

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER EN

Génie chimique

Intitulé

**Les différentes synthèses d'argent colloïdal et
leurs applications**

Présenté par :
GUELLIL Chahrazed
BOUHAYA Meriem

Encadreur :
Pr CHEMAT-DJENNI Zoubida

2019/2020

Résumé

L'argent colloïdal ou suspension de nanoparticule d'argent est un produit capable de s'attaquer à la plupart des bactéries, virus et parasites. Utilisé pendant des siècles, cette étonnante suspension est considérée comme l'antibiotique de la nature, guérissant ou atténuant tous les infections résistantes aux antibiotiques. L'argent colloïdal est considéré actuellement comme un sujet d'actualité, a fait de plusieurs études scientifiques qui ont démontré ses propriétés. Différentes approches sont utilisées pour la synthèse de ces nanoparticule tel que le procédé physique par ablation au Laser, chimique par réduction par les borohydrures, électrochimique, irradiation par microonde, photochimie et enfin le procédé biologique par réduction par les extraits des plantes.

ملخص

الفضة الغروية أو الجسيمات النانوية الفضية المعلقة هي منتج قادر على مهاجمة معظم البكتيريا والفيروسات والطفيليات. يُعتقد أن هذا التعليق المذهل، المستخدم منذ قرون، هو مضاد حيوي طبيعي، يعالج أو يخفف من جميع أنواع العدوى المقاومة للمضادات الحيوية. تعتبر الفضة الغروية حاليًا موضوعًا ساخنًا، وقد أظهرت العديد من الدراسات العلمية خصائصها. يتم استخدام طرق مختلفة لتركيب هذه الجسيمات النانوية مثل العملية الفيزيائية عن طريق الاستئصال بالليزر، والمواد الكيميائية عن طريق الاختزال بواسطة البوروهيدريد، والكهروكيميائية، وتشعيع الميكروويف، والكيمياء الضوئية، وأخيراً العملية البيولوجية عن طريق الاختزال بواسطة المستخلصات النباتية.

Abstract

Colloidal silver or silver nanoparticle suspension is a product capable of attacking most bacteria, viruses and parasites. Used for centuries, this amazing suspension is believed to be nature's antibiotic, curing or alleviating all antibiotic resistant infections. Colloidal silver is currently considered a hot topic, and several scientific studies have shown its properties. Different approaches are used for the synthesis of these nanoparticles such as the physical process by laser ablation, chemical by reduction by borohydrides, electrochemical, microwave irradiation, photochemistry and finally the biological process by reduction by plant extracts.

Remerciement :

Avant tout on remercie dieu tout puissant de nous avoir donné le privilège, la chance d'étudier, et de nous avoir donné force, courage, et patience pour accomplir ce travail, Sans oublier nos parents qui ont veillé sur nous durant toute notre vie.

Tous Nos Remerciements vont à notre encadreur Pr Z. CHEMAT pour son aide morale et technique, ses conseils et sa patience durant la période de Notre travail.

Nous tenons également à remercier vivement et témoigner toute ma reconnaissance à tous les auteurs, scientifiques, chercheurs..., hommes et femmes, qui m'ont permis, grâce à leurs livres, revues, rapports... de réussir ce travail d'étude , car sans eux, aucune information ne serait bibliographiée dans ce mémoire.

Sans oublier l'ensemble des enseignants ayant contribué à notre formation durant notre cycle d'étude.

Nous remercions les membres du jury de nous avoir honorés en acceptant de juger ce travail.

Nous remercions les membres de notre famille et nos amies pour leur présence à nos côtés dans tous les moments.

Merci également à tous ceux qui, un jour ou l'autre, nous ont offert leur amitié et des moments inoubliables tout au long de notre cursus universitaire.

A la fin, nous tenons à nous féliciter, non seulement pour ce travail, mais également pour toutes ces années d'études réussies grâce à des efforts, à des encouragements et à nous grande Motivation.

Table des matières

Résumé

Remerciement

Table des matières

La liste des illustrations, graphiques et tableaux

Liste des abréviations

Introduction1

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1. Revue historique sur l'argent colloïdal	4
1.2. Généralistes sur l'argent colloïdal.....	7
1.2.1. Les colloïdes	7
1.2.2. L'argent colloïdal	8
1.2.2.1. Ion d'argent	8
1.2.2.2. Charges électriques des particules :	9
1.2.2.3. Mécanismes d'action de l'argent colloïdal :	9
1.2.3. Méthodes de synthèses de l'argent colloïdal.....	10
1.2.3.1. Méthode du broyage mécanique :	10
1.2.3.2. Méthode chimique :	10
1.2.3.3. Méthode biologique :	12
1.2.4. Critères des solutions d'argent colloïdal.....	13
1.2.4.1. Taille des particules	13
1.2.4.2. Qualité de l'eau	13
1.2.4.3. Couleur de l'argent colloïdal.....	14
1.2.4.4. Stabilité, conservation :	14
1.3. Applications	14
1.3. 1. Application optique.....	14
1.3. 2. Application catalytique	15
1.3.3. Application antibactériennes	15
1.4. Utilisation pratique	15
1.4.1. Utilisations générales	15
1.4.1.1. Désinfectant	15
1.4.1.2. Purification de l'eau	16
1.4.1.3. Traitement des végétaux	16

1.4.2. Utilisations médicales	16
1.4.3. Usages	16

CHAPITRE 2 : SYNTHÈSES DES NANOPARTICULES D'ARGENT

2.1. Introduction	19
2.2. Mécanisme de formation de nanoparticules d'argent :	19
2.2.1. Nucléation :	19
2.2.2. Croissance :	20
2.2.3. Murissement :	20
2.3. Synthèses des nanoparticules :	20
2.4. Méthodes de caractérisation des nanoparticules d'argent :	22
2.4.1. Spectroscopie UV-Visible	22
2.4.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	22
2.4.3. Diffraction des Rayons X (DRX)	23
2.4.4. Microscopie électronique en transmission	23
2.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	24
2.5. Différentes méthodes de synthèse des nanoparticules d'argent :	24
2.5.1. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique :	24
2.5.2. Procédés d'élaboration de nanoparticules par voie chimique (colloïdale) :	27
2.5.2.1. Procédé par transfert de phase liquide-liquide	27
2.5.2.2. Procédé par réduction chimique	28
2.5.3. Procédés d'élaboration de nanoparticules par les méthodes biologiques	43
(Biosynthèse)	43
2.5.3.1. Réduction par des substances naturelles	43
Conclusion	49

Références

La liste des illustrations, graphiques et tableaux

Listes des figures :

Figure 1.1 : Formation électrochimique des colloïdes métalliques	11
Figure 1.2 : Synthèse et caractérisation des nanoparticules métallique par les plantes.	12
Figure 2.1 : Illustration de l'étape de nucléation.....	20
Figure 2.2 : Approches d'élaboration des nanoparticules.	21
Figure 2.3 : Représentation schématique des oscillations de plasmon pour une nanoparticule sphérique, montrant le déplacement des électrons de conduction par rapport aux noyaux.....	22
Figure 2.4 : Schéma du principe de production des nanoparticules d'argent par le procédé ablation au Laser.	25
FIGURE 2.5 : Spectres UV-Vis pour différents tailles de spot de faisceau Dm.	26
FIGURE 2.6 : Image TEM typique de petites particules synthétisées pour une taille de spot de faisceau de 0,7 mm.	26
Figure 2.7 : Schéma du principe de la synthèse de nanoparticules d'argent par du <i>borohydrure</i>	30
Figure 2.8 : Spectres d'extinction pour les solutions S0, S1, S2 et S5. Les spectres sont normalisés à 1 au maximum d'extinction.	31
Figure 2.9 : Spectres d'extinction pour les solutions S6 et S7 diluée trois fois.	32
Figure 2.10 : Formation électrochimique de nanoparticules d'argent dans eau distillée.....	33
Figure 2.11 : Image TEM typique et distribution des tailles de nanoparticules d'argent obtenues après l'étape III.....	35
Figure 2.12 : Schéma du système de décharge par étincelle électrique (ESDS).....	36
Figure 2.13: Image MEB des nanoparticules d'argent	36
Figure 2.14 : Distribution granulométrique nanoparticules d'argent (TEM).....	37
Figure 2.15 : Image TEM des nanoparticules d'argent. L'encart montre la photographie numérique de nanoparticules d'argent stabilisées par PVP dans un milieu éthanol.....	39
Figure 2.17 : Rayons X à dispersion d'énergie pour les nanoparticules d'argent.	39
Figure 2.18 : Présence de particules d'argent dans les solutions.	41
Figure 2.19 : Boîtes de Petri avec des feuilles de cellulose posées sur l'agar enrichi en milieu LB.	41
Figure 2.20 : Développement bactérien sur les boîtes témoin (a et b).	42
Figure 2.21 : Plantes utilisées dans la synthèse des nanoparticules d'argent.	44
Figure 2.22 : Évolution des spectres UV-Vis des AgNPs synthétisés.	45
Figure 2.23 : Image TEM de synthèse de nanoparticule d'argent par l'extrait des plantes.	45
Figure 2.24 : Représentation schématique du processus de formation d'Ag NPs.....	46
dans une solution d'Aloe Vera.	46

Figure 2.25 : Modèle DRX des hybrides AgNPs @ Aloe Vera.....	47
Figure 2.26 : Comparaison de l'activité antimicrobienne de différentes concentrations.....	48

Liste des tableaux :

Tableau 1.1 : Caractéristiques des colloïdes et régions particulières	08
Tableaux 2.1 : Réduction chimique de l'argent en solution	29
Tableau 2.2 : Volumes des solutions de citrate de sodium, AgNO_3 , H_2O_2 , KBr et NaBH_4 pour préparer les solutions S_0 à S_7 . Les couleurs finales des solutions sont également indiquées.....	31
Tableau 2.3 : Récapitulatif des résultats pour les solutions S_0 , S_1 , S_2 , S_5 , S_6 et S_7	33

Liste des abréviations

Ag : Argent

Ag + : ion d'argent

AgNO₃ : Nitrate d'Argent

AgNPs : Nanoparticule d'argent

Au : or

DLS : diffusion de la lumière dynamique

DRX : diffraction des rayons x

e⁻ : électron

E.coli : Escherichia coli (bactérie)

ESD : décharge électrique par étincelle

FTIR : spectrométrie infrarouge a transformé de fourrier

H₂ : hydrogène

H₂ O₂ : peroxyde d'hydrogène

H₂ O: eau

KBr : bromure de potassium

MEB : microscopie électronique à balayage

MET : microscopie électronique en transmission

NaBH₄ : borohydrure de sodium

nm : nanomètre

NPAgS @ av : hybrides nanoparticule d'argent avec aloe vera

NPS : nanoparticules

O₂: oxygène

Ppm : parties par million

Pvp : poly-N-vinylpyrrolidone

SMAD : dispersion d'atome métallique solvatés

SPR : résonance plasmique de surface

UV-vis : ultra-violet- visible

Introduction

L'argent colloïdal, est considéré actuellement comme un sujet d'actualité et qui a fait l'objet de plusieurs études par d'imminents scientifiques qui ont mis en exergues ses propriétés anti-infectieuses et soignantes [1]. La pharmacopée du XIXe siècle comptait déjà plus de 60 préparations à base d'argent. Au début du XXe siècle, les vertus de l'argent ont été reconnues, son emploi s'est étendu, et s'est ainsi placé parmi les médicaments les plus utilisés du moment. Il a été administré sous différentes formes, injection intraveineuse ou intramusculaire, cachets, gouttes pour les yeux, gargarismes, pansements, ...

Avec plus de 125 000 sites internet où il est question de lui [2], l'argent colloïdal fait incontestablement partie des succès actuels en matière de produits de santé du moins aux Etats-Unis. Quelle est donc la raison de cet engouement ? Tout simplement les étonnantes propriétés de ce produit : il élimine un très grand nombre de bactéries pathogènes, y compris des souches résistantes aux antibiotiques, ainsi que bon nombre de virus et de parasites. Il n'engendre apparemment pas de souches résistantes. Prépare et administre correctement, il ne présente aucune toxicité et ne produit aucun effet secondaire. L'argent colloïdal pourrait bien redevenir sous peu un classique de l'armoire à Pharmacie, que ce soit en Europe, aux USA, au Canada ou en Australie, ce produit est désormais considéré comme un alternatif miracle aux antibiotiques de synthèse. Il connaît actuellement un tel succès populaire qu'il pourrait constituer une menace pour les entreprises pharmaceutiques [2].

De nos jours, l'argent connaît un regain de popularité, avec un retour en force, sous forme nano particulière. En effet, la propagation des infections nosocomiales et des phénomènes d'antibiorésistance, en ce début du XXIe siècle, ont poussé les milieux hospitaliers, dans le monde entier, à utiliser des pansements imprégnés de sulfadiazine d'argent et autres dérivés de ce précieux oligo-élément comme le nitrate d'argent aux vertus anti-infectieuses...[3].

Notre mémoire s'inscrit dans cette optique et qui avait pour objectif de synthétiser l'argent colloïdal sous forme de nanoparticule avec plusieurs méthodes et voir les mécanismes de ces réactions d'une part et d'autre part étudier l'efficacité de l'argent colloïdal.

Mais compte tenu de la conjoncture du covid-19, nous n'avons pas pu manipuler, donc nous avons réorienté notre mémoire à seulement, une étude théorique de synthèse bibliographique sur l'argent colloïdal.

Ce mémoire est divisé en deux chapitres. Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur l'argent colloïdal ainsi que ces différentes synthèses et leurs domaines d'applications sont brièvement revue. Dans le deuxième chapitre, nous présenterons une synthèse d'articles sur les nanoparticules d'argent dans les récentes recherches.

Enfin, nous terminerons par une conclusion de cette étude, suivie de perspectives ouvertes pour cette recherche.

Chapitre 1 :

Etude bibliographique

1.1. Revue historique sur l'argent colloïdal

Les propriétés germicides du métal argent sont connues depuis l'Antiquité. Grecs, Perses et Romains utilisaient des récipients en argent pour transporter et stocker divers liquides (eau, vin, vinaigre...) destinés aux souverains, aux nobles et aux privilégiés. Ces liquides conservaient ainsi leur fraîcheur plus longtemps que dans d'autres récipients. L'argent servait aussi à fabriquer des ustensiles de table et de cuisine, une tradition qui s'est perpétuée jusqu'à une époque récente. Il semble qu'ingérer ainsi régulièrement de minuscules particules d'argent contribuait à renforcer l'immunité vis-à-vis de certaines maladies. Il était aussi courant de placer des pièces d'argent au fond des récipients contenant du lait ou des aliments pour en préserver la fraîcheur, une méthode adoptée plus tard par les pionniers américains. Le bien-fondé de ces pratiques populaires a d'ailleurs été démontré par les recherches modernes. On a pu déterminer en effet que l'argent métallique se dissout dans l'eau à un taux d'environ 10 parties par milliard, soit 10 µg par litre, et que cette dose pourtant extrêmement faible (0,01 ppm) est toxique vis-à-vis de *Escherichia coli* et *Salmonella typhi* [4].

En 1928, renouant avec la tradition, G. A. Krause eut l'idée de placer un revêtement d'argent dans les systèmes de filtration à usage domestique. En 1929, un autre chercheur (Schweizer) rapporta que tous les pathogènes se trouvaient éliminés quand l'eau était traitée avec des particules d'argent porteuses d'une charge électrique. Il montra également que ce traitement n'était pas nocif vis-à-vis des micro-organismes bénéfiques [5].

Aujourd'hui les meilleurs filtres à eau (tels ceux de la firme suisse Katadyn) emploient l'argent pour éviter la contamination des bougies filtrantes, et de nombreuses compagnies aériennes utilisent ce type de filtre à bord de leurs avions. La NASA a choisi un système de traitement de l'eau à base d'argent pour ses navettes spatiales. L'argent est aussi utilisé par les Russes pour stériliser l'eau à bord des stations spatiales.

Aux États-Unis, certaines villes ont choisi l'argent pour le traitement des eaux usées et des piscines. Au Nebraska, on a démontré l'efficacité de l'argent en décontaminant un bassin volontairement pollué par *E. coli*. Passant dans des filtres équipés d'électrodes d'argent, cette eau a été totalement purifiée en l'espace de trois heures.

Des études ont révélé que les réseaux internes de distribution d'eau dans les hôpitaux étaient les principaux responsables de la maladie du légionnaire (une espèce de pneumonie) acquise à l'hôpital. Aux USA, la plupart des grands hôpitaux ont installé des systèmes d'ionisation argent/cuivre qui ont permis d'éradiquer *L. pneumophila* de leurs réseaux d'eau chaude. Ces systèmes sont homologués par les autorités concernées.

Au Japon, l'argent est utilisé dans plusieurs technologies de purification de l'air et dans les lieux de travail ; il participe à la lutte contre les toxines de l'air et autres poisons industriels.

