitrate réductase comme agent réducteur s'avère jouer un rôle clé dans la bio réduction des ions Ag^+ [29].

2.5.2 Les champignons :

Les champignons ont un potentiel de synthèse de NPs métalliques en raison de la capacité de bioaccumulation des métaux et de leur tolérance, de leur capacité de liaison élevée et de leur absorption intracellulaire qui sont faciles à manipuler dans une installation de recherche par rapport aux bactéries, aussi ils sécrètent d'énormes enzymes catalysant la réduction de la solution d' $AgNO_3$ ce qui tend à augmenter considérablement la rentabilité de cette approche synthétique [1].

Le mécanisme de la synthèse des AgNPs basé sur les champignons selon [1]:

- Les particules Ag^+ ont été adsorbées à la surface des cellules fongiques en raison de la présence d'une interaction électrostatique entre des groupes carboxyliques chargés négativement présents dans les enzymes et des ions Ag chargés positivement.
- Les particules Ag réduites par les enzymes présentes dans les parois cellulaires provoquant le développement de noyaux Ag .
- Les nanoparticules se forment à la surface des mycéliums ,pas en solution.

2.5.3 Les polysaccharides :

Dans cette méthode, les AgNPs sont préparés en utilisant de l'eau comme solvant respectueux de l'environnement et des polysaccharides comme agent de coiffage et réducteur. Dans un système chauffé doucement de l'amidon et du β -dglucose (agent réducteur), on obtient la formation d'AgNPs. Cette solution, associée à l' $AgNO_3$ sous forme de sel permet la synthèse de nanoparticules d'argent de 10-34 nm. Ces AgNPs sont stables dans la solution aqueuse à 25°C pour à peu près 3 mois [10].

2.5.4 Les plantes :

Les plantes sont considérées comme une très bonne méthode pour la synthèse rapide des nanoparticules d'argent 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 [10].

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 est l'agent actif présent dans ces parties [1].

La bio-réduction de l'Ag a été postulée 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 noyaux conduisant à la formation des AgNPs [27].

Après la sélection de l'extrait de plante, les principaux paramètres affectants sont la concentration de l'extrait, la température, le sel métallique, le pH et le temps de contact [1].

3. Réductions biologiques:

Les produits chimiques utilisés lors de ces synthèses sont souvent toxiques, couteux et non respectueux de l'environnement. Depuis quelques années la communauté scientifique étudie plutôt les organismes vivants (bactéries, champignons, plantes, levures...) comme bi-réacteurs pour fabriquer les nanoparticules. 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.

Tableau 03 : Principaux réducteur et stabilisant biologique des nanoparticules.

Réducteur	Agent stabilisant	Morphologie et tailles des particules
peptide	peptide	Nanohexagones, nanosphères et nanotriangles
Plantes de luzerne	Tissus de luzerne	Nanosphères et nanofils
Feuille de Géranium	Protéines ou enzymes	Nanosphères et nanotiges
Souche de levure	Protéines	Nanosphères 2-5 nm
Champignon	Protéines ou enzymes	Nanosphères 5-15 nm
Feuille de Neem	Flavanones, Terpènes	Nanosphères 5-35 nm

Ces méthodes biologiques font l'objet de nombreuses publications ne permettant pas une étude exhaustive. Elles concernent aussi bien les métaux (Au, Ag, Cu, Pt, Co ...) [30] que les alliages et les semi-conducteurs. Il permet de contrôler la taille, la forme et la dispersion des particules, un facteur important pour de nombreuses applications biomédicales. Les autres avantages des méthodes biologiques sont la disponibilité d'un large éventail de ressources biologiques, le faible temps requis, la densité élevée, la stabilité et la solubilité instantanée des nanoparticules préparées dans l'eau [28]. Outre leur utilisation dans la recherche sur les cultures cellulaires ainsi que chez l'homme, elle ouvre la voie à l'application médicale des nanoparticules biosynthétiques, en particulier les AgNPs. De plus, les nanoparticules d'argent biogénétiques sont moins toxiques pour les cellules/gènes *in vivo* que les nanoparticules d'argent synthétisées chimiquement [29].

3.1. Le rôle des métabolites des plantes dans la formation de liaison et la bioréduction des ions métalliques :

Les agents de réduction sont largement distribués dans les systèmes biologiques. Les nanoparticules d'argent peuvent être préparées par les bactéries, les champignons, les extraits de plantes et les biopolymers. L'eau est souvent le solvant de choix pour extraire les agents réducteurs. Dans le cas des plantes, il a été démontré en utilisant la spectroscopie FTIR que les métabolites tels que les sucres, les terpénoïdes, les polyphénols, les alcaloïdes, acides phénoliques, et les protéines jouent un rôle important dans la réduction des cations métalliques en nanoparticules et en soutenir leur stabilité ultérieure selon le protocole décrit dans la figure 03 .

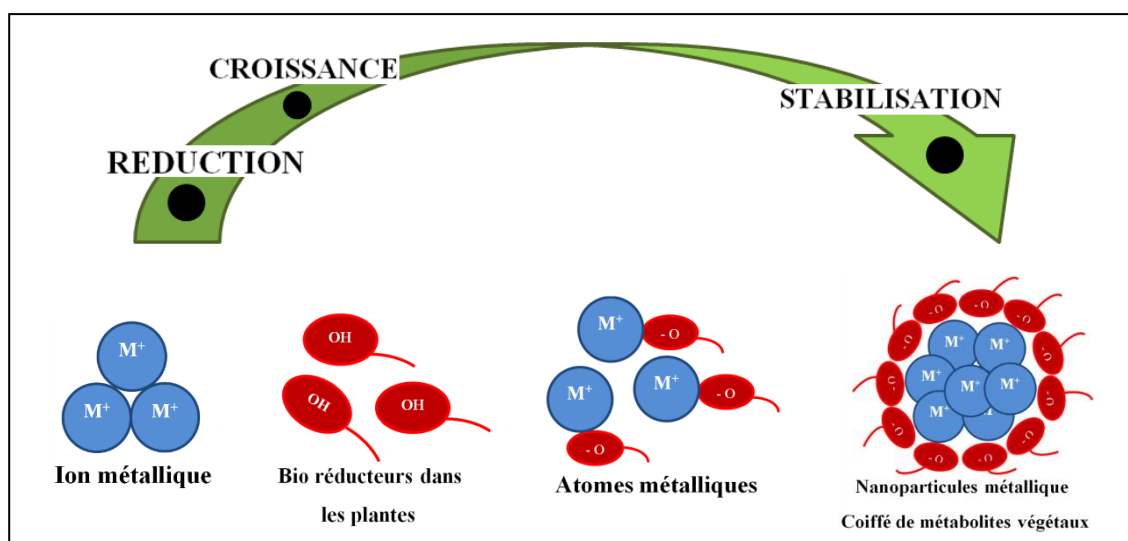


Figure I.03 : Un mécanisme possible pour la synthèse verte des NPs [15].

Des exemples des principaux types de composés présents dans les plantes capables de réduire les ions métalliques sont représentés sur la Figure 04 .

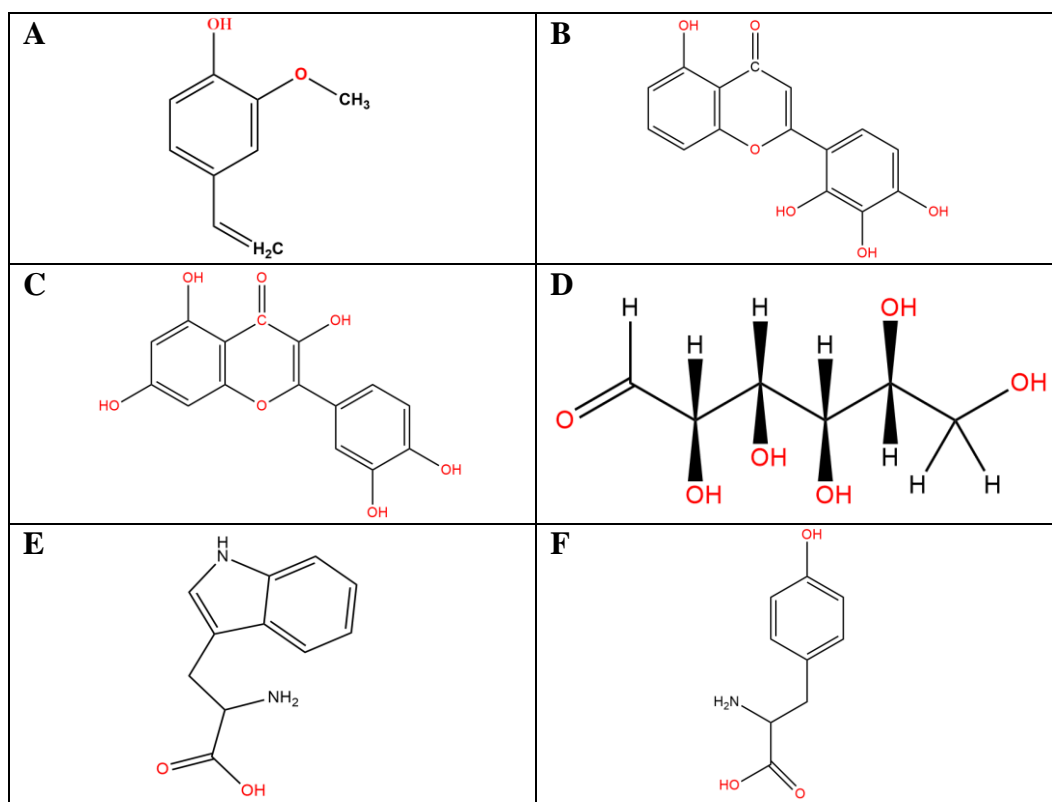


Figure I.04 : Les principaux types de bio-réducteurs végétaux impliqués dans la synthèse des nanoparticules métalliques : A - terpénoïdes (eugénol) / B, C - flavonoïdes (lutéoline, quercétine) / D - un hexose réducteur à chaîne ouverte / E, F - acides aminés (tryptophane (E) et tyrosine (F)).

Il a été suggéré que le contrôle de la taille et la morphologie des nanostructures peut être connectée à l'interaction de ces biomolécules avec des ions métalliques.

Diverses plantes diffèrent par la concentration et composition de ces composants biologiquement actifs. Cela peut expliquer en partie la diversité morphologique des nanoparticules décrites : triangles, hexagones, pentagones, cubes, sphères, ellipsoïdes, nanofils, et nano-rods. La diversité dans la morphologie et la taille de nanoparticules synthétisées à partir d'une variété de métal des ions dans des extraits de diverses plantes a été décrit en détail dans les revues . [31]

Par exemple, des extraits de *PELARGONIUM GRAVEOLENS* (rose géranium) ont été utilisés pour réduire les ions d'or en nanoparticules de forme des licornes 20-20 nm et les stabiliser, alors que les nano-sphères d'or et nano-triangles 0,05-18 μm de taille ont été

synthétisé dans des extraits de CYMBOPOGON FLEXUOSUS (citronnelle).

L'AZADIRACHTA INDICA (Neem, Extrait de LILAS INDIEN) a été utilisé pour réduire tétrachloroauric acide (HAuCl_4) aux triangles et aux hexagones plats d'or avec une taille de 50-100 nm. Dans cette étude, il était également démontré que le jus de A. INDICA peut réduire l'argent nitrate à des nanoparticules sphériques poly-dispersées avec une taille de 5-25 nm. L'extrait de feuille d'ALOE BARBADENSIS (ALOEVERA) a été utilisé pour produire cubique In_2O_3 particules 5-50 nm en taille . [32]

4. Mécanisme de formation de nanoparticules d'argent :

Dans l'ensemble, le processus de formation des nanoparticules métalliques dans les plantes et les extraits de plantes comprend trois phase principales et de nombreux paramètres peuvent intervenir dans la formation des nanoparticules : température, concentration et nature des réactifs et du réducteur.

- **La nucléation** : est une phase d'activation pendant laquelle se produisent la réduction des ions métalliques et la nucléation des atomes métalliques réduits :

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 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.

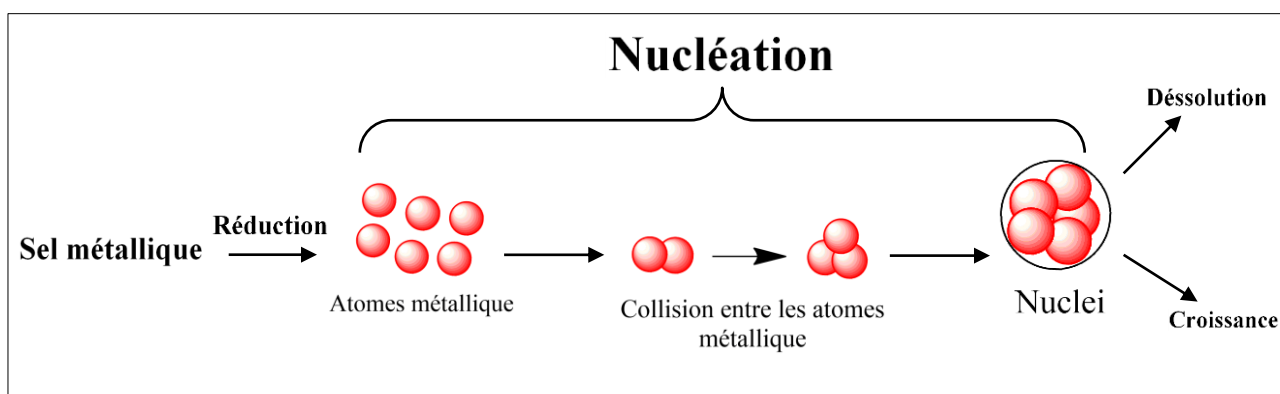


Figure I.05 : Illustration de l'étape de nucléation.

