

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



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

Intitulé du mémoire

Synthèse de l'argent colloïdal et ses applications

Présenté par :
KOBBI Nour el houda
BABA SLIMANE Farah

Encadré Par :
Pr CHEMAT-DJENNI Zoubida

Remerciements

Nous remercions le dieu créateur tout puissant qui nous a donné la santé et la volonté et la patience, et grâce à lui nous avons atteint ce stade avec ses soins et sa préservation pour nous.

Et après un merci spécial à nos parents et à notre famille pour l'effort et le soutien qui nous ont accompagnés tout au long de notre voyage d'étude

Nous remercions Pr CHEMAT-DJENNI Zoubida pour nous avoir accepté et pour son soutien et son aide et pour nous avoir ouvert les portes du laboratoire.

Ce fut un encouragement pour nous au milieu des difficultés que nous avons rencontrées dans notre projet.

Nous remercions sincèrement les membres du jury pour leur aimable évaluation et jugement sur ce travail.

Merci à tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin à mener à bien ce projet, en particulier les ingénieurs des laboratoires pour nous avoir soutenu avec du matériel et même certains doctorants.

Ce travail est le fruit d'une coopération et d'efforts et la conclusion d'années d'étude malgré ce que le monde traverse depuis la crise du Corona (covid19) nous avons fait face à toutes ces difficultés grâce à vous.

Merci à tous.

DEDICACE

Avec gratitude et grand amour je dédie ce travail à ma mère et Yama (ma tante) que dieu ait pitié d'elles grâce à elles, j'ai choisi la voie de la science et terminé mes études, elles sont ma motivation pour atteindre cette étape

C'était dans la balance de leurs bonnes actions, si dieu le veut.

Je dédie ce travail à ma petite famille, à mes frères, sœurs, tante et père, et je dédie mon travail à tous ceux qui mis dans mon cœur l'amour de ce domaine parmi eux les honorables professeurs (professeur OUZZANE , professeur CHEMAT c'était mon professeur qui m'a appris une matière chimie organique , professeur DJAGHDJAGH ,professeur AOUDJ..)et bien d'autres.

A mes amis qui n'ont fait découvrir l'université et les journées amusantes qui nous avons passés ensemble.

Farah

Avec mon honneur, Je dédie ce travail à mon grand -père qui m'a élevée, c'est le père de ma mère et n'a rien qui m'appartienne et à ma grand-mère, que dieu ait pitié d'elle, qui m'a élevé et a travaillé dur pour moi

Je dédie ce travail à mes tantes et ma mère

, mon père,, mes frères et toute ma famille qui m'ont encouragé à poursuivre mon parcours scolaire

Je dédie ce travail au professeur encadrant, madame CHEMAT, qui a supervisé le projet de fin de nos études et nous a aidé et patient avec nous

Je dédie ce travail au mes amis et mes camarades et mes professeurs qui m'ont encouragé à ne pas abandonner et à faire face aux difficultés

Je dédie ce travail à tous ceux qui m'ont aidé à mener à bien le projet de fin d'étude de près et de loin

NOUR EL HOUDA

Résumé :

La synthèse de l'argent colloïdal est procédée par deux méthodes l'une chimique et l'autre verte. La réduction chimique se fait par l'acide ascorbique et la réduction verte se produit par l'extrait de gingembre. La caractérisation de la synthèse des nanoparticules d'argent se fait par UV-Vis, DLS et IRTF.

La méthode chimique a permis de synthétiser des nanoparticules d'argent de couleur jaune avec une absorption dans l'ultra-violet aux alentours de 410 nm qui est conforme aux normes. Avec une intensité en fonction du potentiel zêta des nanoparticules d'argent qui donne la valeur de -5.3 qui confirme la stabilité de la suspension

.Avec la méthode verte, on a pu synthétiser des nanoparticules d'argent de couleur jaunâtre avec une absorbance dans 430 nm. La mesure de la taille des particules par DLS avec les deux méthodes est inférieure à 100 nm.

Summary:

The synthesis of colloidal silver is carried out by two methods, one chemical and the other green. The chemical reduction is done by ascorbic acid and the green reduction occurs by the ginger extract. The characterization of the synthesis of silver nanoparticles is done by UV-Vis, DLS and TFRI.

