

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Mémoire de Fin d'Études

Présenté à

L'Université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued

Faculté de technologie

Département de génie du raffinage et de pétrochimie
avec l'intention d'obtenir un diplôme

MASTER ACADEMIQUE

En Pétrochimie

Thème

Synthèse verte de nanoparticules d'argent

Présenté par

Moussaoui Redouane. Saidi Lazhari. Laifaoui Samir

Sous l'encadrement de

Mr. Mnasser Souhaila MAA, Université Eloued

Année Universitaire 2019/2020

DÉDICACE

A nos parents si chers et précieux, qui ont toujours été là pour nous avec leur soutien, sacrifices et leur amour et qui nous ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.

A nos très chers frères et soeurs,

Et toute la famille

A nos amis(es)

A tous ceux qui nous sont cher

Résumé

La nanotechnologie est un domaine multidisciplinaire, car elle combine les connaissances de différentes disciplines: la chimie, la physique et la biologie, entre autres. Dans cette étude, la biosynthèse de nanoparticules d'argent est réalisée en utilisant l'extrait de *graines Nigella sativa*, ces nanoparticules bio-synthétisées sont caractérisées à l'aide du spectrophotomètre UV-vis., des nanoparticules d'argent est analysée à l'aide de spectres d'absorption UV-vis. On a observé que l'extrait de *graines Nigella sativa* peut réduire les ions d'argent dans les nanoparticules d'argent dans une heure du temps de réaction à température 70°C . Cette méthode peut est utilisée pour la biosynthèse rapide et écologique de nanoparticules d'argent .

Mots clés : *nanoparticule, l'Argent , synthèse verte, Nigella sativa .*

ملخص

النانوتكنولوجيا هو مجال متعدد التخصصات لأنه يجمع بين المعرفة من مختلف التخصصات: الكيمياء والفيزياء والبيولوجيا.... إلخ ، تم إجراء التركيب الحيوي للجسيمات النانوية للفضة باستخدام مستخلص بذور الحبة السوداء . وقد تم دراسة خصائص هذه الجسيمات باستخدام الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-vis) . تم تحليل استقرار الجسيمات النانوية للفضة. باستخدام مطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، وقد لوحظ أن مستخلص بذور الحبة السوداء

يمكن أن تختزل أيونات الفضة إلى جسيمات نانوية من النفضة خلال ساعة واحدة من زمن التفاعل عند 70 ° درجة مئوية وبالتالي، يمكن استخدام هذه الطريقة للتجميع الحيوي السريع والبيئي للجسيمات النانوية للفضة

الكلمات المفتاحية: جسيمات النانو، الفضة، التوليف الأخضر، الحبة السوداء

Sommer

DÉDICACE	2
Résumé	3
Introduction générale.....	10
Chapitre I	5
I.1.1. Introduction.....	6
I.1.2. L'histoire de la nanotechnologie	6
I.1.3. Définition d'une nanoparticule	8
I.1.4. Tailles des différents types de nanoparticules	9
I.1.5. Terminologie et définitions :	9
I.1.5.1. Les nanotechnologies :	9
I.1.5.2. Le nanomonde :	10
I.1.5.4. Les nanomatériaux:	10
I.1.6. Classification des nanoparticules:	10
I.1.6.1. Classification de nanomatériaux selon leurs formes d'utilisation: ..	10
I.1.6.2. Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant / objet /produit considéré.....	11
I.1.6.3. Classification des nanoparticules en fonction de leur composition chimique:.....	12
I.1.6.4. Classification de nanoparticules en fonction de leurs sources:	13
I.1.7. Propriétés des nanomatériaux:	13
I.1.7.1. Propriétés mécaniques :	13
I.1.7.2. Propriétés électriques:	13
I.1.7.3. Propriétés optiques :	13

I.1.7.4. Propriétés de transfert thermique :	14
I.1.7.5. Propriétés de barrière:	14
I.1.7.6. Inflammabilité :.....	14
I.1.7.7. Propriétés magnétiques :	14
I.1.7.8. Propriétés catalytiques :	14
I.1.8. Les Générations des nanoparticules:	15
I.1.9. Procédés de fabrication de nano-objets et de nanomatériaux :	15
I.1.10. Domaines d'applications :	17
I.1.10.1. Aéronautique et espace :	17
I.1.10.2. Electronique et communications:	17
I.1.10.3. Chimie et matériaux :	17
I.1.10.4. Pharmacie, biomédical et biotechnologie:	17
I.1.10.5. Cosmétique :	18
I.1. 10.6. Santé:	18
I.1.10.7. Energie :	18
I.1.10.8. Environnement et écologie :	18
I.1.10.9. Défense :	18
I.1.10.10. Secteur manufacturier :	19
I.1.11 Exemples des nanoparticules et ses applications, propriétés et fonctionnalités:	19
I.2. L'argent:.....	20
I.2.1.Introduction :	20
I.2.2. Propriétés physiques et chimiques de l'Argent:	20

I.2.3. Synthèse des nanoparticules d'argent et méthodes d'analyse des nanoparticules formées :	22
I.2.3.1. Réduction chimique d'une solution d'ions Ag^+ :	24
I.2.3.2. Réductions biologiques:.....	25
I.2.3.3. molécules responsables de la bioréduction :	26
I.2.3.4. Mécanisme de formation de nanoparticules d'argent [15].:	29
I.2.5. Méthodes de caractérisation des nanoparticules d'argent :	32
I.2.5.1. La spectroscopie UV-Visible :.....	32
I.2.5.2. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):	35
I.3. Méthodes de synthèse des nanoparticules:	35
I.3.1. Synthèse des NPs par Sol-Gel:	35
I.3.2. Synthèse par processus hydrothermal:	36
I.3.3. Synthèse par chimie verte:.....	36
Chapitre II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION	38
II.1. INTRODUCTION:	39
II.2. SYNTHÈSE DES NPs PAR CHIMIE VERTE:.....	39
II.3. Nigella sativa:	39
II.4. Procédure de synthèse des NPs par chimie verte:	42
II.5. Synthèse des NPs par extrait de Nigella sativa:	43
II-5-1 Préparation de l'extrait de Nigella sativa :.....	43
II-5-2 Synthèse des nanoparticules d'argent :	44
II.6. Techniques de caractérisation:	45
II.6.1. Spectroscopie UV-visible:	45
II.6.1.1. Principe:	45

II.6.1.2. Appareillage:	45
Chapitre III Résultats et discussions	47
III.1. Introduction:	48
III.2. Caractérisation des NPs synthésées par chimie verte :	48
III.3. Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent :	50
III.4. Paramètres influençant la formation des nanoparticules d'argent : ...	52
III.5. Conclusion :	52
CONCLUSION GENERALE	54
Reference Bibliographique	56

Liste de figer

Figure 01: Coupe de licurgue (4 éme siècle après J.C).....	6
Figure02 : Bleu de Maya.....	6
(300 à 900 après J.C)	6
Figure 03 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques	9
Figure 04 : Tailles des différents types de nanoparticules	9
Figure 05 : Types des nanoparticules selon leurs dimensions.	11
Figure 06: Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant objet /produit considéré.....	11
Figure 07: Développement des nanotechnologies – Les 4 générations de (nanostructures / nanosystèmes).	15
Figure08: Schéma illustrant les différentes techniques de synthèse des nanoparticules	17
Figure09 : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de Nanomatériaux.	23
Figure10 : Méthodes de synthèses des nanoparticules métalliques.....	23
Figure11 : Synthèse et caractérisation des nanoparticules métalliques par les plants	26
Figure12 : Principaux bio-réducteurs présents dans les plantes	27
Figure13 : Illustration de l'étape de nucléation	29
Figure14 : Elaboration de capteurs de métaux lourds.....	32
Figure15: Représentation schématique de l'oscillation du nuage des électrons de coduction (plasmon de surface localisé) pour une sphère métallique soumise à un champ électrique [KELLY 2003	33
Figure16 : Spectre d'absorbance de nanoparticules métalliques : (a) nanoparticules d'argent de 20 nm et (b) nanoparticules d'argent de 45 nm avec également des agrégats	34
Figure 17: Aspect morphologique de la plante <i>Nigella sativa L</i>	41
Figure 18 : les étapes de la synthèse verte en utilisant les graines de <i>Nigella sativa</i> .	43

Figure 19 : Synthèse des nanoparticules d'argent.....	44
Figure 20: principe de la réflectance diffuse	46
Figure 21: le spectres UV-Vis de l'extrait de <i>Nigella sativa</i>	48
Figure 22: les spectres UV-Vis d'AgNPs synthétisés à l'aide de <i>nigella sativa</i> aqueuse avec différentes concentrations d'AgNO ₃ (1 mM et 5 mM)	49
Figure 23: Les spectres UV-Vis d'AgNPs synthétisés en utilisant de la <i>nigella sativa</i> aqueuse avec un rapport extrait / volume différent (1/6 et 1/10)	50
Figure 24: Mécanisme de formation	51
Figure 25: Mécanisme de stabilisation de Ag.....	51

List de tablier

Tableau 01: Classification des nanoparticules en fonction de leur composition chimique.....	12
Tableau 02: Les Générations des nanoparticules	15
Tableau 03 : Exemples des nanoparticules et ses applications, propriétés et fonctionnalités.....	19
Tableau 04: Propriétés physiques de l'argent.....	21
Tableaux05 : Réduction chimique de l'argent en solution	24
Tableaux06 : Principaux réducteur et stabilisant biologique des nanoparticules	25
Tableau07 : application catalytique de nanoparticules d'argent	31
Emballage alimentaire antibactérien	31
Tableau 08 : Composition générale des graines de <i>Nigella sativa L.</i>	42
Tableau 09 : Buts des étapes de mode opératoire	42

Introduction générale

Introduction générale

Les nanosciences et les nanotechnologies représentent l'un des développements les plus prometteurs des sciences de la matière. Le préfixe « nano », qui signifie très petit en grec, Les nano particules relèvent de la nanotechnologie. L'intérêt croissant porté à ces systèmes provient des propriétés physiques ou chimiques particulières opérant à cette échelle, très différentes de celles du même matériau à l'état massif ou à l'état atomique. Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. Elles sont en voie de constituer le coeur de la prochaine révolution industrielle.

Les progrès récents en nanotechnologie ont conduit à la vaste le développement dans différents domaines contenant une synthèse de nanoparticules, nanotubes et nano-fils , grâce à leur diffusion Raman en surface améliorée (SERS) et à la résonance Plasmon de surface (SPR). Les nanoparticules métalliques ont une large considération en raison de sa demande dans la variété des domaines, y compris les sciences biomédicales, l'industrie chimique, l'électronique, la livraison de médicaments-gène et biocapteur, etc. [1] . Actuellement, un grand nombre de produits chimiques et physiques .Des approches sont disponibles pour synthétiser divers types de

nanoparticules métalliques, mais elles sont seulement limitées. Il y a plusieurs problèmes qui se posent lorsque les nanoparticules sont synthétisées par des méthodes chimiques qui comprennent l'utilisation de produits chimiques toxiques et dangereux par les produits. Cependant, la synthèse de nanoparticules métalliques à travers la voie verte est une méthode écologique et rentable sans utilisation de produits chimiques difficiles [2]. Parmi de nombreuses nanoparticules métalliques, les nanoparticules d'argent ont suscité leurs propriétés mécaniques et biologiques avec

Introduction générale

des technologies de pointe [3]. Spécialement, les nanoparticules d'argent ont.

récemment été trouvées potentiellement utiles dans les capteurs de gaz et les cellules solaires à colorant [4]. Cependant, des preuves limitées seulement accessibles pour la synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de cuivre et son rôle dans la dégradation du colorant photo-catalytique. Ceci est principalement obtenu par l'utilisation d'extraits de plantes ou de fruits [5]et de bioorganismes [6].

Ces méthodes vertes sont peu coûteuses, rapides, efficaces et conduisent généralement à la formation de nanoparticules cristallines avec une variété de formes (sphères, tiges, prismes, plaques, aiguilles, feuilles ou dendrites), avec des tailles comprises entre 1 et 100 nm. Ces caractéristiques dépendent principalement des paramètres du processus, tels que la nature de l'extrait végétal et les concentrations relatives de l'extrait et du (s) sel (s) métallique (s), le pH, la température et le temps de réaction, ainsi que le taux de mélange de l'extrait végétal Et sel (s) métallique (s) [7].

Dans ce contexte, l'objectif global de ce travail est d'étudier la possibilité de synthèse de nanoparticules d'oxyde de cuivre à l'aide d'extrait des feuilles de *nigella sativa*, et caractérisation de ces nanoparticules par XRD, UV visible, FTIR , ainsi démontrer que les nanoparticules d'argent synthétisés par l'extrait de *nigella sativa* présentent certains activités antioxydants et, par conséquent, leurs extraits pourraient être utilisés comme additifs antioxydants naturels dans les produits pharmaceutiques et alimentaires. Le mémoire décrivant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé. Dans le chapitre I, est consacrée à une étude bibliographique sur nanotechnologies ,

Introduction générale

nanosciences, nanomatériaux et nanoparticule, Où nous avons présenté une synthèse sur les nanoparticules: Méthode de synthèse , les propriétés, les caractérisation et applications de nanoparticules . Le chapitre II, traite la synthèse verte des nanoparticules d'argent à partir de l'extrait des feuilles de *nigella sativa*.

Le chapitre III, présente le méthode de préparation et les résultats obtenus au cours de ce travail. Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et les perspectives.

Chapitre I

Chapitre 01

Chapitre I

I.1.1. Introduction

Depuis la découverte des particules fines comme les nanoparticules, l'homme a utilisé ces produits dans plusieurs secteurs industriels et crée une nouvelle technologie.

Dans ce chapitre nous allons définir la nanoparticule, les nanotechnologies et le nanomonde...etc. Ensuite nous citerons les générations des nanotechnologies, des exemples utilitaires d'utilisation les nanoparticules et ses secteurs industriels. De plus nous classerons les nanoparticules. Enfin nous définirons les propriétés de nanoparticules Ag et citerons leurs applications.

I.1.2. L'histoire de la nanotechnologie

Avant J.C, l'homme a connu les nanomatériaux et les a utilisé comme les chinois et les égyptiens (couleurs).