- **La phase de croissance :**

Durant laquelle les petites nanoparticules adjacentes se fusionnent spontanément en particules de plus grande taille (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.

Le murissement ou bien la phase de terminaison du processus pour obtenir la forme finale des nanoparticules .

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 murissement d'Oswald. Il s'agit de l'inter diffusion des atomes des plus petites particules vers les plus grosses. le phénomène peut être expliqué par le schéma suivant :

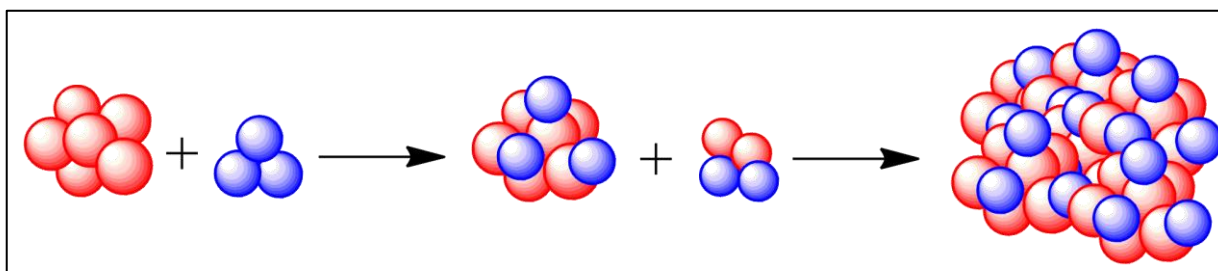


Figure I.06 : Représentation schématique de murissement d'Oswald.

Les ions métalliques se lient aux métabolites réducteurs et aux agents stabilisants et sont réduits en atomes métalliques. Le complexe résultant de l'ion métallique et du métabolite interagit avec des complexes similaires formant une petite nanoparticule métallique. Ensuite, la croissance et la coalescence de petites particules séparées en particules plus grandes se produisent au cours du processus de grossissement. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que les particules prennent une forme et une taille stables.

5. Facteurs influent sur la formation de NPS métalliques dans les plantes :

Par conséquent, le processus de réduction des ions métalliques avec la formation de nanoparticules est affecté par un grand nombre de facteurs ; En plus de la nature d'un extrait végétal contenant des biomolécules actives dans différentes combinaisons et concentrations (dont les effets sont décrits ci-dessus), ceux-ci comprennent le pH du mélange réactionnel, la

température d'incubation, le temps de réaction, la concentration et le potentiel électrochimique d'un ion métallique. [33]

5.1. Effet de la température :

Cette étude vise à comprendre comment la température, les conditions cinétiques de croissance ou l'environnement peuvent influencer la structure (cristalline ou non cristalline) et l'ordre chimique (mélange/ségrégation/séparation de phase) des nanoparticules supportées sur Ag et CoAg. Différents échantillons de nanoparticules de CoAg de tailles et de compositions différentes ont été préparés par condensation sous ultraviolette avec différents modes de croissance (co-dépôt ou dépôt séquentiel des deux métaux) et différents traitements thermiques. Pour accéder à toutes les caractéristiques des nanoparticules, des techniques complémentaires ont été couplées : la diffusion des rayons X aux petits et grands angles sous faisceau X incident rasant et les techniques de microscopie électronique : (haute résolution et modes filtrés en énergie). L'analyse préliminaire des particules d'Ag préparées à température ambiante a montré l'existence de structures cristallines et non cristallines (icosaédriques) pour les petites (2-2,5 nm) et les grandes tailles (6-8 nm). Un trait dominant de la structure décaédrique a été mis en évidence entre ces deux extrêmes. Cette structure disparaît complètement lorsqu'on augmente la température d'élaboration. Pour le système bimétallique Co-Ag, à température ambiante et indépendamment de la taille, de la composition et du mode de croissance, les nanoparticules présentent une configuration ségréguée avec un noyau d'argent entouré d'une coque plus ou moins continue, à base de Co métallique ou d'oxyde de cobalt. Après chauffage des échantillons, une transition se produit, conduisant à une ségrégation plus importante comme celle de Janus. [34]

5.2. Effet du pH :

L'étude a été réalisée dans trois états différents, sous des formes acide, neutre et basique, et le résultat a montré que la structure des nanoparticules terminées est dans un état neutre et qu'avec l'augmentation du pH, aucune perturbation n'est observée dans les spectres UV. En revanche, à l'état acide, aucune bande d'absorption n'a pu être observée pour les nanoparticules. Ainsi, il a été considéré que l'accumulation de nanoparticules pour former des nanoparticules plus grosses est renforcée par la nucléation.

5.3. Effet du temps de contact :

Des nanoparticules d'argent ont été synthétisées à une température plus élevée (140 °C) pendant 30 min d'agitation, et des nanoparticules d'un diamètre de $5,2 \pm 0,6$ nm, à peine plus grandes à 100 °C, ont été obtenues. Une augmentation de la température augmente en fait le taux d'ajout d'atomes d'argent aux noyaux existants et donc la taille finale des nanoparticules.

La température de réaction a été abaissée à 55°C pendant une période d'agitation similaire à celle utilisée à 100°C (c'est-à-dire 900 min). Comme prévu, une diminution du diamètre moyen des nanoparticules (3,8 nm) a été observée avec la température de réaction. Cependant, la distribution de taille est beaucoup plus large (25%) que précédemment obtenue (7%). A 100 °C, le temps de formation des nanoparticules est long et implique une étape supplémentaire de maturation d'Ostwald. Cependant, la vitesse de maturation est contrôlée par la diffusion des nanoparticules dans la solution. Par conséquent, une maturation plus lente peut être attendue à 55 ° C par rapport à 100 ° C, entraînant la formation de nanoparticules plus dispersées. [35]

5.4. Effet de la concentration de l'extrait végétal :

La concentration de matière végétale et les ions métalliques a joué un rôle critique dans la taille et la dispersion des NPs .[36]

Conclusion

Depuis quelques années, l'étude de nouvelles nanoparticules métalliques suscite un intérêt croissant. C'est ce que nous abordons dans ce chapitre, en particulier les nanoparticules d'argent qui ont des propriétés physicochimiques distinctes, notamment une conductivité thermique élevée, une stabilité chimique, une activité catalytique et un comportement optique non linéaire. Ces propriétés leur confèrent une valeur potentielle dans les encres, la microélectronique et l'imagerie médicale et génèrent diverses sources possédant une activité antibactérienne.

Ils ont été produits par diverses méthodes de synthèse. Cependant, certains d'entre eux ne sont pas concernés par les préoccupations environnementales concernant l'effet potentiellement nocif de certains de leurs composants, tout en présentant des niveaux de toxicité élevés ; Cela nécessite le développement de nanoparticules utilisant des matériaux biocompatibles et biodégradables, ce qui est l'objectif de la «synthèse verte», et une grande attention a été accordée à la production élevée d'AgNPs spécifiques à la taille en utilisant plusieurs systèmes biologiques divers et différents.

Chapitre II : méthode de caractérisation

1. Les caractérisations des nanoparticules d'argent :

1.1. Introduction:

La caractérisation est l'une des parties les plus importantes de la recherche sur les nanoparticules, qui dépend généralement de la taille, la morphologie, la cristallisation, la charge et la composition des nanoparticules. Plusieurs techniques sont utilisées pour caractériser les nanoparticules, notamment la spectroscopie ultraviolette visible (UV-Vis), la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

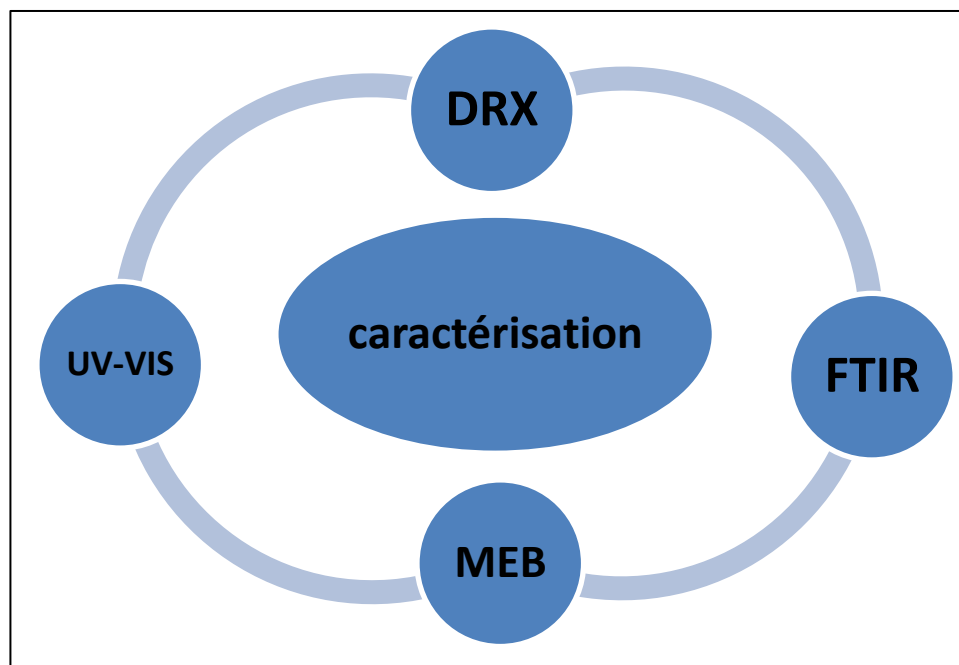


Figure II.07 : les techniques utilisées pour caractériser les NPs

1.2. Spectroscopie UV-Visible :

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance (ou densité optique) d'une substance chimique en solution limpide, en utilisant une lumière sensiblement monochromatique. On peut ainsi, par exemple, déterminer la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance, de manière non destructrice vis-à-vis de l'échantillon. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. On peut aussi

Chapitre II : Méthode de caractérisation

l'utiliser pour déterminer la concentration précise d'un composé absorbant à partir de son coefficient d'extinction molaire, notamment pour les acides nucléiques et les protéines.

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de (190 à 800 nm), ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm).



Figure II.08 : Image d'un spectrophotomètre ultraviolet (SP-UV 500DB).

Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500 nm par exemple. Ce domaine est illustré figure 09 .

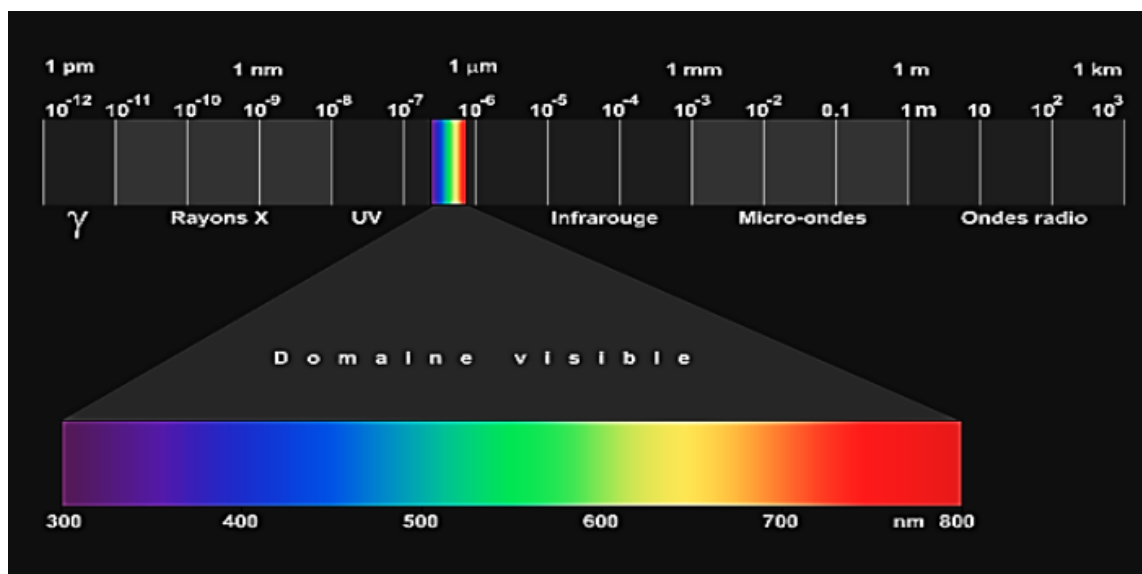


Figure II.09 : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.

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

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

Avec h constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), c vitesse de la lumière dans le milieu où se propage l'onde (dans le vide).

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

On remarque que le domaine UV-VIS n'occupe qu'une faible partie du domaine d'existence des rayonnements, allant des rayons cosmiques aux ondes radios. Dans l'UV-VIS, le domaine de 190-800 nm correspond à des fréquences allant de $1,6 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ à $3,8 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$, et des énergies de l'ordre de quelques électrons-volts (1ev correspond à une longueur d'onde de 1230 nm environ, donc l'UV-VIS de 200 à 800 nm correspond à des énergies de 6,5 à 1,5 ev environ.) Ces énergies correspondent aux énergies de transition électronique des molécules : à température ambiante, la plupart des molécules sont dans leur état électronique et leur état de vibration fondamental, plusieurs états de rotation pouvant être occupés conformément à la répartition de Boltzmann. Ces molécules vont donc pouvoir absorber des photons UV-VIS et changer leurs états énergétiques électroniques, de vibration et de rotation ce qui explique la complexité des spectres d'absorption, même pour des molécules simples à l'état gazeux. On comprend aussi que le nombre de photons absorbés entraînant une diminution de l'intensité du rayonnement UV VIS transmis par le milieu, cette diminution va dépendre du nombre de molécules traversées par le rayonnement. Ceci va se traduire par une loi d'absorption : la loi de **Beer-Lambert**. [37]

1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

1.3.1. Principe de la spectroscopie infrarouge :

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique, les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde

incidente sera égale à une des fréquences des vibrations de la molécule. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matière très faibles. Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés . [38]



Figure II.10: Image d'un spectrophotomètre infrarouge (IVILBER).