L'usage médical de l'argent est lui aussi l'héritier d'une longue tradition. Les Macédoniens plaçaient des plaques en argent sur les blessures pour aider à leur cicatrisation. Vers 400 avant J.C., Hippocrate enseignait que la fleur d'argent (poudre extra-fine) cicatrisait les blessures ulcérées. En 69 avant J.C., le nitrate d'argent figurait dans la pharmacopée romaine. En 78, Pline, l'Ancien écrit dans son Histoire naturelle que l'argent possède des propriétés thérapeutiques et se révèle “ très efficace dans la cicatrisation des blessures quand il est incorporé aux plâtres”. Gerber (702-765), musulman fondateur d'une école associant astrologie et alchimie, rapporte que le nitrate d'argent possède des propriétés thérapeutiques. Avicenne (980-1037), médecin et philosophe iranien, utilisait l'argent pour purifier le sang, entre autres sous forme de poudre et de pilules argentées. Paracelse (1493-1541), alchimiste et médecin suisse, conseillait lui aussi l'usage médical de l'argent.

Au début du XVIIIe siècle un chercheur anglais utilisait l'argent dans le traitement de l'épilepsie et d'autres désordres nerveux. En 1884, un obstétricien allemand, Franz Crede, observant qu'un certain nombre d'enfants naissaient aveugles après avoir été exposés à des germes vénériens lors de leur expulsion de l'utérus, eut l'idée d'instiller dans les yeux des nouveaux-nés une solution à 1 % de nitrate d'argent.

En 1893, un botaniste suisse, Karl von Nägeli, rapporta que des bactéries mises en contact avec une solution de nitrate d'argent (titrée à 10 parties par million) mouraient en trois ou quatre minutes. En 1897, le Dr Benno C. Crede introduisit l'usage en médecine de l'argent colloïdal, spéculant qu'il pourrait posséder les propriétés germicides des sels d'argent sans en avoir la toxicité.

Au début du XXe siècle, la médecine occidentale avait donc refait la preuve des remarquables propriétés thérapeutiques de l'argent. Dès lors son emploi se généralisa et il devint l'un des médicaments les plus administrés, aussi bien par voie interne que sous forme d'injections intraveineuses et intramusculaires, de gargarismes, de gouttes (nez, yeux, oreilles), d'applications locales. En 1938, on comptait plus de quatre-vingt-dix préparations médicales brevetées à base d'argent.

L'argent colloïdal était alors un traitement "orthodoxe" et parmi ses fabricants on notait le nom de grandes entreprises pharmaceutiques comme Merck, Schiff, Park Davis & Co.

Mais à partir de là, il allait rapidement céder la place à de nouvelles substances qui semblaient révolutionner la médecine. L'ère des antibiotiques venait de s'ouvrir. Ceux-ci étaient d'un emploi beaucoup plus simple et coûtaient beaucoup moins cher que les produits à base d'argent. Ces derniers en effet étaient à l'époque d'un coût très élevé (jusqu'à l'équivalent de 200 Euros pour un flacon de 30 ml, soit 2 cuillerées à soupe !) et du fait des techniques rudimentaires utilisées pour sa production, il contenait des sels d'argent et/ou de très grosses particules, sources de toxicité potentielle en cas de consommation excessive ou trop prolongée.

Toutefois, l'argent demeurera dans la pharmacopée sous forme de sels et de composés pouvant être intégrés dans diverses préparations. Le produit le plus couramment employé est le nitrate d'argent, en particulier pour le traitement des verrues, des ulcères et de l'ophtalmie des nouveau-nés. Le sulfadiazine argentique est actuellement utilisé dans les hôpitaux du monde entier pour le traitement des brûlures. Certains hôpitaux utilisent des cathéters munis d'un revêtement en argent pour minimiser les risques d'infections opportunistes. On trouve aussi de remarquables pansements qui apportent des ions d'argent directement dans les tissus endommagés.

L'argent colloïdal fut utilisé par les médecins de manière intensive pendant près d'un demi-siècle jusqu'au début des années 40. Tombé dans les oubliettes de l'histoire après l'invention des antibiotiques de synthèse, il fait un retour en force depuis que ces derniers semblent en passe de perdre la guerre contre l'infection. Son action «magique» s'accompagne de solides preuves scientifiques, si bien que des médecins ont pu déclarer : «L'argent est notre meilleure arme contre les microbes» - Dr Harry Margraf, (Washington University, St Louis). «L'argent tue même les souches résistantes aux antibiotiques et stimule la cicatrisation de la peau.»- Dr Robert Becker, (Syracuse University, New York). La majorité des antibiotiques, sur prescription médicale, ne tue qu'une partie des agents causant des maladies, avec des bactéries de plus en plus antibiorésistantes, alors que l'argent colloïdal est efficace contre environ 650 pathogènes (travaux du Dr. Henri Crooks) [6].

L'argent dans son application antibiotique et désinfectante a été délaissé suite à la mode des antibiotiques. Mais l'utilisation systématique de ces antibiotiques a entraîné l'apparition de nouvelles souches de bactéries multirésistantes. Grâce à son effet naturel antimicrobien, l'argent doit reprendre aujourd'hui la place qui lui revient dans les stratégies de lutte contre les pathogènes [6].

L'argent colloïdal demeure un produit peu connu. Et pourtant il est commercialisé depuis 1938. Il est tombé dans l'oubli suite aux coûts de productions trop élevés et surtout avec l'arrivée sur le marché des antibiotiques. Aujourd'hui, les données sont différentes, les antibiotiques apportent des effets secondaires, et les virus et bactéries deviennent de plus en plus résistantes aux médicaments. Les français consomment 500 tonnes d'antibiotique par an. Nos organismes se sont habitués aux doses massives et parfois inutiles d'antibiotiques. Corollairement, des agents pathogènes résistants se sont développés au point de rendre inefficaces ces substances. Chaque année, l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) alerte sur le risque croissant d'antibiorésistance [7].

Le corps humain a besoin de nutriments pour être en équilibre. Le métal argent fait partie des oligo-éléments indispensables. Ils sont nécessaires à l'organisme mais en quantité très faibles. Une alimentation équilibrée et riche en fruits et légumes apporte quelques microgrammes d'argent, ce qui correspond aux besoins journaliers. Une carence peut s'installer suite à des problèmes de santé, du stress ou bien dû à une mauvaise alimentation. Les bienfaits de l'argent colloïdal peuvent aider à résoudre ce problème [7].

1.2. Généralistes sur l'argent colloïdal

1.2.1. Les colloïdes

Le terme "colloïde" a été employé pour la première fois par Thomas Graham en 1861. C'est un mot d'origine grecque, kolla, qui signifie "colle". Il désigne une substance composée de particules ultra fines suspendues dans un milieu différent. Ces particules peuvent être gazeuses, liquides ou solides. Le milieu peut lui aussi être gazeux, liquide ou solide. Les colloïdes ont de nombreuses formes : des particules liquides ou solides suspendues dans un milieu liquide constituent une émulsion (lait, latex, huile dans de l'eau...); des particules liquides suspendues dans un milieu gazeux forment un brouillard ; des particules solides en suspension dans un milieu gazeux forment une fumée. Le sang et les liquides lymphatiques sont aussi des suspensions colloïdales. Pour pouvoir être utilisés par l'organisme, les nutriments doivent passer de l'état cristallin à l'état colloïdal.

Dans un système colloïdal ou une solution colloïdale, les particules doivent être insolubles : elles ne se dissolvent pas dans la solution ou la suspension.

La taille des particules joue un rôle essentiel pour définir le type de système dont il s'agit. En dessous de 1 nanomètre, le système tendra vers la solution "vraie" (ou "système moléculaire"). Entre 1 nm et 100 nm, le système peut être qualifié de "colloïdal".

Au-dessus de 100 nm, on aura tout d'abord des systèmes qui présentent encore la plupart des caractéristiques des colloïdes, puis on se dirige ensuite vers des suspensions de plus en plus grossières selon le tableau 1.1. On ne peut pas établir de point précis séparant les solutions vraies des solutions colloïdales parce que la transition se fait insensiblement.

Tableau 1.1 : Caractéristiques des colloïdes [8].

diamètres	0,1nm	1nm	100nm	1 μ	100 μ	1 mm
Type de système	Solution vraies	Solution colloïdales		émulsions et suspensions → particules de plus en plus grossières		
	région de l'ultramicroscope			région du microscope		
	les particules sont animées d'un mouvement brownien**				pas de mouvement brownien visible	
	les particules passent à travers le papier-filtre ordinaire				les particules sont retenues par le papier-filtre ordinaire	
	les particules font preuve d'une solubilité accrue				les particules ont une solubilité normale	

1.2.2. L'argent colloïdal

L'argent colloïdal est un type de colloïde consistant en particules solides (argent) en suspension dans un liquide (eau distillée ou désionisée). La plupart des produits commerciaux contiennent en fait presque exclusivement (de 80 à 95 %) une autre forme d'argent appelé "ions". Le terme "argent colloïdal" employé pour désigner tous les produits commerciaux courants est donc en fait impropre du point de vue scientifique.

1.2.2.1. Ion d'argent

L'ion d'argent est un atome d'argent auquel il manque un électron. De ce fait, ayant perdu une charge négative (électron), l'ion d'argent est porteur d'une charge positive et devient soluble (cette solubilité est limitée et peut se mesurer). L'argent dissout n'est plus métallique et demeure invisible même sous le microscope le plus puissant ; contrairement à l'argent colloïdal, il ne reflète pas la lumière. Les particules d'argent métallique qui forment l'argent colloïdal sont porteuses d'une charge négative et non positive comme les ions.

1.2.2.2. Charges électriques des particules :

Les charges électriques des particules, lorsqu'ils sont dispersés dans de l'eau ayant une faible concentration ionique, la plupart des solides acquièrent une charge négative appelée "potentiel zêta". Cette charge est en partie due à l'adsorption des ions de la solution. L'ionisation dissocie la molécule d'eau en ions hydrogène (H^+) et hydroxyles (OH^-). Ces derniers sont des ions non métalliques qui s'unissent aux atomes des particules d'argent et leur transmettent ainsi leur charge négative.

Quand le potentiel zêta devient inférieur à -30 mV, le colloïde est considéré comme stable, parce que les particules se repoussent mutuellement avec une force suffisante pour demeurer dispersées.

1.2.2.3. Mécanismes d'action de l'argent colloïdal :

Les mécanismes auxquels l'argent, le cuivre et d'autres métaux doivent leurs propriétés germicides ne sont pas tous connus avec une certitude absolue. Un des mécanismes généralement reconnu est l'interaction des métaux avec les parois cellulaires. L'argent a une très grande affinité pour les protéines et se lie facilement avec les anions, les groupes sulfhydryles et les enzymes.

Essentiellement, l'argent réagit avec la paroi cellulaire de la bactérie. Celle-ci est constituée de protéines liées par des amino-acides pour lui donner résistance et stabilité. Ces protéines structurelles sont appelées peptidoglycans. L'argent réagit avec les peptidoglycans exposés en bloquant leur capacité à transférer l'oxygène (énergie) dans la cellule et de ce fait inactive les bactéries qui finissent par mourir...

Les cellules des mammifères sont protégées par un revêtement complètement différent des peptidoglycans sur lequel l'argent n'a aucun effet. Toute cellule qui ne possède pas une paroi résistante au niveau chimique est vulnérable à l'action de l'argent. Ceci comprend toutes les bactéries et d'autres organismes dépourvus de parois cellulaires, par exemple les virus extracellulaires [9].

En 1993, des chercheurs démontrèrent la capacité de l'argent à endommager les membranes cellulaires des bactéries. Utilisant des isotopes d'argent radioactifs (sulfadiazine argentique sur *Pseudomonas aeruginosa*), ils examinèrent les bactéries tuées et découvrirent

que les ions argent s'attachaient aux parois et aux membranes cellulaires. Ceci produisait des sortes de vésicules d'où s'échappaient du potassium et d'autres métabolites ; ce phénomène entraînait la mort des bactéries [10].

Les mêmes chercheurs constatèrent également que l'argent formait un complexe avec l'ADN des bactéries. Un autre chercheur découvrit que les ions d'argent pouvaient facilement pénétrer les parois cellulaires des levures. L'argent migrait à travers le cytoplasme de la levure et s'attachait à l'ADN, ce qui empêchait la levure de se reproduire [11].

1.2.3. Méthodes de synthèses de l'argent colloïdal

Diverses méthodes étaient utilisées autrefois pour la fabrication de colloïdes. En ce qui concerne l'argent colloïdal, trois méthodes furent employées.

1.2.3.1. Méthode du broyage mécanique :

Cette méthode produisait de très grosses particules (de l'ordre de 100 microns) qui tendaient à se déposer au fond de la solution. Pour essayer d'éviter la précipitation, on ajoutait souvent des stabilisants. Ceux-ci avaient tendance à diminuer l'action de l'argent et pour compenser ce phénomène, on employait de plus fortes quantité d'argent, ce qui créait un risque potentiel de toxicité.

1.2.3.2. Méthode chimique :

La méthode chimique se substitua à celle du broyage. La qualité du produit était meilleure, mais l'inconvénient de cette méthode, qui consistait à former un colloïde par précipitation chimique en ajoutant un réducteur (généralement un acide fort) à un sel d'argent (généralement du nitrate d'argent), c'est que le produit final contenait des traces des produits chimiques utilisés; et bien sûr, cela pouvait avoir un effet nocif sur l'organisme [12].

Méthode électrique elle est dite aussi "électrocolloïdale", est celle qui devait finalement prévaloir. Au processus cathodique (employé pour la première fois en 1926) s'ajoutent diverses configurations d'arcs électriques. La méthode cathodique (électrolytique) est la plus simple et

la plus sûre. Des électrodes en argent sont placées dans un récipient contenant de l'eau distillée et un courant continu est envoyé dans l'eau à travers ces électrodes.

L'électrolyse de l'eau pure avec des électrodes en argent arrache des ions d'argent à l'électrode positive et les met en solution. Étant porteurs d'une charge positive, ils sont attirés par la cathode (électrode négative). Ils se déplacent très lentement du fait de la résistance de l'eau et dans l'idéal peu d'entre eux atteignent la cathode. Quand cela se produit, les ions sont neutralisés au contact de cette charge négative et repassent à l'état métallique ; de l'argent se dépose alors sur la cathode qui doit être nettoyée régulièrement.

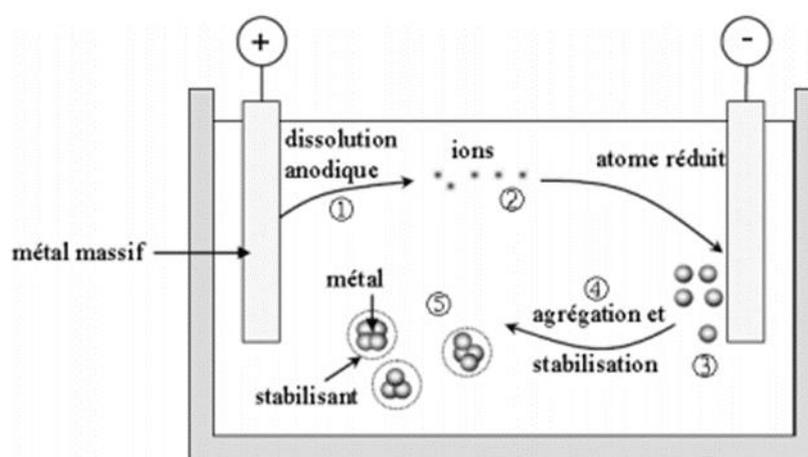


Figure 1.1 : Formation électrochimique des colloïdes métalliques [13].

Certains fabricants se sont ingéniés, au prix de longs et coûteux efforts, à perfectionner le procédé de base décrit ci-dessus, l'objectif étant d'obtenir des particules les plus fines possibles et une stabilité maximale du produit. Pour cela, il faut parfaitement maîtriser divers paramètres, entre autres équilibrer les caractéristiques du courant (voltage, ampérage, wattage) grâce à des circuits électroniques spéciaux. Pour éviter l'encrassement de la cathode, les modèles les plus sophistiqués sont munis d'un système de renversement de polarité ; ainsi, les électrodes sont autonettoyantes.

Il existe plusieurs variantes de la méthode électrique :

Le procédé basse tension courant continu : (sigle anglais LVDC) utilise des voltages généralement compris entre 12 et 30 volts. La solution ainsi obtenue contient environ 90 % d'ions argent et 10 % de particules d'argent métallique.

Le procédé haute tension courant alternatif : (sigle anglais HVAC) permet de faire passer 170 volts au niveau des électrodes. La solution ainsi obtenue contient environ 80 % d'ions argent et 20 % de particules d'argent métallique.

Des procédés spéciaux : utilisent un système HVAC pour produire des solutions qui contiennent 80 % de particules d'argent métallique et seulement 20 % d'ions d'argent. Ces particules sont extrêmement fines (moins de 2 nm en moyenne) et la solution est très stable.

1.2.3.3. Méthode biologique :

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 biopolymères. L'eau est le plus souvent le solvant de choix pour extraire les agents réducteurs. Des approches biologiques (verts) sont proposées comme une méthode simple, rentable et alternative écologique pour la synthèse des AgNPs. Une de ces méthodes prometteuses est la synthèse de l'argent nanoparticule utilisant des extraits végétaux. Les feuilles de la plante sont les parties les plus couramment utilisées, même si les racines, les graines, les gousses et les fleurs peuvent également être utilisées. Ces biomolécules, telles que protéines [14], acides aminés [15], enzymes [16], flavonoïdes [17], polysaccharides [18], tanins [19], terpénoïdes [20] etc., présents dans les extraits végétaux agissent comme réducteur, coiffant et agents stabilisants pour la synthèse de nanoparticules d'argent.