**Figure 01: Coupe de licurgue
(4^{ème} siècle après J.C) [7]**



**Figure 02 : Bleu de Maya
(300 à 900 après J.C) [8]**

Chapitre I

Les images représentent la découverte accidentelle de nanoparticules

Voici l'histoire des nanotechnologies qui permet d'observer l'évolution :

a. 1959 : Richard P.Feynman a déclaré qu'il y a plein de place en bas donc il nous invite à découvrir le nanomonde.

b. 1974 : Eric Drexler a ajouté le terme de « nanotechnologie », après que le mot ait

c. été utilisée par Norio Taniguchi, de l'université des sciences de Tokyo.

d. 1981 : Gerd Bining , Rohrer et Heinrich ont développé le microscope à effet tunnel (STM) du laboratoire IBM de Zurich, pour voir la forme des atomes (prix Nobel de physique en 1986).

e. 1989 : Richard Smalley, Robert Curl et Harold Kroto ont découvert des minuscules molécules de carbone pur composés de 60 atomes qui s'appellent les fullerènes.

f. 1990 : Donald Eigler a déplacé 35 atomes d'xénon pour dessiner le mot IBM en utilisant le pointe de microscope à effet tunnel.

g. 1991 : Sumio Ijima a découvert des nanotubes de carbone (Labo. NEC à Tusukuba).

h. 1993 : Donald Eigler a regroupé 48 atomes de fer en un tambour électronique.

i. 1996 : Création de 1er transistor qu'il utilise un nanotube carboné

j. 1997 : Création de 1er haut parleur électromécanique unimoléculaire.

k. 1999 : La France lance RMNT parcequ'elle a voulu attacher l'industrie avec laboratoires publics.

Chapitre I

l. 2000 : Bill Joy s'alarme que les nanotechnologies sont dangereux a la santé (effet viral).

m. 2001 : le marché mondial est évalué à environ 40 milliards de dollars.

n. 2001 : la NNI est lancée.

o. 2002 : la NSF lance le programme « Converging Technologies » qu'il veut converger les biotechnologies, les techniques de l'information et les sciences cognitives.

p. Mars 2002 : la ISN est fondé par l'US army et le MIT .

q. 9 mai 2005: Motorola a utilisé les nanotubes carbonés pour fabriquer un écran.

r. 2005 : EPA a défini les risques et établi des règles de sécurité.

s. 1er Juin 2006 : inauguration du Minatec.

t. 2010 : En Grande-Bretagne, l'utilisation de nano-technologies dans les produits alimentaire a été contrôlé [9].

I.1.3. Définition d'une nanoparticule

Une nanoparticule est un agglomérat des millions d'atomes qui forment une molécule dont la dimension est comprise entre 5 et 200 nm (Faraji et Wipf 2009) ou plus globalement inférieure à 1 μ m. Les tailles des nanoparticules sont donc du même que les protéines et les virus (Figure 3) [10].

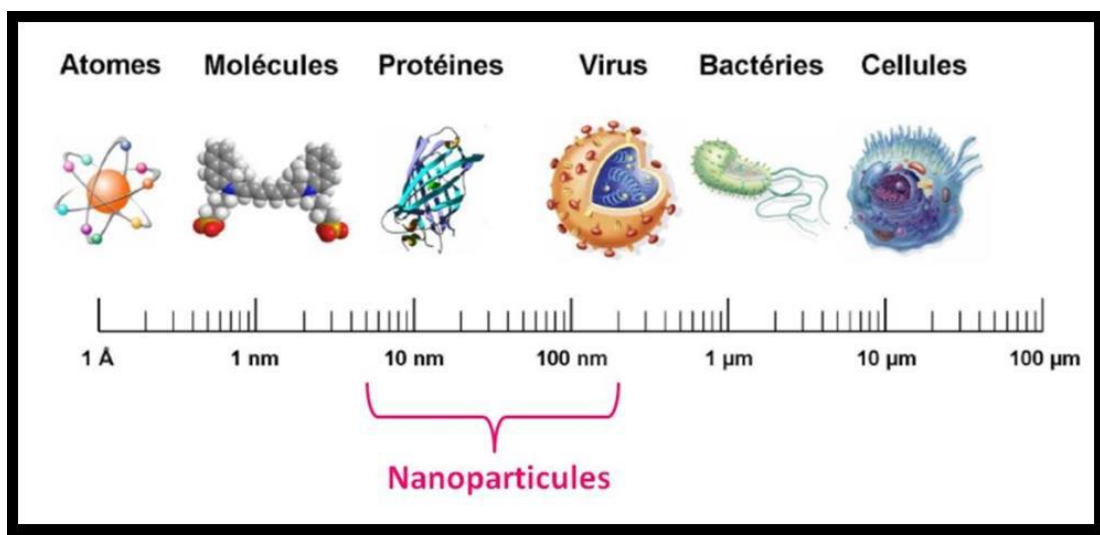


Figure 03 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [10].

I.1.4. Tailles des différents types de nanoparticules

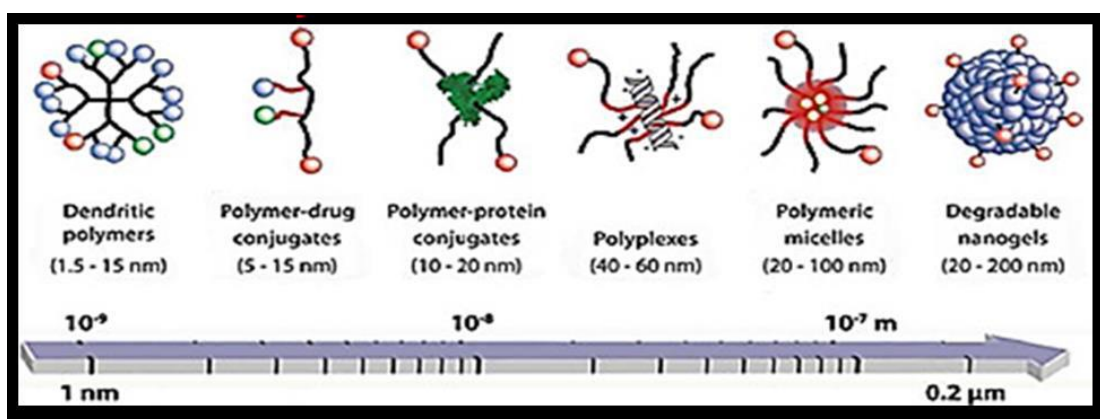


Figure 04 : Tailles des différents types de nanoparticules [10] .

I.1.5. Terminologie et définitions :

I.1.5.1. Les nanotechnologies :

Ces sont les techniques qui elles s'intéressent à la fabrication, la manipulation et la caractérisation des molécules nanométriques [11].

I.1.5.2. Le nanomonde :

L'origine du préfixe nano est « nanos » qui est un préfixe grec. Un nanomètre équivaut à de l'unité. Exemple : on écrit : $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0,000000001 \text{ m}$ [11].

I.1 .5.3. Les nanotechnologies et les nanosciences:

La nanotechnologie c'est le domaine appliqué de la nanoscience qu'il s'intéresse à la partie théorique pour faire des études sur les molécules et les atomes [11].

I.1.5.4. Les nanomatériaux:

Le nanomatériau a la taille suivante : $1 \text{ nm} \leq \text{taille} \leq 100 \text{ nm}$ [11].

I.1.6.Classification des nanoparticules:

I.1.6.1. Classification de nanomatériaux selon leurs formes d'utilisation:

I.1.6.1.1. Matériaux de dimension 0 :

matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.

I.1.6.1.2. Matériaux de dimension 1 : matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.

I.1.6.1.3. Matériaux de dimension 2 : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.

I.1.6.1.4. Matériaux de dimension 3 : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures [12].

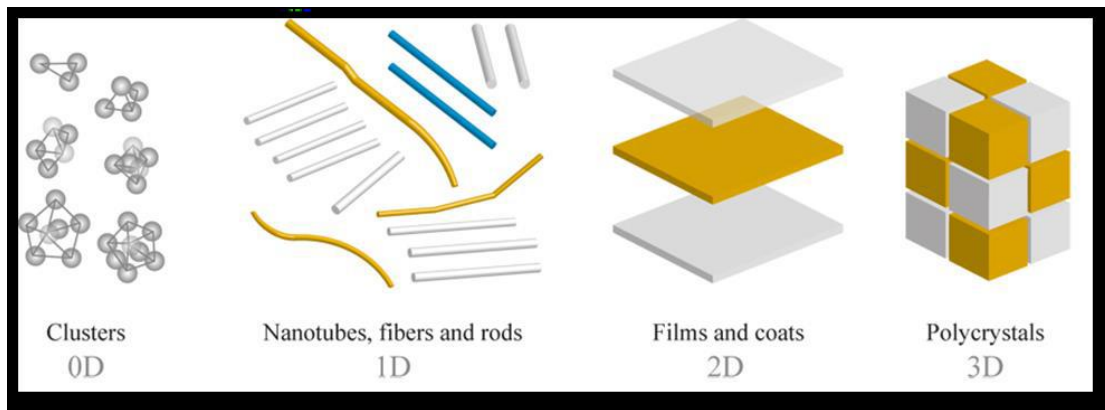


Figure 05 : Types des nanoparticules selon leurs dimensions [13].

I.1.6.2. Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant / objet /produit considéré

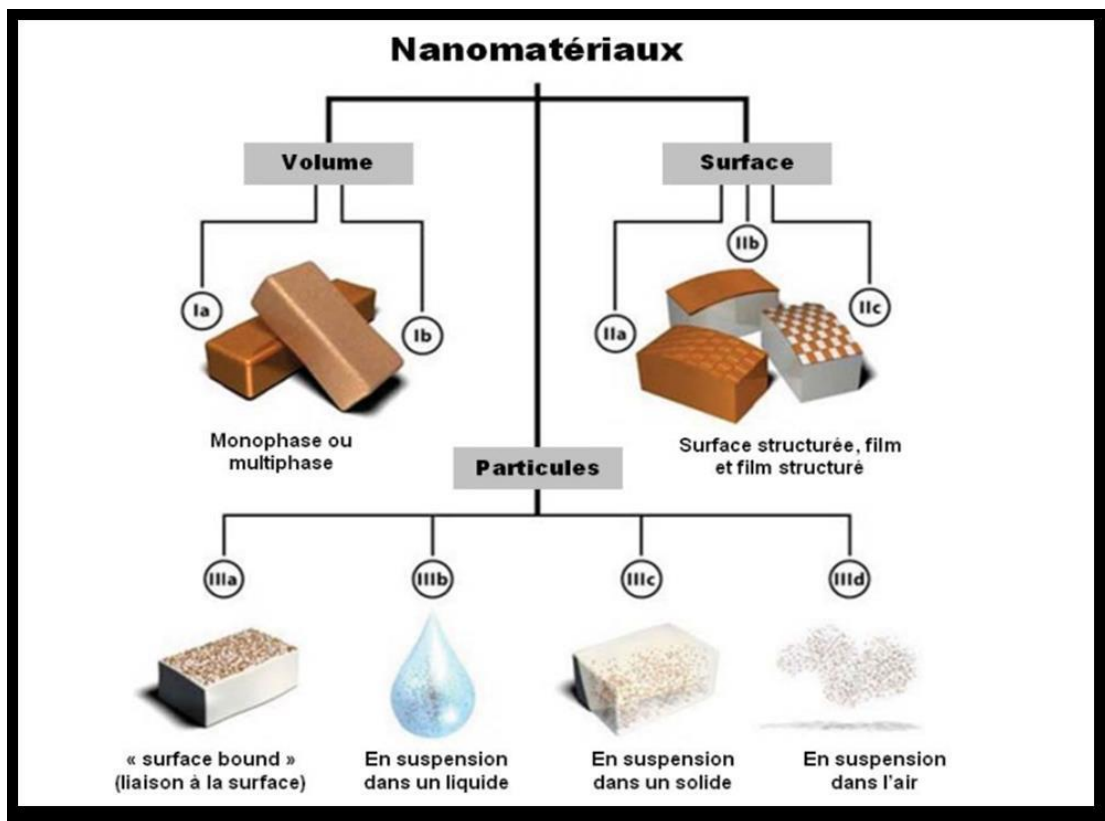


Figure 06: Classification des nanomatériaux selon leur localisation au sein du composant / objet /produit considéré [14].

I.1.6.3. Classification des nanoparticules en fonction de leur composition chimique:

Tableau 01: Classification des nanoparticules en fonction de leur composition chimique [15].

	Matériaux à base de carbone	Matériaux à base de métaux	Dendrimères	Matériaux composites
Définition	Matériaux à base de carbone qui ont soit une forme sphérique ou tubulaire.	Matériaux ayant un élément chimique métallique	Polymères assemblés de façon ramifiée et aux cavités intérieures vides.	Matériaux résultant d'une combinaison entre des NP et un autre matériau à la nano-échelle.
Exemples parmi les plus connus	-Fullerenes -Nanotubes de carbone à simple paroi -Nanotubes de carbone à parois multiples	-Points quantiques -NP d'or / d'argent -NP de type "oxyde-métal" (dioxyde de zinc ou cérium ou titane)	-On trouvera des dendrimères dont le nombre de générations varie en fonction des couches d'unités répétées. -Chaque dendrimère peut-être couplé à des molécules de surface lui donnant ainsi de nouvelles propriétés.	-NP de silice mésoporeuses jumelées à du Gadolinium ou Manganèse (pour application liée à imagerie à résonance magnétique). -NP de PLGA ((poly (dl-lactide-co-glycolide)) couplées à des agents thérapeutiques pour être utilisées dans le traitement contre le VIH.

I.1.6.4. Classification de nanoparticules en fonction de leurs sources:

I.1.6.4.1. Origine naturelle:

I.1.6.4.1.1. Biologique (dont l'ADN - diamètre de l'ordre de 2,5 nm, plusieurs bactéries - 30 nm à 10 μ m, plusieurs virus 10 à 60 nm).

I.1.6.4.1.2. Minérale ou environnementale (la fraction fine du sable de désert, les fumées originaires d'activité volcanique ou de feux de forêt et certaines poussières atmosphériques).

I.1.6.4.2. Origine humaine Les « engineered nanoparticles », ou nanoparticules manufacturées, qui sont les nanomatériaux fabriqués dans un but d'application technologique., comme les particules ultrafines d'oxyde de titane et des métaux ultrafins, les pigments de peinture, etc. Les « bulk nanoparticles » : le noir de carbone, la fumée de silice, la fumée d'huile, le « smog » et les particules diesel...etc [16].

I.1.7. Propriétés des nanomatériaux:

Les nanomatériaux, comme cela est décrit dans le rapport « les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement » (AFSSET, 2006), présentent de nombreuses propriétés particulières dont les principales sont les suivantes :

I.1.7.1. Propriétés mécaniques :

La structure nanométrique améliore la résistivité mécanique [12].

I.1.7.2. Propriétés électriques:

La conductivité électrique de matière est modifiée par l'utilisation des NPs ou les nanotubes [12].

I.1.7.3. Propriétés optiques :

Les NPs peuvent améliorer la transparence de la matière grâce à ces dimensions :

Dimension du nanoparticule < longueurs d'onde de la lumière visible [12] .