1.3.2. La spectroscopie FTIR :

La spectroscopie FTIR est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption ou d'émission infrarouge d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz. Et cela dépend de l'analyse des schémas de vibration des particules : les schémas d'allongement et de déformation. Les fréquences de vibration dépendent des atomes impliqués et du type de liaison considéré. Ainsi, les schémas de vibration et la fréquence associée permettent de déterminer différentes liaisons chimiques .

Cette technique éclaire un faisceau contenant plusieurs fréquences de lumière en même temps et mesure la quantité de ce faisceau émis par l'échantillon. Ensuite, le faisceau est modifié pour contenir un ensemble différent de fréquences, résultant en un deuxième point de données. Ce processus est répété plusieurs fois. Les données sont ensuite traitées à l'aide d'un algorithme commun appelé transformée de Fourier pour dériver l'absorbance à chaque

Chapitre II : Méthode de caractérisation

longueur d'onde. Cette technique permet de découvrir les groupes fonctionnels associés aux nanoparticules (NPs) . Le principe de cette méthode est représenté sur la figure 11.[39]

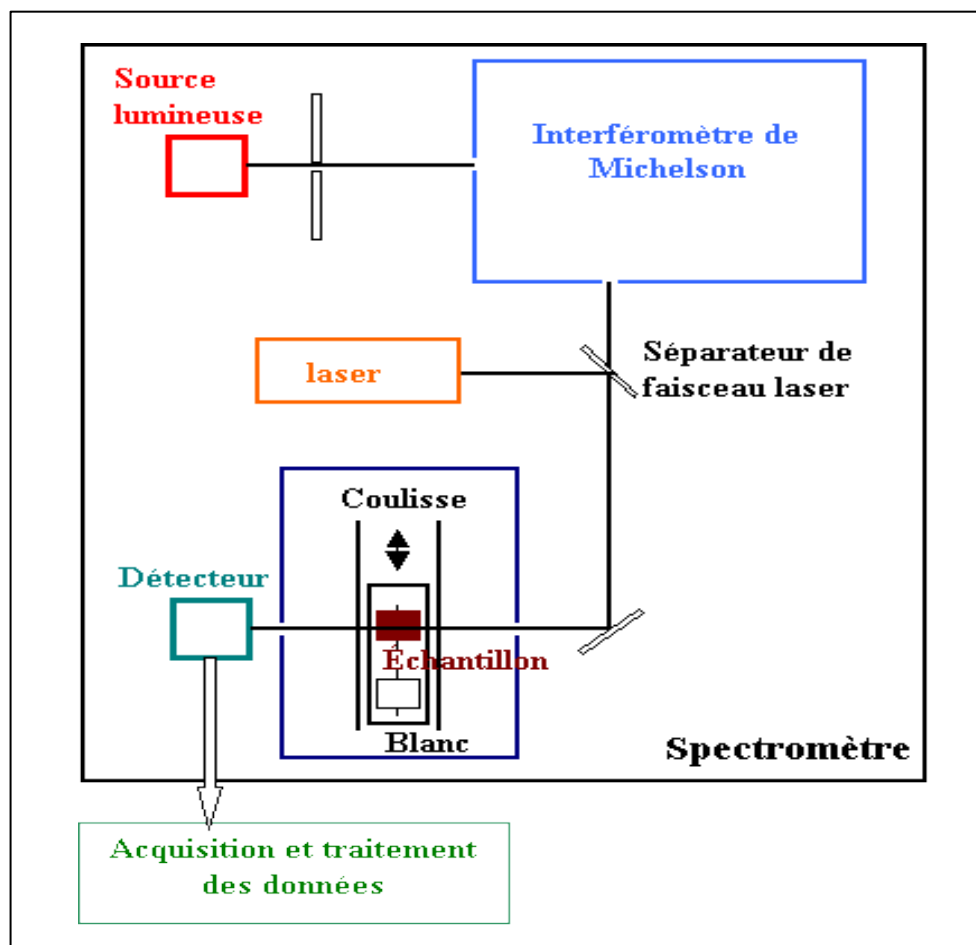


Figure II.11 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur .

Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}).

Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante.

1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

C'est l'une des techniques les plus utilisées pour caractériser les nanoparticules. Le SEM a une résolution de quelques nanomètres et les instruments peuvent fonctionner pour l'amplification. Le SEM produit non seulement des informations topographiques comme les microscopes optiques, mais nous donne également des informations sur la composition chimique à proximité de la surface.[40]

1.4.1. Le principe :

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface de l'échantillon étudié point par point, Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode d'énergie E_0 et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. Les plus utilisées en microscopie électronique à balayage sont : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X (figure 12). [41]

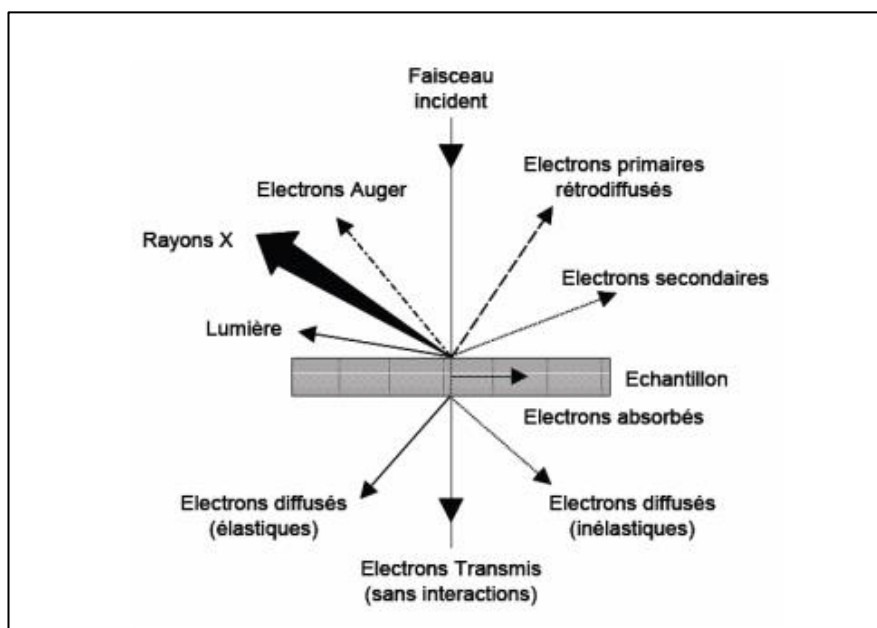


Figure II.12 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière.

Chapitre II : Méthode de caractérisation

- Les électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et il est possible d'observer uniquement ceux obtenir sur la surface de l'échantillon. La topographie de l'échantillon est donnée aussi par ces électrons.
- Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons permettent d'obtenir une image de l'échantillon.
- Les rayons X, leur identification permet d'obtenir des données sur la composition moléculaire des matériaux à tester. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie d'énergie dispersive (EDS). Cette méthode permet d'obtenir une analyse qualitative et semi-quantitative des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Le plus souvent, le MEB est utilisé principalement afin d'obtenir deux types d'informations : la taille et la morphologie des nanoparticules synthétisées d'une part ainsi que les éléments (la nature relative et la concentration) contenus dans « l'échantillon ».

La vue obtenue par microscope électronique à balayage (MEB) présentée Figure 13 illustre l'incorporation de nanoparticules d'argent à des fibres de coton. [42]

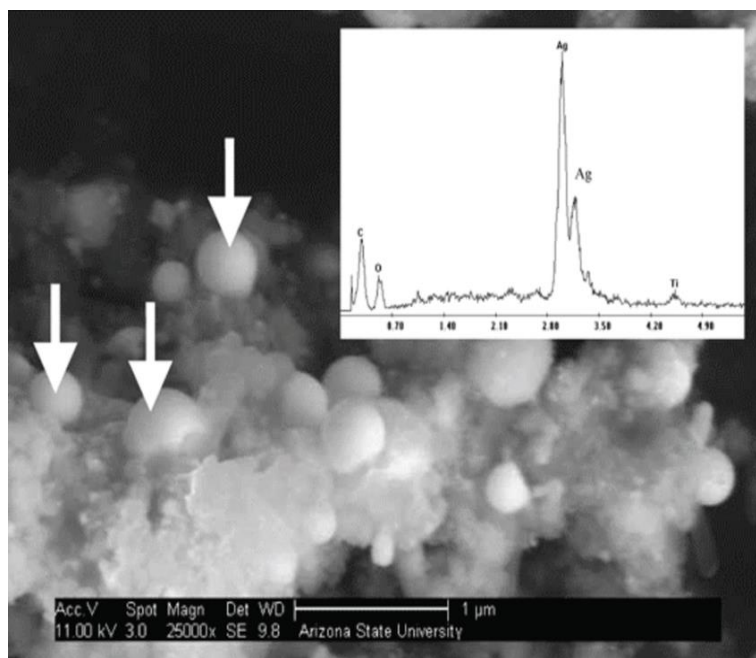


Figure II.13 : Vue par MEB de nanoparticules d'argent intégrées à des chaussettes.

1.5. La diffraction des rayons X (DRX) :

La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (Minéraux, métaux, céramiques). Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente.

La structure cristalline des couches est analysée par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode, applicable principalement aux matériaux cristallisés (en poudres, monocristallins ou polycristallins), a pour but de préciser la structure des matériaux, de mesurer les paramètres de maille, la taille des cristallites, et la statistique d'orientation des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte du réseau. Un matériau polycristallin est composé d'une multitude de grains (domaines cristallisés considérés comme des monocristaux), eux-mêmes constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leur distance inter réticulaire d_{hkl} . Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X par le biais de la loi de Bragg :

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

Avec : **d_{hkl}** : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié. également appelé demi-angle de déviation en géométrie dite θ - 2θ ou diffraction symétrique).

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X. du même ordre de grandeur que les distances sondées.[43]

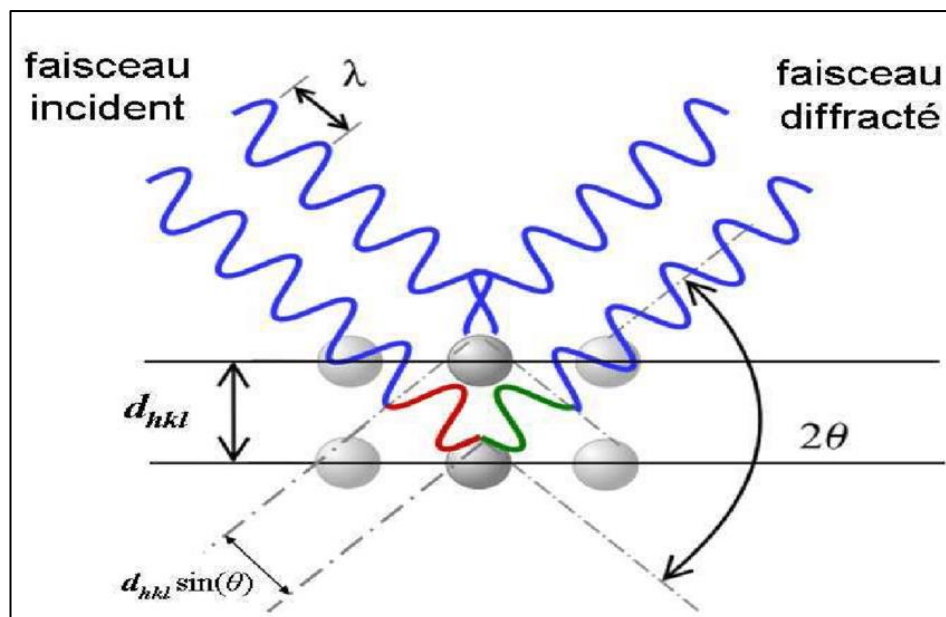


Figure II.14 : Principe de la diffraction des rayons X.[44]

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser (l'échantillon est en autour de l'axe du diffractomètre permet de faire varier l'angle d'incidence θ entre la surface et la source fixe), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et en enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme de la Figure 15. Ce type d'appareillage permet, de par son principe de fonctionnement, de ne sonder que les grains dont les plans sont parallèles à la surface de l'échantillon.