The chemical method made it possible to synthesize silver nanoparticles of yellow color with an absorption in ultraviolet at around 410 nm which complies with the Standards. With an intensity depending on the zeta potential of the silver nanoparticles that gives a value of -5.3 mV which confirms the stability of the suspension.

. With the green method, it was possible to synthesize silver nanoparticles of yellowish color with an absorbance in 430 nm. The particle size measurement by DLS with both methods is less than 100 nm.

ملخص:

يتم تركيب الفضة الغروية عن طريق طريقتين ، واحدة كيميائية والأخرى خضراء. يتم الاختزال الكيميائي عن طريق حمض الأسكوربيك وتحدث عملية الاختزال الخضراء من قبل استخراج الزنجبيل. يتم توصيف توليف الجسيمات النانوية الفضية عن طريق الأشعة فوق البنفسجية فيس ، DLS و TFRI.

جعلت الطريقة الكيميائية من الممكن توليف الجسيمات النانوية الفضية ذات اللون الأصفر مع امتصاص الأشعة فوق البنفسجية في حوالي 410 نانومتر الذي يتوافق مع المعايير. مع كثافة اعتمادا على إمكانات زيتا من 5.3. مما يؤكد استقرار التعليق mV الجسيمات النانوية الفضية التي تعطي قيمة -5.3.

مع الطريقة الخضراء، كان من الممكن لتجميع الجسيمات النانوية الفضة من اللون المصفر مع امتصاص في 430 .
بكلتا الطريقتين أقل من 100 نانومتر DLS نانومتر. قياس حجم الجسيمات بواسطة

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I	
Introduction	3
I-Généralités de l'argent	3
I-1-définition de l'argent.....	3
I-2-Propriétés de l'argent.....	3
II-Généralités de l'argent colloïdal	4
II-1-Définition de l'argent colloïdal.....	4
II-2-Propriétés de l'argent colloïdal	4
II-3-Propriétés anti microbienne et anti-inflammatoire de l'argent colloïdal.....	5
III-Généralités de nanoparticules	5
III-1-Définition de nanoparticules d'argent.....	6
III-2-Historique de nanoparticules.....	7
III-3-Classification des nanoparticules	7
III-3-1-Nanoparticules organiques.....	8
III-3-2-Nanoparticules inorganiques.....	8.
IV-Quelques différentes formes de nanoparticules d'argent synthétisés avec divers réducteurs chimiques	7
IV-1-Synthèse de nanoparticules d'argent sphériques	7

IV-2-Synthèse de nano-fils d'argent.....	8
IV-3-Synthèse de nanoparticules d'argent cubiques	9
V-Méthodes de synthèse de nanoparticules d'argent	9
V-1-Méthode chimique.....	9
V-2- Méthode physique.....	9
V-3-Méthode verte.....	10
VI-Characterisation des nanoparticules d'argent.....	11
VI-1-Microscopie à effet tunnel STM.....	11
VI-2-Microscopie à force atomique.....	11
VI-3-Spectroscopie de perte d'énergie électronique.....	11
VI-4-Analyse par UV-visible.....	11
VI-5-Spectroscopie de diffusion Raman amplifiée en surface.....	12
VI-6-Spectroscopie de diffraction des rayons X.....	12
VI-7-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	12
VI-8-Diffusion de lumière dynamique.....	13
VI-9-Potentiel zêta.....	13
VI-10-Le total des solides dissous.....	14
VI-11-Activité antimicrobienne.....	14
VII- Applications de nanoparticules d'argent.....	14
VII-1-Médical (diagnostic et traitement des aliments).....	15
VII-2-Industrie alimentaire.....	15

VIII- Effets secondaires de l'argent colloïdal.....	16
Conclusion	17
Chapitre II :	
Introduction	18
I-Méthode chimique.....	18
I.1.Matériel.....	18I
.1.1.Produits chimique	18
I-1-2-Appareillage	18
I-2-La synthèse.....	19
II-Méthode verte.....	19
II-1-Matériel.....	20
II-1-1-description de la plante.....	19
II-1-2-Composition chimique de gingembre.....	20
II-1-3- Préparation de l'extrait de gingembre.....	21
II-1-4-Synthèse de nanoparticules d'argent.....	22
III-Méthodes de caractérisation.....	22
III-1-Ultra- violet-visible.....	22
III-2-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	22
III-3-Potentiel zêta.....	23
III-4-Dynamique de diffusion de lumière.....	23
III-5-Total des solides dissous.....	23