I.1.7.4. Propriétés de transfert thermique :

La présence des NPs peut améliorer la conductivité thermique de matière [12].

I.1.7.5. Propriétés de barrière:

L'ajout d'argile à Les nanocomposites à matrice polymère peut augmenter l'épaisseur de barrière contre l'eau et le gaz [12] .

I.1.7.6. Inflammabilité :

L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas mais forme une nanostructure multicouche de silicate améliorant les propriétés de barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions de produits volatils issus de la combustion [12] .

I.1.7.7. Propriétés magnétiques :

Les cristallins (nanomatériaux de dimension 0) peuvent effectuer d'une manière importante le comportement magnétique des matières [12].

I.1.7.8. Propriétés catalytiques :

Il existe des nanomatériaux qui peuvent jouer le rôle d'un catalyseur pour une réaction spécifiée par exemple :les nanoparticules d'or avec la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO).(a été montrée par Haruta M., 1987) [12] .

I.1.8. Les Générations des nanoparticules:

Tableau 02: Les Générations des nanoparticules

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

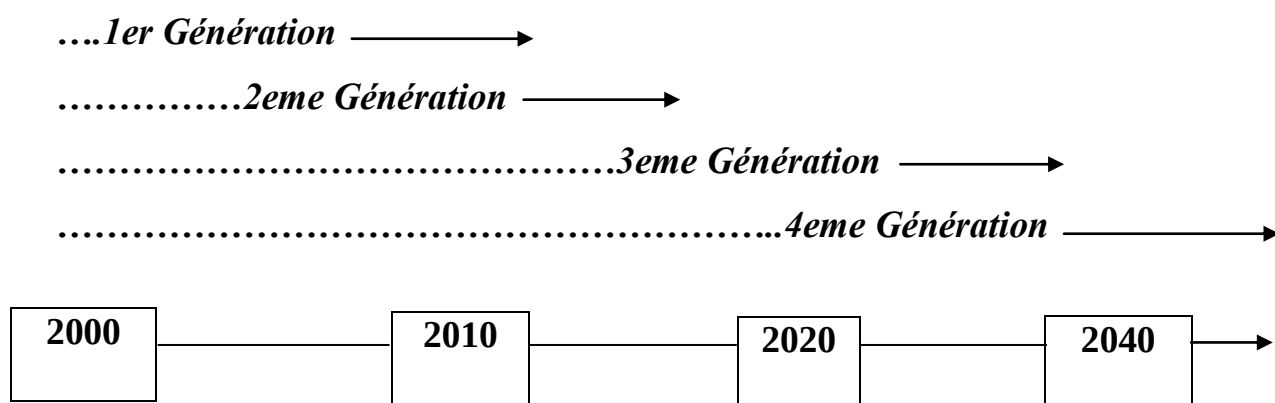


Figure 7 : Développement des nanotechnologies - Les 4 générations de (nanostructures / nanosystèmes) [17].

I.1.9. Procédés de fabrication de nano-objets et de nanomatériaux :

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon deux approches différentes. La première méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) et la deuxième dite « descendante » (top- down). L'approche ascendante issue de l'ingénierie chimique se résume à ordonner la matière atome par atome, ou molécule par molécule pour construire des nano-objets avec des propriétés contrôlées, ce processus est

Chapitre I

similaire à celui observé dans la nature, le monde du vivant c'est formé par l'autoassemblage de composés élémentaires. Tout à fait complémentaire, l'approche descendante (top-down) issue de l'industrie de la microélectronique, est utilisée dans la fabrication des objets de petite taille pour intégrer un maximum de composants dans une surface donnée. Parmi les méthodes couramment utilisées, citons les micro-nano-lithographies (optiques, RX, électroniques), ou les micro-nano-gravures par faisceaux d'ions .

La différence entre les deux processus repose sur les caractéristiques suivantes : l'approche « bottom-up » permet de synthétiser une large gamme de matériaux avec une taille et une morphologie bien contrôlée, mais en parallèle nécessite l'utilisation de procédés physiques et chimiques. L'approche « top-down », quant à elle, se limite à des procédés mécaniques, elle permet d'obtenir une quantité importante de matière avec un control amoindri [18].

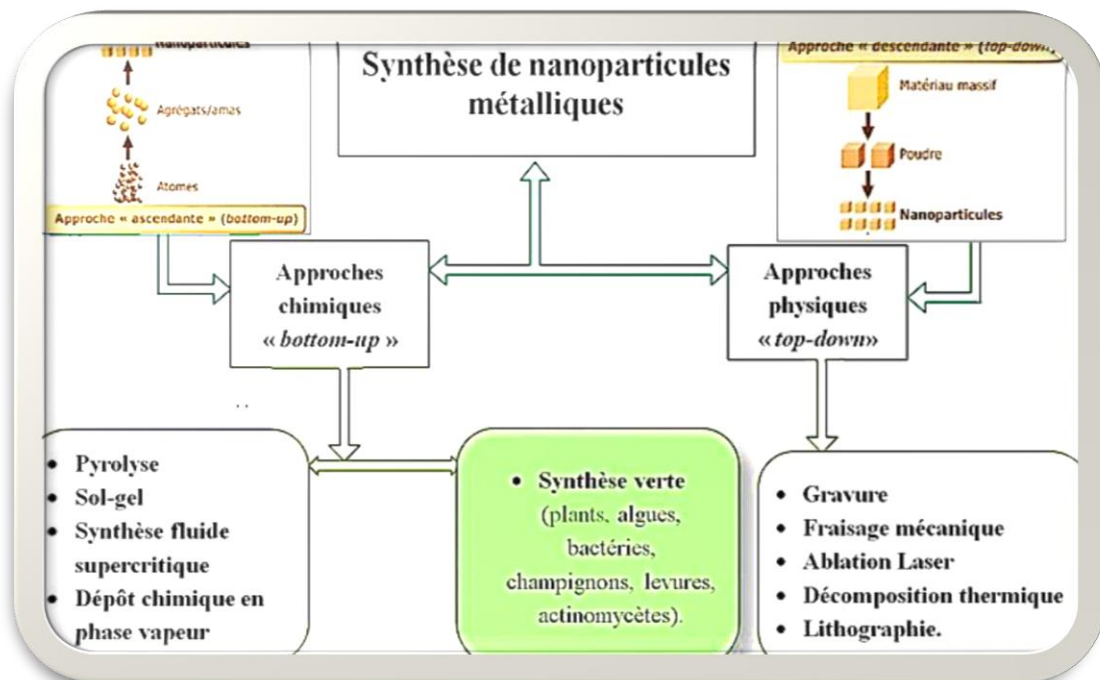


Figure 07 : Schéma illustrant les différentes techniques de synthèse des nanoparticules [11].

I.1.10. Domaines d'applications :

Ouvrant indubitablement des perspectives très prometteuses, les nanotechnologies se sont déjà immiscées dans notre environnement quotidien.

Les secteurs d'activité utilisant les nanomatériaux pour des applications commerciales sont :

I.1.10.1. Aéronautique et espace :

Matériaux renforcés et plus légers, peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et antisalissures, capteurs optimisant les performances des moteurs, détecteurs de glace sur les ailes d'avion, additifs pour diesel permettant une meilleure combustion, pneumatiques plus durables et recyclables [19].

I.1.10.2. Electronique et communications:

Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés, cellules solaires, bibliothèques électroniques de poche, ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides, technologies sans fil, écrans plats [19].

I.1.10.3. Chimie et matériaux :

Pigments, poudres céramiques, inhibiteurs de corrosion, catalyseurs multifonctionnels, vitres antisalissures et autonettoyantes, textiles et revêtements antibactériens et ultra résistants, membranes pour la séparation des matériaux (traitement de l'eau), couches ou multicouches fonctionnelles : isolation thermique [19].

I.1.10.4. Pharmacie, biomédical et biotechnologie:

Médicaments et agents actifs, surfaces adhésives médicales anti-allergènes, médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes

Chapitre I

précis, surfaces biocompatibles pour implants, vaccins oraux, régénération des os et des tissus, kits d'autodiagnostic [19].

I.1.10.5. Cosmétique :

Crèmes solaires transparentes, pâtes à dentifrice plus abrasives, maquillage et notamment rouge à lèvres avec une meilleure tenue [19].

I.1. 10.6. Santé:

Appareils et moyens de diagnostic miniaturisés et nano détection, tissus et implants munis de revêtements améliorant la biocompatibilité et la bioactivité, capteurs multifonctionnels, analyses d'ADN, membranes pour dialyse, destruction de tumeurs par chauffage, thérapie génique : nano-vecteurs pour transfert de gènes, microchirurgie et médecine réparatrice : nano-implants et prothèses [19].

I.1.10.7. Energie :

Cellules photovoltaïques nouvelle génération, nouveaux types de batteries, fenêtres intelligentes, matériaux isolants plus efficaces, photosynthèse artificielle (énergie « verte »), entreposage d'hydrogène combustible [19].

I.1.10.8. Environnement et écologie :

Diminution des émissions de dioxyde de carbone, production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer, pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables, couches non toxiques fonctionnelles de capteurs pour la dépollution environnementale, récupération et recyclage des ressources existantes, analyseurs chimiques spécifiques [19].

I.1.10.9. Défense :

Détecteurs et correcteurs d'agents chimiques et biologiques, systèmes de surveillance miniaturisés, systèmes de guidage plus précis, textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes [19] .

I.1.10.10. Secteur manufacturier :

Ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations de microscopes et d'instruments de mesure et de nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique [19].

I.1.11 Exemples des nanoparticules et ses applications, propriétés et fonctionnalités:

Tableau 03 : Exemples des nanoparticules et ses applications, propriétés et fonctionnalités [20] .

Nanomatériaux	Applications	Propriétés, fonctionnalités
Argent	Déodorants, dentifrices Agents de dépollution des eaux et des sols Encre Habillement	Antibactérien Dégradation/adsorption de contaminants Conductivité microélectronique Antibactérien, pigment, teignabilité
Dioxyde de titane	Béton, ciment Crème de soin, crème solaire Agents de dépollution des eaux et des sols Peintures Habillement	Autonettoyant, dépollution Absorbeur UV Dégradation/adsorption de contaminants Autonettoyant, dépollution, résistance aux UV et aux rayures Résistance aux UV, autonettoyant, retardateur de flamme
Noir de carbone	Maquillage Batterie Peinture Habillement	Pigment Conductivité Pigment, pouvoir couvrant Conductivité thermique et électrique

I.2. L'argent:

I.2.1.Introduction :

L'argent est l'un des métaux les plus anciennement connus, son histoire a débuté il y a des milliers d'années. C'est un métal précieux, datant de l'antiquité, de couleur blanc et brillant. L'argent limite la propagation des infections et améliore l'hygiène quotidienne : ceci est connue et utilisé depuis plus de 7000 ans [2]. Les Romains l'ont employé pour soigner les blessures, les brûlures et les ulcères [3]. Par la suite, il a été employé pour prévenir la contamination de l'eau ou pour éviter les infections oculaires chez les nourrissons par application de nitrate d'argent [4]. Ses qualités antimicrobiennes, ont été admises dès l'identification des bactéries comme agents responsables d'infections [5]. De nombreux produits à base d'argent, comme des crèmes composées de sulfadiazine d'argent ou des pansements constitués de feuilles d'argent, ont été utilisés jusqu'à la découverte des antibiotiques [6].

L'introduction des antibiotiques a réduit l'utilisation de l'argent comme agent antibactérien, mais avec l'avancement de la nanoscience et les nanotechnologies, l'argent métallique est de retour sous forme de nanoparticules d'argent [7].

En raison de leur très petite taille, les nanoparticules d'argent montrent des propriétés physicochimiques, et des activités biologiques très intéressantes [8].

I.2.2. 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

Chapitre I

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 [9]. Le **Tableau01** montre les propriétés caractéristiques de l'argent.

Tableau 04: Propriétés physiques de l'argent.

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)
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

I.2.3. Synthèse des nanoparticules d'argent et méthodes d'analyse des nanoparticules formées :

En général, 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.

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.

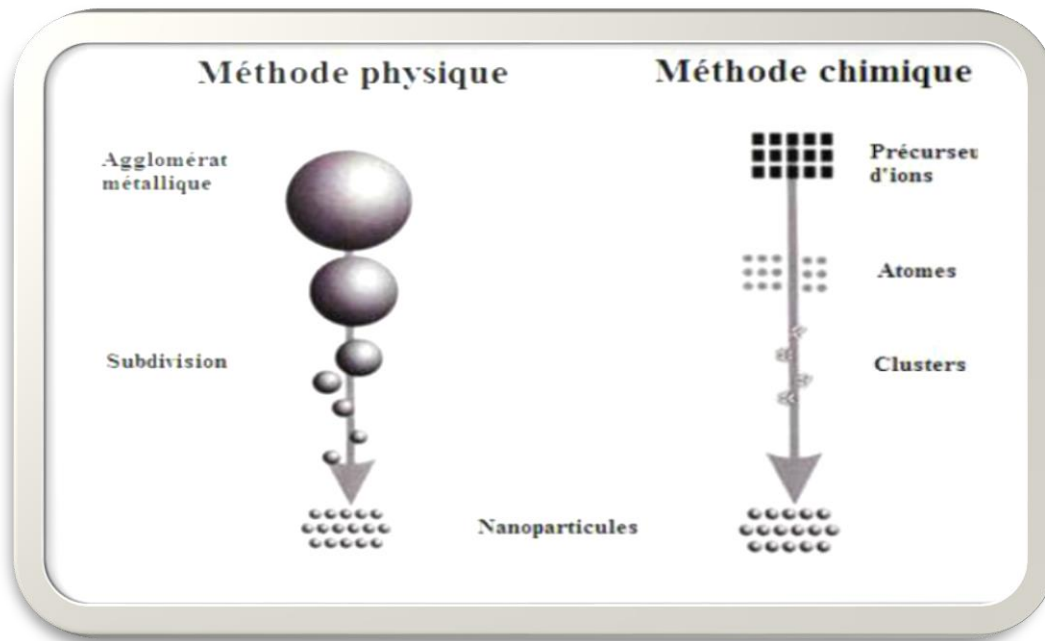


Figure 08 : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de Nanomatériaux.