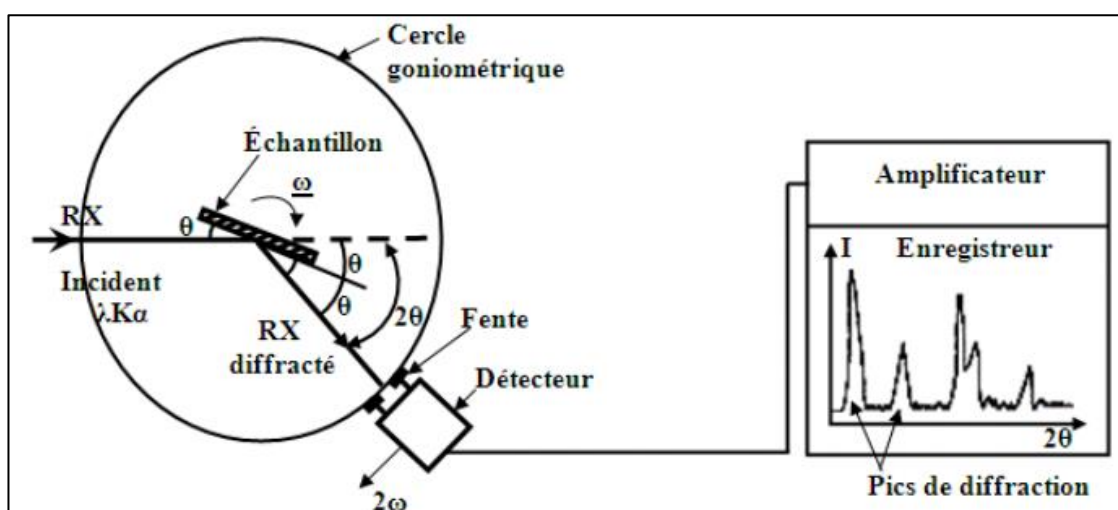


Figure II.15 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.[45]

1.6. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS) :

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique de caractérisation chimique de surface dont la profondeur d'analyse est de l'ordre de quelques nanomètres. Le principe de cette technique, appelé effet photoélectrique, est le bombardement de la surface par un faisceau de rayons X qui sont alors capables d'interagir avec les orbitales électroniques des atomes irradiés. La surface va alors émettre des électrons suite au transfert d'énergie des photons X vers l'atome, comme représenté sur la Figure 16. [46]

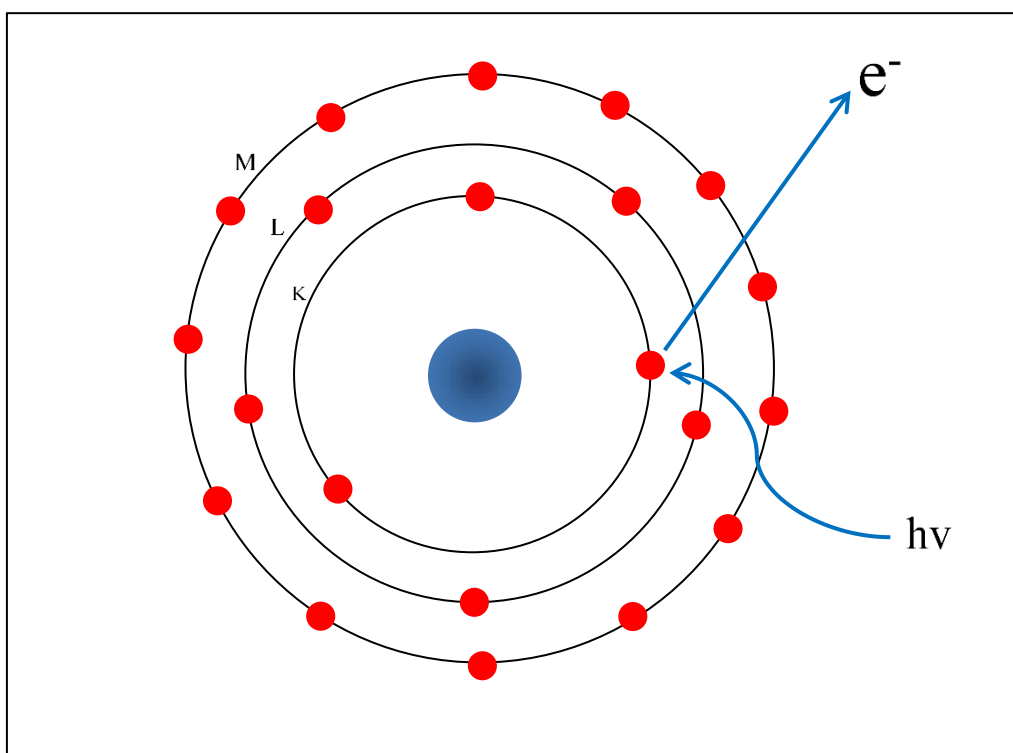


Figure II.16: Principe de l'effet photoélectrique .

Les photoélectrons X sont caractéristiques de l'atome dont ils proviennent. Ils vont donc être collectés et leur énergie cinétique va être mesurée. L'énergie de liaison de l'électron va alors pouvoir être calculée en tenant compte de l'énergie de la source de rayons X et du travail d'extraction.

Elle est donnée par la relation suivante :

$$E_B = h\nu - E_{\text{cin}} - \phi_s$$

Chapitre II : Méthode de caractérisation

où E_B est l'énergie de liaison de l'électron à son orbitale , $h\nu$ est l'énergie du photon X , E_{Cin} est l'énergie cinétique du photoélectron , ϕ_s est la fonction d'extraction du spectromètre . [47]

L'énergie de liaison est le paramètre permettant d'identifier les éléments qui composent la surface de l'échantillon. Il est également possible d'obtenir une information sur l'environnement chimique des atomes. En effet, l'énergie de liaison peut subir des petites variations, appelées déplacements chimiques, qui sont liées aux états électroniques, à la nature des liaisons chimiques ou encore aux degrés d'oxydation. Si l'élément est lié à un atome plus électronégatif, le pic est déplacé vers les plus grandes énergies de liaison. La spectroscopie de photoélectrons X permet également de quantifier les atomes présents à la surface en se basant sur l'aire du pic sur le spectre obtenu mais il est nécessaire de tenir compte d'un facteur correctif dû aux différentes sections efficaces d'ionisation des éléments, appelé coefficient de sensibilité relatif et reporté dans le Tableau 04.[48]

Tableau 04: Coefficients de sensibilité de certains éléments chimiques (électrode Mg).

C	O	Ag	Au
0,205	0,630	2,250	1,190

1.6.1. Structure et caractéristique de l'appareil :

La Figure 17 présente la structure générale d'un appareillage XPS.[49]

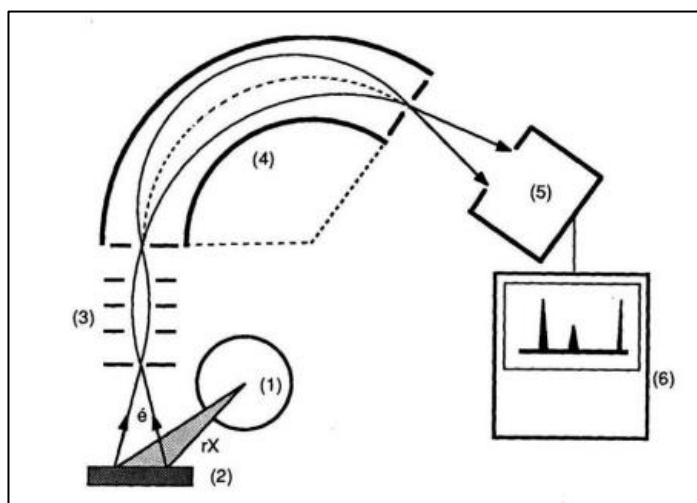


Figure II.17 : Structure générale d'un XPS.

Chapitre II : Méthode de caractérisation

Source de rayons X (1), Support de l'échantillon (2), Focalisation électronique (3), Analyseur (4), Détecteur (5), Acquisition et traitement des données (6). Pression interne inférieure à 10^{-8} Torr.

Source de rayons X :

Le rayonnement X est obtenu par le bombardement d'une anode par des électrons de haute énergie provenant d'un filament de tungstène chauffé électriquement et accélérés par une tension de 14 kV.

Analyseur :

L'analyseur consiste en deux hémisphères concentriques de rayons R1 et R2 entre lesquelles une différence de potentiel est appliquée de manière à ce que l'hémisphère extérieur soit plus négatif que l'hémisphère intérieur. Le champ électrique ainsi créé disperse les électrons suivant leur énergie cinétique.

1.7. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) :

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique d'analyse spectroscopique permettant d'analyser la taille de particules submicroniques par mesure des variations aléatoires d'intensité de la lumière diffusée par une suspension ou une émulsion. Les particules en suspension sont soumises à un mouvement aléatoire, appelé mouvement brownien, dû à l'agitation thermique. Ce mouvement aléatoire est modélisé par la relation de Stokes-Einstein [50] .

$$D_h = k_B T / 3\pi\eta D_t$$

où D_h est le diamètre hydrodynamique , k_B est la constante de Boltzmann , T est la température , η est la viscosité du milieu , D_t est le coefficient de diffusion .

Le coefficient de diffusion est mesuré par diffusion dynamique de la lumière et peut être directement relié au rayon hydrodynamique des particules. Ce rayon correspond au rayon d'une sphère théorique qui diffuserait la lumière de la même manière que la particule.

Dans le cas de polymère, il s'agit du rayon dans lequel le solvant ne peut pas pénétrer et pour les particules chargées, le rayon hydrodynamique comprend la couche de diffusion de la particule.

1.7.1. Principe de la technique :

La diffusion dynamique de la lumière est une méthode de spectroscopie qui a déjà fait ses preuves depuis plus de 60 ans. Elle permet de décrire le profil de distribution de taille de petites particules au sein d'une solution. La caractérisation des particules est réalisée au moyen d'une analyse des fluctuations temporelles de l'intensité diffusée par l'échantillon. Après un traitement du signal par une méthode d'autocorrélation, nous obtenons grâce au profil de la courbe une constante de temps qui caractérise la particule et nous permet de remonter à sa taille.[51]

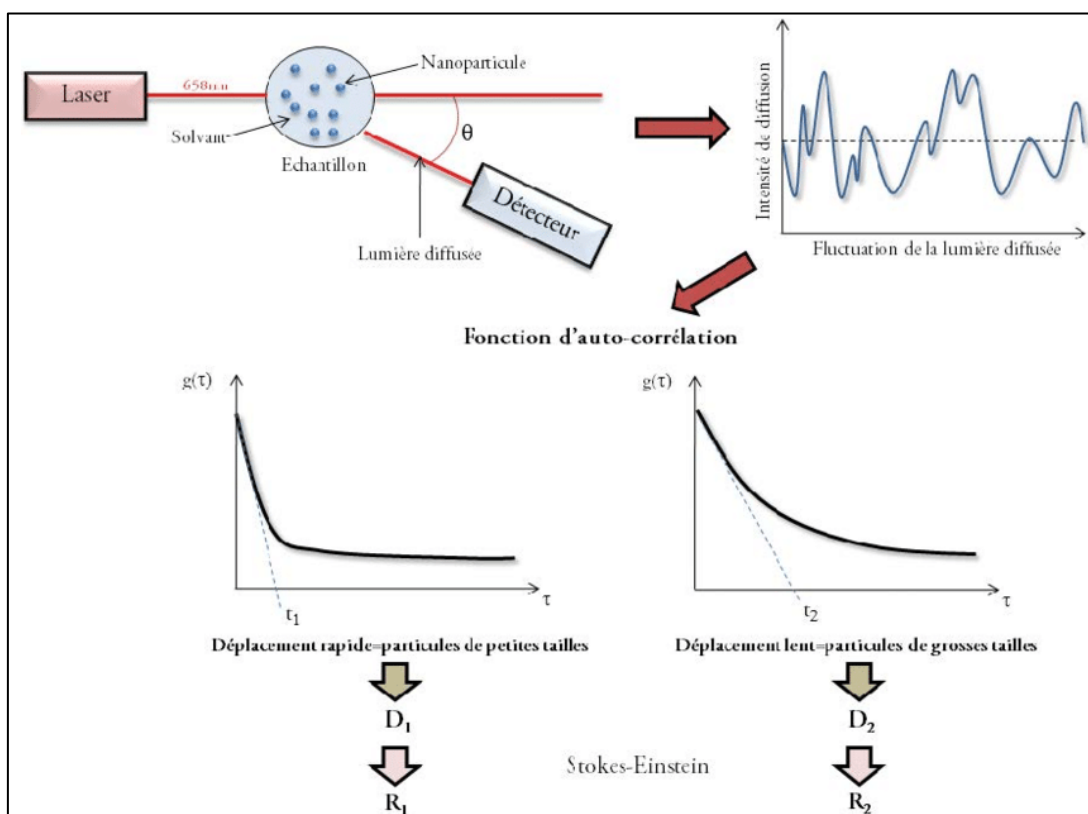


Figure II.18: Principe de la diffusion dynamique de la lumière.[52]

Chapitre III : application des nanoparticules

1. Introduction :

En raison de leurs propriétés spécifiques, les nanoparticules d'argent ont été employées intensivement dans des outils de ménage, l'industrie de soins de santé, et dans le stockage et l'emballage de nourriture, et elles ont aussi des applications biomédicales.

L'argent est employé dans l'industrie alimentaire pour éviter les contaminations microbiennes et prévenir l'apparition d'un gout métallique. [53].

Des emballages antibactériens ont été utilisés pour prévenir la contamination bactérienne des produits alimentaires. Lorsque des nanocomposites antimicrobiens à base d'argent sont incorporés dans des matériaux d'emballage, la contamination bactérienne peut être contrôlée en réduisant le taux de croissance des micro-organismes. Des chercheurs ont tenté d'incorporer des nanoparticules d'argent dans des matériaux d'emballage tels que du papier filtre et du polyéthylène basse densité (LDPE). méthacrylate de méthyle (PMMA) [54].

Les nanoparticules d'argent ont été utilisées dans les stations d'épuration et ont montré une activité antibactérienne remarquable et intéressante. La dispersion d'argent sur les surfaces de la membrane a amélioré l'activité antimicrobienne contre *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*. Les résultats de cette recherche ont confirmé que la membrane AgPES peut inhiber la croissance bactérienne à près de 100 % [55]. Les symptômes des maladies liées à l'eau telles que la diarrhée et la déshydratation peuvent être réduits en améliorant la qualité de l'eau potable [56].

Elles sont utilisées en tant qu'agents antimicrobiens dans les pansements pour empêcher les infections de blessure, et en tant qu'agents anticancéreux [57].

Les nanoparticules d'argent sont aussi utilisées comme additif antimicrobien dans les ciments osseux poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) [58]. L'argent imprégné dans Les dispositifs implantables, et les masques chirurgicaux indiquent une efficacité antimicrobienne importante [59].

L'argent est doté également d'une activité cytoprotectrice des cellules de l'infection par le VIH-1 [60].