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 bioréduction des ions métallique,

La synthèse est généralement effectuée en utilisant l'extrait aqueux des plantes.

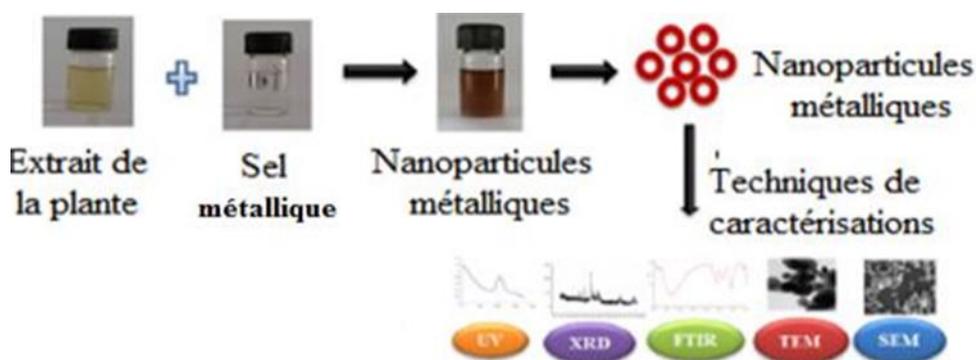


Figure 1.2 : Synthèse et caractérisation des nanoparticules métallique par les plantes.

1.2.4. Critères des solutions d'argent colloïdal

1.2.4.1. Taille des particules

Le principal critère de qualité et d'efficacité d'une solution d'argent colloïdal est la taille de ses particules. Il y a une relation étroite entre la taille des particules et l'efficacité du produit.

Les particules colloïdales doivent être suffisamment fines pour ne pas s'agglutiner entre elles. En effet, au-delà d'une certaine taille, elles sont attirées les unes vers les autres et cherchent à s'unir. Ce phénomène peut alors faire "boule de neige", jusqu'au moment où l'argent précipite et se dépose au fond de la solution sous l'action de la pesanteur. Bien sûr, plus il y a d'argent qui précipite, plus le produit perd de son efficacité Tableau 1.1.

Outre le phénomène de précipitation mentionné ci-dessus, la taille des particules détermine aussi leur surface de contact avec les micro-organismes [21], et celle-ci détermine à son tour une grande partie de la valeur thérapeutique du produit. Plus les particules sont fines, plus leur surface de contact est étendue et plus elles seront à même de pénétrer et de se disperser dans les tissus. En d'autres termes, pour augmenter la capacité germicide d'une quantité d'argent donnée, il faut exposer à l'eau une surface de métal maximum. Ceci s'obtient en fragmentant l'argent en particules les plus fines possibles. Ainsi donc, un produit de haute qualité contiendra un maximum de particules de la taille la plus petite possible.

Dans un produit ancien comme le collargol, la taille moyenne des particules était de 20 nm. Les meilleurs produits actuels ont des particules dont la taille descend en dessous du nanomètre. Pour donner une idée de ce que cela représente, l'un des virus les plus minuscules, le virus du rhume (rhinovirus) a une taille de 20 nm [22].

1.2.4.2. Qualité de l'eau

L'argent colloïdal doit être préparé avec une eau de haute qualité (double ou triple distillation ou désionisation). En effet, si l'eau utilisée contient trop de solides dissouts, les ions d'argent produits vont se combiner avec ces solides pour former des sels d'argent potentiellement toxiques. En outre, une telle eau possède une conductivité élevée qui engendre la formation de grosses particules. L'eau du robinet, l'eau minérale et même une eau filtrée par osmose inverse sont donc proscrites.

Les chercheurs qui ont étudié les propriétés et la structure de l'eau ont même conclu que l'eau distillée était une eau "morte" et qu'il fallait lui préférer une eau non dénaturée par la chaleur, l'eau désionisée [22].

1.2.4.3. Couleur de l'argent colloïdal

Un indicateur simple, mais fondamental, la qualité d'une solution ionique d'argent colloïdal est la couleur qu'elle présente. En fait, il faudrait plutôt dire l'absence de couleur, puisque les meilleurs produits sont parfaitement incolores.

À mesure qu'augmente la concentration et/ou la taille des particules, on voit apparaître une certaine teinte : jaune pâle, puis or, brun, rouge et noir. Le brun, rouge et noir indiquent des produits de qualité inacceptable [22].

1.2.4.4. Stabilité, conservation :

Au bout d'un temps plus ou moins long, les particules d'argent finissent par perdre leur charge électrique et précipitent. Pour prolonger la durée de vie du produit, il est bon de le conserver dans des récipients en verre. Le plastique réagit avec les particules porteuses d'une charge électrique qui finissent par précipiter. En outre, l'exposition à la lumière dégrade rapidement la solution. Des récipients en verre coloré (brun ou bleu-cobalt) permettent de minimiser ce phénomène [22].

1.3. Applications

L'argent colloïdal est utilisées dans de nombreuses technologies et incorporées dans un large éventail de produits de consommation qui tirent parti de leurs propriétés optiques, catalytiques et antibactériennes.

1.3. 1. Application optique

En raison de leurs propriétés optiques extraordinaires, l ont été utilisées dans des biocapteurs optiques. L'effet de résonance plasmons de surface fait que les NP-Ag gagnent en sensibilité et les mesures peuvent être effectuées en temps réel [23].

Sont utilisées aussi pour récolter efficacement la lumière et améliorer les spectroscopies optiques, y compris la fluorescence par le métal (MEF) et la diffusion Raman par la surface (SERS) [24].

1.3. 2. Application catalytique

La nano catalyse a récemment connu un essor rapide, ce qui implique l'utilisation de nanoparticules comme catalyseurs. L'argent est aussi le catalyseur le plus populaire pour l'oxydation de l'éthylène en oxyde d'éthylène et du méthanol en formaldéhyde en tant que catalyseurs [24].

1.3.3. Application antibactériennes

Ont été utilisées dans nombreuses applications allant de la désinfection de dispositifs médicaux et d'appareils ménagers au traitement de l'eau [25, 26]. De plus, cela encourage l'industrie textile à l'utilisation des NP-Ag dans différents tissus. Dans ce sens, des fibres nano composites contenant des NP-Ag incorporées à l'intérieur du tissu ont été préparées. Les NP-Ag sont incorporées dans les vêtements, les chaussures, les peintures, les pansements, les appareils, les cosmétiques et les plastiques pour leurs propriétés antibactériennes [27].

1.4. Utilisation pratique

Les utilisations pratiques de l'argent colloïdal sont si nombreuses que leur seule limite semble être celle de l'imagination !

1.4.1. Utilisations générales

1.4.1.1. Désinfectant

- En vaporisation dans la cuisine et la salle de bains pour éliminer moisissures ;
- Sur les éponges, brosses à dents, peignes et brosses à cheveux ;
- Sur le linge humide pour prévenir les moisissures ;
- Pour rincer fruits et légumes frais, etc.

1.4.1.2. Purification de l'eau

Une autre application importante est la purification de l'eau. N.R. Thomson¹ dit que ses recherches sur les colloïdes d'argent ont montré que la quantité d'argent nécessaire pour stériliser de l'eau contenant des organismes pathogènes se situe entre 0,04 et 0,2 ppm [28].

1.4.1.3. Traitement des végétaux

L'argent colloïdal est efficace contre :

- les bactéries : *Vibrio cholerae*, *Salmonella Typhi* [29], *Pseudomonas aeruginosa* [30], *Neisseria gonorrhoeae* [31].
- Les virus : Coliphages MS-2 lors du couplage Argent-UV [32].
- Les champignons : *Candida albicans*, *Cryptococcus neoformans*, *Aspergillus fumigatus*, *Trychophyton rubrum*, *Clodophialophora carrioni* [33], *Candida glabrata* et *Candida krusei* [34].
- Les moisissures qui attaquent les plantes, les fleurs et les fruits.

1.4.2. Utilisations médicales

Les colloïdes d'argents peuvent être introduits dans le corps de diverses manières : ingestion, inhalation ou nébulisation et application locale. Dans des cas spéciaux, et uniquement sous contrôle médical, ils peuvent aussi être administrés en injections intraveineuses et intramusculaires, ainsi qu'en perfusions. On peut également les utiliser en lavements et douches vaginales.

1.4.3. Usages

1.4.3.1. Usage interne

Il n'y a jamais eu le moindre cas recensé de toxicité, en ce qui concerne les solutions d'argent colloïdal de qualité.

Il n'y a pas de dosages-types établis du fait des nombreuses variables en jeu : concentration et qualité de la solution d'argent colloïdal, gravité de la maladie, réactions individuelles, etc. Des études cliniques seraient nécessaires pour déterminer avec plus de précision les dosages efficaces en fonction des différentes affections et des différents produits disponibles.

1.4.3.2. Usage externe

- 1- **Problèmes de peau** : appliquer directement sur les plaies ou abrasions de la peau, contre l'eczéma, brûlures, piqûres de moustiques l'acné, les verrues, les mycoses et les plaies ouverte.
- 2- **Pour le nez et la gorge** : utilisez l'argent colloïdal en vaporisations. En cas de sinus infectés, mettez des gouttes dans le nez ou mieux l'avez-vous le nez avec de l'argent colloïdal (ça pique un peu mais c'est très efficace).
- 3- **Pour les infections vaginales** : faites des lavements en ajoutant 2 cuillères à café d'argent colloïdal dans l'eau de lavement.
- 4- **Pour les maladies septiques de la bouche** (pyorrhées, amygdalites, aphtes), et contre toutes les inflammations de la cavité buccale faites des gargarismes
- 5- **Pour les yeux** : 1 goutte dans chaque oeil, plusieurs fois par jour contre les états inflammatoires et irritatifs (conjonctivites).
- 6- **Pour les oreilles** : quelques gouttes dans les oreilles.
- 7- **Pour purifier l'eau de boisson** : mettre 1 cuillère à café d'argent colloïdal par litre d'eau et attendre 10 mn avant de la boire.
- 8- **Pour les parasites des animaux** : quelques gouttes sur les zones atteintes (parasites).
- 9- **Pour combattre les attaques de bactéries, parasites et champignons sur les plantes** : vaporisez l'argent colloïdal et à ajouter en plus à l'eau d'arrosage (1 cuillère à soupe pour 250 ml d'eau).

L'argent colloïdal pourrait bien redevenir sous peu un classique de l'armoire à Pharmacie, que ce soit en Europe, aux USA, au Canada ou en Australie, ce produit est désormais considéré comme un alternatif miracle aux antibiotiques de synthèse. Il connaît actuellement un tel succès populaire qu'il pourrait constituer une menace pour les entreprises pharmaceutiques.

CHAPITRE 2 :
SYNTHESES DES NANOPARTICULES
D'ARGENT

2.1. Introduction

L'argent « colloïdal » ou suspensions de nanoparticules d'argent sont connues depuis l'Antiquité. Les nanoparticules (NPs) constituent la base de la nanotechnologie et trouvent de nombreuses applications dans des domaines très variés tels que la santé, l'électronique, l'environnement, les produits de consommation et de soins et le transport. Afin de remplir ces fonctions, les nanoparticules doivent être synthétisées, passivées pour contrôler leur réactivité chimique, stabilisées contre l'agrégation et fonctionnalisées pour atteindre les objectifs de performance spécifique. La chimie des nanoparticules métalliques plus spécialement celle des métaux nobles est un domaine en pleine expansion. Ces dernières possèdent en effet des propriétés uniques différentes de celles du matériau massif correspondant. Ces propriétés sont largement influencées par plusieurs paramètres dont les plus importants sont la taille, la forme, et l'environnement local de ces nanoparticules.

2.2. Mécanisme de formation de nanoparticules d'argent :

L'argent est un métal de transition qui ne présente pas des propriétés catalytiques et magnétiques très particulières, mais il est bien connu pour son aptitude à former des agrégats de faible nucléarité, dans différents matrices et supports. Il est le seul cation monovalent noble qui forme des espèces mononucléaires stables dans l'eau.

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

2.2.1. 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 [35]. 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, comme le montre la figure 2.1. 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.

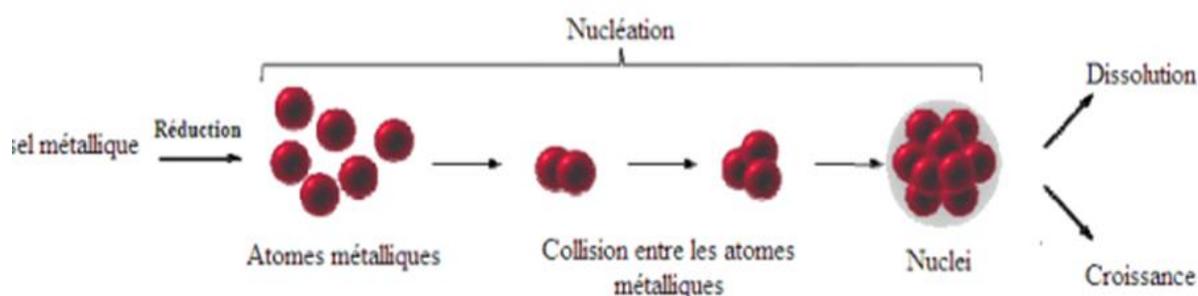


Figure 2.1 : Illustration de l'étape de nucléation

2.2.2. 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.

2.2.3. Murissement :

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'interdiffusion des atomes des plus petites particules vers les plus grosses.

2.3. Synthèses des nanoparticules :

En général, les méthodes de synthèse sont divisées en deux grandes approches, schématisées sur la figure 2.2 :

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

Cette approche descendante consiste en la diminution graduelle de la taille des systèmes actuels jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques en regroupant essentiellement des procédés physiques comme le broyage à haute énergie, l'évaporation condensation, le procédé d'ablation laser...etc.

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

Dans cette approche, 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.

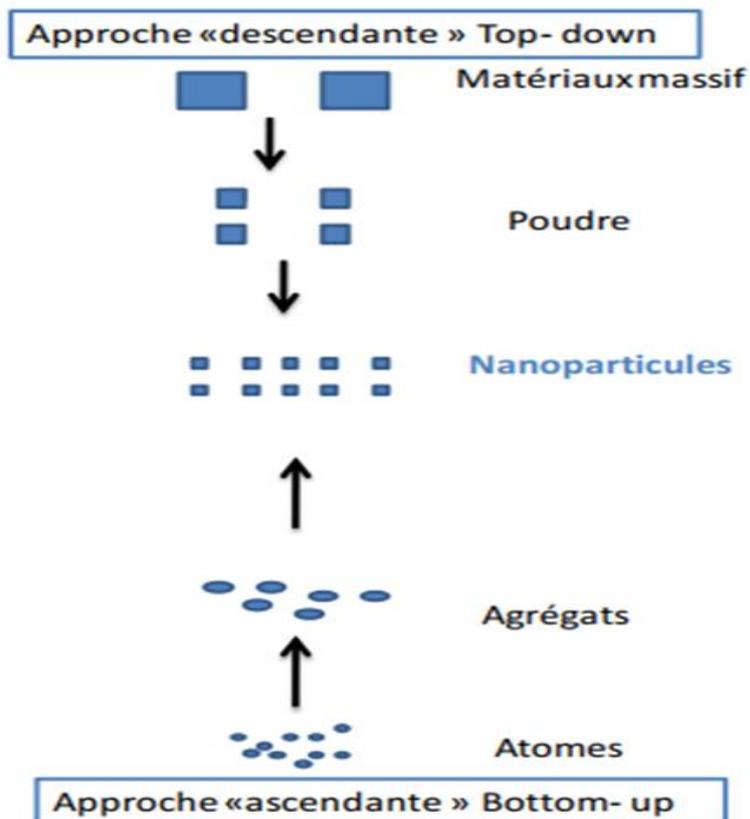


Figure 2.2 : Approches d'élaboration des nanoparticules.

2.4. Méthodes de caractérisation des nanoparticules d'argent :

Dans cette partie, nous présentons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des nanoparticules d'argent.

2.4.1. 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 d'argent présentent des propriétés optiques particulières liées à un effet classique d'exaltation du champ électrique [36], souvent appelé confinement diélectrique. Les nanoparticules disposent d'un plus grand nombre d'atomes, et donc d'électrons libres en surface par rapport à des objets macroscopique. L'excitation de la surface métallique par la lumière provoque la vibration collective des électrons en surface (une résonance à une certaine longueur d'onde). Les électrons résonnent et la longueur d'onde concernée est ainsi absorbée schématisé sur la figure 2.3 : c'est ce que l'on observe en spectroscopie UV-Visible (résonance plasmon de surface) [37]. 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 [38].