Les différentes méthodes de synthèse sont présentées dans le schéma ci-dessous :

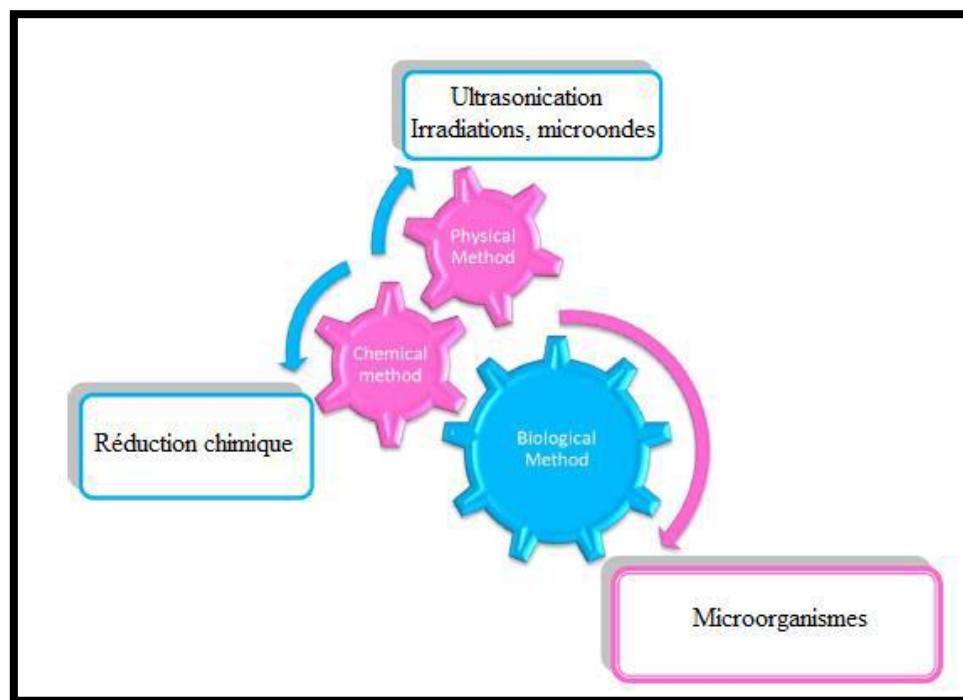
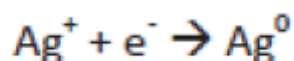


Figure 09 : Méthodes de synthèses des nanoparticules métalliques

Chapitre I

I.2.3.1. Réduction chimique d'une solution d'ions Ag^+ :

L'argent métallique s'obtient par réaction d'oxydo réduction de l'ion argent selon la réaction suivante



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

Le tableau suivant regroupe les différents travaux utilisant la réduction chimique en solution pour synthétiser des nanoparticules d'argent [10].

Tableaux05 : Réduction chimique de l'argent en solution

Solvant	Réducteur	Agent stabilisant	Morphologie et taille des particules
Eau	NH_2OH , HCl (Chlorhydrate d'hydroxylamine)		Nanosphères
	Citrate de Sodium	Citrate de Sodium	Nanofils ou nanosphères 50-100 nm
	Réactif de Tollens		Nanosphères
	Nickel de Raney		Structure squelette (poreuse) d'Ag
	NaBH_4	Dodécane-thiol	Nanosphères 2-7 nm
	Ethylène glycol	PVP	Nanofils 30-60nm
	Ethylène glycol	PVP	Nanocubes
	Genamin T020 (agent tensio-actif non ionique)	Vésicules multilamellaires	Nanosphères 3-9,6 nm
	Ion phosphotungstate	Ion phosphotungstate	Réseau de nanoparticules
Organique	Diméthylacétamide	PEG	Nanosphères
	DMF	PVP	Nanoprismes et nanosphères
	Acétonitrile	Tétrathiafulvalène	Nanoarticules dendritiques
	Acide ascorbique	Micelles sous forme de tige	Nanotriangles
	Radicaux libres obtenus par sonication	AAO	Nanofils

I.2.3.2. Réductions biologiques:

Les produits chimiques utilisés lors de ces synthèses sont souvent toxiques, coûteux et non respectueux de l'environnement.

Depuis quelques années la communauté scientifique étudie plutôt les organismes vivants (bactéries, champignons, plantes, levures...) comme biréacteurs 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 [11].

Tableaux06 : 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 [12]. Elles concernent aussi bien les métaux (Au, Ag, Cu, Pt, Co...) que les alliages et les semi-conducteurs. Nous nous cantonnerons dans la suite de ce chapitre à une présentation succincte de l'utilisation des extraits de plantes pour préparer les nanoparticules métalliques ou bimétalliques en solution et notamment l'argent, matériau faisant l'objet de ce travail.

I.2.3.3. molécules responsables de la bioréduction :

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 le plus souvent le solvant de choix pour extraire les agents réducteurs.

Pour le cas des plantes il a été démontré que les terpenoïdes, les alcaloïdes, les sucres, les protéines et les polyphénols jouent un rôle important dans la bio réduction des ions métallique, La synthèse est généralement effectuée en utilisant l'extrait aqueux des plantes.

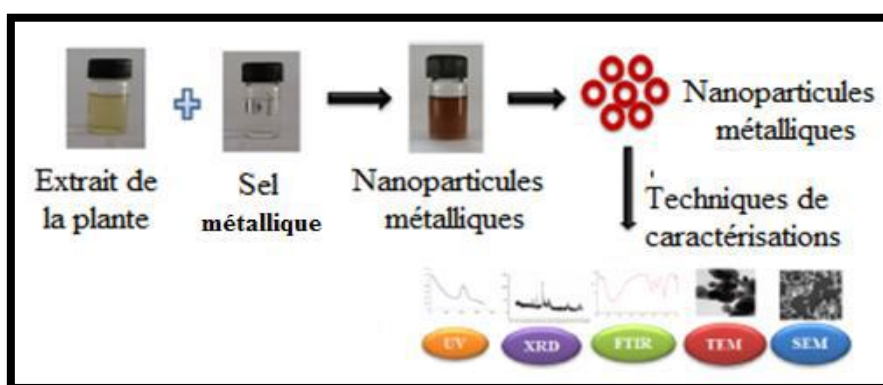


Figure 10 : Synthèse et caractérisation des nanoparticules métalliques par les plants

la figure suivante illustre les principaux types de composés présents dans les plantes capables de réduire les ions métalliques [13].

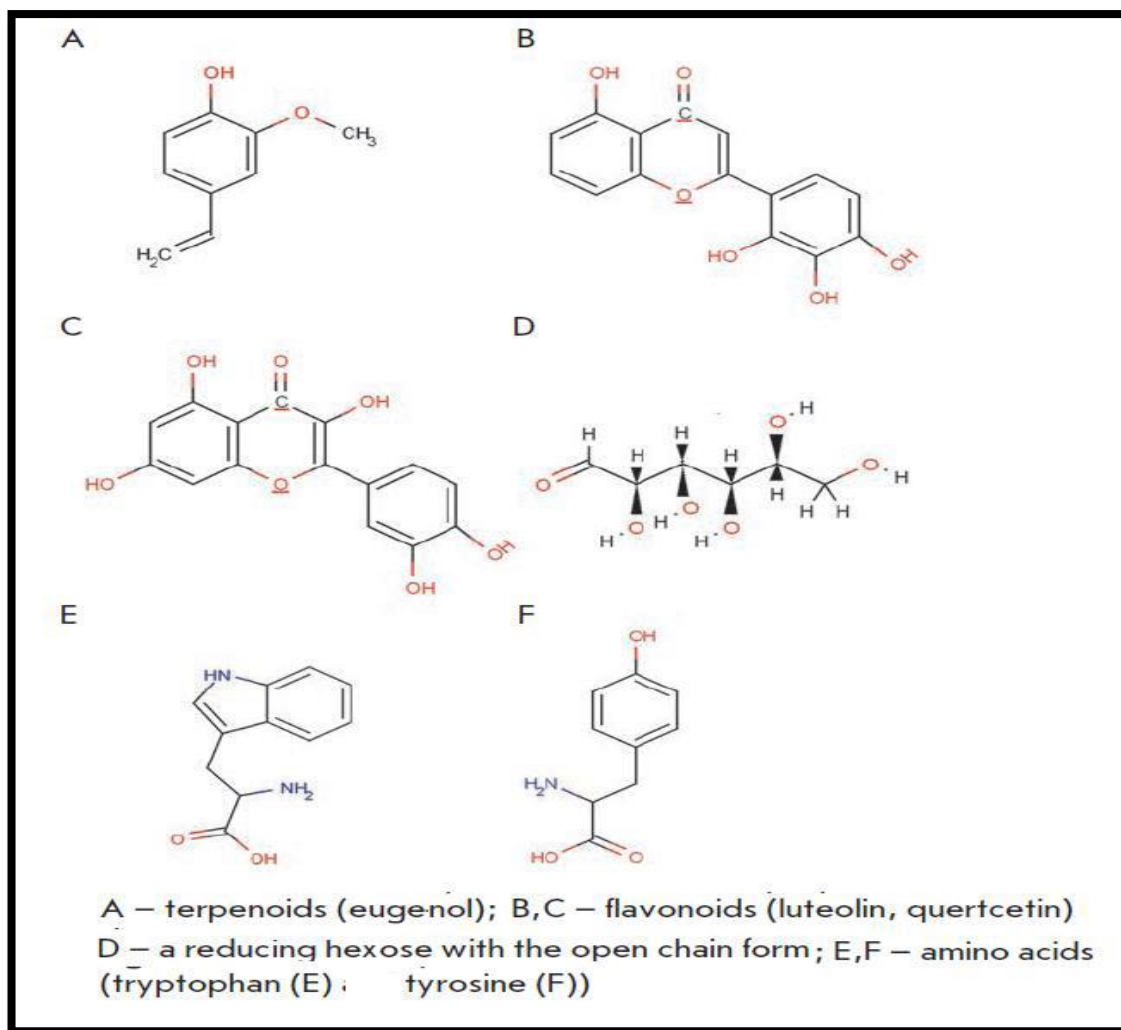


Figure 11 : Principaux bio-réducteurs présents dans les plantes

Le mécanisme de stabilisation des nanoparticules d'argent peut être expliqué par le schéma suivant [14].

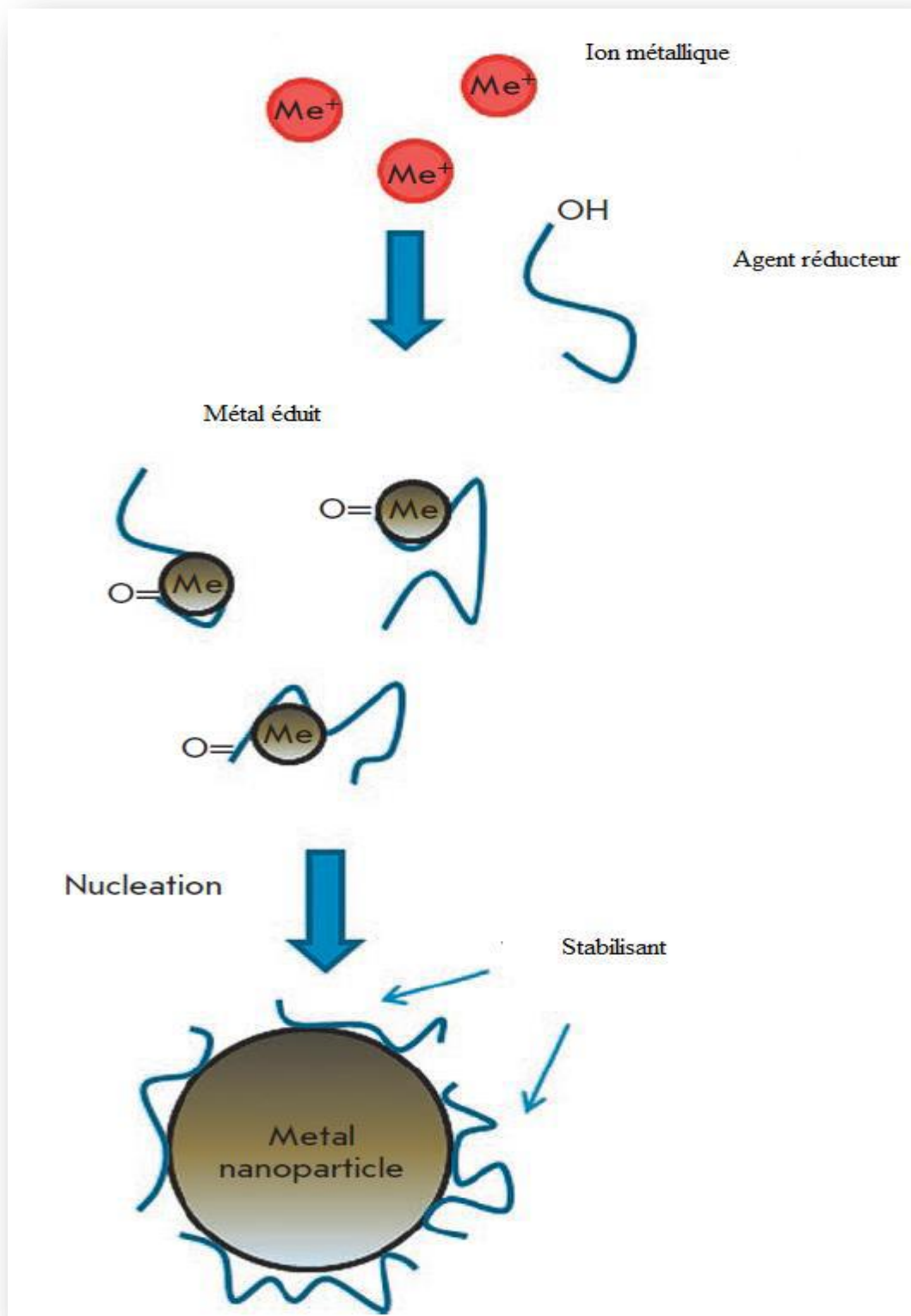


Figure 12 : mécanisme de stabilisation des nanoparticules d'argent

I.2.3.4. Mécanisme de formation de nanoparticules d'argent [15].:

Le processus de formation des nanoparticules métalliques est souvent vu comme la Succession de plusieurs étapes. De nombreux paramètres peuvent intervenir dans la formation des nanoparticules : température, concentration et nature des réactifs et du réducteur.

La nucléation :

Les précurseurs métalliques sont dissous puis réduits pour donner des atomes métalliques de valence zéro. La sursaturation élevée en atomes insolubles conduit à la formation de petits agrégats par collision. Cette seconde étape est appelée la nucléation : elle correspond à la formation localisée d'une nouvelle phase solide thermodynamiquement stable au sein d'une phase liquide. La formation de 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

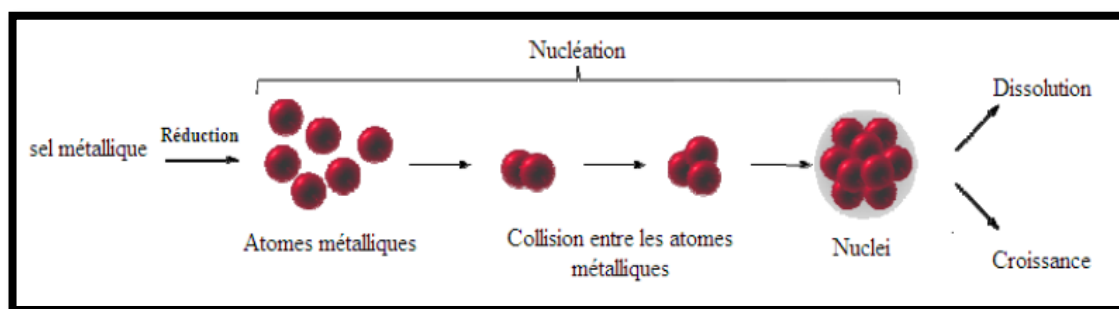


Figure 13 : Illustration de l'étape de nucléation

La croissance :

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

Le murissement :

Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le taux de sursaturation continu 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'interdiffusion des atomes des plus petites particules vers les plus grosses.