Conclusion	24
 Chapitre III	
Introduction	25
I-Méthode chimique	25
I-1-Synthèse de la solution de nanoparticules d'argent	25
I-2-Les caractérisations	26
I-2-1-Caractérisation par UV-visible.....	26
I-2-2-Caractérisation par TDS	26
I-2-3-Caractérisation par diffusion dynamique de lumière dedifférentes solutions	27.
I-2-4-Charge de particules par potentiel zêta	28
II-Méthode verte	29
II-2- Caractérisations de nanoparticules d'argent par la synthèse verte	30
II-2-1-Caractérisation par TDS.....	30
II-2-2-Caractérisation par UV-visible	30
II-2-3 –résultats de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	31
Conclusion générale	34

Liste d'abréviations :

Ag : le métal d'argent

Ag NP : une nanoparticule d'argent

Ag NP s : les nanoparticules d'argent

Ag NO₃ : le nitrate d'argent

Ag⁺ : ion d'argent

C₆H₈O₆ : acide ascorbique

C₆H₅Na₃O₇ · 2H₂O : citrate de sodium hydraté

DLS : Dynamique de diffusion de lumière

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MEB : Microscopie électronique à balayage

TDS : Le total des solides dissous

Liste de figures :

Figure I-1 : image d'une bouteille de l'argent colloïdal

Figure I-2 : image de nanoparticules

Figure I- 3 : présentation schématique de la synthèse verte de nanoparticules

Figure I- 4 : changement de couleur de la peau d'une personne d'après utiliser l'argent colloïdal concentrée

Figure II-5: image de racines de gingembre

Figure II- 6: les étapes de préparation de l'extrait de gingembre

Figure II- 7 : image de TDS mètre

Figure III- 8 : changement de couleur au cours de processus

Figure III-9 : représentation graphique de la distribution granulométrique des solutions de S1 à S4

Figure III- 10 : Potentiel zêta de la solution S2

Figure III- 11 : présentation schématique de réduction de nanoparticules par méthode verte

Figure III-12 : représentation graphique de spectroscopie de FTIR de S1

Figure III-13 :: représentation graphique de spectroscopie de FTIR de S2

Figure III- 14 : représentation graphique de spectroscopie de FTIR de S3

Liste de tableaux :

Tableau II- 1 : produits chimiques utilisés dans la synthèse chimique

Tableau II- 2 : appareillage utilisé

Tableau II- 3 : différents volumes de l'agent réducteur et le surfactant

Tableau II- 4 : résultats obtenus de spectroscopie UV-visible des solutions

Tableau III- 5: concentration en PPM de colloïde d'argent

Tableau III- 6: plage de distribution de taille des essais S1, S2, S3 et S4

Tableau III-7: le changement de couleur des solutions au cours de synthèse verte

Tableau III- 8 : suivie de concentration en ppm des solutions au cours de temps

Tableau III- 9 : résultats de spectroscopie UV-visible de la synthèse verte

Introduction générale

Introduction générale :

L'argent colloïdal est un sujet très intéressant pour ses propriétés anti-infectieuses. De nombreux chercheurs ont découvert que l'argent colloïdal peut être utilisé comme alternative aux antibiotiques de synthèse face à ces bactéries multi-résistantes, car il est efficace contre tous les agents pathogènes unicellulaires.

C'est pourquoi des milliers de personnes ont eu recours à cet antibiotique pour des solutions d'argent colloïdal à usage domestique via internet, tandis que les organismes de santé et les laboratoires pharmaceutiques se taisent pour des raisons inconnues et afin de pas de l'encourager ou de l'empêcher, et cela expose l'utilisateur au risque de surdoses qui se traduisent par plusieurs maladies comme l'argyrie.