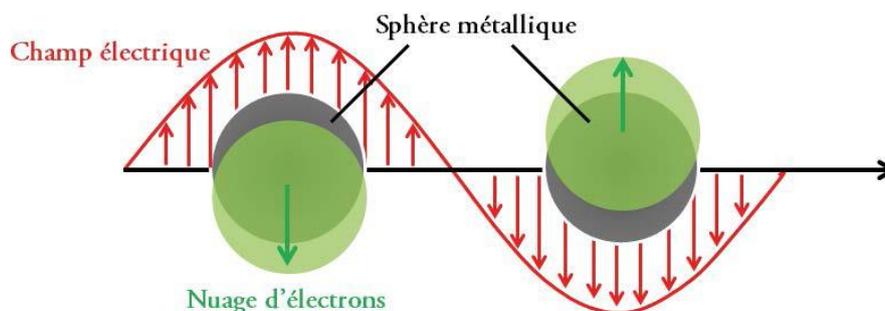


Figure 2.3 : Représentation schématique des oscillations de plasmon pour une nanoparticule sphérique, montrant le déplacement des électrons de conduction par rapport aux noyaux [39].

2.4.2. 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 [38].

2.4.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X est une méthode qui permet de déterminer les phases cristallisées d'un échantillon et d'identifier l'arrangement de ces atomes ainsi que leur distance interatomique. Cette technique consiste à observer l'interaction des rayons X avec la matière, lorsque la matière est bombardée par des rayons X un rayonnement émis dans toutes les directions avec des ondes de même phase, de la même longueur d'onde, cette diffusion entraîne l'interférence entre les ondes diffusées par chaque plan atomique formant ainsi une onde diffractée dont les caractéristiques dépendent de la structure cristalline de la matière, le diffractogramme est enregistré sous forme d'un spectre. Les spectres peuvent être obtenus à partir d'un fragment solide ou de petite quantité de poudre selon les travaux de Shin et al en 2008 [40].

2.4.4. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est un outil fondamental pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique. Utilisée en mode conventionnel, cette technique permet en effet de déterminer la morphologie, la taille, la polydispersité et la cristallinité des nanoparticules synthétisées. La préparation des échantillons est, dans notre cas, relativement simple. Le support est une grille de cuivre d'environ 3 mm de diamètre, recouverte d'un film mince de carbone amorphe. Deux gouttes de solution de nanoparticules dispersées dans un solvant apolaire sont déposées sur cette grille, elle-même placée sur un papier absorbant. Le solvant est drainé, s'évapore et laisse les nanoparticules sur la membrane de carbone.

La détermination du diamètre moyen D d'une synthèse se fait par mesure manuelle du diamètre d'un minimum de 500 nanoparticules, avec le logiciel Image J, sur cinq images de MET (X 80 000) prises sur différentes zones de l'échantillon. La déviation standard σ est calculée automatiquement par le logiciel. La polydispersité (ou distribution de taille) est obtenue selon le rapport suivant : $(\sigma/D)*100$ [41].

2.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la topographie ou la morphologie d'une surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante.

2.5. Différentes méthodes de synthèse des nanoparticules d'argent :

De nombreuses techniques permettant de fabriquer des nanoparticules, pour lesquels plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : particulièrement la taille et la forme. Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés par différentes catégories : physiques, chimiques et biologiques

2.5.1. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique :

La synthèse physique des nanoparticules remplace généralement la réduction chimique d'atomes métalliques ou d'ions à partir d'un précurseur produits chimiques pour une méthode physique. Les premières méthodes comprennent méthode de dispersion d'atomes métalliques solvatés (SMAD), dans laquelle les atomes de métal sont évaporés sous vide, avec un liquide vapeur ; les atomes métalliques et la vapeur liquide co-déposent sur les parois refroidies à l'azote liquide de la chambre ; sur la fusion du mélange congelé, des nanoparticules se forment [42].

Une autre technologie de synthèse physique est l'ablation au Laser en solution, où les atomes et les ions métalliques sont générés par l'ablation du Laser d'une cible métallique immergée dans un solvant ou par irradiation de particules déjà en suspension dans un liquide. De même, le contrôle de la croissance et de la morphologie des nanoparticules a été démontré par excitation sélective de plasmon par irradiation laser. Les particules produites par ablation au Laser présentent souvent des stabilités sans agents de coiffage ni stabilisants [43].

Selon, Les travaux de M. YAMAGUCHI et al en 2004 [44], ils ont produit avec succès des nanoparticules d'argent en irradiant une cible Ag avec un faisceau Laser de 532 nm dans l'eau pur. Le faisceau de Laser de type Nd:YAG a été focalisé par une lentille ($F = 25$ mm) à la surface d'une cible en argent (99,99%, épaisseur 1,0 mm) placée à l'intérieur d'un réacteur avec 170 ml d'eau pur. La cible a été lentement tournée (1/60 tr / min) et sa position par

rapport au faisceau Laser a été contrôlée par deux X–Y curseurs. Le deuxième harmonique ($\lambda = 532 \text{ nm}$) a été utilisé. La durée de l'impulsion laser était d'environ 10 ns, la répétition d'impulsion fréquence 10 Hz, et l'énergie maximale de l'impulsion 0,34 J / impulsion. La durée de l'expérience d'ablation était de 5 min. Dans ces expériences, le processus d'ablation a été arrêté après chaque 30 ou 60 s, et 5 ml de colloïde ont été prélevés. Les colloïdes synthétisés pour de petites tailles de points avaient une couleur jaune pâle et étaient très stables pendant des mois.

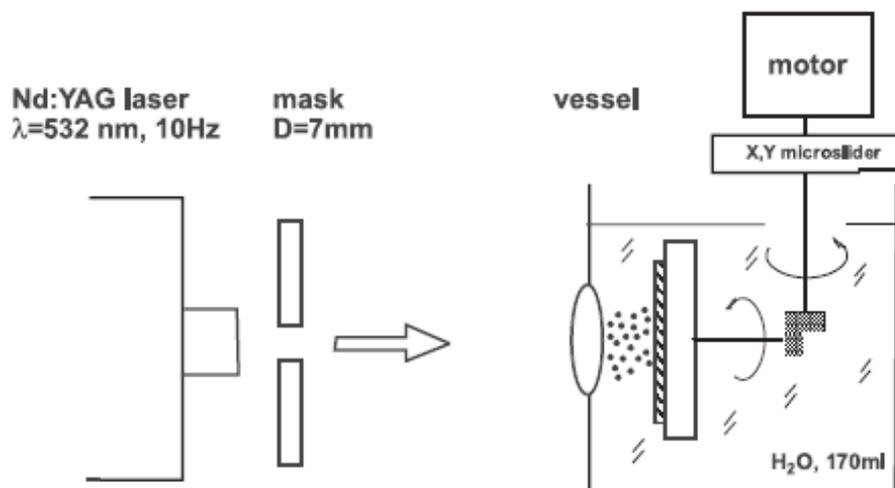


Figure 2.4 : Schéma du principe de production des nanoparticules d'argent par le procédé ablation au Laser.

Les résultats de l'ablation dépendaient fortement des conditions de focalisation, ou la taille du spot du faisceau laser sur une cible métallique, D_m . Les colloïdes synthétisés pour de petites tailles de points avaient une couleur jaune pâle et étaient très stables pendant des mois, les colloïdes synthétisés pour un D_m relativement important étaient rose jaunâtre et très souvent précipités après quelques jours ou 1–2 semaines, formant une fine couche noire sur le fond. Les spectres d'absorption UV-Vis étaient également complètement différents pour différentes conditions de focalisation, comme le montre la figure 2.5.

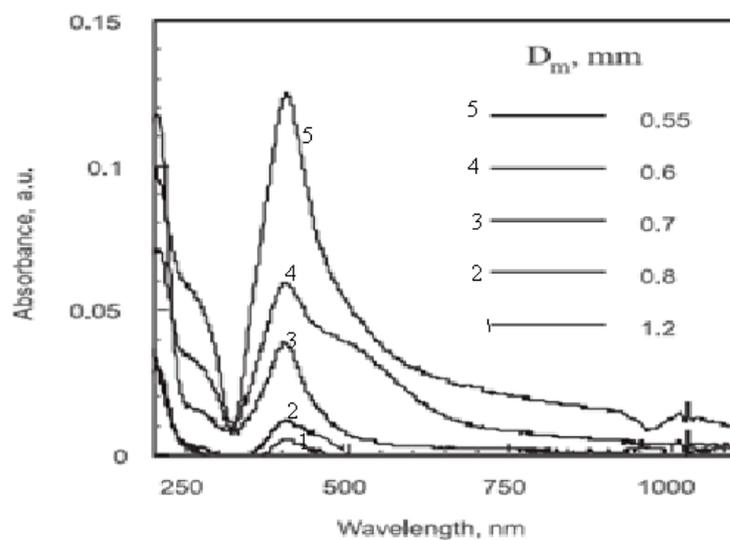


FIGURE 2.5 : Spectres UV-Vis pour différents tailles de spot de faisceau D_m .

Une image typique des particules synthétisées pour une taille de spot de faisceau de 0,7 mm est illustrée sur la figure 2.6.

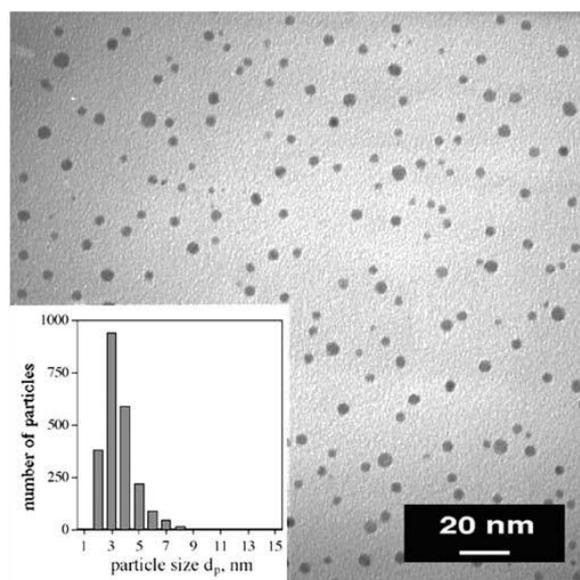


FIGURE 2 .6 : Image TEM typique de petites particules synthétisées pour une taille de spot de faisceau de 0,7 mm.

Ces particules peuvent être utilisées dans de nombreuses applications en bioscience et biotechnologie.

2.5.2. Procédés d'élaboration de nanoparticules par voie chimique (colloïdale) :

Ce sont les méthodes les plus anciennes utilisées pour la préparation de dispersions nanométriques dans les matrices. La première utilisation de la méthode colloïdale remonte à Faraday qui dès 1857 a préparé des colloïdes d'Or [45]. Les méthodes colloïdales permettent de préparer de grandes quantités de produits et sont adaptées à la production de nanoparticules. Ces méthodes sont basées sur des principes assez simples bien qu'il reste difficile de contrôler certaines réactions de façon uniforme. Elles présentent l'avantage d'être assez peu coûteuse et nécessite moins d'énergie que les autres procédés de synthèse de nanoparticules. Ce sont également les plus simples à mettre en œuvre et sont à la base d'une grande partie de la production des nanomatériaux. Parmi elles, on distingue en général : Les réductions (chimique, l'électrochimie, la sonochimie, photochimie ...), les méthodes classiques (sol-gel) et la décomposition thermique de composés métalliques en milieux aqueux ou organiques en présence de tensio-actifs, de ligands ou de polymères [46].

Les méthodes chimiques de synthèse de nanoparticules en solution offrent une grande variété de conditions expérimentales. Une caractéristique commune aux voies de synthèse que nous allons présenter est l'utilisation de trois composants indispensables :

Un précurseur, un agent réducteur et un agent stabilisant. Le contrôle précis de la 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. Les systèmes pouvant être obtenus sont donc très variés.

2.5.2.1. Procédé par transfert de phase liquide-liquide

Développée par Brust dans les années 1990 pour la synthèse de nanoparticules d'or [47], elle consiste à transférer un sel d'or (AuCl_4^-), solubilisé en phase aqueuse, dans une phase organique (toluène) par l'intermédiaire d'un agent de transfert, le bromure de tétraoctylammonium (TOAB). Après l'addition d'un agent stabilisant (décane-thiol), le sel d'or est réduit par du borohydrure de sodium (NaBH_4), après 12 heures d'agitation, plusieurs lavages et une sélection en taille par précipitation. Les nanoparticules d'or habillées de thiols finalement obtenues sont stables thermodynamiquement et de 2,5 nm de diamètre. Cette méthode de synthèse a, par la suite, été adaptée à différents éléments : Platine [48] et Cobalt-Platine [49].

Dans le cas de l'argent, le protocole de synthèse est le même que pour l'or, le sel utilisé pouvant être par exemple le nitrate d'argent (AgNO_3) ou le perchlorate d'argent (AgClO_4). L'argent colloïdal est habillé de thiols et de tailles comprises entre 5 et 7 nm de diamètre, avec une distribution de taille inférieure à 10 %. De multiples variantes ont également été développées, permettant de contrôler la taille finale des nanoparticules ainsi que leur habillage par différents ligands tels que des amines, des phosphines ou encore des polymères [50].

2.5.2.2. Procédé par réduction chimique

Elle reste de loin la méthode la plus utilisée pour la synthèse de nanoparticules. L'obtention des nanoparticules métalliques s'effectue ici en milieu liquide. Elle peut être réalisée en phase aqueuse ou organique et les principaux réactifs sont les suivant :

Sel métallique + Solvant + Réducteur + Surfactant

Dans ce schéma, le sel est le précurseur contenant le métal, le solvant peut être aqueux ou organique (polyol, toluène par exemple) et doit être polaire c'est-à-dire posséder un moment dipolaire assez élevé pour pouvoir rompre les liaisons du sel et le dissoudre. Le réducteur est choisi pour réduire les espèces métalliques dissoutes afin qu'elles précipitent en particules métalliques et en ce qui concerne le surfactant, il joue le rôle d'agent protecteur des particules métalliques en s'adsorbant à la surface des particules permettant ainsi d'éviter qu'elles s'agglomèrent. La morphologie ainsi que la distribution en taille des nanoparticules sont contrôlés par les paramètres tels que la cinétique de réduction et la nature du stabilisant [51].

Tableaux 2.1 : Réduction chimique de l'argent en solution

Solvant	Réducteur	agent stabilisant	Morphologie et taille des particules
Eau	Chlorhydrate d'hydroxylamine NH ₂ OH, HCl		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	Nanosohères 2-7 nm
	Ethylène glycol	PVP	Nanofils 30-60 nm
	Ethylène glycol	PVP	Nanocubes
	Genamin T020 (agent tensioactif non ionique)	Vésicules multilamellaires	Nanosphères 3-9.6 nm
	Ion phosphotungstate	Ion phosphotungstate	Réseau de nanoparticules
Organique	diméthylacétamide	PEG	Nanosphères
	DMF	PVP	Nanoprisme et nanosphères
	Acétonitrile	Tétrathiafulvlène	Nanoarticules Dendritiques
	Acide ascorbique	Micelles sous forme de tige	Nanotriangle

2.5.2.2.1. Réduction par les borohydrures

Parmi les différentes méthodes de synthèse de nanoparticules sphériques de tailles contrôlées, la plus courante pour les particules d'argent est un ajout de borohydrure de sodium (aussi appelé tétrahydroborate de sodium) sur du nitrate d'argent.

L'avantage d'utiliser le borohydrure de sodium est d'augmenter la monodispersité de la population finale des particules. La raison de l'augmentation monodispersité lors de l'utilisation NaBH₄ est qu'il est un agent réducteur plus fort que le citrate. Parce que NaBH₄ est un agent réducteur beaucoup plus forte, la concentration de nitrate d' argent est réduit rapidement , ce qui raccourcit le temps pendant lequel une nouvelle forme de noyaux et de grandir en même temps produisant une population monodispersée de nanoparticules d'argent .

En 2016, S. ZIMMER et al [52] ont synthétisé sept solutions de nanoprismes d'argent de tailles différentes par ajouts progressifs de bromure de potassium (KBr) à partir de nitrate d'argent et de borohydrure de sodium NaBH_4 (réducteur) et le citrate de sodium comme stabilisant. L'équipe de ZIMMER ont proposé l'ajout d'un oxydant (le peroxyde d'hydrogène), afin de « limer » les contours des particules.

Le schéma de synthèse de nanoparticules d'argent par le borohydrure est développé sur la figure 2.7.