I.2.4. Applications des nanoparticules d'argent :

Le passage de l'état massif vers le nano-objet conduit à l'apparition de nouvelles propriétés inhabituelles. Nous avons choisi de présenter quelques applications dans les domaines de la catalyse, l'agroalimentaire et enfin le traitement des eaux en les illustrant par quelques résultats choisis dans la littérature.

Propriétés catalytiques.

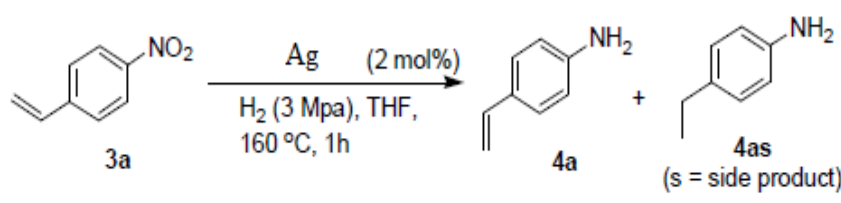
La diminution de la taille des nanoparticules entraîne un rapport surface sur volume important qui joue un rôle prédominant dans les propriétés mettant en jeu des échanges à l'interface entre l'objet considéré et son environnement.

Ce large pourcentage d'atomes de surface rend les matériaux plus réactifs d'un point de vue chimique, ce qui en fait des candidats potentiels très prometteurs pour les applications en catalyse hétérogène. A titre d'exemple nous pouvons citer la réduction des composés aromatiques nitrés qui trouve de nombreuses applications dans les domaines biomédicaux. Shimizu et al [16].

Tableau07 : application catalytique de nanoparticules d'argent

Emballage alimentaire antibactérien

Hydrogénation du 4-nitrostyrène (3a) par des catalyseurs à base de nanoparticules d'argent



Exp	catalyseur	Taille des particules d'Ag	Conv.(%)	Sélectivité	
				4a	4as
1	Ag/Al ₂ O ₃	0.7	99	88	3.9
2	Ag/Al ₂ O ₃	0.9	100	96	3
3	Ag/Al ₂ O ₃	1.1	100	95	2.9
4	Ag/Al ₂ O ₃	3.4	31	73	2.6
5	Ag/Al ₂ O ₃	25	31	0	0
6	Ag/WO ₃	2.6	11	98	0
7	Ag/SnO ₂	2.4	3	79	0
8	Ag/CeO ₂	0.9	59	74	0

Les emballages antimicrobiens sont utilisés pour limiter la contamination bactérienne dans les produits alimentaires. En effet il a été prouvé que la contamination microbienne peut être contrôlée en incorporant des nanoparticules d'argent dans différents supports ; Ces nanoparticules réduisent le taux de croissance des micro-organismes.

Les chercheurs ont essayé d'incorporer des nanoparticules d'argent dans les matériaux

d'emballage tels que du papier filtre, du polyéthylène basse densité (LDPE), et le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) [17].

Elaboration de capteurs de métaux lourds (traitement des eaux)

Grace à leurs propriétés optiques uniques, les nanoparticules d'argent ont été largement utilisées dans le domaine des traitements des eaux pour détecter (ou éliminer) les traces de métaux lourds. La présence de ces

Chapitre I

derniers dans l'eau est tout simplement prouvée par un changement de la couleur de la solution contenant les nanoparticules d'argent, à titre d'exemple nous pouvons citer les travaux de Won Ho Park et al qui ont montrés que les nanoparticules d'argent peuvent détecter sélectivement les ions Pb^{2+} et Cu^{2+} dans un milieu aqueux qui contient plusieurs types de cations métalliques [18], de la même manière Perumal Manivel et al ont réussi à élaborer un détecteur colorimétrique de cations Hg^{2+} à base de nanoparticules d'argent [19].



Figure 14 : Elaboration de capteurs de métaux lourds

I.2.5. Méthodes de caractérisation des nanoparticules d'argent :

I.2.5.1. La spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-Visible est la méthode incontournable et la plus simple d'utilisation dans l'identification des nanoparticules d'argent. En effet, les nanoparticules métalliques (argent, or, cuivre) présentent des propriétés optiques particulières liées à un effet classique d'exaltation du champ électrique [20], souvent appelé confinement diélectrique. Les specters d'absorbance d'échantillons contenant des nanoparticules d'argent sont systématiquement observés dans les études.

a. Absorbance des nanoparticules :

Les nanoparticules disposent d'un plus grand nombre d'atomes, et donc d'électrons libres en surface par rapport à des objets macroscopiques. L'excitation de la surface métallique par la lumière provoque la vibration collective des électrons en surface. L'excitation des électrons provoque une vibration, une résonance à une certaine longueur d'onde. Les électrons résonnent et la longueur d'onde concernée est ainsi absorbée : c'est ce que l'on observe en spectroscopie UV-Visible (résonance plasmon de surface) [21]. (Fig08).

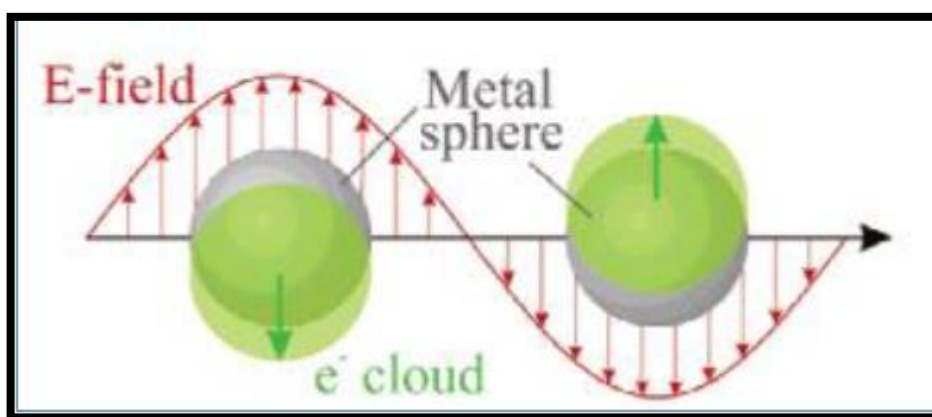


Figure 15: Représentation schématique de l'oscillation du nuage des électrons de conduction (plasmon de surface localisé) pour une sphère métallique soumise à un champ électrique [KELLY 2003]

L'absorption de rayonnement ultra-violet-visible par les nanoparticules d'argent dans se traduit généralement par une bande d'absorption électronique entre 350 et 450 nm caractéristique de ces nanoparticules.

La longueur d'onde est principalement dépendante de l'élément chimique (Ag, Au, Cu, ...). De plus, une nanoparticule plus petite aura une vibration de plus grande énergie, c'est-à-dire de longueur d'onde plus faible. On parle alors de « blue-shift », décalage vers les petites longueurs d'ondes pour de plus petites nanoparticules et de « red-shift » dans le cas

inverse. La distribution de nanoparticules de différentes tailles ne donne pas qu'une seule raie d'absorption mais une distribution de raies qui forment ainsi un pic d'absorbance sur une gamme de longueurs d'ondes. Ainsi les bandes d'absorbance dépendent également de la forme et de la taille des nanoparticules [21].

b. Morphologie des nanoparticules d'argent :

De manière générale, les nanoparticules sphériques d'argent sont caractérisées par une bande

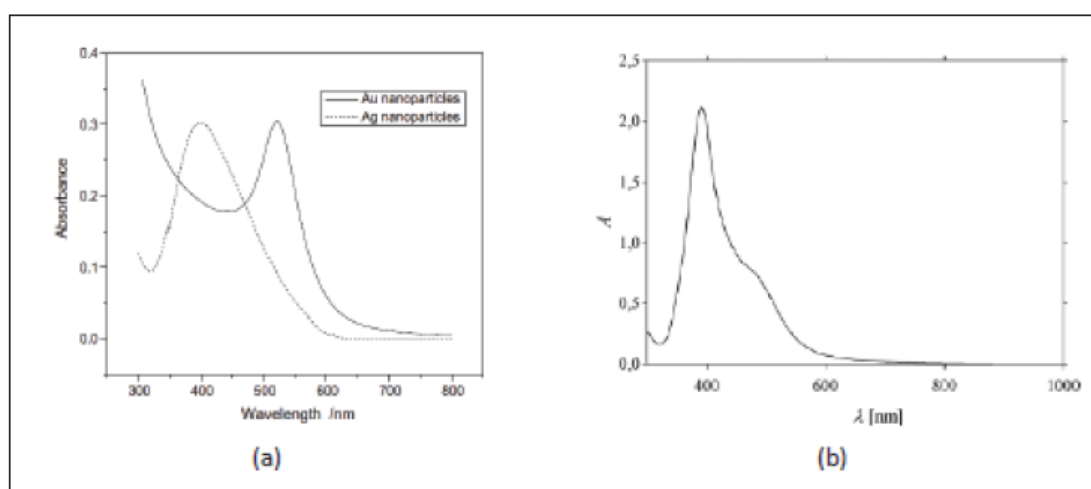


Figure 16 : Spectre d'absorbance de nanoparticules métalliques : (a) nanoparticules d'argent de 20 nm et (b) nanoparticules d'argent de 45 nm avec également des agrégats

Lorsque ce maximum se situe entre 400 et 450 nm, les nanoparticules sont de géométrie sphérique ou proche d'une sphère [23]. Enfin, la présence d'un maximum d'absorption au-delà de 450 nm indique la formation de particules de taille supérieure à 100 nm

. Conditions et appareillages:

Les mesures spectrophotométriques ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-visible Lambda 25 PERKIN

ELMER en utilisant des cuves en quartz de 10 mm de trajet optique. L'enceinte du spectrophotomètre est thermostatée à 25°C.

L'appareil est relié à un microordinateur. Le logiciel UV-Probe, commercialisé par PERKIN-ELMER, permet l'enregistrement et la visualisation des spectres des échantillons analysés.

1.2.5.2. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour confirmer l'interaction entre l'argent et les bioréducteurs. La réaction entre les nanoparticules d'argent et les biomolécules peut être identifiée par le déplacement des bandes caractéristiques attribuées aux différents groupes fonctionnels présents dans les biomolécules, comme, les groupements carbonyles, hydroxyles et amines [23].

1.3. Méthodes de synthèse des nanoparticules:

Les nanoparticules ont été synthétisés avec un certain nombre de compositions et de structures différentes, y compris TiO₂, ZnO, WO₃, α -Fe₂O₃, ainsi que leur forme dopée. Leur processus de fabrication s'est basé sur des méthodes chimiques, physiques et mécaniques.

L'intérêt technologique repose sur le contrôle de la taille des particules et la morphologie qui est assez difficile. Les méthodes chimiques humides, y compris sol-gel, hydro/solvothermal et le polyol, peuvent offrir un potentiel pour l'obtention des nanoparticules en termes d'homogénéité chimique et diversités morphologiques par rapport aux méthodes physiques et mécaniques.

1.3.1. Synthèse des NPs par Sol-Gel:

Le sol-gel est une combinaison d'une suspension retenue dans un solide gélifié qui peut être soit un colloïde ou un polymère. La méthode de synthèse des nanoparticules d'oxyde par Sol Gel consiste à préparer une solution homogène de précurseurs métalliques puis un traitement

thermique de ce dernier pour obtenir l'oxyde et la formation du cristal. Le choix du traitement thermique nous permet d'obtenir soit des poudres ou des xérogels. Les conditions et la nature de substances utilisées conditionnent les résultats voulus.

En plus de la pureté chimique des matériaux obtenus par Sol Gel qui est la propriété principale de son utilisation, cette voie se caractérise par sa simplicité, sa rapidité et sa facilité dans tous les types de revêtements, en dépit du coût très élevé des précurseurs alcoxydes et la manipulation d'une quantité importante de solvants [30].

La synthèse par voie sol gel se fait par deux méthodes principales :

-Voie métallo-organique

-Voie de Péchini.

I.3.2. Synthèse par processus hydrothermal:

La méthode hydrothermale crée par Roderick Murchison (1792-1871), elle est définie comme une réaction hétérogène sous condition de pression et de température élevées. Son mécanisme de base est la dissolution et la précipitation des précurseurs qui sont insolubles dans les conditions ordinaires et favorise la cristallinité de particules solides formées par nucléation et croissance [31].

Dans le processus de formation des phases stables seul les liaisons iono-covalentes fortes sont impliquées, par ailleurs, les interactions faibles quant a elles favorisent l'autoassemblage des précurseurs moléculaires. Donc on peut dire que toutes les interactions interviennent dans la formation des cristaux.

I.3.3. Synthèse par chimie verte:

La synthèse de nanoparticules par les méthodes chimiques nécessite souvent l'utilisation de produits chimiques toxiques, tel que l'hydrazine et le borohydrure de sodium comme agent réducteur ou bien le toluène, le

méthanol et le chloroforme comme solvant volatils. L'utilisation de ces substances toxiques nous permet de produire de nanoparticules de grande pureté. Par conséquent, le développement et la recherche de nouvelles alternatives pour limiter l'utilisation de ces produits est devenue d'une importance primordiale.

La synthèse verte des nanoparticules devance les autres méthodes car elle est simple, rentable, et relativement reproductible et se traduit souvent par des matériaux plus stables, les techniques d'obtention de nanoparticules d'origine naturelle en utilisant des réactifs tels que les micro-organismes et les plantes (les feuilles, les racines, le latex, les semences, et les tiges) pourraient être envisagées pour la synthèse des nanoparticules de métal. Les matériaux à base de plantes semblent être les meilleurs candidats, ils sont adaptés à grande échelle [32]. L'agent actif clé dans certaines de ces synthèses est les polyphénols, par exemple, dans le thé, le vin et les déchets de cave, rouge marc de raisin [33].