2. Applications de nanoparticules en médecine:

Le changement de surface des nanoparticules remplies de protéines [61] s'est révélé affecter la capacité de la nanoparticule à stimuler les réponses immunitaires. Les chercheurs pensent maintenant que ces nanoparticules peuvent être utilisées dans des vaccins inhalables. Les communautés scientifiques développent des moyens d'utiliser des nanoparticules de carbone appelées Nano-diamants dans des applications médicales [62]. Nano-diamants avec des molécules de protéines attachées peuvent être utilisés pour augmenter la croissance osseuse autour des implants dentaires et articulaires. Les chercheurs testent l'utilisation de chimiothérapies attachées à des nano-diamants pour traiter les tumeurs cérébrales. D'autres chercheurs étudient l'utilisation de chimiothérapies attachées à des nano-diamants pour traiter la leucémie. Une autre nanoparticule auto-collectrice a été produite que les tumeurs objectifs, pour aider les spécialistes à analyser la malignité avant. La nouvelle nanoparticule soutient l'adéquation de l'IRM (imagerie par résonance magnétique) [63] en examinant particulièrement les récepteurs qui se trouvent dans les cellules malignes. La nanoparticule est recouverte d'une protéine exceptionnelle qui recherche les signes particuliers dégagés par les tumeurs. Quand il en découvre un, il commence à communiquer avec les cellules dangereuses; cette coopération enlève la couverture protéique, créant la nanoparticule à s'auto-amasser dans une molécule beaucoup plus grande de sorte qu'il est plus indubitable sur le balayage.

Un autre type de nanoparticule a démontré un potentiel de transport plus efficace de la chimiothérapie pour traiter la croissance. Dans les études de centre de recherche, les analystes ont créé et essayé une autre sorte de nanoparticule capable de transmettre de plus grandes mesures d'un médicament [64] et de ne pas libérer le médicament pendant que la molécule se dirige vers l'objectif. Nanoparticule a le potentiel pour la livraison plus efficace de médicaments chimio- thérapeutiques pour traiter le cancer [64]. Dans des études récentes, les chercheurs ont mis au point une nouvelle nanoparticule capable de délivrer d'énormes quantités d'un médicament et de ne pas laisser fuir le médicament lorsque la particule circule dans la circulation sanguine avant d'atteindre la cible [65] .

3. Avantages de l'utilisation de nanoparticules dans la découverte de médicaments :

La taille de la molécule et les qualités de surface des nanoparticules peuvent être efficacement contrôlées pour accomplir à la fois haut et bas le médicament dynamique en se concentrant après l'organisation parentérale [66]. Ils contrôlent et maintiennent la décharge du médicament pendant le transport et sur le site de la limitation, en ajustant la dissémination du médicament et la voie consécutive du médicament de manière à réaliser également une augmentation de l'efficacité du médicament, en diminuant les symptômes. Une focalisation particulière sur le site peut être réalisée en connectant la focalisation sur les ligands à la surface des particules ou en utilisant une direction attractive. Le cadre peut être utilisé pour différents cours d'organisation, y compris orale, nasale, parentérale, intra-visuelle et ainsi de suite. Les nanoparticules peuvent mieux véhiculer des médicaments vers des territoires mineurs à l'intérieur du corps. Construire sur cette échelle permet aux scientifiques d'exercer un choix de plus, un contrôle déjà inconcevable sur les propriétés physiques des polymères et des différents biomatériaux [67]. Les nanoparticules surmontent la résistance annoncée par les frontières physiologiques dans le corps puisque le transport compétent de médicament à différentes parties du corps est directement influencé par la taille de la molécule. Les nanoparticules aident à transporter efficacement les médicaments pour améliorer la solvabilité des liquides des médicaments inefficacement dis-solvables qui améliorent la biodisponibilité pour la décharge temporisée des particules de médicament, et le médicament exact se concentrant sur. Les propriétés de surface des nanoparticules peuvent être ajustées pour focaliser sur le transport de médicament, par ex. De petites particules, des protéines, des peptides et des nanoparticules d'acides nucléiques empilés ne sont pas perçus par un cadre sûr et se concentrent avec compétence sur des sortes de tissus spécifiques.

Axé sur les transporteurs de drogue Nano [68] réduire la toxicomanie quoi de plus, donner un transport de médicaments plus efficace. Nano-transporteurs détient la garantie de transmettre des médicaments biotechnologiques sur différents points anatomiques les plus éloignés du Corp.

4. Mécanisme d'action des nanoparticules d'argent sur un système biologique :

Avant d'aborder l'application des nanoparticules d'argent en thérapeutique, il est bon de considérer les différents mécanismes d'action mis en jeu au contact des nanoparticules De l'argent avec un système biologique.

- Sur le schéma A ci-après, on peut observer le mécanisme antiviral des nanoparticules d'argent :

Après l'attachement à une cellule hôte, le virus insert son matériel génétique dans la cellule. Les nanoparticules d'argents se lient au matériel génétique et bloquent sa réplication ce qui entraîne une inhibition de la transduction et dans ce sens, le développement du virus est inhibé.

- Sur le schéma B, on peut observer l'effet cicatrisant et antibactérien des nanoparticules d'argent :

Sondi et Salopek-Sondi [69] sont les premiers à pouvoir fournir cette explication. Pour cela, ils ont étudié les effets des nanoparticules d'argent sur E. coli.

Il est considéré dans cette étude que les nanoparticules d'argent peuvent réagir avec l'oxygène libre au niveau de la plaie, il s'ensuit une ionisation des nanoparticules d'argent. Les AgNPs ionisés actifs peuvent réguler le FOXO1(Forkhead box protein O1) qui est un facteur de transcription qui stimule les molécules TGF- β 1, permettant la cicatrisation. De plus, les nanoparticules d'argent actives ont aussi montré qu'elles génèrent des ROS (reactive oxygen species). Dans les systèmes eucaryotes, les ROS activent les protéines JNK(c-Jun N-terminal kinase) et les p53(protéine 53) qui induisent la migration des protéines Bax vers la surface des mitochondries ce qui donne la libération de cytochrome C de la mitochondrie, menant au clivage des PARP (poly-ADP-ribose-polymérase) . Ce phénomène mène à l'apoptose de la bactérie.

En résumé, on peut dire que les nanoparticules d'argent exercent leur effet antibactérien par une adhésion à la bactérie et une accumulation au niveau de la membrane cellulaire, suivi de la formation de trous permettant aux AgNPs d'entrer dans la cellule. Ensuite, les nanoparticules d'argent se lient au matériel nucléaire à l'intérieur de la bactérie. Cela mène à

Chapitre III : Application des nanoparticules

un arrêt de la transcription et de la transduction et inévitablement à la formation de ROS, entraînant l'apoptose de la bactérie [70].

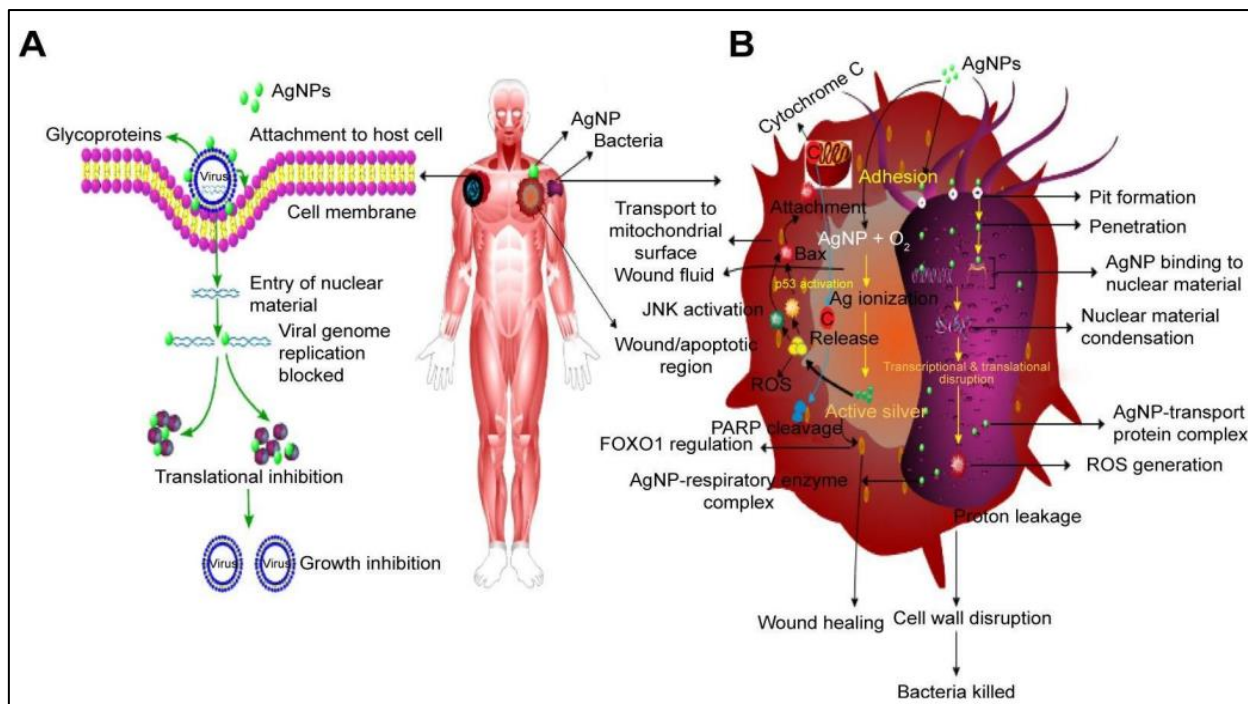


Figure III.19 : Schémas représentant (A) le mécanisme antiviral et (B) l'effet cicatrisant et antibactérien des nanoparticules d'argent .

Devi et Joshi [71] ont évalué 53 souches de champignons pour la mycosynthèse de AgNP et ont montré l'efficacité notable des AgNP contre *Streptococcus pyogenes*, *Salmonella enterica*, *S. aureus*, et *Enterococcus faecalis*. De plus, les nanoparticules d'argent produites par mycosynthèse montrent un effet antibactérien potentiel et une activité de synergie avec l'érythromycine, le chloramphénicol, la méthycilline et la ciprofloxacine contre *Enterobacter aerogenes* et *K. pneumoniae*. Même activité de synergie avec l'ampicilline, la tétracycline, la gentamycine et la streptomycine contre *E. coli*, *S. aureus* et *Pseudomonas aeruginosa*.

L'activité antibactérienne des nanoparticules d'argent dépend beaucoup de leur taille. Les AgNP avec une plus petite taille ont une plus grande activité, ceci étant dû à une surface de contact augmentée. Shameli et al [72] ont montré une approche basée sur la taille des nanoparticules préparées dans le PEG (Poly éthylène Glycol) contre *S.aureus* et *Salmonella typhimurium* en utilisant la méthode de disque de diffusion. Les AgNPs sont très efficaces sur les deux souches. L'effet antibactérien des AgNPs dans le PEG est réglé par le contrôle de la taille des nanoparticules. Les facteurs qui influencent l'activité des nanoparticules d'argent sont la forme, la taille, la concentration, les radiations UV et la combinaison avec différents

antibiotiques. Ceci doit donc être pris en compte lors de l'utilisation des nanoparticules d'argent dans le milieu médical.

De plus, la combinaison de l'argent sous forme nano et métallique a montré avoir une action antimicrobienne et antiparasitaire forte. L' AgNO_3 a été utilisé dans une large gamme d'application et dans plusieurs disciplines. L'argent a une utilisation biomédicale historique comme pour la feuille d'argent et de l' AgNO_3 était ajouté aux sutures pour prévenir les infections des blessures chirurgicales, traiter la gonorrhée de l'œil chez les nouveaux nés, réparer les déchirures vaginales après la naissance d'un nouveau-né et traiter les brûlures.

Un autre mécanisme est à mettre en avant concernant les nanoparticules d'argent : l'« antiquorum sensing activity ».

Le Quorum sensing (QR) est un mode de communication intercellulaire qui fonctionne par production et réception de signaux émis par les molécules. Ce procédé est utilisé par les bactéries pour comprendre les changements opérés dans leur environnement et de s'adapter en conséquence dans l'espace et dans le temps. Les composés qui inhibent ou interfèrent avec le QS sont vus actuellement comme des nouvelles classes d'agent antimicrobien et anti biofilm. Surtout que le développement de résistance anti-QS est minime car ces agents visent uniquement les mécanismes de virulence et non pas la croissance, alors que les antibiotiques conventionnels empêchent la division des cellules bactériennes ou la tuent, augmentant la pression sélective vers des bactéries plus résistantes aux antibiotiques. Les molécules de QS permettent de passer au stade pathogène pour la plupart des bactéries et sont donc importantes pour la mise en place de l'infection et donc la formation de biofilm.

Récemment, les nanoparticules d'argent ont prouvé avoir un effet potentiel anti-QS. Cet effet se manifeste pour des concentrations entre 0,5 et 4 mg.L⁻¹ . [73] .

Lors d'une autre étude, le mécanisme anti-QS d'AgNPs fabriqués à partir de champignons a été montré contre *P.aeruginosa*. Les nanoparticules d'argent inhibent la production du AHLs (acyl-homoserine lactone) régulé par LasIR-RhlIR après leur internalisation dans la cellule. En l'absence de AHLs, les récepteurs LuxI et LuxR ne peuvent pas se lier à l'ADN, ainsi, l'expression des gènes menant aux facteurs de virulence est inhibée.

Ces mécanismes n'étant pas encore précisément compris, des études ultérieures sont donc en attente pour cerner le fonctionnement exact des activités que peuvent avoir les nanoparticules d'argent sur les différents organismes [73].

5. Applications des nanoparticules liées au 4-nitrophénol :

Certaines des propriétés particulières des nanoparticules d'argent ont été appliquées au 4-nitrophénol, tout particulièrement afin de le réduire et de le détecter.