L'argent est considéré biologiquement actif lorsqu'il se disperse dans son état ionique mononucléaire (Ag^+) qui est la même forme qui apparaît dans les composés suivants : le nitrate d'argent et la sulfanilamide d'argent, qui sont utilisés dans le traitement des plaies. Pour choisir le meilleur argent colloïdal véritable, la couleur est le jaune ou le brun foncé, qui est inclus dans ce résumé.

L'argent ionique est composé de petites particules d'ions d'argent très réactifs .les nanoparticules sont généralement appelées d'une taille allant jusqu'à 100 nm, elles sont donc plus grandes que des atomes et plus petites qu'une cellule.

Ils existent divers méthodes pour la synthèse de nanoparticules d'argent, les méthodes chimiques en utilisant des produits chimiques, méthodes vertes en utilisant des plantes, méthodes physiques,...

Après synthèse, il faut caractériser les nanoparticules, car les propriétés physico-chimiques d'une particule pourraient avoir un impact significatif sur leurs propriétés biologiques. Afin de résoudre le problème de sécurité pour utiliser le plein potentiel de tout nanomatériau dans le but du bien-être humain, en nano médecine, ou dans l'industrie de la santé,...., il est nécessaire de caractériser les nanoparticules préparées avant application. La caractéristique des nanomatériaux, comme la taille, la forme, la distribution granulométrique, la surface, la forme, la solubilité, l'agrégation,... et doivent être évaluées avant d'évaluer la toxicité ou la bio-comptabilité.

Pour évaluer les nanomatériaux synthétisés, il existe plusieurs méthodes de caractérisation notamment l'ultraviolet visible (UV-vis), la diffractomètre des rayons X (XDR), la spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR), spectroscopie photo-électrique des rayons X [1-3].

- Ce travail est constitué des chapitres suivants :

Le premier chapitre : est une étude bibliographie qui s'intéresse à la description de nanoparticules d'argent, leurs propriétés, leurs utilisations, leurs méthodes de synthèse telle que chimique, biologique et leurs méthodes de caractérisation.

Le deuxième chapitre : est constitué de matériel et méthodes de synthèse des nanoparticules d'argent

Le troisième chapitre : contient les résultats, discussion des synthèses, caractérisation des nanoparticules d'argent et l'application.

Chapitre I : étude bibliographie

Introduction :

La réflexion sur le retour à la thérapie à l'argent a commencé dans les années 1970 mais l'entrée réelle de l'argent dans la médecine moderne est intervenue après des recherches à l'université Saint-Louis. Dans lequel l'équipe de recherche cherchait à atteindre un désinfectant puissant et efficace, et ils ont atteint l'argent, ils ont dilué le nitrate d'argent en raison de ses grosses particules qui brûlent les tissus et cela a donné de très bons résultats en tuant les bactéries et les microbes vicieux, d'autre part, il provoque une perturbation de l'équilibre des sels dans le corps, car elle est lourde et conduit à teindre tout ce qu'il touche. La meilleure alternative était donc la seule d'argent qui ne déposait pas sous la peau et à partir de cette recherche, le début réel de l'entrée et du retour de l'argent a commencé dans les utilisations médicales, en particulier l'argent, jusqu'à présent n'a pas été définitivement par l'organisation mondiale de la santé, de sorte que son utilisation en tant que traitement efficace est expérimentale, de sorte que certains proposent une cure pour certains types de cancers.

I-Généralités sur l'argent :

I-1-Définition de l'argent :

L'argent est l'un des métaux les plus anciennement connus, son histoire a débuté il y a des milliards d'années, il est connu et utilisé depuis plus de 7000 ans. Métal précieux, blanc, brillant et très ductile, inoxydable, ... autrefois monnaie à base de ce métal. Toute monnaie métallique ou tout papier-monnaie accepté comme numéraire : un portefeuille contenant de l'argent, il est bien connu pour son aptitude à former des agrégats de faible nucléarisation, dans différentes matrices et supports. Il est le seul cation monovalent noble qui forme des espèces mononucléaires stables dans l'eau [4].