Chapitre II
SYNTHESE
ETCARACTERISATION

II.1. INTRODUCTION:

Le but de cette partie est de présenter la méthode de synthèse des NPs de AgNO₃ par chimie verte utilisée dans notre travail avec des tailles et des formes bien contrôlées qui restent toujours un défi majeur. Dans ce contexte, nous cherchons à développer de nouvelles stratégies de synthèse simples, reproductibles en utilisant le minimum possible de réactifs chimiques non toxiques, afin de limiter les sous-produits de réactions et/ou ions résiduels qui risqueraient d'inhiber les propriétés intrinsèques du matériau final.

II.2. SYNTHÈSE DES NPs PAR CHIMIE VERTE:

Pour un meilleur développement de l'environnement, il est primordial d'exploiter les ressources naturelles pour la production de nanoparticules afin de minimiser l'utilisation des réactifs toxiques. Nous présentons dans ce travail une méthode de synthèse de nanoparticules de AgNO₃ en utilisant l'extraits des graines *Nigella sativa*

II.3. *Nigella sativa*:

Définition:

Nigella sativa L est une plante développe sur les terres semis arides au sein de communautés naturelles prédominent les thérophytes [4,5].

En fait, cette plante est occupé une place spéciale pour son grand spectre d'application

médicale dans la civilisation islamique, dû au proverbe du Prophète Mohamed (salut et merisécorde soit sur lui); « El habbah sauda est un médicament pour toutes les maladies sauf la mort », ces paroles sont restées pour longtemps un mystère pour la science jusqu'à l'arrivée des techniques modernes qui ont réussi à prouver les vertus thérapeutiques des graines de cette plante.

Chapitre II : SYNTHESE ETCARACTERISATION

Elle se trouve généralement dans la plupart des pays de méditerranée comme l'Europe centrale, de l'ouest de l'Asie et certains pays d'arabes. Traditionnellement utilisée comme des fins culinaires et médicinales. Elle est considérée comme un remède naturel pour plusieurs pathologies, sur tous les traitements de l'asthme, de l'inflammation, de la toux, de l'eczéma et des états grippaux. La graine ou l'huile de la nigelle est issue et employée comme diurétique, carminatif, cholagogue et vermifuge [6].

Aspect botanique de *Nigella sativa* L:

Nigella sativa L est une plante annuelle herbacée originaire du moyen orient appartenant à la famille des Renonculacées [7], elle est atteignant 30 à 60 cm de hauteur. Les feuilles pennatiséquées, divisées en lobes étroits, elles sont lancéolées à linéaires et présentent des onglets nectarifères, les feuilles inférieures sont petites et pétaloïdes et les supérieures sont longues [8,6]. Les fleurs sont petites à pétales blanchâtres et sépales pétaloïdes et présentent de nombreuses étamines insérées sur le réceptacle [6]. Elles peuvent être de différentes couleurs du bleu sombre ou clair en passant par le rose jusqu'au blanc.

La plante est hermaphrodite à reproduction autonome donc le fruit qui a une forme d'une capsule constituée de 3 à 6 carpelles soudés entre eux jusqu'à la base des styles persistants [8]. Chaque capsule contient plusieurs graines triangulaires blanchâtres et à maturité, elles s'ouvrent et l'exposition des graines à l'air les rend noire [6] (**Figure 1**).

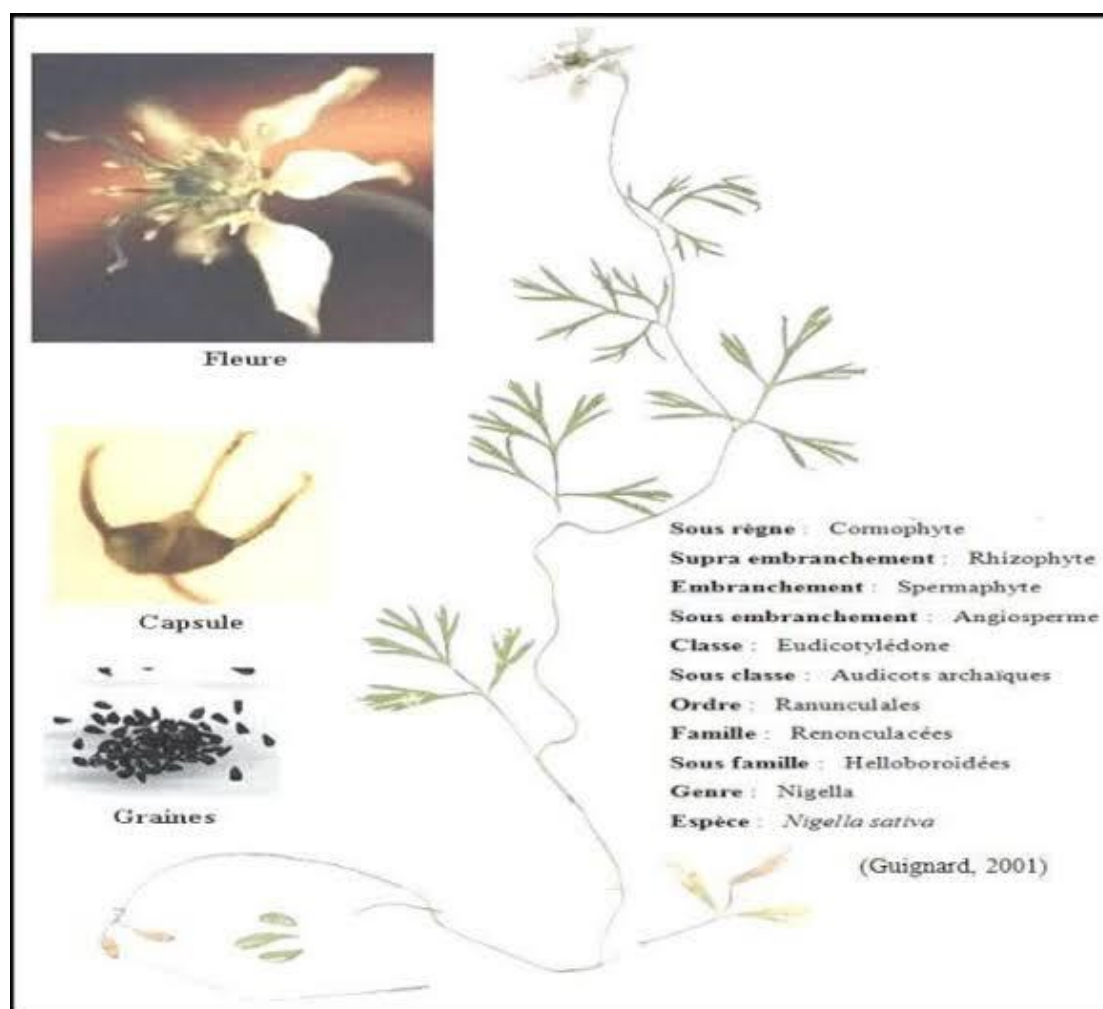


Figure 17: Aspect morphologique de la plante *Nigella sativa* L [7]

-Composition chimique:

La plus part des études phytochimiques exécuter pour déterminer la composition chimique et les principes actifs des graines de *Nigella sativa* L, ont révélées qu'elle est riche par: des lipides, protéines, acides aminés, glucides et des métabolites secondaires en quantité bien moins grande : terpénoïdes, polyphénols, alcaloïdes, acides organiques (Ces métabolites secondaires jouent un rôle de protection

contre les attaques d'herbivores ou de pathogènes et améliorent l'efficacité de la reproduction). Elles contiennent aussi des monosaccharides tels que le glucose, rahmnose, xylose, arabinose et des polysaccharides non amidonnés sous forme de fibres alimentaires [9]. Ces

Chapitre II : SYNTHESE ETCARACTERISATION

substances chimiques qui sont variées selon les conditions géographiques comme le climat, la nature de la terre...ect, ainsi que les méthodes d'extraction et de détection.

En plus de ces composés majoritaires, *Nigella sativa L* contient des huiles essentielles, des huiles fixes et des acides gras. Elle contient aussi plusieurs vitamines (A, B, B2, C et Niacine) et des sels minéraux (Ca, K, Fe, Zn, Mn et Se) [10].

Tableau 08 : Composition générale des graines de *Nigella sativa L*. [11]

Composition	Glucides	Protéines	Fibres	Lipides	Cendres	Eau
Teneur en %	37,4	20,2	6,6	32,0	4,0	6,4

II.4. Procédure de synthèse des NPs par chimie verte:

Dans ce travail, nous avons synthétisé les NPs d'agent à l'aide de l'extrait des graines *Nigella sativa L*. Il est un extrait par solvant organique. Nous présenterons par la suite les protocoles d'extraction et les protocoles de synthèse des NPs

Tableau 09 : Buts des étapes de mode opératoire

À faire	But
* Broyage à l'aide du moulin électronique jusqu'à l'obtention d'une poudre fine	Pour faciliter l'extraction de polyphénol.
* Macération : 100g de cette poudre + 1L d'eau distillée (1/10). * Mélanger sous agitation magnétique pendant un jour.	Pour extraire les polyphénols
* Filtration	Pour éliminer les déchets
* Séchage 100°C	Pour éliminer l'eau
* Centrifugation	Pour séparer les impuretés (lavage)

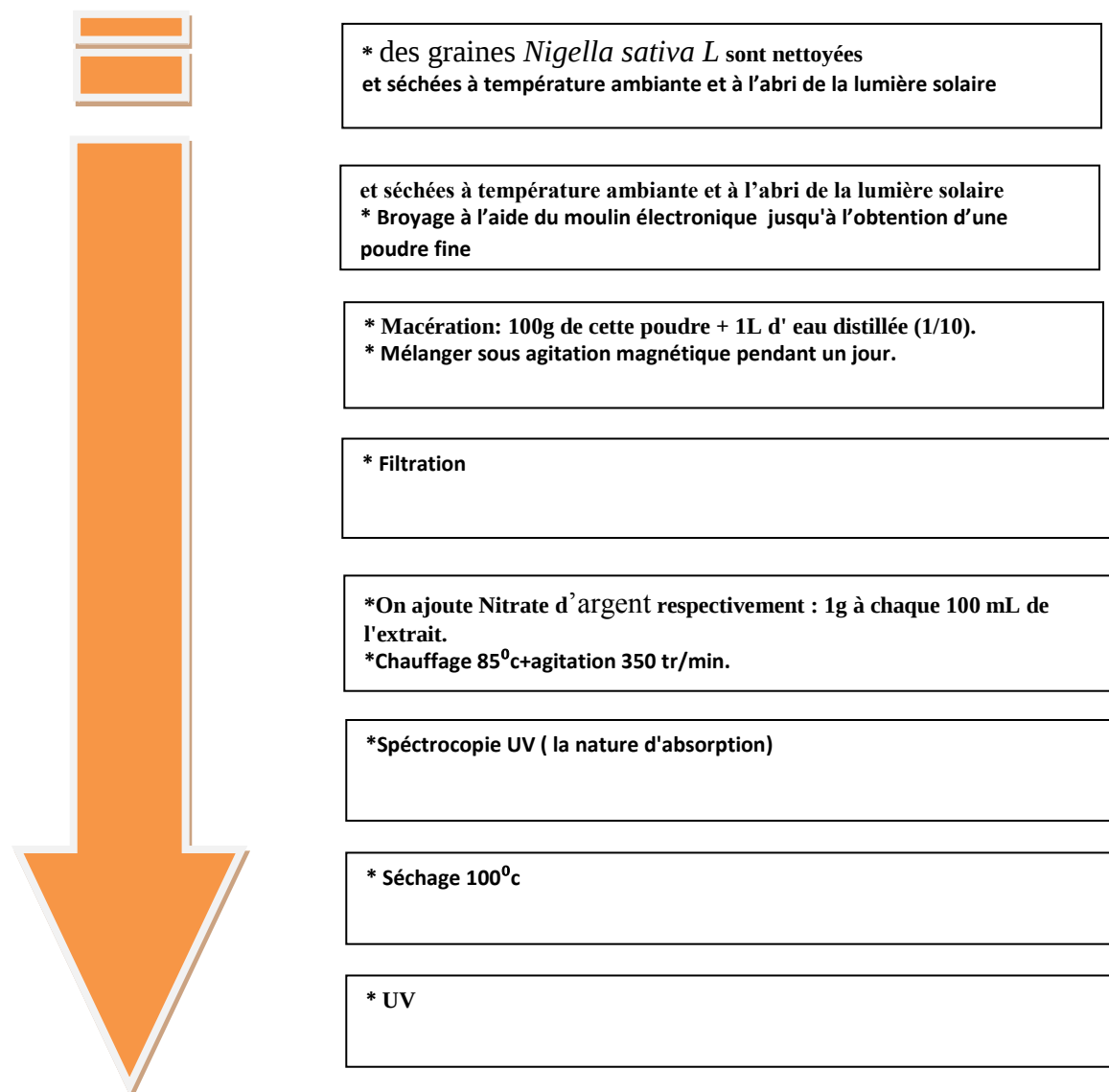


Figure 18 : les étapes de la synthèse verte en utilisant les graines de *Nigella sativa*

II.5. Synthèse des NPs par extrait de *Nigella sativa*:

II-5-1 Préparation de l'extrait de *Nigella sativa* :

L'extrait des graines *Nigella sativa* L a été préparé par la méthode suivante : une poignée de graines *Nigella sativa* bien séchée sous rayonnement solaire a été broyée à l'aide du mixeur jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. 100g de cette poudre a été ajoutée à 1000ml de solution

Chapitre II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

eau distillée (1/10 , v/v), le tout a été mélangé sous agitation magnétique pendant un jour,

II-5-2 Synthèse des nanoparticules d'argent :

Un certain volume d'extrait de la plante est ajouté à un 5ml d'une solution de AgNO_3 de concentration connue.

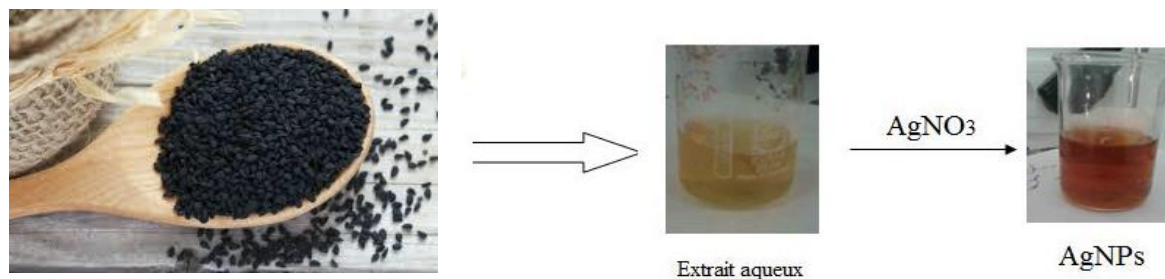


Figure 19 : Synthèse des nanoparticules d'argent

❖ Dans une procédure de réaction typique, des quantités variables (, 1, et 5 mM) d' AgNO_3 sont ajoutés séparément à 5 ml d'une solution de l'extrait. Le volume final de l'extrait est ajusté à 10 ml par ajout d'eau distillé. Le mélange est chauffé à 60°C , la couleur de la solution passe du jaune claire au marron après quelques minutes. Le mélange est laissé 6 h pour réduire la totalité des ions Ag^+ . La solution de nanoparticules d'argent ainsi obtenue est purifiée par plusieurs cycles de centrifugation à 5000tr/mn suivie par la resuspension du solide dans de l'eau distillé.