5.1. Réduction catalytique du 4-nitrophénol :

La réduction catalytique du 4-nitrophénol est le domaine pour lequel les nanoparticules d'argent sont le plus souvent utilisées. La réaction de réduction du 4-nitrophénol en aminophénol est étudiée en présence d'un excès d'un agent réducteur, le plus souvent NaBH_4 (Figure 20) [80]. Cette réaction est l'une des plus utilisées pour évaluer le potentiel de catalyseurs à base de nanoparticules d'argent.

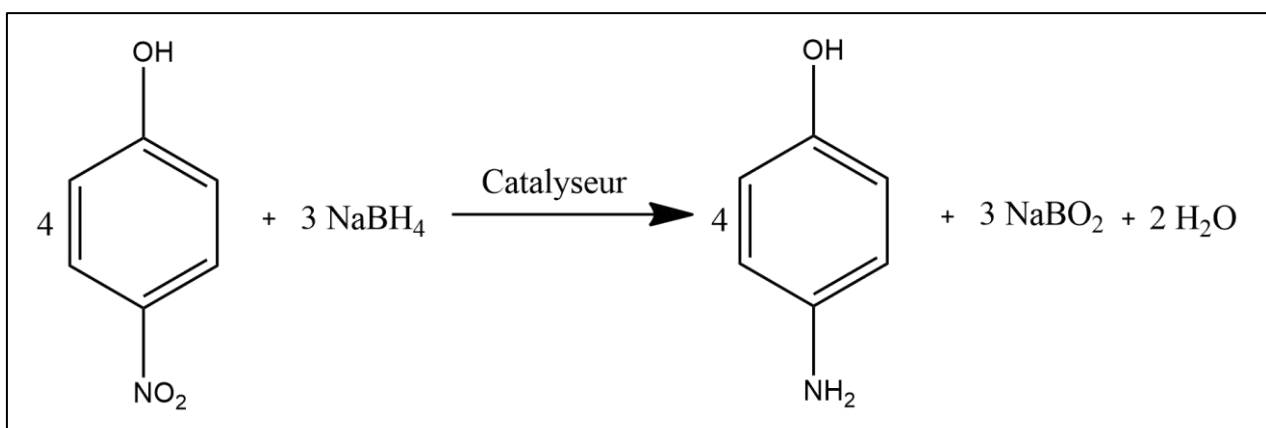


Figure III.20 : Equation chimique de la réduction catalytique du 4-nitrophénol par NaBH_4 .

La cinétique de la réaction est étudiée par spectrométrie UV-Visible de la solution. En effet, la disparition du 4-nitrophénol peut être suivie via la diminution de l'absorption de sa forme basique ($\lambda_{\text{max}} \approx 400 \text{ nm}$) et la formation du 4-aminophénol se traduit par une absorption faible vers ($\lambda_{\text{max}} \approx 300 \text{ nm}$).

Bien que les nanoparticules d'or soient plus efficaces pour la réduction du 4-nitrophénol, [81], [82] l'argent reste un candidat viable du fait de son activité, de sa sélectivité et de son prix, bien inférieur à celui de l'or.[80]

5.2. Détection du 4-nitrophénol :

Les propriétés optiques des nanoparticules d'argent peuvent trouver une application pour la détection spectroscopique de molécules via l'exploitation de l'effet SERS (« surface enhanced Raman scattering »). Cet effet résulte de l'interaction des plasmons de surface de nanoparticules proches de quelques nanomètres : en plus de modifier le spectre d'absorption des nanoparticules (en décalant la fréquence de leur maximum d'absorption), ces interactions provoquent une concentration élevée de l'intensité lumineuse (appelée « point chaud ») dans l'espace entre les nanoparticules. Toute molécule localisée dans un point chaud voit son émission exaltée, permettant sa détection à des concentrations infinitésimales (sous la zeptomole pour les meilleurs détecteurs).[83] , [84]

Néanmoins, il n'existe à notre connaissance que peu d'études menées sur le 4-nitrophénol avec des nanoparticules d'argent. Il est cependant possible d'observer le 4-nitrophénol adsorbé à la surface de nanoparticules en spectroscopie Raman.

M. Erol et al. ont ainsi observé grâce à l'effet SERS la signature du 4-nitrophénol jusqu'à 1.10^{-12} mol/L. Les auteurs ont également relevé un changement du spectre du 4-nitrophénol en fonction de sa concentration, en raison d'un changement de conformation de la molécule à la surface des nanoparticules : disposition à plat à basse concentration et liée par la fonction nitro à plus haute concentration (Figure 21).[85]

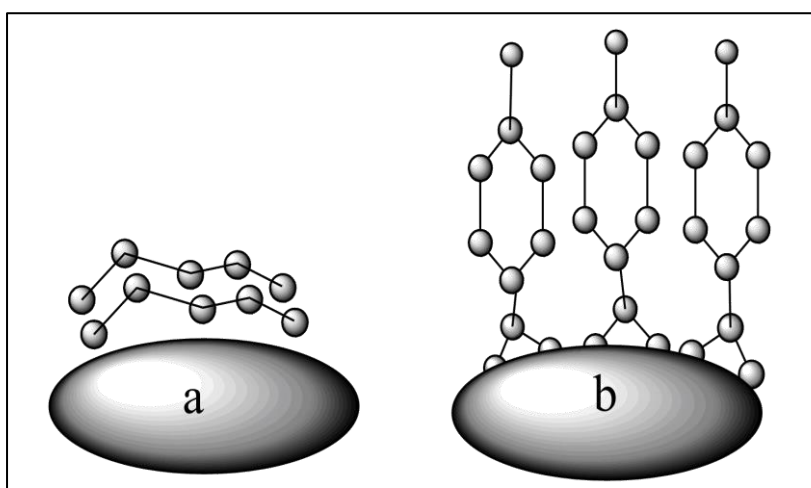


Figure III.21: Modes d'adsorption du 4-nitrophénol à la surface de nanoparticules d'argent à (a) faible concentration , (b) haute concentration.

Les nanoparticules d'argent peuvent également être utilisées pour la détection électrochimique du 4-nitrophénol grâce à leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de cette

Chapitre III : Application des nanoparticules

molécule. Cependant, l'or et le cuivre en général sont plus performants et fonctionnent sur des détecteurs électrochimiques à base d'argent encore minoritaires. Cependant, il est possible que l'on trouve des études où les nanoparticules d'argent permettent d'atteindre des limites de détection proches de celles atteintes avec les dispositifs à hétérojonction.

Les meilleurs détecteurs à base d'argent sont présentés dans le tableau 05.

Tableau 05 : Meilleurs dispositifs à base d'argent pour la détection électrochimique du 4-nitrophénol.

Electrodes	LOD ^a	Méthode électrochimique utilisée Conditions optimales
AgNP-chitosane/GCE	70 nmol/L	Voltamétrie à vagues carrées Tampon Britton-Robinson (pH 3,0) ^b
AgNP-PANI/GCE	52 nmol/L	DPV ^c Tampon phosphate (pH 7,0) ^b
AgNP/GCE	15 nmol/L	DPV ^c Tampon acétate (0,05 mol/L ; pH 5)
AgNP/GO/GCE	1,2 nmol/L	Voltamétrie à vagues carrées Tampon phosphate (0,1 mol/L ; pH 7,2)
^a LOD : limite de detection (« Limit of detection »)		
^b Concentration non precise		
^c DPV : Differential Pulse Voltammetry		

Comme avec les électrodes composites citées précédemment, l'ajout de nanoparticules d'argent se traduit systématiquement par un changement du comportement électrochimique du 4-nitrophénol : celui-ci voit le potentiel et l'intensité de son pic de réaction changés par rapport à l'électrode de carbone vitreux initiale. Si nous savons désormais qu'il est possible de détecter le 4-nitrophénol grâce à des électrodes composites à base d'argent.

6. Applications de nanoparticules dans les matériaux de fabrication:

Les nanoparticules de silicate sont utilisées pour fournir une barrière aux gaz (par exemple l'oxygène), ou l'humidité dans un film plastique utilisé pour l'emballage [74]. Cela pourrait ralentir le processus de détérioration ou de dessèchement des aliments. Les nanoparticules d'oxyde de zinc [75] sont utilisées dans les revêtements industriels comme dispersions pour protéger le bois, le plastique et les textiles de l'exposition aux rayons UV. Les nanoparticules cristallines de dioxyde de silicium [76] peuvent être utilisées pour remplir les espaces entre les fibres de carbone, ce qui aide à renforcer les raquettes de tennis. La nanotechnologie est appliquée dans la production, le traitement, la sécurité et l'emballage des aliments. Il est possible que la nanotechnologie permette la manipulation des formes moléculaires de la nourriture pour fournir plus de capacité, un prix inférieur et une durabilité plus élevée qu'aujourd'hui [77]. Une procédure de couverture de nano-composite devrait améliorer le groupage de subsistance en opposant directement les opérateurs microbiens à la surface du film couvert et pourrait créer ou réduire la pénétrabilité au gaz nécessaire pour les articles distinctifs. Ils peuvent également améliorer les propriétés de résistance mécanique et thermique et réduire le taux de transmission de l'oxygène. Il devrait également être possible d'appliquer la nanotechnologie à la détection de substances chimiques et biologiques pour la détection de changements biochimiques dans les aliments, qui s'étendront à l'ensemble de la chaîne alimentaire à l'avenir.

7. Nanoparticules et l'environnement :

Les scientifiques ont fourni l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de tungstène de cuivre photo-catalytique pour décomposer l'huile en composés biodégradables [78]. Ces nanoparticules fournissent une grande surface pour la réaction qui est activée par la lumière du soleil et peut travailler dans l'eau, ce qui les rend utiles pour nettoyer les déversements d'hydrocarbures. Les chercheurs utilisent des nanoparticules d'or délimitées dans un oxyde de manganèse poreux à un catalyseur à température ambiante pour décomposer les polluants organiques volatils dans l'air. Les nanoparticules de fer sont utilisées pour nettoyer la pollution au tétrachlorure de carbone dans les eaux souterraines [79]. Les nanoparticules d'oxyde de fer sont également utilisées pour nettoyer l'arsenic des puits d'eau.

8. Activités biologiques des nanoparticules d'argent :

Les AgNPs ont reçu une énorme attention des scientifiques en raison de leur remarquable défense contre divers micro-organismes pathogènes [86].

8.1. Activité antibactérienne :

Les AgNPs ont été démontrés comme un biocide efficace contre une bactérie à large spectre comprenant à la fois les Gram négatif et les Gram positif y compris *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Streptococcus mutans*, et *Bacillus subtilis* [87]. Le rapport surface/volume élevé des AgNPs augmente leur contact avec les microorganismes, favorisant la dissolution des ions argent, améliorant ainsi l'efficacité biocide [88]. Ils sont montrés un effet antibactérien à long terme par rapport à deux autres désinfectants l'hypochlorite de sodium (NaClO) et le phénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) [89]. L'activité biocide des AgNPs dépend de plusieurs caractéristiques morphologiques et physicochimiques (par exemple, taille, forme et surface) les AgNPs de plus petite taille sont plus susceptibles de traverser la membrane cellulaire et d'entrer dans la cellule, la concentration d'AgNPs qui empêche la croissance bactérienne est différente pour chaque type de bactérie [90].

8.2. Mécanisme d'activité antimicrobienne des nanoparticules d'argent:

L'argent est classé comme un acide doux et les cellules sont principalement composées de bases molles comme le phosphore et le soufre. L'action des AgNPs sur la cellule se traduit par la formation d'une réaction conduisant éventuellement à la mort cellulaire [86].

Les AgNPs ciblent la membrane bactérienne, l'épuisement des métaux peut être responsable de la formation de trous de forme asymétrique et conduisant à une dissipation de la force motrice des protons et perturbent sa fonction propres, telles que la perméabilité et la respiration ; puis ils pénètrent à l'intérieur des bactéries et libèrent les ions Ag^+ . Tran et al., 2013, a cité que ces ions Ag^+ se lient aux groupes sulfhydryle, ce qui conduit à la dénaturation des protéines en réduisant les liaisons disulfures ; et peut aussi se complexer avec des groupes donneurs d'électrons [91].

Ils sont capables d'interagir éventuellement avec des composés contenant du soufre et du phosphore tels que l'ADN [89], et entraînant une inhibition du processus de transcription et de traduction. Il conduit aussi à la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) comme les radicaux hydroxyles (OH^-) et les anions superoxyde (O_2^-) [86]. Par la suite, les composants

cellulaires fuient des membranes cellulaires endommagées, ce qui conduit finalement à la mort cellulaire [92].

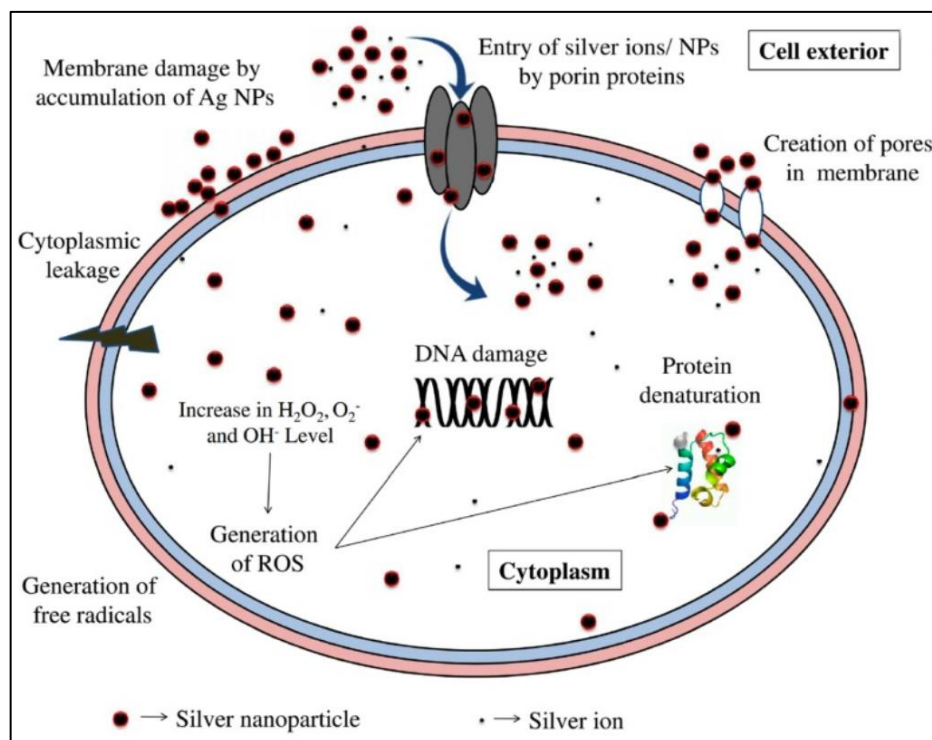


Figure III.22 : Mécanismes bactéricides des AgNPs due à leur contact direct avec la cellule bactérienne et de la libération d'ions argent [93].