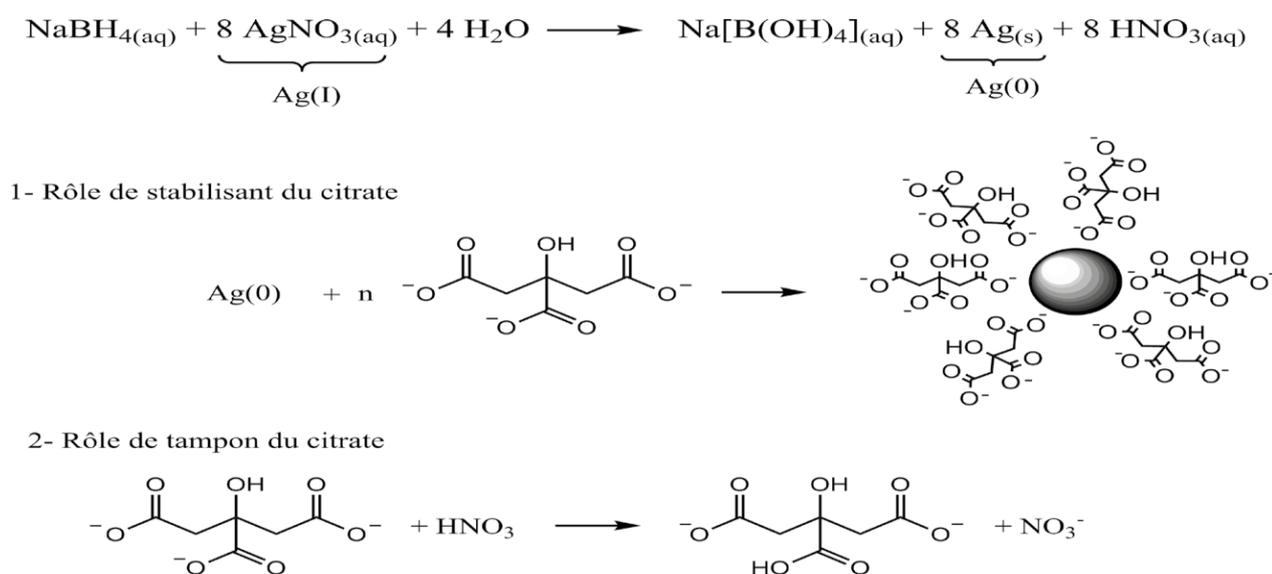


Figure 2.7 : Schéma du principe de la synthèse de nanoparticules d'argent par du *borohydrure*.

Les volumes des solutions utilisés dans cette synthèse ainsi que les nuances de couleurs observées sont représentés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Volumes des solutions de citrate de sodium, AgNO_3 , H_2O_2 , KBr et NaBH_4 pour préparer les solutions S_0 à S_7 . Les couleurs finales des solutions sont également indiquées.

Solution	Ajout1	Ajout 2	Ajout 3	Ajout 4	Ajout 5	Couleur final
	Citrate de sodium (ML)	AgNO_3 (ml)	H_2O_2 (ml)	Kbr (μm)	NaBH_4 (ml)	
S_0	2,0	5,0	5,0	0	2,5	Blue
S_1	2,0	5,0	5,0	10	2,5	Violet
S_2	2,0	5,0	5,0	20	2,5	Orange
S_3	2,0	5,0	5,0	30	2,5	Jaune-orange
S_4	2,0	5,0	5,0	50	2,5	Jaune
S_5	2,0	5,0	5,0	100	2,5	Jaune vif
S_6	2,0	5,0	0	0	2,5	Jaune vif
S_7	2,0	5,0	0	100	2,5	Jaune or

La taille moyenne des particules des divers échantillons est évaluée à partir de leurs spectres d'absorption et l'utilisation d'une courbe d'étalonnage obtenue à l'aide du logiciel Mie plot et sont représentés sur la figure 2.8.

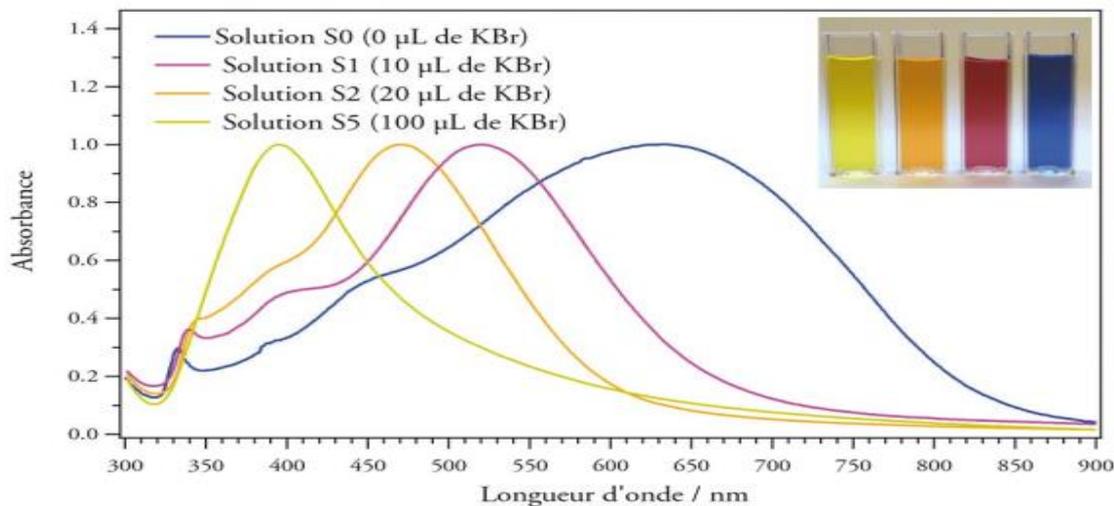


Figure 2.8 : Spectres d'extinction pour les solutions *S0*, *S1*, *S2* et *S5*. Les spectres sont normalisés à 1 au maximum d'extinction.

L'étude de l'évolution des spectres d'extinction des solutions *S0* à *S5* montre donc que l'ajout croissant de KBr (de 0 μL à 100 μL) entraîne une diminution de plus en plus importante de la taille des nanoprisms.

Les spectres des solutions *S6* et *S7* (sans H_2O_2) sont donnés en figure 2.9. Dans ces deux cas, on obtient donc des suspensions de nanosphères. Les spectres d'extinction que ce soit avec (100 μL) ou sans ajout de KBr possèdent le même maximum à 395 nm. Les particules ont donc une taille inférieure à 30 nm. La seule différence entre les solutions *S6* et *S7* est la quantité de nanoparticules générées. Celles-ci s'avèrent plus nombreuses dans le cas de la solution *S7* que *S6*.

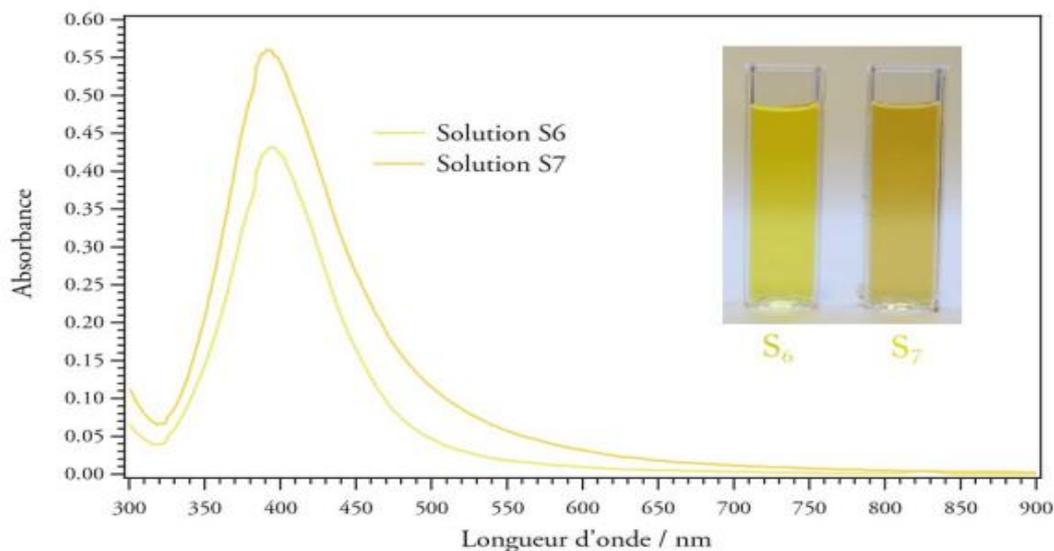


Figure 2.9 : Spectres d'extinction pour les solutions S_6 et S_7 diluée trois fois.

Le tableau 2.3 rassemble le type des particules et sa polydispersité avec la taille des particules pour les différentes solutions de S_0 à S_7 .

Tableau 2.3 : Récapitulatif des résultats pour les solutions S_0 , S_1 , S_2 , S_5 , S_6 et S_7 .

Solution	Taille des particules (nm)	Polydispersité	Type de particule
S_0	10-150	Très forte	Prisme
S_1	50-100	Forts	Prisme
S_2	10-50	Moyenne	Prisme
S_5	10-30	Faible	Prisme
S_6	10-20	Très faible	Sphère
S_7	10-20	Très faible	Sphère

Dans cet article, il est proposé une voie de synthèse de nanoprismes d'argent relativement reproductible. Il est alors montré que l'ajout du bromure de potassium diminue la taille moyenne des particules en augmentant la sélectivité en taille.

La méthode suivie dans cet article permet une détermination de variations assez fines de la taille des particules, ainsi qu'une sélection assez précise, le tout en s'appuyant sur de simples paramètres tels que des variations de couleurs visibles à l'œil nu. Un simple suivi d'absorbance peut alors donner des informations assez précises.

2.5.2.2.2. Réduction électrochimique

Le procédé proposé par R. Khaydarov et al en 2009 [53] pour obtenir des nanoparticules d'argent est basé sur l'utilisation d'un montage à deux électrodes peu coûteux

dans lequel l'anode et la cathode sont fabriqués à partir du métal Ag massif à transformer en particules colloïdales d'Ag. Les électrodes étaient immergées dans une cellule électrochimique remplie de 500 ml d'eau distillée. L'électrolyse a été réalisée dans la plage de températures de 20 à 95 °C à une tension constante de 20 V. La synthèse des nanoparticules d'argent consiste à changer la polarité du courant continu entre les électrodes toutes les 30 à 300 s et une agitation intensive pendant le processus d'électrolyse pour empêcher la formation du précipite. Les solutions de nanoparticules d'argent produites de cette manière ont été stockées sous température ambiante conditions dans des récipients en verre.

Les nanoparticules d'argent obtenues dans un processus en trois étapes basé sur l'électro-réduction de la solution anodique des ions argent dans l'eau.

Étape I : formation d'une solution colloïdale de nanoparticule d'argent

Le dispositif de la formation d'une solution colloïdale de nanoparticule d'argent est représenté sur la figure 2.10.

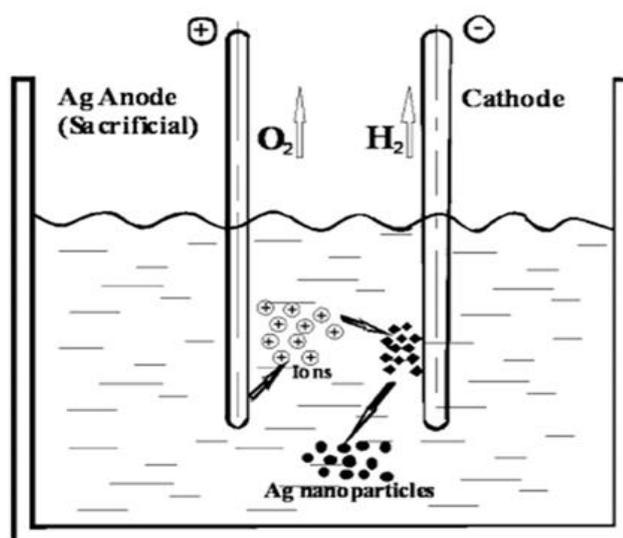


Figure 2.10 : Formation électrochimique de nanoparticules d'argent dans eau distillée.

La formation d'une solution colloïdale de nanoparticule d'argent comprend les étapes suivantes :

1. Dissolution oxydative de l'anode sacrificielle en Ag, $\text{Ag}^0 \longrightarrow \text{Ag}^{+1} + \text{e}^-$
2. Libération de l'oxygène gazeux, $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

3. Migration des ions Ag^+ vers la cathode,

4. Formation réductrice d'atomes Ag zéro-valent sur la cathode $\text{Ag}^{+1} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}^0$

et libération de l'hydrogène gazeux, $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- + 2\text{e}^-$

5. Formation de nanoparticules d'argent par nucléation et croissance grâce aux forces de van der Waals attractives entre les atomes d'Ag,

6. Polarité du courant continu entre les électrodes était périodiquement changée, ce qui réduit considérablement l'électrodéposition de l'argent sur la cathode. Dès que la polarité change, Ag_2O sur la surface de l'ancienne cathode commence réduction dans une réaction avec l'hydrogène.

$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$

Etape II : filtration

Un échantillon typique de solution de nanoparticules d'argent contient une petite quantité de gros colloïdes Ag après la première étape. Afin de supprimer les plus gros colloïdes et de fournir une réduction des ions argent présents dans la solution, nous proposons de mettre en place une étape de filtration.

Etape III : traitement complémentaire

Une troisième étape de la synthèse des nanoparticules d'Ag implique le traitement complémentaire de la fraction de plus petite taille de nanoparticules d'argent restant en solution après l'étape de filtrage. Il consiste à ajouter du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à la solution. En raison de la réaction l'oxyde d'argent est réduit en Ag qui est libéré dans la solution. En raison de ce processus, la taille des nanoparticules d'argent sont réduites tandis que les nouvelles nanoparticules d'Ag peuvent également se former.

Dans cette étude, une variante du traitement, PVP a également été utilisé comme médium protecteur pour l'argent colloïde. Le PVP inhibant l'agrégation de nanoparticules.

La morphologie des nanoparticules d'argent colloïdal ont été étudiées en utilisant les mesures DLS, TEM et SEM. Cette étude a montré que les nanoparticules d'argent en suspension dans une solution aqueuse, qui ont été produites par la technique actuelle en trois étapes, étaient presque sphériques, leur taille moyenne étant de $7,3 \pm 3,1$ nm. Il a été démontré que nanoparticules d'argent synthétisées par la méthode proposée étaient suffisamment stables pendant au moins 7 ans, même sous conditions ambiantes.

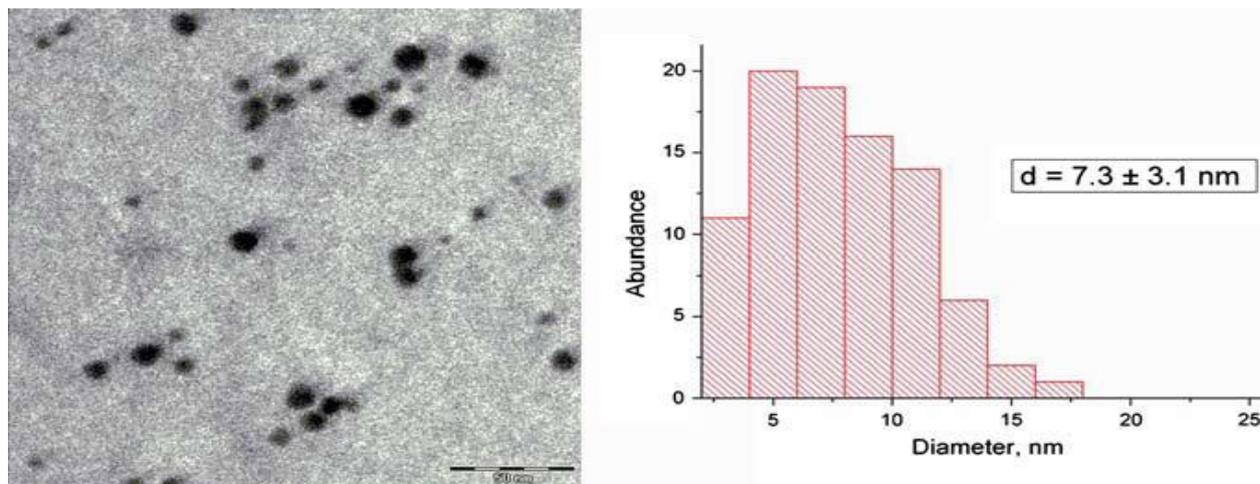


Figure 2.11 : Image TEM typique et distribution des tailles de nanoparticules d'argent obtenues après l'étape III.

La méthode d'électrochimie de synthèse des nanoparticules d'argent présentée fournit une voie de traitement efficace pour la fabrication de solutions colloïdales de nanoparticules d'argent dans la gamme de concentration de 20 à 40 mg / L ou des nanoparticules d'argent.

Dans d'autres travaux, en 2008, C. LIAO et al [54] ont utilisé de l'ESD (décharge électrique par étincelle) pour préparer des nanoproducts. Cette méthode peut traiter des matériaux super durs (électrodécharge équipement d'usinage) dans les premiers stades. La solution d'argent colloïdale a été préparée avec succès en utilisant ESD sans tensioactifs, ce qui est différent du processus chimique traditionnel avec certains agents chimiques toxiques qui peuvent influencer l'efficacité antibioactivité de la colloïdale expérience d'argent.

Elles utilisent comme Matériaux : Fils d'argent (Gredmann, 99,99%) 1mm de diamètre comme électrodes et immergés dans de l'eau désionisé.

Le système de décharge électrique par étincelle (ESDS) représenté sur la figure 2.12, se compose de cinq parties principales: (i) deux électrodes en argent de 1mm de diamètre, (ii) un système de servocommande qui maintient une distance constante entre les électrodes, (iii) un système d'alimentation qui commande les paramètres ESDS, (iv) un récipient en verre avec un porte-électrode et l'eau désionisé pour recueillir les colloïdes d'argent, (v) un système d'agitation avec agitateur magnétique et barre d'agitation.