❖ Dans une procédure de réaction typique, des quantités variables (116et 1110ml)v/v de l'extrait sont ajoutés séparément à 5 ml d'une solution d' AgNO_3 . Le volume final de l'extrait est ajusté à 10 ml par ajout d'eau distillé. Le mélange est chauffé à 60°C , la couleur de la solution passe du jaune claire au marron après quelques minutes. Le mélange est laissé 6 h pour réduire la totalité des ions Ag^+ . La solution de nanoparticules d'argent ainsi obtenue est purifiée par plusieurs cycles de centrifugation à 5000tr/mn suivie par la resuspension du solide dans de l'eau distillé.

II.6. Techniques de caractérisation:

II.6.1. Spectroscopie UV-visible:

II.6.1.1. Principe:

La technique consiste à détecter et quantifier l'intensité du rayonnement dont la longueur d'onde varie entre 200 et 1400 nm, l'échantillon peut absorber, réfléchir ou transmettre les photons émis. Dans le cas des solutions, le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Dans le cas des échantillons solides (poudre) on doit faire appel à la mesure de la réflectance diffuse (figure II.6). Celle-ci mesure la lumière réfléchie sur la surface de l'échantillon dans toutes les directions [6]. Les valeurs de

la réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk [7] avec l'expression :

$$\alpha = \frac{1 - R}{2R}$$

où α est le coefficient d'absorption. Pour un semiconducteur à gap indirect tel que le TiO₂ la valeur du gap (E_g) peut être obtenue à partir de α par la relation de Tauc[8].

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2$$

Où h est la constante de Planck, la fréquence de photon et B est une constante. L'analyse DRS permet de mesurer de façon indirecte l'absorption des photons de nos échantillons et de calculer leur gap optique.

II.6.1.2. Appareillage:

Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est du type Jasco V-670 en mode

Chapitre II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

transmission et absorption équipée d'une sphère d'intégration type ILN-725 pour les mesures de la réflectance en utilisant BaSO₄ comme référence.

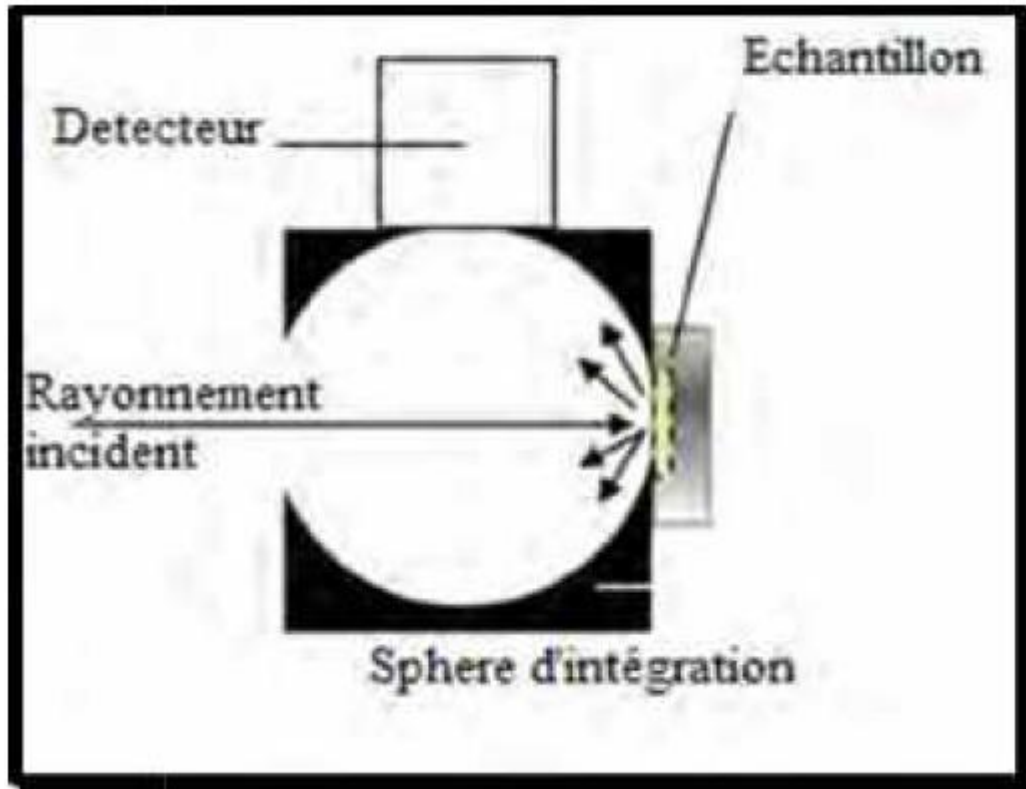


Figure 20: principe de la réflectance diffuse [6].

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction:

La synthèse verte des nanoparticules métalliques (NPs) a attiré une attention considérable ces dernières années car ces protocoles sont peu coûteux et plus respectueux de l'environnement que les méthodes de synthèse standard. Dans ce chapitre, nous rapportons une méthode simple et respectueuse de l'environnement pour la synthèse des NPs d'argent en utilisant une solution aqueuse d'extrait de graines *Nigella sativa* L en tant que bioréducteur.

III.2. Caractérisation des NPs synthétisées par chimie verte :

❖ .Caractérisation par spectroscopie UV-visible :

a.UV-visible de l'extrait de *Nigella sativa*

La figure 1 montre le spectre UV-visible de l'extrait de *Nigella sativa*. Le seul large pic centré à 265 nm correspond aux lesbiomoléculesprésentées dans l'extrait de plante.

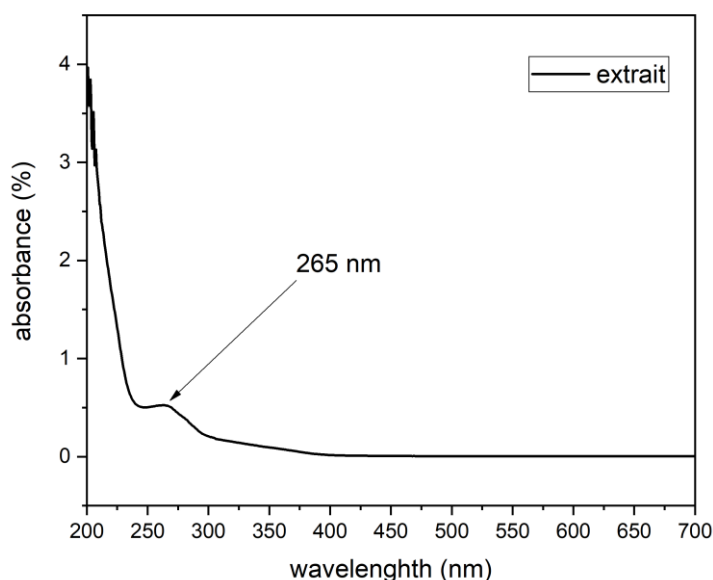


Figure 21 : le spectres UV-Vis de l'extrait de *Nigella sativa*

b.UV-visible de d'AgNPs :

Les nanoparticules obtenues sont caractérisées par l'apparition d'une bande d'absorbance autour de 420 nm comme dans les figures 2 et 3.

Les figures 2 et 3 montrent les spectres UV-Vis d'AgNPs synthétisés à l'aide de *Nigella sativa* aqueuse avec différentes concentrations d'AgNO₃ (1 mM et 5 mM) et différentes concentrations de l'extrait (1/6 et 1/10). Un seul pic situé à 420 nm correspond au pic caractéristique des AgNPs, [1] ce qui confirme la formation des AgNPs. Selon la théorie de Mie, une seule bande SPR est attendue dans les spectres d'absorption des nanoparticules métalliques sphériques, alors que les particules anisotropes pourraient donner naissance à deux bandes SPR ou plus, selon la forme des particules. [2] Dans notre cas, un seul pic de SPR a été observé, ce qui suggère que nos AgNPs étaient de forme sphérique.

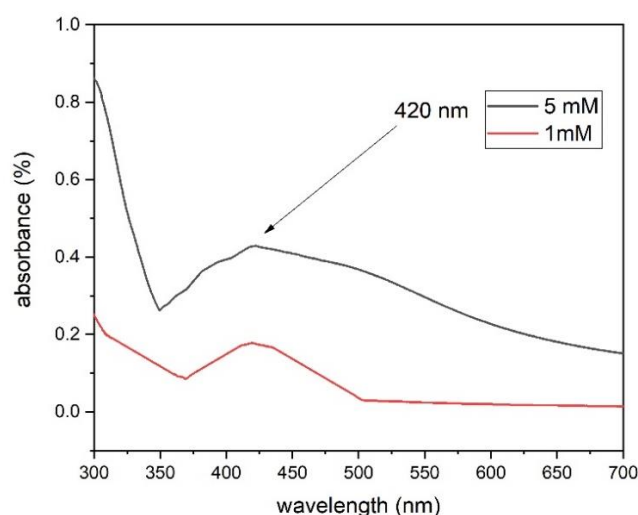


Figure 22: les spectres UV-Vis d'AgNPs synthétisés à l'aide de nigella sativa aqueuse avec différentes concentrations d'AgNO₃ (1 mM et 5 mM)

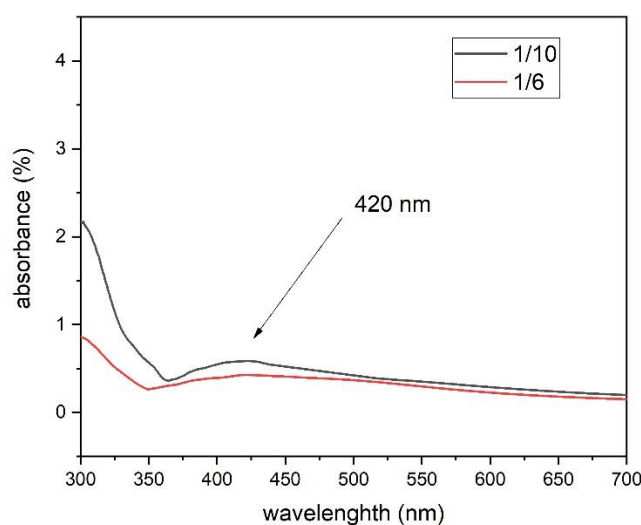


Figure 23: Les spectres UV-Vis d'AgNPs synthétisés en utilisant de la nigella sativa aqueuse avec un rapport extrait / volume différent (1/6 et 1/10)

Plus la concentration de l'extrait ajouté était élevée, plus la possibilité d'un mécanisme de réduction à l'état vert du nitrate d'argent se produirait, ce qui conduirait à la formation de nanoparticules d'argent bien définies et stables. Le résultat montré sur la figure 3 révèle une augmentation constante du pic d'absorbance avec une augmentation de la quantité d'extrait.

III.3. Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent :

Le mécanisme de formation des nanoparticules est tiré de la littérature [3] en tenant compte du fait que l'extrait de la plante est très riche en polyphénols.

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

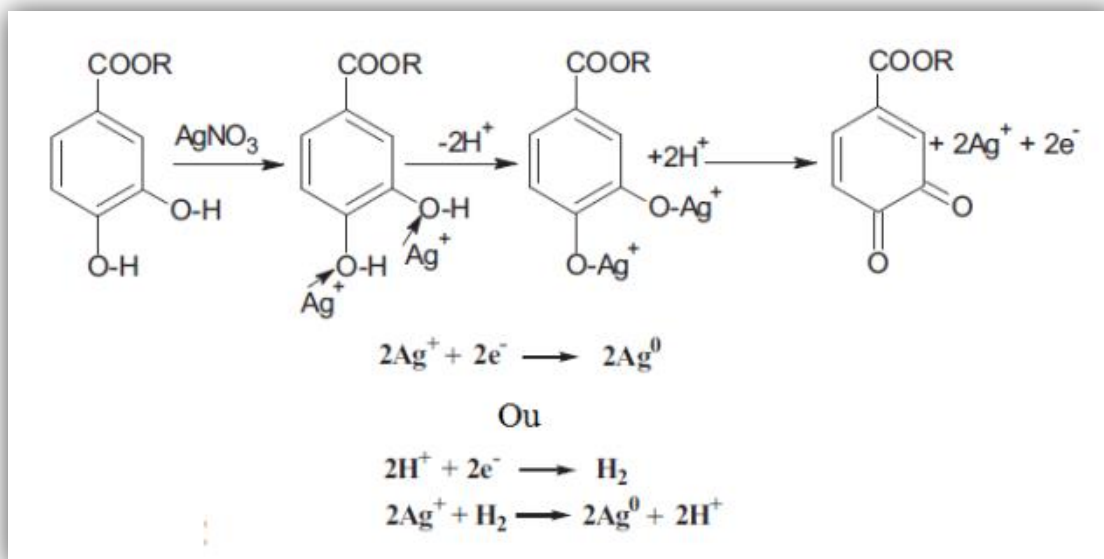


Figure 24: Mécanisme de formation

La stabilité colloïdale des nanoparticules est assurée par l'interaction entre les hydrogènes des groupements phénoliques de l'extrait aqueux et les nanoparticules d'argent chargées négativement figure 5.