C'est une ressource terrestre non renouvelable. Outre les propriétés de conductivité électrique et de photosensibilité

I-2-Propriétés de l'argent :

Il y a deux propriétés pour l'argent : propriétés biocides, propriétés physicochimiques. Pour les propriétés biocides, Les propriétés bénéfiques de l'argent pour éviter la propagation des infections et améliorer l'hygiène quotidienne de ses qualités antimicrobiennes. L'argent est sous forme métallique inerte. Cependant, lorsqu'il s'oxyde

au contact de l'atmosphère ou d'un environnement humide ($\text{Ag métal} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$), la dissolution d'oxyde d'argent⁺ formé conduit à la libération d'ions Ag. Ces ions ont un large spectre. Action à la fois contre les bactéries gram-positives et gram-négative, ainsi que les levures, les champignons ou les virus. Il est important de noter que l'effet biocide de l'argent dépend de la quantité d'Ag⁺ présents dans le milieu et déjà disponibles pour interférer avec le microorganisme. En effet, en raison de sa grande réactivité, l'argent peut réagir avec les protéines et les sels de la suspension (par exemple pour former Ag Cl, un précipité très peu soluble) en les réduisant.

Concernant les propriétés physicochimiques de l'argent, l'argent est un métal noble, il a une excellente conductivité, propriété utilisée en électronique. Les sels d'argent sont photosensibles et sont utilisés en photographie [5].

II-Généralités sur l'argent colloïdal :

II-1-Définition de l'argent colloïdal :

L'argent colloïdal est une solution composée d'ions d'argent et de particules colloïdales, ça veut dire en suspension dans une solution aqueuse, leur concentration varie selon leur fabricants, il est vendu dans le magazine bio ainsi que sur internet, jamais dans les pharmacies. Il agirait comme antibiotique naturel [7].

L'argent colloïdal est une solution liquide à base d'eau. La préparation se présente sous forme de suspension avec des particules ayant une dimension de quelques nanomètres. Le colloïde étant le liquide (dans notre cas l'eau) sert de liant dans lequel sont dispersés de microscopiques particules d'argent. Ils ont une charge électrique positive. Une solution de qualité, obtenue par électrolyse est souvent composée de 95% d'ions d'argent et de 5% de particules d'argent[6].



Figure II-1: image d'une bouteille de l'agent colloïdal

II-2-Historique de l'argent colloïdal :

Scientifiquement l'argent est un mot dérivée du latin <<ARGENTUM>> et du grec <<ARGYROS>> qui c'est-à-dire blanc étincelant. Il était connu il y a environ 3500ans avant JC Hippocrate (Grèce antique, 460-370 av JC) fut le premier à s'intéresser au sel d'argent et à découvrir ses propriétés médicinales. Après cela les nombreux médecins et alchimistes dans l'antiquité ont utilisé l'argent pour ses multiples vertus thérapeutiques. Dans cette période on utilisait de la fleur d'argent (poudre extra-fine) et non de l'argent colloïdal

De la connaissance de la pharmacopée n'ont cessé de se développer. Du vingt-troisième siècle, on emploie le nitrate d'argent pour guérir des ulcères et des affections de la peau. Avec la découverte révolutionnaire des antibiotiques dans les années 1930, un argent colloïdal fut de moins en moins utilisé. Mais ces dernières années certains médecins reconnaissent à nouveau son efficacité. Il possède des actions cicatrisantes pour lésions, un potentiel régénérant pour les organes internes et des propriétés calmantes en dermatologie... [8].

II-3-Propriétés antimicrobienne et anti-inflammatoires de l'argent colloïdal :

En ce qui concerne les propriétés antimicrobiennes et anti-inflammatoires de l'argent colloïdal, des études ont prouvé que l'argent colloïdal a une efficacité contre *Staphylococcus aureus* en réduisant la croissance des biofilms de *Staphylococcus*

Il aurait aussi des vertus anti-inflammatoires, une étude de 2008 sur des cochons souffrants de dermatite a montré que la peau enflammée traitée avec l'argent redevenait normale en 72 heures, le traitement semblait induire l'apoptose des cellules et réduire l'expression de cytokines pro-inflammatoires [9].