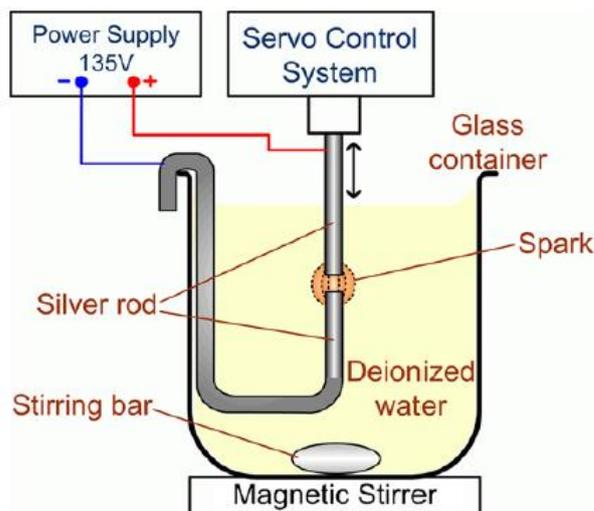


Figure 2.12 : Schéma du système de décharge par étincelle électrique (ESDS).

Les caractéristiques des nanocolloïdes sont étroitement liées à des paramètres de décharge électrique. Pendant la décharge, la tension, le courant, le diélectrique fluide et la température ambiante ont influencé la concentration du colloïde de nanoparticule d'argent et de la taille des particules.

La solution transparente se transforme en jaune pâle, puis la suspension en argent est créée. La distribution de taille des nanoparticules d'argent calculées à partir de l'image TEB (Figure 2.13). Comme on le voit, les particules d'Ag avec une taille dans la gamme de 5 à 55 nm (figure 2.14).

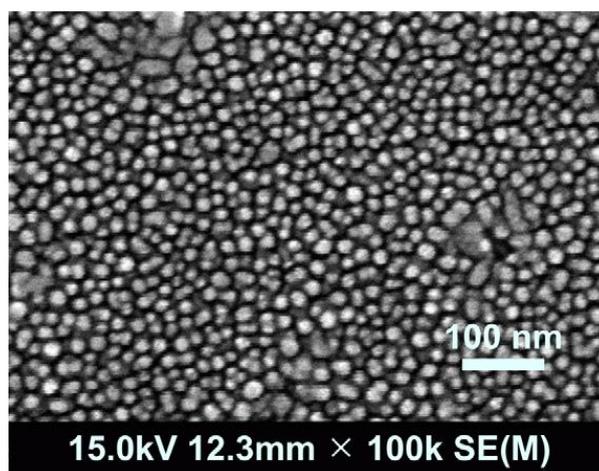
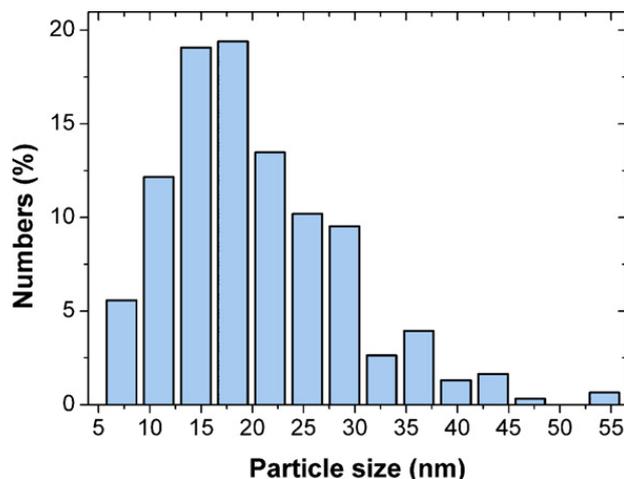


Figure 2.13: Image MEB des nanoparticules d'argent



Figur 2.14 : Distribution granulométrique nanoparticules d'argent (TEM).

L'effet antimicrobien de l'argent colloïdal préparé par ESDS sur *Staphylococcus aureus* a également été étudié, le résultat obtenu, montre que lorsque l'argent colloïdal a une concentration d'argent ionique supérieure à 30 ppm, sa puissance antibactérienne est suffisamment forte pour éliminer *Staphylococcus aureus*. En outre, il a été constaté que le pouvoir antimicrobien d'une solution est directement lié à son niveau de concentration en ions argent.

Dans cette article une nouvelle méthode simple (décharge électrique par étincelle) a été développé pour la production des nanoparticules d'argent sans tensioactifs ni stabilisants sont caractérisé comme un colloïde stable et peut être maintenu dans une étable suspension dans des flacons en verre scellés dans des conditions ambiantes pendant au moins un an et demi.

2.5.2.2.3. Réduction par irradiation micro-ondes, radiolyse, photochimie et sonochimie

Lors des réactions de réduction par radiolyse, photolyse et sonochimie, des molécules excitées sont produites en solution formant ainsi des électrons et/ou des radicaux qui vont ensuite réduire les ions métalliques.

Pour la radiolyse et la photochimie, les irradiations électromagnétiques produisent des espèces réductrices qui vont à leur tour réagir avec les précurseurs pour former des nanoparticules.

A. La réduction par photochimie :

La réaction se déroule dans l'eau ou l'éthylène glycol par irradiation continue d'ondes UV. Elle permet de synthétiser des nanoparticules par photo irradiation d'une solution de sel métallique en présence de poly (vinyle alcool) (PVA) ou de polyvinylpyrrolidone (PVP). Au cours de cette réaction, le sel d'argent absorbe la lumière UV et génère un état électronique excité et réagit avec le réducteur. Le sel métallique est réduit graduellement en ion pour ensuite, former les atomes. Ces atomes vont jouer le rôle de site de nucléation pour la croissance des nanoparticules. Le polymère régulateur de surface (PVP ou PVA) se lie à la surface des particules l'isolant des ions, de l'aggrégation et stoppant ainsi par la même occasion la croissance des particules. Le polymère pourrait avoir des interactions sélectives entre les différents plans cristallins de la nanoparticule favorisant ainsi la croissance suivant une direction tout en réduisant la croissance dans une autre direction. Ainsi, il devient possible de contrôler la taille et la forme des particules en variant les concentrations du sel métallique et du polymère [55-56].

Selon les travaux de Angshuman Pal et al en 2008 [57], ils ont étudié la synthèse de l'argent colloïdal en utilisant l'éthanol comme agent réducteur.

Les nanoparticules d'argent ont été préparées par irradiation par micro-ondes d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) dans de l'éthanol utilisant la polyvinylpyrrolidone (PVP) comme agent stabilisant.

Dans une procédure typique, 10 ml de solution éthanolique à 1% (p / v) de PVP et 0,2 ml d' AgNO_3 0,1 M ont été prélevés dans une fiole conique fermée de 25 ml et placés dans un four à micro-ondes fonctionnant à 100% de la puissance de 800 W et de la fréquence 2450 MHz pendant 5s. La solution incolore est instantanément devenue jaune pâle, indiquant la formation de nanoparticules d'argent.

Les distributions de taille, forme et granulométrie ont été déterminé à l'aide d'un microscope électronique, Des échantillons ont été préparés pour l'analyse TEM en plaçant une goutte de la solution sur une grille en cuivre enduit de carbone et séchage à l'air. Image TEM montre les particules sphériques de 10 ± 5 nm de diamètre. Les particules étaient observées comme étant hautement monodispersé et uniformément réparti.

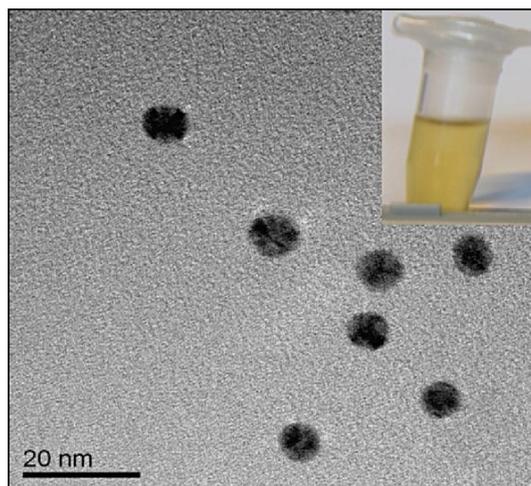


Figure 2.15 : Image TEM des nanoparticules d'argent. L'encart montre la photographie numérique de nanoparticules d'argent stabilisées par PVP dans un milieu éthanol.

Le TEM haute résolution l'image de ces nanoparticules d'argent (Figure 2.19) révèle un caractère cristallin et les orientations ordonnées des franges du réseau. L'énergie la spectroscopie aux rayons X dispersive (EDX) (Fig. 2.17) confirme la formation de particules d'argent. Le spectre EDX a été tiré d'un assemblage de nanoparticules d'Ag. Le signal de Cu provient de la grille Cu recouverte de carbone.

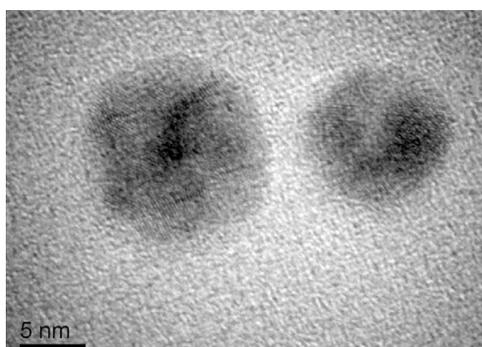


Figure 2.16: Image TEM haute résolution de nanoparticules d'argent.

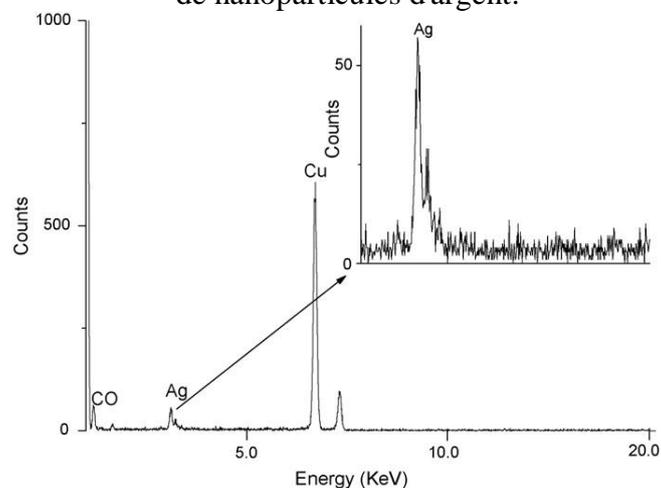


Figure 2.17 : Rayons X à dispersion d'énergie pour les nanoparticules d'argent.

Cette technique de synthèse rapide peut être une méthode prometteuse pour la préparation de produits hautement monodispersés nanoparticules d'argent sphériques et qui peuvent être applicable à d'autres métaux nobles aussi.

B. La sonochimie :

La sonochimie est la chimie assistée ou provoquée par l'effet des ultrasons. Un liquide soumis à un passage d'ondes sonores développe des microcavités dont le volume augmente et diminue alternativement selon la fréquence du champ appliqué. Puisque les échanges de chaleur entre ces microcavités et le milieu sont relativement lents, il s'y développe des températures et des pressions très élevés. Ils sont par conséquent des sièges de réactions bien particulières mettant en œuvre des radicaux et des espèces excités qui vont réduire le précurseur métallique [58]. La sonochimie est une méthode attractive pour la préparation de nanoparticules métalliques en présence de polymères tels le PVP et le PEG jouant ici le rôle de stabilisant [59].

C. La réduction par irradiations microondes :

Cette méthode simple et rapide permet d'obtenir des nanoparticules à de faibles températures et pressions. Elle est très utilisée pour la synthèse à grande échelle minimisant les effets de gradient de température [60].

M. Karsheva et al en 2011 [61] ont synthétisé de nanoparticules d'argent par voie micro-onde et les ont intégré dans des feuilles de cellulose pour des applications agroalimentaires. Ils ont préparés une solution aqueuse avec le nitrate d'argent (AgNO_3) dans de l'eau déionisée et L'éthanol (réducteur) Ensuite rajouté une goutte de solution aqueuse d'ammoniac 25 % (Stabilisateur, étant beaucoup moins cher par rapport au PVP), L'agitation a été réalisée à l'aide d'un mélangeur magnétique jusqu'à ce que la totalité du nitrate soit dissoute dans les solvants. Ensuite, ils ont rajouté une solution aqueuse d'ammoniac 25 % g goutte à goutte, jusqu'à que la solution redevient limpide et le précipité disparaisse complètement. La solution ainsi obtenue a été ensuite chauffée entre 10 et 14 minutes dans un four micro-onde.

La couleur de la solution change au jaune-pâle au bout de 7 minutes pendant le chauffage au four micro-onde, la couleur jaune des solutions colloïdales obtenues représente une évidence

claire pour la formation des nanoparticules d'argent. Ils ont aussi réalisé des analyses microscopiques à l'aide d'un microscope. L'équipe a remarqué la présence de particules et d'agglomérats d'une taille supérieure à $1\ \mu\text{m}$ dans l'ensemble des solutions observées (Figure 2.18).



Figure 2.18 : Présence de particules d'argent dans les solutions.

Ils ont effectué des analyses microbiologiques afin de déterminer l'efficacité des feuilles de cellulose contenant des nanoparticules d'argent pour une utilisation comme des emballages pour les produits alimentaires. Dans des boîtes de Petri (\varnothing 85 mm) stériles, ils ont coulé de l'agar, enrichi en milieu de culture Lysogeny broth – LB sur lequel ils ont déposé les feuilles de cellulose (Figure 2.20). Les surfaces de cellulose ont été ensuiteensemencées avec un inoculum de la souche bactérienne *Escherichia coli* LE392 et les boîtes ont été placées dans une étuve à 37°C pendant au moins 72 heures.

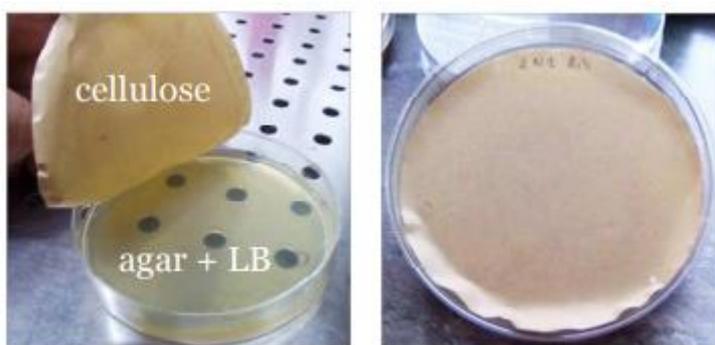


Figure 2.19 : Boîtes de Petri avec des feuilles de cellulose posées sur l'agar enrichi en milieu LB.

Des feuilles de cellulose ont été préparées avec trois différentes concentrations en nanoparticules d'argent. L'échantillon 0 sert pour témoin et ne contient pas de nanoparticules. Les boîtes de Pétri témoin présentent un développement bactérien (Figure 2.20). En effet, ils ont observé la présence de colonies (zones colorées luisantes) ainsi qu'une odeur spécifique. Sur les autres boîtes contenant les feuilles de cellulose préparées avec des nanoparticules d'argent, ils ont constaté l'absence de tel développement, même sur ceux contenant de petites quantités de nanoparticules d'argent (Figure 2.20). Nous pouvons donc conclure que ces feuilles ne laissent pas passer les bactéries.

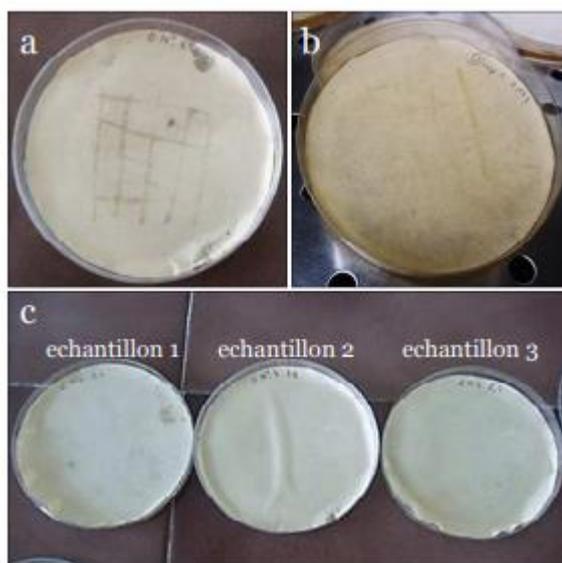


Figure 2.20 : Développement bactérien sur les boîtes témoin (a et b).
Absence de bactéries sur les échantillons de cellulose préparés avec des nanoparticules d'argent

Les tests antibactériens affirment que les bactéries ne peuvent pas se développer sur les films de cellulose, même sur ceux contenant de petites quantités de nanoparticules d'argent. Ils ont intégré les nanoparticules ainsi obtenues dans des structures de cellulose afin de concevoir de nouveaux types d'emballages garantissant un effet antibactérien aux produits alimentaires grâce aux propriétés bactéricides de l'argent.

En conclusion, les synthèses par réduction chimiques permettent d'obtenir par des conditions réactionnelles et des stratégies très variables des particules ayant la même morphologie. De même, des particules possédant une grande variété de morphologie peuvent également être obtenues sous certaines conditions de synthèse. Les traces de solvants

organiques ou de molécules toxiques aux alentours des nanoparticules limitent parfois leur utilisation dans certains domaines d'applications.