Shrivastava et al., Ont proposé que les AgNPs modulent le profil de phosphotyrosine des peptides bactériens putatifs qui peuvent affecter la signalisation cellulaire, ce qui conduit à une inhibition de la croissance des bactéries. Klueh et al., ont soutenu l'hypothèse d'une interaction de l'argent avec les groupes thiol dans les enzymes [90].

Récemment, les nanoparticules d'argent ont prouvé avoir un effet potentiel anti-QS (anti-Quorum sensing activity). Cet effet se manifeste pour des concentrations entre 0,5 et 4 mg. L⁻¹. Lors d'une autre étude, le mécanisme anti-QS d'AgNPs fabriqués à partir de champignons a été montré contre *P. aeruginosa*. Les nanoparticules d'argent inhibent la production de l'AHLs régulé par LasIR-RhlIR après leur internalisation dans la cellule. En l'absence d'AHLs, les récepteurs LuxI et LuxR ne peuvent pas se lier à l'ADN, ainsi, l'expression des gènes menant aux facteurs de virulence est inhibée [94].

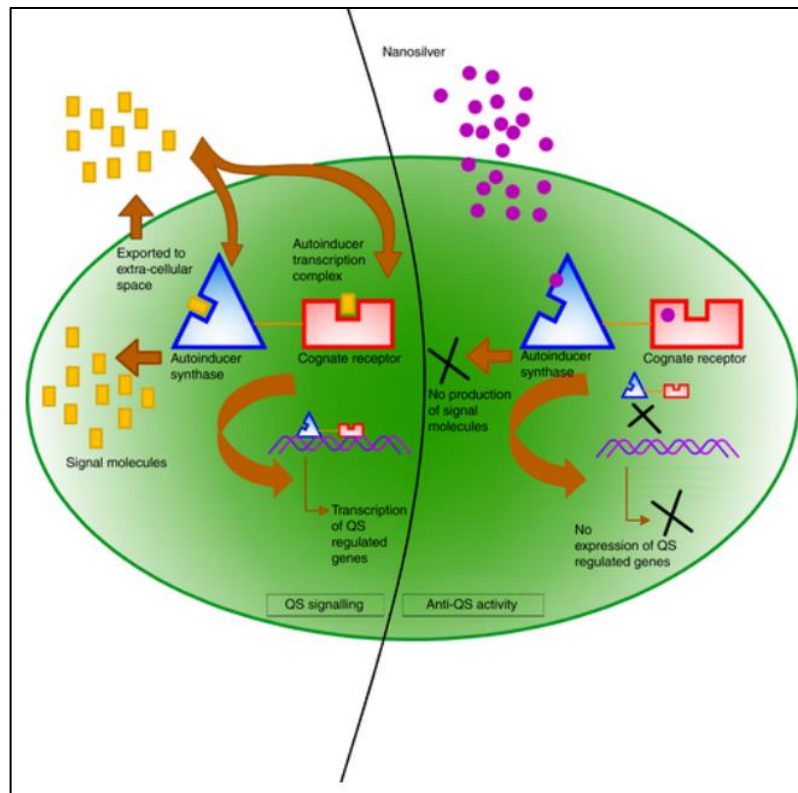


Figure III.23 : Le mécanisme d'action "Anti quorum sensing" des nanoparticules d'argent d'après [94].

Conclusion générale

Les nanoparticules, également appelées particules ultrafines (UFP), sont des particules dont la taille varie de 1 à 100 nanomètres. Ils sont donc plus grands que les atomes et plus petits qu'une cellule.

Les nanoparticules synthétiques sont formées soit en divisant un gros matériau (approche descendante), soit en regroupant des atomes (approche ascendante). Ils se présentent sous forme de poudres, de gels ou de solutions. Leur intérêt réside dans leur taille qui leur confère des propriétés physico-chimiques inédites. La molécule elle-même peut également être inactive à l'échelle microscopique (10^{-6} M), et devenir très réactive à l'échelle nanométrique.

Il existe des nanoparticules de n'importe quel matériau : carbone, céramique, métaux, etc. On ne peut donc pas parler en général de nanoparticules : chacune d'elles a ses propres caractéristiques, notamment en termes de toxicité et de pénétration.

Dans cet article, nous caractérisons des nanoparticules d'argent qui ont des propriétés physiques et chimiques qui leur ont permis d'entrer dans de nombreuses industries et domaines.

Il existe plusieurs méthodes de caractérisation des nanoparticules d'argent (Spectroscopie UV-Visible - Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier - Microscopie électronique à balayage - La diffraction des rayons X - Spectroscopie des photoélectrons X - Diffusion dynamique de la lumière) où chaque méthode a ses propres résultats, mécanisme d'action et équipements différents.

La technologie des nanoparticules d'argent est entrée dans plusieurs domaines importants de notre vie quotidienne, et peut-être les plus importants d'entre eux sont ses applications dans les domaines médical et biologique, ainsi que dans la science antibactérienne, dans les domaines industriels et électroniques, dans les cosmétiques, l'optique et bien d'autres domaines.

Références

- [1] Muhammad R., Sadaf I., Rafique M., et al., (2016). A Review on Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Applications. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology An International Journal.* ; 45(7) : 1272–1291. doi.org/10.1080/21691401.2016.1241792.
- [2] Chuto G., Chaumet-Riffaud P., (2010). Les nanoparticules. *J Médecine Nucléaire.* ; 34 : 370–376.
- [3] Aiswarya D., Raja R.K., Kamaraj C., et al., (2019). Biosynthesis of Gold and Silver Nanoparticles from the Symbiotic Bacterium, *Photobacterium luminescens* of Entomopathogenic Nematode: Larvicidal Properties Against Three Mosquitoes and *Galleria mellonella* Larvae. *Journal of Cluster Science.*; 30(3) : 1040-7278. doi : 10.1007/s10876-019-01564-1 16.
- [4] Mohamed H.E.A., Shakeeb A., Ali T., et al., (2019). Biosynthesis of Silver Nanoparticles from *Hyphaene thebaica* Fruits and Their (in Vitro) Pharmacognostic Potentiel. *Materials Research Express.* ; 6 (10) : 1050c9. doi.org/10.1088/2053-1591/ab4217.
- [5] Debnath P., (2018). Cytogenetic Effects of Silver and Gold Nanoparticles on *Allium Cepa* Roots. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology.* ; 16 (6) : 519–526.
- [6] Djearmane S., Ling S.W., Lim Y., et al., (2016). A Review on BioDistribution and Toxicity of Silver, Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles in Aquatic Environment. *J Poll Res.* ; 35 (4): 701-712 ; 0257– 8050.
- [7] Khan I., Saeed K., Idrees K., (2019). Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. *Arabian Journal of Chemistry.* ; 12 : 908–93.
- [8] Angélique S.D., Audureau E., Franco M., et al., (2018). Substantial modification of the gene expression profile following exposure of macrophages to welding-related nanoparticles. *J Sci Rep.*; 4 ;8(1) :8554. doi: 10.1038/s41598-018-26988-z.
- [9] Belfennache D., (2010). Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂. Thèse de doctorat en physique. Faculté des sciences exactes université Mentouri Constantine, 94p.
- [10] Chauvel R., (2018). Application des nanoparticules d'argent en thérapeutique. Thèse de doctorat en pharmacie. Faculté de pharmacie université Claude Bernard Lyon 1, 105p.
- [11] Reyes M., Benjamín O., Manuel C., et al., (2018). Antimicrobial Engineered Nanoparticles in the Built Cultural Heritage Context and Their Ecotoxicological Impact on Animals and Plants : A Brief Review. *J. Heritage Science.* ; 6 (1) : 52. doi.org/10.1186/s40494-018-0219-9.

- [12] Ophélie Z., (2008). Etudes des interactions physicochimiques et biologiques entre des nanoparticules manufacturées et des bactéries de l'environnement. Thèse de doctorat en Physicochimie. L'université Paris VI - Pierre et Marie Curie, 330p.
- [13] Keerawelle B., Chamara A., (2019). Green Sunthesis of Silver Nanopartclis via Medicinal Plant Extracts and Their Antibacterial Activities. World Journal of Pharmaceutical Research. ; 8 (7) : 100-111 ; 2277– 7105.
- [14] Li W., Xiao-Bao X., Qing-Shan S., (2011). Antibacterial effect of silver nanoparticles on Staphylococcus aureus. J Biometals. ; 24 :135–141 DOI 10.1007/s10534-010-9381-6.
- [15] Nasrollahzadeh M., Mahmoudi-Gom Y., Motahharifar N., et al., (2019). Recent Developments in the Plant-Mediated Green Synthesis of Ag-Based Nanoparticles for Environmental and Catalytic Applications ». J Chem. Rec. ; 19 :1-45. doi.org/ : 10.1002/tcr.201800202.
- [16] Andrieux - Ledier A., (2012). 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, 165p.
- [17] Tran Q., Nguyen V., et al., (2013). Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives.doi.org/doi:10.1088/2043- 6262/4/3/033001. Adv. Nat. Sci. : Nanosci. Nanotechnol journal. ;033001 :20.
- [18] Renata D.L., Seabra B., Durán N., et al., (2012). Silver nanoparticles: a brief review of cytotoxicity and genotoxicity of chemically and biogenically synthesized nanoparticles. J. Appl. Toxicol. ; 32 : 867–879. doi :10.1002/jat.2780.
- [19] Elham A., Milani M., Fikri A., et al., 2016. Silver nanoparticles: Synthesis methods, bioapplications and properties. J Critical Reviews in Microbiology. ; 42 :2, 173-180, DOI : 10.3109/1040841X.2014.912200.
- [20] Djeghboub Widad, Nanoparticules d'or et d'argent déposés sur oxide de cerium synthétisées sous irradiation, Thèse de Magister, 99, 2010.
- [21] Pierre BLAZY, El-Aïd JDID, 2006
- [22] S. Galdaneo, Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre. Thèse de l'Université Paris 7. 2001.
- [23] G. Madhumitha, Roopan SM. Devastated Crops: Multifunctional Efficacy for the Production of Nanoparticles. Journal of Nanomaterials, Article ID 951858, 12 pages, 2013
- [24] Prateek M., Ramateke S., Jain N.K., (2017). Pharmaceutical aspects of silver nanoparticles. Artificial cells nanomedicine and biotechnology journal. ; doi.org/10.1080/21691401.2017.1414825.

- [25] Tran Q., Nguyen V., et al., (2013). Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. doi.org/doi:10.1088/2043- 6262/4/3/033001. Adv. Nat. Sci. : Nanosci. Nanotechnol journal. ;033001 :20.
- [26] Soliman H., Elsayed A., et al., (2018). Antimicrobial activity of silver nanoparticles biosynthesised by *Rhodotorula* sp. strain ATL72. Egyptian Journal of Basic and Applied.
- [27] Rajeshkumar S., Bharath L.V., (2017). Mechanism of plant-mediated synthesis of silver nanoparticles – A review on biomolecules involved, characterisation and antibacterial activity. Chemico-Biological Interactions Journal. doi.org/10.1016/j.cbi.2017.06.019.
- [28] Zhang X., Liu Z., Shen W., et al., 2016. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. Int. J. Mol. Sci. ; 17 : 1534 ; doi :10.3390/ijms17091534.
- [29] Renata D.L., Seabra B., Durán N., et al., (2012). Silver nanoparticles: a brief review of cytotoxicity and genotoxicity of chemically and biogenically synthesized nanoparticles. J. Appl. Toxicol. ; 32 : 867–879. doi :10.1002/jat.2780.
- [30] Thomas Courant, Nanoparticules incorporant des complexes inorganiques à visée diagnostique, thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, s, 2011.
- [31] R. Haverkamp, A. Marshall , «Le mécanisme de formation des nanoparticules métalliques chez les plantes : limite d'accumulation, J. nanoparticle. Res. vol. 11, n° 16, pp. 1453-1464, 2009
- [32] S.Maensiri, P.Laokul, J.Klinkaewnarong, S.Prokha, V.Promark, S.Seraphin, «NANOPARTICULES D'OXYDE D'INDIUM (IN₂O₃) UTILISANT L'EXTRAIT D'ALOE VERA: SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES,» Optoelectronics and Advanced Materials, vol. 2, pp. 161-165, 2008.
- [33] P. Raveendran, Fu J., S.L. Wallen // Am. Chem. Soc. V. 125. № 46. P. 13940– 13941. 2003.], [R. L. Willett, K.W. Baldwin, K.W. West, L.N. Pfeiffer // Proc. Natl. Acad. Sci. V. 102. № 22. P. 7817–7822. 2005.
- [34] Zeinab Kataya. Effets de température sur les nanoparticules de CoAg (structure et effets de ségrégation) Université d'Orléans, 2013
- [35] Andrieux-Ledier, A., 2012. Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques: contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés *physiques* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI)
- [36] A. Baghizadeh, S. Ranjbar, V. Kumar Gupta, M. Asif, S. Pourseyedi, M. J. Karimi, R. Mohammad inejad, « Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *Calendula officinalis* in liquid phase », Journal of Molecular Liquids 207, 159– 163. 2015
- [37] Synthèse et caractérisation optique des nanoparticules d'argent pour des applications médicales. p71,72. Belkacem, Izzeddine , 7-fév-2016.