III-Généralités sur nanoparticules :

III-1-Définition de nanoparticules d'argent :

Les nanoparticules : sont des composés dont au moins une des dimensions varie entre 1 et 100 nanomètres. Le groupe de travail de l'agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (AFSSET) estime, dans ses rapports du 23 juillet 2008 et du 10 octobre 2008, qu'au vu des données déjà publiées, l'existence de dangers potentiels pour l'homme et l'environnement liés à la toxicité, l'écotoxicité et au risque d'explosion ne peut être écarté [10].

Les nanoparticules d'argent : sont des nanoparticules d'argent d'une taille comprise entre 1nm et 100nm. Bien que fréquemment décrits comme étant <<d'argent>>, certains sont composés d'un pourcentage élevé d'oxyde d'argent en raison de leur rapport élevé entre la surface et les atomes d'argent en vrac.

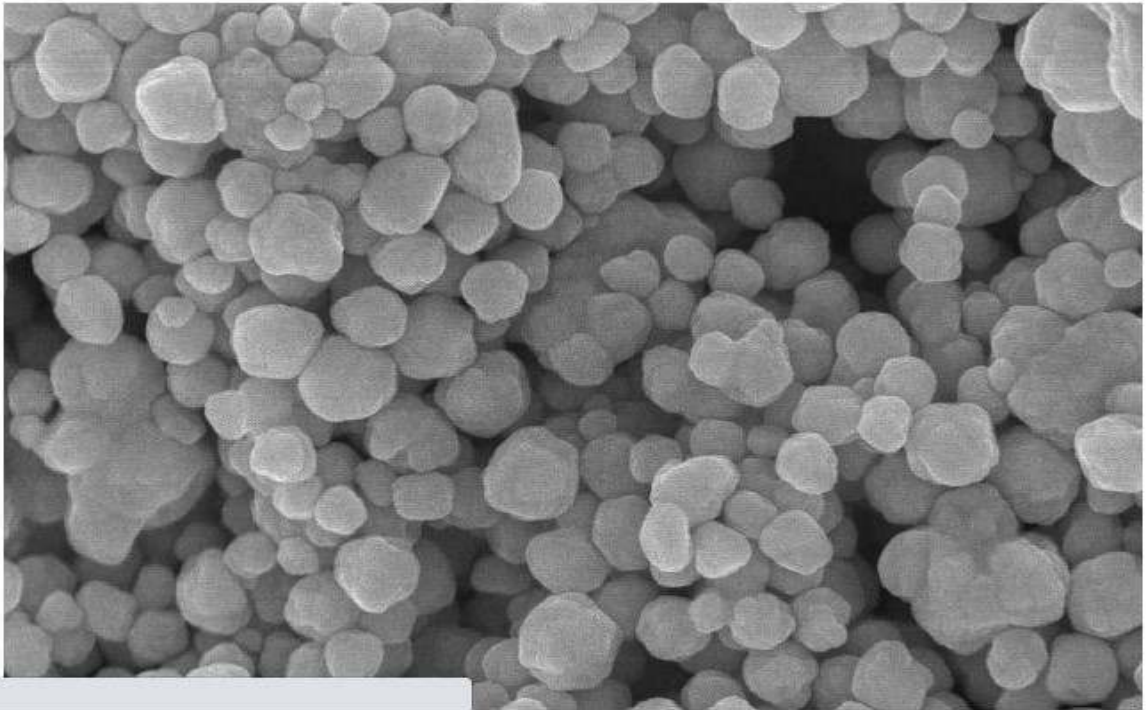


Figure II-2 : image de nanoparticules

III-2-Historique de nanoparticules :

L'histoire de l'humanité est une quête de couleur. Même à l'âge de pierre, les gens utilisaient des pigments dans les peintures. Au moyen Âge, les anciens égyptiens utilisaient la nanotechnologie mais ils ne comprenaient pas en tant que telle en détail, mais ils préparaient la dispersion colloïdale sous forme d'encre et d'autres produits utiles comme les peintures,..., il y a bien avant le début de l'ère « Mordant-nano », les gens étaient bien rencontrés avec divers objets nanométriques et processus au niveau nanométrique, et ils les utilisaient dans la pratique sans une connaissance suffisante de la nature de ces objets et processus.