2.5.3. Procédés d'élaboration de nanoparticules par les méthodes biologiques (Biosynthèse)

La biosynthèse est présentée comme méthode alternative aux méthodes chimiques et physiques. Par conséquent, des efforts ont été réalisés pour la synthèse de nanoparticules à partir de matériaux biologiques en milieu aqueux. C'est ainsi que la citronnelle [62], les feuilles de thé [63], les algues [64], les cellules humaines [65], les champignons, les microorganismes [66] et les protéines ont été utilisées pour synthétiser des nanoparticules de formes et de tailles variées. Cependant, par cette approche, il est très difficile de contrôler la composition chimique et la pureté des particules obtenues.

2.5.3.1. Réduction par des substances naturelles

Introduite pour la première fois par Jose-Yacaman et al en 2002 [67], la biosynthèse basée sur les extraits de plantes a reçu une attention particulière comme étant une alternative simple et viable aux procédés chimiques et physiques. Ainsi la transformation des ions chloroaurate et argent en nanoparticules de tailles et de formes très variées est possible en présence d'extraits de feuilles de géranium, de Margousier (arbre de Neem), d'Aloès vera [68], ou de citronnelle. Cette approche est très prometteuse comme méthode alternative aux méthodes conventionnelles de synthèse des nanoparticules. De plus, certains actifs pharmacologiques sont contenus dans les extraits des plantes utilisées pour la synthèse de ces nanoparticules conférant ainsi aux particules obtenues par cette méthode des propriétés médicales très intéressantes [69].

Une méthode verte simple, rapide et efficace pour la synthèse des nanoparticules d'argent a été développée par **M. Karsheva et al en 2018 [70]**, ils ont utilisé des extraits de quatre plantes médicinales : les fleurs de *Tilia cordata*, *Matricaria chamomilla*, *Calendula officinalis* et *Lavandula angustifolia*, agissant comme agents réducteurs et coiffants. Le nitrate d'argent a été utilisé comme précurseur. Ensuite, ils ont étudié l'effet de l'exposition au soleil et / ou le traitement par sonication sur le processus de synthèse.



Figure 2.21 : Plantes utilisées dans la synthèse des nanoparticules d'argent.

Les extraits aqueux des plantes ont été préparés séparément et placés dans de l'eau distillée bouillante sous agitation magnétique pendant 15 min. Les extraits sont refroidis et puis filtrés. Ensuite ils sont ajoutés au nitrate d'argent (Une concentration précise de 5 mM) dans de l'eau distillée sous vigoureuse agitation magnétique à la température ambiante.

Les différents échantillons (contenant les extraits de *Tilia cordata*, *Matricaria chamomilla*, *Calendula officinalis* ou *Lavandula angustifolia* respectivement) sont préparés séparément par une addition lente l'extrait aqueux à la solution de sel d'argent en remuant. Les échantillons ont été exposés à la lumière naturelle du soleil irradiation pendant 1 h. À ce stade, la solution incolore du mélange a pris une couleur jaune-brun intense.

Les quatre extraits de fleurs végétales montrent une réduction et capacité de stabilisation pour la synthèse de nanoparticules d'argent à température ambiante.

Les UV-Vis correspondants les spectres d'absorption (Figure 2.22) montrent un plasmon de surface bandes d'absorption avec des maxima à environ 436 nm, 448 nm, 440 nm et 432 nm, respectivement. Ils correspondent à la résonance plasmonique de surface typique (SPR) des électrons conducteurs des nanoparticules d'argent surface. De plus, l'évolution des AgNPs des solutions colloïdales sont étudiées en mesurant les UV-Vis spectres pendant 24 h de temps de réaction. Comme le montre la Figure 2.22, l'absorbance du pic est amplifiée, indiquant que la quantité des nanoparticules d'argent augmente.

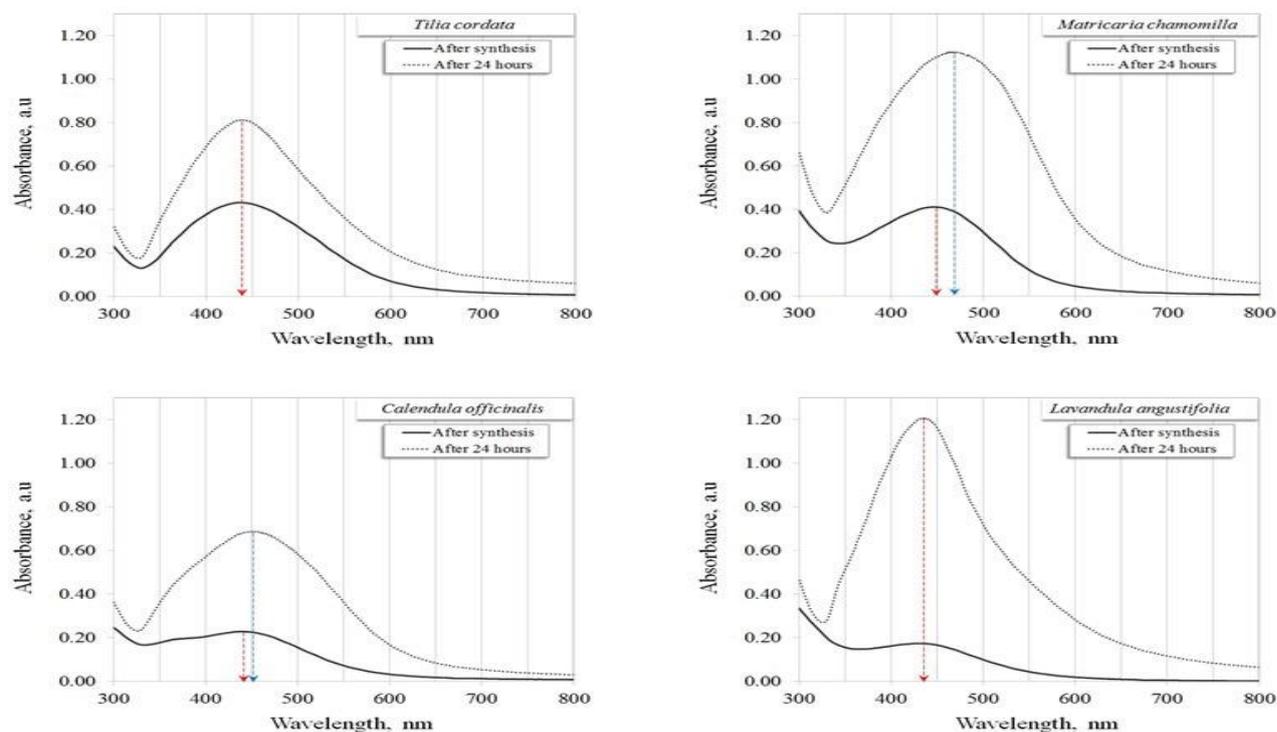


Figure 2.22 : Évolution des spectres UV-Vis des AgNPs synthétisés.

La taille, la forme et le degré d'agglomération des AgNPs sont tout à fait évidents à partir des images TEM de différents grossissements. Les résultats montrent que les particules sont sphériques avec une taille moyenne d'environ 20 nm.

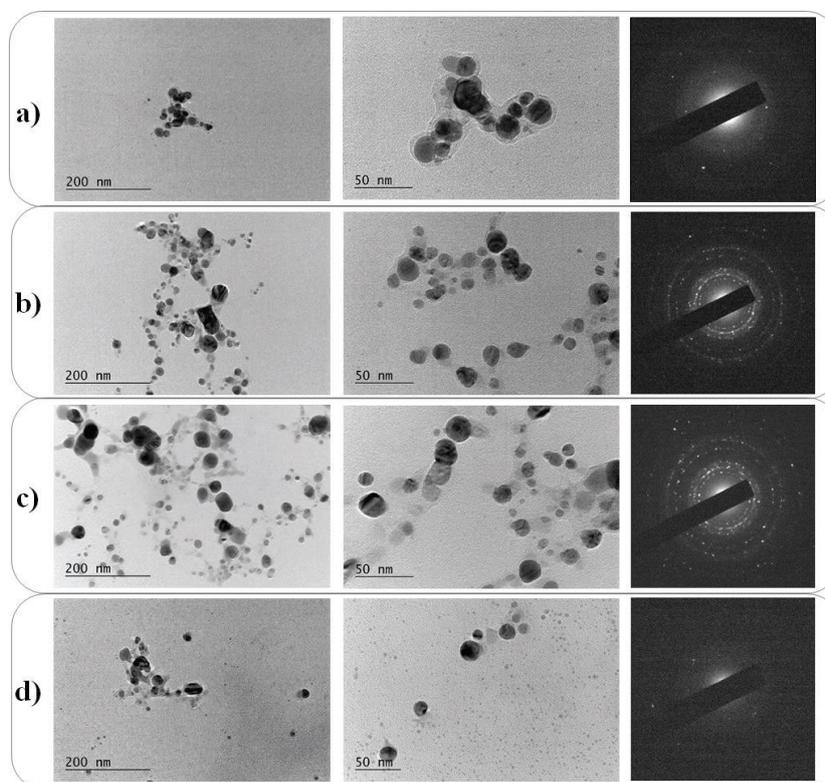


Figure 2.23 : Image TEM de synthèse de nanoparticule d'argent par l'extrait des plantes.

La méthode proposée pourrait être facilement mise en œuvre pour tout type d'application scientifique ou industrielle en raison de sa nature rentable.

Quatre extraits de fleurs végétales montrent une réduction et capacité de stabilisation pour la synthèse de nanoparticules d'argent à température ambiante. La méthode proposée pourrait être facilement mise en œuvre pour tout type d'application scientifique ou industrielle en raison de sa nature rentable.

Les études de Z. Yixia et al en 2010 [71] ont présenté les effets antibactériens synergiques de nanoparticules l'argent e l'Aloe Vera.

Ils rapportent une solution écologique, pratique et économique pour obtenir de grandes quantités d'NPsAg @ AV par réduction des ions argent avec extrait d'Aloe Vera à température ambiante. Le matériau présentait une excellente biocompatibilité et caractéristiques antibactériennes contre E. coli. Les enzymes et les protéines de grandes molécules dans l'extrait d'Aloe vera pourraient contrôler la taille et la forme des NP qui conduisent à la formation des NPS Ag sphérique [72], qui a été affiché sur la figure 2.24.

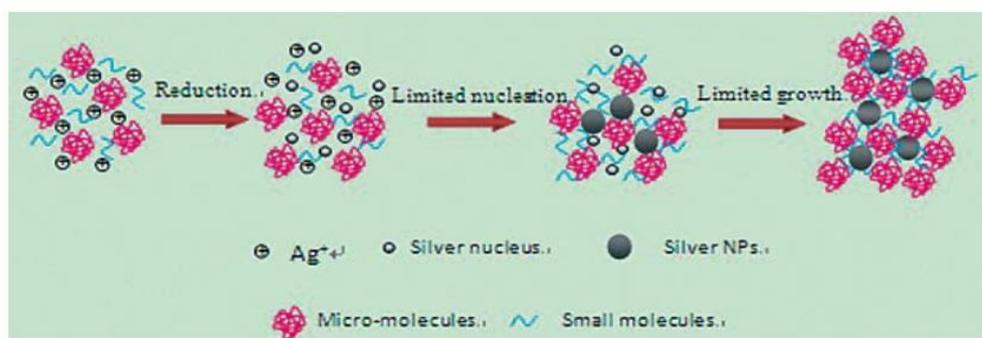


Figure 2.24 : Représentation schématique du processus de formation d'Ag NPs dans une solution d'Aloe Vera.

Une grande quantité d'Argent a été ajoutée à l'extrait d'Aloe Vera qui contient de nombreuses petites et grandes molécules actives. D'une part, les molécules biologiques pourraient agir comme réducteur pour réduire Ag^+ en NPsAg. Et d'autre part, ils étaient également responsables de la stabilisation des nanoparticules résultantes.

Les hybrides NPsAg @ AV ont été synthétisés en utilisant les extraits d'Aloe Vera. L'image Microscopie électronique en transmission (TEM) a révélé que les hybrides NPsAg @ AV

étaient principalement sphériques avec une moyenne de 25 nm de diamètre. La nature cristalline des hybrides AgNPs @ AV a été confirmée par étude de diffraction des rayons X (DRX) de la figure 2.25.

Les pics de diffraction à $\angle 38,03^\circ$, $\angle 46,18^\circ$, $\angle 64,6^\circ$ et $\angle 77,18^\circ$ correspondent aux facettes {111}, {200}, {220} et {311} respectivement de la structure cristalline.

Le pic correspondant au plan {200} est plus intense que les autres plans, suggérant que le plan {200} est prédominant orientation [73].

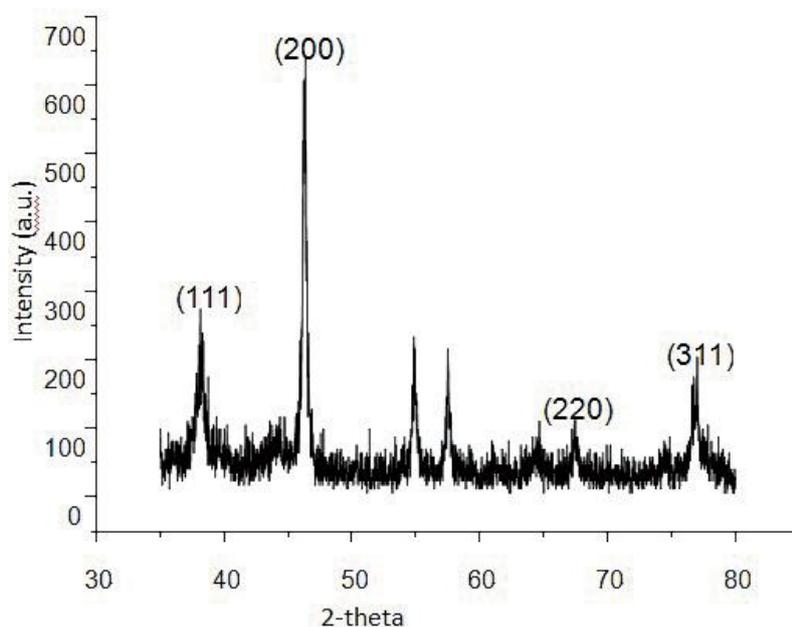


Figure 2.25 : Modèle DRX des hybrides AgNPs @ Aloe Vera.

Dans l'étude, ils ont proposé un mécanisme possible pour interpréter l'effet antibactériens des hybrides NPsAg @ AV sur E. coli. La nanostructure Ag elle-même détermine les fortes activités antibactériennes.

l'Aloe Vera s'est montré génotoxique sur E. coli [74], mais sa capacité à percer la paroi cellulaire n'était pas aussi fort que les NP. Puisque les hybrides NPsAg @ AV pourraient contiennent des molécules actives d'Aloe Vera autour d'eux, NPsAg @ AV pourrait servir de «véhicule porteur» pour aider le transfert des molécules actives d'Aloe Vera à travers la paroi cellulaire pour exercer actions génotoxiques sur E. Coli conduisant à l'inactivation des organismes.

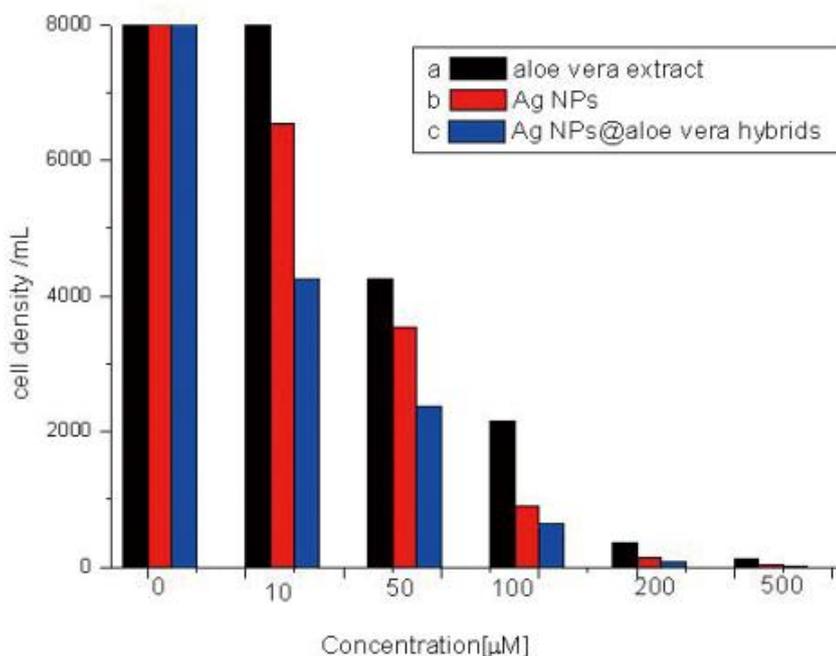


Figure 2.26 : Comparaison de l'activité antimicrobienne de différentes concentrations
 (a) extrait d'Aloe Vera, (b) AgNPs lavés par l'extrait d'Aleo Vera,
 (c) Ag NPs @ hybrides d'Aloe Vera.

L'équipe de Z. Yixia décrivent une solution facile, durable et respectueuse de l'environnement et un processus à faible coût pour préparer les NP en réduisant la solution de nitrate d'argent avec extrait d'Aloe Vera. L'expérience peut être facilement étendue à production industrielle. En plus d'être écologique bénin et bon biocompatible des produits finis, ils mettent en place un point innovant qui est d'utiliser les effets antibactériens synergiques par criblage et peignage différents extraits de plantes médicinales naturelles et NPsAg. Ils supposent que l'activité synergique est la même.