- [38] E.-H. Benyahia, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, Thèse de Doctorat, Département de physique, MENTOURI, Constantine, 2012, p. 97.
- [39] Culturesciences. Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.). [Image en ligne] <<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-a-la-spectroscopie-infrarougeir-754>>. (Consultée le 18 mai 2018).
- [40] Safaepour, M., Shahverdi, A. R., Shahverdi, H. R., Khorramizadeh, M. R., & Gohari, A. R. (2009). Green synthesis of small silver nanoparticles using geraniol and its cytotoxicity against fibrosarcoma-wehi 164. *Avicenna journal of medical biotechnology*, 1(2), 111.
- [41] L. Truffault, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires," 2010.
- [42] Benn T.M., Westerhoff P. (2008). Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics. *Environ. Sci. Technol.*; 42(11):4133-9.
- [43] Boukhenoufa Noureddine , Contribution à l'étude des propriétés des films minces à base de ZnO ,p44. (22 jua2017)
- [44] Etude de la diffusion réactive entre Mn et Ge à l'échelle nanométrique pour des applications en spintronique - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Principe-de-la-diffraction-de-rayons-X-DRX-par-un-reseau-cristallin_fig5_312329097 (accessed 24 May, 2022)
- [45] Synthesis and study of electrical properties of ZnO thin films and nanowires - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/9-Schema-de-fonctionnement-dun-diffractometre-de-rayons-X_fig4_278637171 (accessed 24 May, 2022)
- [46] Rumbach, P.; Witzke, M.; Sankaran, R. M.; Go, D. B. Decoupling Interfacial Reactions between Plasmas and Liquids: Charge Transfer vs Plasma Neutral Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135 (44), 16264–16267.
- [47] Saito, N.; Hieda, J.; Takai, O. Synthesis Process of Gold Nanoparticles in Solution Plasma. *Thin Solid Films* 2009, 518 (3), 912–917.
- [48] Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilenberg, J. E. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 1979.
- [49] Schéma de Principe D'un Appareil XPS. IRAMIS.
- [50] Synthèse et détermination de la taille de nanoprismes d'argent - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Principe-de-la-diffusion-dynamique-de-la-lumiere_fig23_312488722 (accessed 24 May, 2022)

- [51] Baik, J. H.; Yim, S. D.; Nam, I.-S.; Mok, Y. S.; Lee, J.-H.; Cho, B. K.; Oh, S. H. Control of NO_x Emissions from Diesel Engine by Selective Catalytic Reduction (SCR) with Urea. *Top. Catal.* 2004, 30 (1–4), 37–41.
- [52] V. Colin. Projet bibliographique M2 PSI Angers : Simulation de la diffusion dynamique de la lumière. Université Angers, 2018
- [53] Smith MW, Ambudkar IS, Phelps PC, Regec AL, and Trump BF: HgCl₂ - induced changes in cytosolic Ca²⁺ of cultured rabbit renal tubular cells. *Biochem. Biophys. Acta* 931: 130. 1987.
- [54] MTIMET Issam, "Elaboration de surfaces biocides contenant des nanoparticules d'argent", thèse de doctorat, INSA de Rouen, 156, 2011
- [55] Jain P and Pradeep T, "Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter", *Biotechnology and Bioengineering*, 90(1), 59–63, 2005.
- [56] Liu Y., He L., Mustapha A., Li H., Hu Z. Q., Lin M. Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against *Escherichia coli* O157:H7. *Journal of Applied Microbiology*. 2009;107(4):1193–1201.
- [57] .FIRDHOUSE, M. Jannathul et LALITHA, P. Biosynthèse des nanoparticules d'argent et ses applications. *Journal of Nan*
- [58] Alt V, Bechert T, Steinrücke P, Wagener M, Seidel P, Dingeldein E, Domann E, Schnettler R. (2004). An in vitro assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement. *Biomaterials* 25(18):4383-4391.
- [59] Fu J, Ji J, Fan D and Shen J, "Construction of antibacterial multilayer films containing nanosilver via layer-by-layer assembly of heparin and chitosan-silver ions complex", *Journal of Biomedical Materials Research: Part A*, 79A (3), 665–674, 2006.
- [60] 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.
- [61] WU. Marwat , « SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE DES NANO-FERRITES DE MAGNÉSIE ET DE CADMIUM, » *J Material Sci Eng*, vol. 3, p. 15, 2014.
- [62] K .Madhumathi, STS. Kumar, MT. Sanjeed, SA. Muhammed, S. Nazrudeen, et al. , « LES NANOPARTICULES D'HYDROXYAPATITE CO-SUBSTITUÉES D'ARGENT ET D'IONS GADOLINIUM COMME AGENT DE CONTRASTE BIMODAL POUR L'IMAGERIE MÉDICALE, » *Bioceram Dev Appl* , vol. 4, p. 79, 2014.
- [63] A .Swed, T. Cordonnier, F .Fleury, F .Boury. , « ENCAPSULATION DE PROTÉINES DANS LES NANOPARTICULES DE PLGA PAR UNE NOUVELLE MÉTHODE DE SÉPARATION DE PHASE EN UTILISANT DES SOLVANTS NON-TOXIQUES, » *J Nanotechnol nanomed*, vol. 5, p. 241, 2014.

- [64] N.Nagai , Y.Ito , « UNE NOUVELLE METHODE DE PREPARATION POUR LES NANOPARTICULES DE MEDICAMENTS OPHTALMIQUES,» Pharm Anal Acta, vol. 5, p. 305, 2014.
- [65] B .Morris, F. Behzad , « LES EFFETS DES NANOPARTICULES D'OR ET D'ARGENT SUR UNE REACTION ENZYMATIQUE ENTRE LA PEROXYDASE DE RAIFORT ET LA 3,3 ', 5,5'-TETRAMETHYLBENZIDINE,» Biochem Pharmacol , vol. 3, p. 146, 2014.
- [66] SK.Jana , B.Chakravarty ,K. Chaudhury , «LETROZOLE ET LES NANOPARTICULES DE PLGA CHARGEES DE CURCUMINE: UNE STRATEGIE THERAPEUTIQUE POUR L'ENDOMETRIOSE,» J Nanomedine Biotherapeutic Discov , vol. 4, p. 123, 2014.
- [67] NEI.Said, AT.Kassem,HF.Aly,«NANOEMULSION POUR LA NANOTECHNOLOGIE SYNTHESE A CONTROLE DE TAILLE DES NANOPARTICULES DE PD (II) VIA LA MEMBRANE LIQUIDE NANOEMULSION,» J Membra Sci Technol, vol. 3, p. 125, 2013.
- [68] C . Aguiar Ferreira, ALB . Barros , «NANOPARTICULES FONCTIONNALISEES APTAMER POUR LE CIBLAGE DU CANCER,» J Mol Pharm Org Process Res, vol. 1, p. 105, 2013.
- [69] Sondi I, Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. J Colloid Interface Sci. juill 2004;275(1):177-82.
- [70] Ullah Khan S, Saleh TA, Wahab A, Khan MHU, Khan D, Ullah Khan W, et al. Nanosilver: new ageless and versatile biomedical therapeutic scaffold. Int J Nanomedicine. 2 févr 2018;13:733-62.
- [71] Devi LS, Joshi SR. Evaluation of the antimicrobial potency of silver nanoparticles biosynthesized by using an endophytic fungus, *Cryptosporopsis ericae* PS4. J Microbiol. 1 août 2014;52(8):667-74.
- [72] Shameli K, Ahmad MB, Jazayeri SD, Shabanzadeh P, Sangpour P, Jahangirian H, et al. Investigation of antibacterial properties silver nanoparticles prepared via green method. Chem Cent J. 27 juill 2012;6:73.
- [73] Kemah B, Uzer G, Turhan Y, Özturan B, Kılıç B, Gültepe BS, et al. Effects of Local Application of Nano-silver on Osteomyelitis and Soft Tissue Infections: An Experimental Study in Rats. J Bone Jt Infect. 12 avr 2018;3(1):43-9.
- [74] S. Abdeen, PK. Praseetha , «DIAGNOSTICS ET TRAITEMENT DES CANCERS METASTATIQUES AVEC DES NANOPARTICULES MAGNETIQUES,» J Nanomedine Biotherapeutic Discov, vol. 3, p. 115, 2013.

- [75] PD. Parchi, O .Vittorio, L. Andreani, N.Piolanti, G .Cirillo, et al., «COMMENT LA NANOTECHNOLOGIE PEUT VRAIMENT AMELIORER L'AVENIR DES IMPLANTS ORTHOPEDIQUES ET DES ECHAFAUDAGES POUR LES DEFAUTS DE L'OS ET DU CARTILAGE,» J Nanomedine Biotherapeut Discov, vol. 3, p. 114, 2013.
- [76] A. Gallud, AD. Silva, M. Maynadier, I .Basile, S. Fontanel, et al., «NANOPARTICULES FONCTIONNALISEES POUR L'ADMINISTRATION DE MEDICAMENTS, LA THERAPIE PHOTODYNAMIQUE A UN ET DEUX PHOTONS COMME TRAITEMENT PROMETTEUR DU RETINOBLASTOME,» J Clin Exp Ophthalmol, vol. 4, p. 288, 2013.
- [77] M .Bhatia,A. Girdhar , B. Chandrakar, A. Tiwari , «IMPLICATION DES NANOPARTICULES COMME AGENTS DE BIODEGRADATION POTENTIELS: UN EXAMEN,» J Nanotech Nanomed, vol. 4, p. 175, 2013.
- [78] HP .Borase, CD. Patil, RB. Salunkhe, BK .Salunke, SV. Patil , «NANOPARTICULES D'ARGENT PHYTO-SYNTHETISEES: UN AGENT BIOLAVICIDE PUISSANT,» J Nanomed Biotherapeut Discov, vol. 3, p. 111, 2013.
- [79] S. K. V, « APPLICATIONS BIOMEDICALES ET BIOANALYTIQUES BASEES SUR LES NANOPARTICULES MAGNETIQUES,» J Nanomed Nanotechol, vol. 4, p. 130, 2013.
- [80] Zhao, P.; Feng, X.; Huang, D.; Yang, G.; Astruc, D., Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews* 2015, 287, 114-136.
- [81] Zeng, J.; Zhang, Q.; Chen, J.; Xia, Y., A comparison study of the catalytic properties of Au based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles.
- [82] Nemanashi, M.; Meijboom, R., Synthesis and characterization of Cu, Ag and Au dendrimerencapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Journal of Colloid and Interface Science* 2013, 389 (1), 260-267.
- [83] Fan, M.; Brolo, A. G., Silver nanoparticles self assembly as SERS substrates with near single molecule detection limit. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2009, 11 (34), 7381-7389.
- [84] Guerrini, L.; Garcia-Ramos, J. V.; Domingo, C.; Sanchez-Cortes, S., Nanosensors based on viologen functionalized silver nanoparticles: few molecules surface-enhanced Raman spectroscopy detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in interparticle hot spots. *Analytical Chemistry (Washington, DC, United States)* 2009, 81 (4), 1418-1425.
- [85] Erol, M.; Han, Y.; Stanley, S. K.; Stafford, C. M.; Du, H.; Sukhishvili, S., SERS not to be taken for granted in the presence of oxygen. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131 (22), 7480-7481.

- [86] Rajeskumar S., Bharath L.V., (2017). Mechanism of plant-mediated synthesis of silver nanoparticles – A review on biomolecules involved, characterisation and antibacterial activity. *Chemico-Biological Interactions Journal*. doi.org/10.1016/j.cbi.2017.06.019.
- [87] Zhang X., Liu Z., Shen W., et al., 2016. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *Int. J. Mol. Sci.* ; 17 : 1534 ; doi :10.3390/ijms17091534.
- [88] Keywan M., Najaf M., Samadian H., et al., (2019). Redox interactions and genotoxicity of metal-based nanoparticles: A comprehensive review. *Journal of Chemico-Biological Interactions.* ; 312. doi.org/10.1016/j.cbi.2019.108814.
- [89] Tran Q., Nguyen V., et al., (2013). Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. doi.org/doi:10.1088/2043- 6262/4/3/033001. *Adv. Nat. Sci. : Nanosci. Nanotechnol journal.* ;033001 :20.
- [90] Carolina D.S., Marcelo S., Avinach P., et al., (2014). Silver Nanoparticles: Therapeutical Uses, Toxicity, and Safety Issues. *Journal of pharmaceutical sciences*. doi.org/10.1002/jps.24001.
- [91] Quelemes P., Araruna V., Kuckelhaus S., et al., 2013. Development and Antibacterial Activity of Cashew Gum-Based Silver Nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* ; 14 :4969-4981 ; doi :10.3390/ijms14034969.
- [92] Zhang L., Wu L., Youbin S., et al., (2018). Size-dependent cytotoxicity of silver nanoparticles to *Azotobacter vinelandii*: Growth inhibition, cell injury, oxidative stress and internalization. *PLOS ONE journal.* ; doi.org/10.1371/journal.pone.0209020.
- [93] Chengzhu L., li Y., Tjong S.C., (2019). Bactericidal and Cytotoxic Properties of Silver Nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* ; 20 ; 449 ; doi :10.3390/ijms20020449.
- [94] Naik K., Kowshik M., (2017). The Silver Lining: Towards the Responsible and Limited Usage of Silver ». *Journal of Applied Microbiology.* ; 123 (5) : 1068-87. doi.org/10.1111/jam.13525