Ainsi les gens sont livrés à la nanotechnologie inconsciemment, sans une bonne compréhension de la raison derrière eux. Les secrets des nano-antiquités ont été transmis de génération en génération, sans entrer dans les raisons de leur acquisition unique [11-12].

III-3-Classification des nanoparticules :

Les nanoparticules sont généralement classées en matières organiques et inorganiques :

III-3-1-Nanoparticules organiques :

Les liposomes, les micelles,... sont communément appelés nanoparticules ou polymères organiques. Ils sont biodégradables, non toxiques et ils sont les plus largement utilisées dans le domaine de bactérie.

III-3-2-Nanoparticules inorganiques :

Les nanoparticules inorganiques sont des particules qui ne sont pas constituées de carbone. Les nanoparticules à base de métaux et d'oxydes métalliques sont généralement classées comme des nanoparticules inorganiques [13-14].

IV- Synthèses de nanoparticules d'argent avec divers réducteurs chimiques :

IV-1-Synthèse de nanoparticules d'argent sphériques :

Les nanoparticules d'argent sphériques ont été synthétisées à l'aide d'agents réducteurs tels que l'acide ascorbique, le citrate de sodium,... en plus, l'utilisation de tensioactifs tels que le citrate, le polyvinylpyrrolidone (PVP),... pour les interactions avec les surfaces des particules peut stabiliser la croissance des particules et protéger les particules de la sédimentation et de l'agglomération [15-16-17-18-19].

IV-2-Synthèse de nano-fils d'argent :

Sun et al ont été étudié des nano structures d'argent qui pouvaient varier des nanoparticules et des nano-tiges aux longs nano-fils en ajustant les conditions de réaction, y compris le rapport de PVP au nitrate d'argent , la température de réaction et les conditions d'ensemencement. Ils ont découvert que la synthèse à grande échelle de nano-fils d'argent avec des diamètres allant de 30 à 40nm et des longueurs allant jusqu'à-50nm [20].

IV-3-Synthèse des nanoparticules d'argent cubiques :

La synthèse de nanoparticules d'argent cubiques a été réalisée par la réduction du nitrate d'argent à l'aide d'éthylène glycol en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP).

Dans le procédé polyol, l'éthylène glycol contenant des groupes hydroxyde a une structure fonctionnelle à la fois comme solvant et agent réducteur. L'agent de réduction est important pour la synthèse des NP s avec des différentes compositions chimiques, taille et morphologies, et des dispersées contrôlées [21-23].

V –Méthodes de synthèse de nanoparticules d'argent :

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de nanoparticules d'argent tels que chimiques, physique, photochimique et biologiques. Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients avec des problèmes de coût, d'évolutivité, de taille de particule uniforme et de distribution de taille.

V-1-Méthode chimique :

La réduction chimique des ions métalliques est une méthode plus facile pour la préparation des nanoparticules métalliques. Généralement, le processus de synthèse chimique des Ag-NP en solution utilisé généralement trois composantes principaux : des précurseurs métalliques pour la formation des Ag Ns comme AgNO_3 , Ag ClO_4 .. et des agents réducteurs comme citrate de sodium et des agents stabilisants. La formation de solutions colloïdales à partir de la réduction des sels d'argent implique quatre étapes : la nucléation, l'incubation, la croissance ultérieure et la maturation d'Ostwald. Il est également révélé que la taille et la forme des Ag-NP s synthétisés sont fortement dépendent de ces étapes [24-30].

V-2-Méthode physique :

Les méthodes physiques les plus importantes pour la synthèse des nanoparticules d'argent sont l'évaporation –condensation, l'ablation laser, l'irradiation électrique,... Kimura et BANDOW ont examiné la mesure des spectres optiques de nombreuses solutions de colloïdes métalliques et ont présenté de nouvelles méthodes de préparation de solvants inorganiques de colloïdes métalliques sans les produits chimiques [31-34].

V-3-Méthode verte :

La méthode verte est une méthode simple permettant d'obtenir des nanoparticules colloïdales avec très bon dispersion, il est nécessaire pour produire nanoparticules d'argent d'utiliser enzymes, plantes, parmi ses avantages elle est moins coûteuse et écologique et l'absence des produits chimiques toxiques et de sous-produits chimiques [35-36].