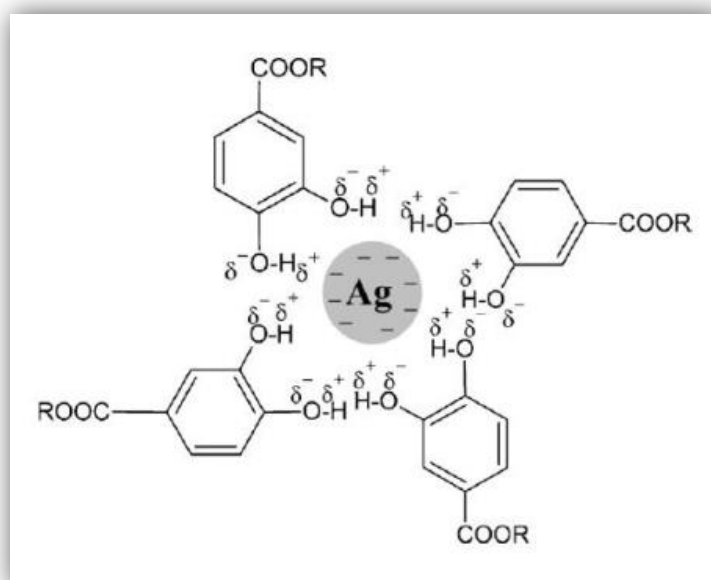


Figure 25: Mécanisme de stabilisation de Ag

III.4. Paramètres influençant la formation des nanoparticules d'argent :

*** Influence de la concentration de d'AgNO₃ sur la formation des AgNPs**

Conformément à la figure 2, l'augmentation de la concentration d'AgNO₃ augmente la densité optique des AgNPs. L'augmentation de la densité optique peut être comprise sur la base de la concentration accrue du monomère (espèce de croissance AgNO₃ dans ce cas) dans un volume de réaction fixe. [4]

• Influence de la concentration de l'extrait sur la formation des AgNPs

La figure 3 montre que l'augmentation du volume d'extraction des plantes augmente également la densité optique des AgNPs. L'augmentation de la densité optique peut s'expliquer par l'augmentation de la quantité de tensioactif (extrait de plante), plus de molécules d'oléate réagissent avec le précurseur (AgNO₃) et des monomères plus stables avec une réactivité réduite se forment. [4] Selon le modèle de LaMer [5] pour la nucléation et la croissance, une concentration réduite de monomère actif réduit le taux de nucléation et empêche la formation d'un grand nombre de noyaux et donc favorise la croissance de nanoparticules plus grosses.

III.5. Conclusion :

Les nanoparticules d'argent ont été synthétisées avec succès par l'extrait de nigella sativa.

Les biomolécules présentes dans l'extrait aqueux jouent à la fois le rôle d'agent

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

réducteur et d'agent stabilisant. Aucun autre additif de type solvant, tensioactif, ou autre réducteur, chimique n'est nécessaire.

La méthode utilisée pour la synthèse dans cette étude est simple, rapide, peu coûteux en énergie et pas nocif pour l'environnement.

Dans cette étude L'effet de concentration de d'AgNO₃ et la concentration de l'extrait ont été étudiés.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les synthèses chimiques et physiques des nanoparticules ne peuvent pas être développées facilement à une production à grande échelle en raison de plusieurs inconvénients tels que la présence de solvants organiques toxiques, la production de sous-produits dangereux et des composés intermédiaires et une forte consommation d'énergie. Cela pourrait conduire à une augmentation de la réactivité et de la toxicité des particules, ce qui pourrait nuire à la santé humaine et à l'environnement en raison de la composition de l'ambiguïté et du manque de prévisibilité. Par conséquent,

cela conduit à des méthodes biologiques qui pourraient être plus respectueuses de l'environnement et ne causent aucun dommage à la santé des animaux humains et domestiques.

Les nanoparticules d'argent est synthétisées de l'extrait des graines nigella sativa

La cinétique de la réaction est étudiée par spectrophotométrie UV-visible.

Nous avons démontré une approche verte pour la synthèse de NPs d'argent en utilisant nigella sativa comme un bio-réducteur . En appliquant cette méthode, on a préparé des AgNO₃ NPs hautement cristallins, de forme sphérique, sans utiliser d'agents de réduction ou de coiffage nocifs.

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

Reference

Bibliographique

CONCLUSION GENERALE

1. [1] K.M. Kumar, M. Sinha, B.K. Mandal, A.R. Ghosh, K.S. Kumar, P.S. Reddy,, *Spectrochim. Acta A 91* , pp. 228-233, 2012.
2. [1] R. Singh et al., “Synthesis, optimization, and characterization of silver nanoparticles from *Acinetobacter calcoaceticus* and their enhanced antibacterial activity when combined with antibiotics,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 8, p. 4277, 2013.
3. [10] D.E. Belfennache, Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂, Thèse de Doctorat, Département De Physique, Université MENTOURI, Constantine, 2012, pp.5-6.
4. [10] Luo C, Zhang Y, Zeng X, Zeng Y, Wang Y, “The Role of Poly(ethylene glycol) in the
5. [10] Salem M. L. Immunomodulatory and therapeutic properties of the *Nigella sativa* L. Seed. *International Immunopharmacology*. 2005; 5: 1749-1770.
6. [11] M. Ricaud, O. Witschger, Les nanomatériaux : définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, ED 6050, INRS(2012), p.07.
7. [11] Nergiz C., Ünal K. Effect of the method of extraction on the total polyphenol and 1, 2-diphenol content and stability of virgin olive oil. *J. Sci. Food Agric*. 1991; 56: 79-84
8. [11] YushengLiu a,b, ShimouChen a, LeiZhong a, GuozhongWu a, Preparation of high-stable
9. [12] A. de l’Afsset, R.d.E. Collective, Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l’environnement, La Doc. Fr, 3 (2010) 36-37.
10. [12] Thomas Courant, « Nanoparticules incorporant des complexes inorganiques à visée
11. [13] E.-A. Moustafa, A. Noah, K. Beshay, L. Sultan, M. Essam, O. Nouh, Investigating the Effect of Various Nanomaterials on the

CONCLUSION GENERALE

Wettability of Sandstone Reservoir, World Journal of Engineering and Technology, Vol.03No.03 (2015) 11, p.117.

12. [13] Hassan PA, Kulshreshtha SK, "Modification to the cumulant analysis of polydispersity

13. [14] Jose R. Peralta-Videa et al Nanotechnol. Environ. Eng. (2016) 1:4

14. [14] S. Foss Hansen, B.H. Larsen, S.I. Olsen, A. Baun, Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials, Nanotoxicology, 1 (2007) 243-250.

15. [15] EPA-Nanotechnology-White-Paper, Nanotechnology White Paper. Édit (Epa) USEPA Washington). (2007), p.120.

16. [15] Sista Kameswara Srikar et al Green and Sustainable Chemistry, 2016, 6, 34-56

17. [16] F. Prosie, F.-X. Lesage, F. Deschamps, Nanoparticules : structures, utilisations et effets sur la santé, La Presse Medicale, 37 (2008), p.1432.

18. [16] K. i. Shimizu, Y. Miyamoto, A. Satsuma, *J. Catal.* 2010, **270**, 86.

19. [17] E. Gaffet, Nanomatériaux : différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés, Actualité et dossier en santé publique, 64 (2008), p.22

20. [18] A.A. Ayachi, Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires, Thèse de doctorat, Département De Physique, Université MENTOURI, CONSTANTINE, 2015, pp. 9-10.

21. [18] international journal of molecular science, 2016, 17, 2006

22. [19] Perumal Manivel, Malaichamy Ilanchelian, J Clust Sci 2016

CONCLUSION GENERALE

23. [19] S. Lanone, J. Boczkowski, Applications utilisant les nanotechnologies, par secteur d'activité Questions de santé publique, France, (2010), pp. 1-4.
24. [2] Auffan M, Rose J, Bottero JY, Lowry GV, Jolivet JP, Wiesner MR, Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat Nanotechnol* **4**, 634–641, (2009).
25. [2] He R, Qian X, Yin J, et al. Preparation of polychrome silver nanoparticles in different solvents. *J Mater Chem.* 2002;12:3783–3786.
26. [2] R. Sankar, A. Karthik, A. Prabu, S. Karthik, K.S. Shivashangari, V. Ravikumar, *Colloids Surf. B* **108**, pp. 80-84, 2013.
27. [20] A. Elkaïem, Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique, Thèse de doctorat, département de physique, Université MENTOURI, CONSTANTINE, 2015, pp. 12-13.
28. [20] Emilio I. Alarcon · May Griffith Klas I. Udekwu, Silver Nanoparticle Applications
29. [21] Murraya koenegii Spreng. Leaf Extract: An Efficient Green Multifunctional Agent for the Controlled Synthesis of Au Nanoparticles, *Sustainable Chem. Eng.* 2014, 2, 652–664
30. [22] Vladimir A. Basiuk • Elena V. Basiuk. Green Processes for Nanotechnology From Inorganic to Bioinspired Nanomaterials. Springer International Publishing Switzerland 2015
31. [23] Mahendra Rai, Clemens Posten. Green Biosynthesis of Nanoparticles Mechanisms and Applications
32. [3] MeiLing Zou, MingLiang Du, Han Zhu, CongSheng Xu, Ni Li, YaQin Fu
33. [3] Y. He, *Mater. Res. , Bull.* **42** , pp. 190-195, 2007.

CONCLUSION GENERALE

34. [3] Yokoyama T, Basic properties and measuring methods of nanoparticles. In: Hosokawa M, Nogi K, Naito M, Yokoyama T (eds) Nanoparticle technology handbook. Elsevier, Amsterdam, pp 3–48, (2008).
35. [30] L. Marusak, J. Phys. Chem. Solids 41, 981 (1980).
36. [31] K. Byrappa, N. Keerthiraj, and S. M. Byrappa, in Handb. Cryst. Growth Second
37. [32] S. Li, T., Gaowu W. Qin, W. Pei, Y. Ren, Y. Zhang, C. Esling, and L. Zuo, J. Am.
38. [33] S. Kratochvil, E. Matijević, and D. M. Ozaki, Colloid Polym. Sci. 262, 804 (1984).
39. [4] Antuono F., Hamaza K. Composition of *Nigella sativa* and *Nigella damascene* from Egypt. *Planta medica*. 2002; **27**: 142 -149.
40. [4] Chen Q, Yue L, Xie FY, Zhou ML, Fu YB, Zhang YF and Weng J, “ Preferential facet of nanocrystalline silver embedded in polyethylene oxide nanocomposite and its antibiotic behaviors”, Journal of Physical Chemistry C, **112**, 10004–10007, (2011).
41. [4] N.S. Baik, G. Sakai, N. Miura, N. Yamazoe, , *J. Am. Ceram. Soc.* 83, p. 2983–2987, 2000.
42. [4] H. Sharifi Dehsari, A. Halda Ribeiro, B. Ersöz, W. Tremel, G. Jakob, and K. Asadi, “Effect of precursor concentration on size evolution of iron oxide nanoparticles,” *CrystEngComm*, vol. 19, no. 44, pp. 6694–6702, 2017, doi: 10.1039/C7CE01406F.
43. [5] Badary O. A., Taha R. A., Gamal El-Din A. M., Abdel-Wahab M. H. Thymoquinone is a potent superoxide anion scavenger. *Drug and chemical toxicology*. 2003; **26**: 87-98.
44. [5] ES. Jin ,GS. Ghodake ,NG. Deshpande ,YP. Lee ,« PEAR FRUIT EXTRACT-ASSISTED ROOMTEMPERATURE

CONCLUSION GENERALE

BIOSYNTHESIS OF GOLD NANOPATES,» *Colloids Surf B* ., p. 75:584–9, 2010.

45. [5] Lansdown ABG, “ Silver I: its antibacterial properties and mechanism of action”, *J. Wound Care*, **11** , 125, (2002a).

46. [5] Sachdev D, Nema P, Dhakephalkar P, et al. Assessment of 16S rRNA gene-based phylogenetic diversity and promising plant growth-promoting traits of *Acinetobacter* community from the rhizosphere of wheat. *Microbiol Res*. 2010;165(8):627–638.

47. [6] Ghedira K. La nigelle cultivée : *Nigella sativa* L (Ranunculaceae). *Phytothérapie*. 2006; **4**: 1-7.

48. [6] O. Benavente-García, J. Castillo, J. Lorente, A. Ortuño, and J. A. Del Rio, *Food*

49. [6] R.Sanghi ,P. Verma , « BIOMIMETIC SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF PROTEIN CAPPED SILVER NANOPARTICLES,» *Bioresour Technol*, 2009;100:501–4.

50. [6] Silver S, Phung LT, Silver G, “Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds”, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **33**, 627, (2006).

51. [7] Chuchotezvous. (2014). Technologies Of Ancient Civilizations: The Lycurgus Cup. [Image en ligne] <<http://www.chuchotezvous.ru/gallery/tehnologii-drevnih-civilizacij-gallery/ancient-civilizations-technologies12-3200.html>>. (Consultée le 21 mai 2018).

52. [7] Duran N, Marcato PD, De Souza GIH, Alves OL, Esposito E,” Antibacterial effect of silver nanoparticles produced by fungal process on textile fabrics and their effluent treatment”, *J Biomed Nanotechnol*, **3**, 203–208, (2007).

53. [7] Guignard J. L. In: *Botanique systématique moléculaire*. 12ème Edition Masson. Paris. 2001.304.

CONCLUSION GENERALE

54. [7] M. Noruzi ,D. Zare ,K. Khoshnevisan , D. Davoodi , «RAPID GREEN SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES USING ROSA HYBRIDA PETAL EXTRACT AT ROOM TEMPERATURE,» *Spectrochim Acta A* , p. 79:1461–5, 2011.
55. [7] W. H. Bragg and W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* 88, 428
56. [8] Bonnier G. La grande flore en couleur. Thèse de magister d'université : Belin, Paris. Tome 1. 1990. 17 p.
57. [8] Jeff,H. (2008). The Mayans used their fabled Maya blue colour in offerings, murals and pottery [Image en ligne].
58. [8] N. Broll, *Tech. Ing. Études Struct. Caractér* (1996).
59. [8] Rai M, Yadav A, Gade A, “Silver nanoparticles: As a new generation of antimicrobials”, *Biotechnol Adv*, **27**, 76–83, (2009a).
60. [9] Chronologie. (2013)"Nanotechnologie : les découvreurs, COURRIER INTERNATIONAL PARIS." *Courrierinternational*. [en ligne]
Disponible:<<https://www.courrierinternational.com/article/2013/07/04/nanotechnologie-les-decouvreur>>.(Consultée le 28 mai 2018).
61. [9] Huang H, Yang X, “Synthesis of Polysaccharide-Stabilized Gold and Silver
62. [9] Zahoor A., Ghafoor A., Aslam M. *Nigella sativa*: A potential commodity in crop diversification traditionally used in healthcare. In introduction of medicinal herbs and spices as crops. *Ministry of Food, Agricultur and Livestock, Pakistan*. 2004; 5-31.
63. *Ceram. Soc.* 92, 631 (2009).
64. *Chem.* 68, 457 (2000).
65. diagnostique », thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2011.

CONCLUSION GENERALE

- 66. Formation of Silver Nano-particles”. J. Coll. and Inter. Science, **288**, 444, (2005).
- 67. in quasielastic light scattering data”, Journal of Colloid and Interface Science, **300**,744–748,(2006).
- 68. In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices. Springer International Publishing Switzerland 2015
- 69. Nanoparticles: A Green Method”, Carbohydr. Res. , **339**, 2627–2631, (2004).
- 70. Radiation Physics and Chemistry, **78**, 251–255, (2009).
- 71. **Références**
- 72. **Références**
- 73. **Références bibliographiques**
- 74. silver nanoparticle dispersion by using sodium alginate as a stabilizer under gamma radiation,