Conclusion

L'objectif principal de ce travail est de proposer des méthodes de synthèses d'argent colloïdal (des nanoparticules métalliques d'argent) tel que la méthode physique par ablation laser, la méthode chimique (colloïdal) par réduction chimique, électrochimique et irradiation par microonde et photochimie et enfin la méthode biologique par des substances naturelles. L'argent colloïdal est utilisé dans de nombreuses technologies et incorporées dans un large éventail de produits de consommation qui tirent parti de leurs propriétés optiques, catalytiques et antibactériennes.

Les méthodes physiques, permettent d'obtenir des nanoparticules d'argent qui ne contiennent pas de contaminants chimiques et des distributions de tailles uniformes. Cependant, ils présentent certains inconvénients tels qu'une faible productivité et une consommation d'énergie élevée.

Les méthodes colloïdales (chimique) permettent de préparer de grandes quantités de produits et sont adaptées à la production de nanoparticules. Ces méthodes sont basées sur des principes assez simples bien qu'il reste difficile à contrôler certaines réactions de façon uniforme. Elles présentent l'avantage d'être assez peu coûteuse et nécessite moins d'énergie. Les traces de solvant organique ou de molécules toxiques aux alentours des nanoparticules limitent parfois leur utilisation dans certains domaines d'applications.

De nos jours, on se dirige beaucoup plus vers une chimie verte c'est-à-dire une chimie qui utilise peu ou pas du tout de produits toxiques et nocifs pour l'environnement. C'est dans cette optique que des chercheurs ont mis au point des méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques s'inspirant des systèmes biologiques. Les méthodes biologiques utilisées pour synthétiser des nanoparticules de formes et de tailles variées. Cependant, par cette approche, il est très difficile de contrôler la composition chimique et la pureté des particules obtenues. De plus, le mécanisme réactionnel est loin d'être établi.

La caractérisation de ces nanoparticules d'argent synthétisées a été réalisée en associant des méthodes de caractérisation de surface telles que l'UV-visible, Microscopie électronique en transmission, Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction aux rayons X (DRX).

En perspective, nous proposons de synthétiser des nanoparticules par des procédés chimiques différents ensuite tester leurs effets biologique et enfin les utiliser dans des formulations pharmaceutique cibles

Référence

- [1] B.RIM, l'argent colloïdal, antibiotique prometteur ? Thèse de doctorat, UNIVERSITE MOHAMMED V DE RABAT, 2018.
- [2] F.GOLDMAN, une arme secrète contre la maladie, argent colloïdal, diffusion livres, BP734, Ed LeLotus d'Or, ISBN 2-9511714-5-5; 2004: 20-1.
- [3] Anne-Sophie Grosset-Janin. Pansements à l'argent et pratique officinale. Sciences pharmaceutiques. 2007.
- [4] G.V. James, Water Treatment, fourth Edition, CRC Press, 1971, p.38.
- [5] Canavy Bertrand. Best of des thérapies remarquables. Broche 2014 ; p 57.
- [6] Perros, Jeanne: L'argent Colloïdal, un remède en or. – L'antibiotique naturel et son utilisation, livre, 2011.
- [7] Agueniou Argent Vital: Argent colloïdal: histoire et origine de l'argent colloïdal, (doucement internet) ,2009.
- [8] Freundlich, [Herbert], The Elements of Colloidal Chemistry (trad. anglaise), Methuen & Co, London 1925.
- [9] Chaw KC M.Manimaran, Francis E H Tay. Role of silver ions in destabilization of inter-molecular adhesion forces measured by atomic force microscopy in Staphylococcus epidermidis biofilms. Antimicrob Agents Chemother; 49(12): 4853-9. 2005.
- [10] Nakamaru-Ogiso E, Hongna H, Matsuno-Yagi A. Structure of the Hydrophilic Domain of Respiratory Complex I from Thermusthermophilus. FEBS Letters; 584(5): 8838. 2010.
- [11] Q. L. Feng ,J. Wu ,G. Q. Chen , F. Z. Cui T. N. Kim ,J. O. Kim. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus. J Biomed Mater Res; 52(4):662-8. 2000.
- [12] Luo C, Zhang Y, Zeng X, Zeng Y, Wang Y, The Role of Poly(ethylene glycol) in the Formation of Silver Nano-particles J. Coll. and Inter. Science, 288, 444, 2005.
- [13] M.P. Pileni, Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies, Langmuir, 13, 3266-3276, 1997.
- [14] D. Ballottin, S. Fulaz, M.L. Souza, P. Corio, A.G. Rodrigues, A.O. Souza, P.M. Gaspari, A.F. Gomes, F. Gozzo, L. Tasic, Elucidating protein involvement in the stabilization of the biogenic silver nanoparticles, Nanoscale Res. Lett., 11, 2013, 313, 2013.
- [15] R. Almeida de Matos, L.C. Courrol, Biocompatible silver nanoparticles prepared with amino acids and a green method, Amino acids, 49, 2, 379-388, 2017.

- [16] K. Gudikandula, S.C. Maringanti, Synthesis of silver nanoparticles by chemical and biological methods and their antimicrobial properties, *J. Exp. Nanosci.*, 11, 9, 714-721, 2016.
- [17] N. Sahu, D. Soni, B. Chandrashekhar, D.B. Satpute, S. Saravanadevi, B.K. Sarangi, R.A. Pandey, Synthesis of silver nanoparticles using flavonoids: hesperidin, naringin and diosmin, and their antibacterial effects and cytotoxicity, *Int. Nano Lett.*, 6, 3, 173-181, 2016.
- [18] H.M. El-Rafiea, M.H. El-Rafieb, M.K. Zahran, Green synthesis of silver nanoparticles using polysaccharides extracted from marine macro algae, *Carbohydr. Polym.* 96, 2, 403-410, 2013.
- [19] P.B. Raja, A.A. Rahim, A.K. Qureshi, K. Awang, Green synthesis of silver nanoparticles using tannins, *Mater. Sci. Pol.*, 32, 3, 408-413, 2014.
- [20]. Z.R. Mashwani, M.A. Khan, T. Khan, A. Nadhman, Applications of plant terpenoids in the synthesis of colloidal silver nanoparticles, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 234, 132-141, 2016.
- [21] H. Stafford Hatfield, *Capillary and colloid chemistry*: Methuen and Co., Ltd., 1926.
- [22] Francis Key and George Maas, *Ions, Atoms and Charged Particules*, article, 2001.
- [23] G. Merga, R. Wilson, G. Lynn, B. H. Milosavljevic, D. Meisel, Redox Catalysis on "Naked" Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem* 12220-12226, 2007.
- [24] A. D. McFarland, R. P. Van Duyne, Single Silver Nanoparticles as Real-Time Optical Sensors with Zeptomole Sensitivity, *Nano letters*, 1057-1062, 2009.
- [25] M. Bosetti, A. Masse, E. Tobin, M. Cannas, Comparative Study of Synergistic Effects of Antibiotics with Triangular Shaped Silver Nanoparticles, Synthesized Using UV-Light Irradiation, on *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*, 23, 887-892, 2002.
- [26] M. Cho, H. Chung, W. Choi, J. Yoon, Different inactivation behaviors of MS-2 phage and *Escherichia coli* in TiO₂ photocatalytic disinfection. 270 -275, 2005.
- [27] S. Y. Yeo, H. J. Lee, S. H. Jeong, Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect, *J. Mater. Sci.* 38(10) (2003) 2143.
- [28] *Comprehensive Organic Chemistry*, Pergamon Press, New York.
- [29] P. Dibrov, J. Dzioba, K. Gosink, C. Häse. Chemiosmotic mechanism of antimicrobial activity of Ag (+) in *Vibrio cholerae*. *Antimicrob Agents Chemother*; 46(8): 2668-70. 2002.
- [30] P. Aguilar, B. Jiménez, C. Maya, T. Orta de Velasquez, V. Luna. Disinfection of sludge with high pathogenic content using silver and other compounds. *Water Sci Technol*; 54(5) : 179-87. 2006.
- [31] Des recommandations pour prévenir l'ophtalmie néonatale. Comité des maladies infectieuses et d'immunisation. *Pediatrics & Child Health*; 7(7): 485-8. 2002.

- [32] Michael A. Butkus, Michael P. Labare, Jeffrey A. Starke, King Moon, Mark Talbot. Use of aqueous silver to enhance inactivation of coliphage MS-2 by UV disinfection. *Appl Environ Microbiol*; 70(5): 2848-53. 2004.
- [33] T. Yaguchi, K. Takizawa, H. Taguchi, R. Tanaka, T. Kubota, Y. Kubota, M. Kubota, K. Fukushia. Anti-fungal activity of the novel adduct, GX-95, of silver with nanometer-scale particles to peptidichydrolysates from collagen. *Nippon Ishinkin Gakkai Zasshi*; 48(2): 97-100. 2007.
- [34] S. Zhang, D. G Ahearn, C. Mateus, S.A. Crow Jr. In vitro effects of Ag⁺ on planktonic and adhered cells of fluconazole resistant and susceptible strains of *Candida albicans*, *C. glabrata* and *C. krusei*. *Biomaterials*; 27(13): 2755-60. 2006.
- [35] R. Viswanatha, D. Sarma, Growth of Nanocrystals in Solution. In *Nanomaterials Chemistry*, Wiley-VCH; pp 139-170. 2007.
- [36] E. I. Alarcon, I. Udekwu, *Silver Nanoparticle Applications in the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices*. Springer International Publishing Switzerland 2015.
- [37] M.k. Spreng, Leaf Extract: An Efficient Green Multifunctional Agent for the Controlled Synthesis of Au Nanoparticles, *Sustainable Chem. Eng.* 2, 652-664, 2014.
- [38] Mahendra Rai, Clemens Posten. *Green Biosynthesis of Nanoparticles Mechanisms and Application*, 2013.
- [39] Kelly et al, The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment, *Journal of Physical Chemistry B* 107(3): 668-677, 2003.
- [40] Shin Y, Bae I-T, Arey BW, Exarhos GJ, Facile stabilization of gold-silver alloy nanoparticles on cellulose nanocrystal. *The Journal of Physical Chemistry C* 112(13) :4844-4848, 2008.
- [41] A. Andrieux Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métalloorganiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques. *Chimie théorique et/ou physique*. - Ledier. thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [42] K. J. Klabunde, H. F. Efner, L. Satek and W. Donley, Preparation of an extremely active magnesium slurry for Grignard reagent preparations by metal atom-solvent cocondensations, *J. Organomet. Chem*, 71, 309-313, 1974.
- [43] D. Werner, S. Hashimoto, T. Tomita, S. Matsuo and Y. Makita, In-Situ Spectroscopic Measurements of Laser Ablation-Induced Splitting and Agglomeration of Metal Nanoparticles in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 112 C, 2008.

- [44] PYATENKO et al. Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water, pages 803–806, 2004.
- [45] M. Fraday, X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light, vol 147, 1857.
- [46] D.E. Djoumessi Lekeufack. Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique : perspective en photocatalyse, these de doctorat Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français.
- [47] M.Brust ,M. Walker, D.Bethell, J. Schiffrin and R. Whyman , Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 801-802, 1994.
- [48] K Wikander, C. Petit,K. Holmberg, and Marie-Paule Pileni,Size Control and Growth Process of Alkylamine-Stabilized Platinum Nanocrystals: A Comparison between the Phase Transfer and Reverse Micelles Methods, Langmuir 22 , 10 ,2006.
- [49] A. Demortiere, C. Petit, First Synthesis by Liquid–Liquid Phase Transfer of Magnetic $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$ Nanoalloys,Langmuir ,23,16 ,2007.
- [50] Jun Yang, Jim Yang Lee and Jackie Y. Ying , Phase Transfer and its applications in nanotechnology, Chem. Soc. Rev, 40, 1672–1696, 2011.
- [51] Luo C, Zhang Y, Zeng X, Zeng Y, Wang Y, “The Role of Poly(ethylene glycol) in the Formation of Silver Nano-particles”. J. Coll. and Inter. Science, 288, 444, (2005).
- [52] C. Bon,J. Piard,S. Zimmer,C.Yannis , Synthèse et détermination de la taille de nanoprismes d'argent, Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris, 2017.
- [53] Rashid A. Khaydarov ,R. Khaydarov,,O.Gapurova,Y.Estrin, Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles, Journal of Nanoparticle Research 11:1193–1200.(2009..
- [54] D.C.Tien,Kuo-Hsiung Tseng,Chih-Yu Liao,Tsing-Tshih Tsung , Identification and quantification of ionic silver from colloidal silver prepared by electric spark discharge system and its antimicrobial potency study, J. Alloys Compd. (2008).
- [55] Han. M. Y and Quek. C. H., Photochemical Synthesis in Formamide and Room-Temperature Coulomb Staircase Behavior of Size-Controlled Gold Nanoparticles, Langmuir, 16, 362-367, 2000.
- [56] Pietrobon. B and Kitaev. V., Photochemical Synthesis of Monodisperse Size-Controlled Silver Decahedral Nanoparticles and Their Remarkable Optical Properties, Chem. Mater, 20, 5186-5190, 2008.

- [57] A. Pal, S. Shah, S. Devi, Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using ethanol as a reducing agent (reduction by photochemistry), *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 530–532.
- [58] Suslick. K. S, Hammerton. D. A and Cline. R. E., Sonochemical hot spot, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 5641-5642, 1986.
- [59] Nemamcha. A, Rehspringer. J-L and Khatmi. D., Synthesis of Palladium Nanoparticles by Sonochemical Reduction of Palladium(II) Nitrate in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B.* 110, 383- 387, 2006.
- [60] Kundu. S, Wang. K and Liang. H., Size-Controlled Synthesis and Self-Assembly of Silver Nanoparticles within a Minute Using Microwave Irradiation, *J. Phys. Chem. C*, 113, 134-141, 2009.
- [61] I. Hinkov, S. Diankov, M. Karsheva, V. Lasheva, Synthèse de nanoparticules d'argent par voie micro-onde et leur intégration dans des feuilles de cellulose pour des applications agroalimentaires, *Revue de génie industriel*, 6, 16-22. 2011.
- [62] Shankar. S. S, Rai. A, Ankamwar. B, Ahmad. A. and Sastry. M., Biological synthesis of triangular gold nanoprisms, *Nat. Mater.*, 3, 482-488, 2004.
- [63] Gupta. N., Singh. H. P. and Sharma. R. K., Single-pot synthesis: plant mediated gold nanoparticles catalyzed reduction of methylene blue in presence of stannous chloride, vol 367, 102-107.
- [64] Singaravelu. G, Arockiamary. J. S, Kumar. V. G and Govindaraju. K., A novel extracellular synthesis of monodisperse gold nanoparticles using marine alga, *Sargassum wightii* Greville, 2007, 57, 97-101, 2010.
- [65] Anshup. A, Venkataraman. J. S, Subramaniam. C, Kumar. R. R, Priya. S, Kumar. T. R. S, Omkumar. R. V, John. A and Pradeep. T., Growth of gold nanoparticles in human cells, 21, 11562-11567, 2005.
- [66] Klaus T, Joerger. R, Olsson. E. and Grangvist. C-G., *Proc. Natl. Acad. Sci.* Silver-based crystalline nanoparticles microbially fabricated, P96, 13611-13614, 1999.
- [67] Gardea-Torresdey. J. L, Parsons. J. G, Gomez. E, Peralta-Videa. J, Troiani. H. E, Santiago. P and Jose-Yacamán. M., *Nano. Lett.* Formation and Growth of Au Nanoparticles inside Live Alfalfa Plants, 2, 397-401. 2002.
- [68] S. P Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad, M. Sastry, Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera plant extract, 22, 577-583, 2006.

- [69] Jiale, Q, Li ,D. Sun,Y. Lu , Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomum camphora* leaf, Vol 18, N 10 , 2007.
- [70] B. Mladenova, S. Diankov1 , M. Karsheva , S.Stankov , I.Hinkov plant mediated synthesis of silver nanoparticles using extracts from *tilia cordata* , *matricaria chamomilla* , *calendula officinalis* and *lavandula angustifolia* flowers, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* , 2018.
- [71] Y. Zhang, D.Yang, Y.Kong, X.Wang, O.Pandoli, G. GAO. Synergetic Antibacterial Effects of Silver Nanoparticles@Aloe Vera Prepared via a Green Method. *Nano Biomed. Eng*, 2(4), 252-257.DOI: 10.5101/nbe.v2i4.p252-257. 2010.
- [72].Marambio-Jones, C.; Hoek, E., A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *J. Nanopart. Res*, 12 (5), 1531-1551. Doi: 10.1007/s11051-010-9900-y. 2010.
- [73].Hart, L.; Van den Berg, A.; Kuis, L.; Van Dijk, H.; Labadie, R., An anti-complementary polysaccharide with immunological adjuvant activity from the leaf parenchyma gel of *Aloe vera*. *Planta Med*, 55 (6), 509-512. 1989.
- [74].Morones, J. R.; Elechiguerra, J. L.; Camacho, A.; Holt, K.; Juan B Kouri4, The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16 (10), 2346–2353. doi: 10.1088/0957-4484/16/10/059. 2005.