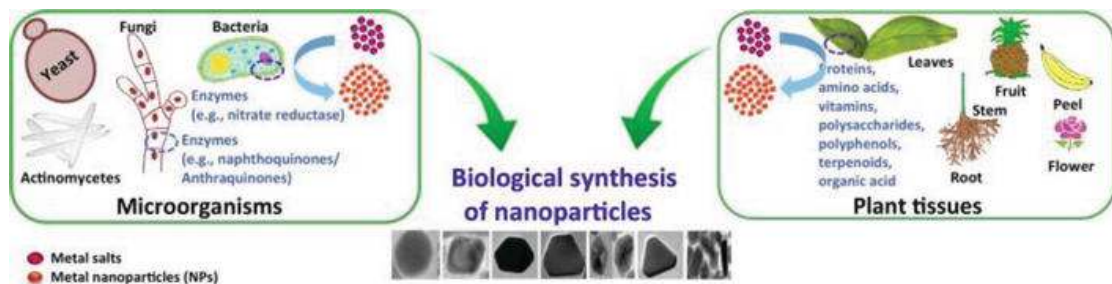


Figure II- 3 : synthèse biologique de nanoparticules

VI- Caractérisation des nanoparticules d'argent

VI-1- Microscopie à effet tunnel STM :

STM utilise un courant tunnel quantique pour générer des images de densité électronique à l'échelle atomique pour les surfaces conductrices/ semi-conductrices et les biomolécules fixées sur des substrats conducteurs [37]. Une pointe de balayage pointue, un scanner XYZ- PIEZO contrôlent le mouvement latéral et vertical de la pointe, une unité de contrôle grossier positionnant la pointe près de l'échantillon dans la plage de TUNUELLISATION, un étage d'isolation des vibrations et une électronique de régulation de rétroaction sont les éléments de base d'instrumentation STM. Son fonctionnement sur le principe générique, ça veut dire d'amener une sonde sensible à proximité immédiate de la surface d'un objet mesuré pour surveiller les réactions de la sonde [38].

VI-2 –Microscopie à force atomique (AFM) :

La microscopie à force atomique peut étudier la taille, la forme, la structure, la sorption, la dispersion et l'agrégation des nanomatériaux. Il est basé sur un balayage physique d'échantillons au niveau submicronique (mode contact ou sans contact) à l'aide

d'une pointe de sonde à l'échelle atomique et offre une ultra-haute résolution (>100 fois mieux que la diffraction optique) dans la mesure de la taille des particules [39-40].

VI-3-Spectroscopie de perte d'énergie électronique :

En cherchant à mieux comprendre les processus atomiques dans les solides, leur demande émergente pour de nouvelles méthodes d'imagerie, de diffraction et de spectroscopie à haute résolution spatiale. Cette demande a été renforcée par l'intérêt croissant de l'être humain pour les nanomatériaux [41-45].

VI-4-Analyse par spectroscopie UV-visible :

Au cours des décennies passées, la synthèse des nanostructures d'argent a été un domaine de recherche actif en raison de leurs excellentes propriétés optiques telles que la diffusion Raman améliorée en surface (SERS) et la résonance plasmonique de surface, qui dépendent fortement de la taille, de la forme et de la composition, et peuvent être vérifiées à l'aide d'analyses optiques telles que XPS et l'analyse par spectroscopie UV-Visible. Bien que le changement de couleur des nanoparticules d'argent précurseurs ait été observé visuellement, les mesures d'absorption ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible pour vérifier la stabilité des nanoparticules d'argent. Le pic caractéristique du spectre UV-Vis de l'Ag en vrac apparaît à 320 nm en raison des transitions interbandes $4d \rightarrow 5sp$ [45]; et le décalage vers le rouge dans ce pic à environ 420 nm a été observé en raison de la survenue du phénomène de résonance plasmonique dans la nano-dispersion de l'argent métal.

VI-5 –Spectroscopie de diffusion Raman amplifiée en surface (SERS) :

Le SERS peut être utilisé comme une technique sensible et sélective pour l'identification des molécules. De forts champs électromagnétiques sont générés en raison de la résonance plasmique de surface localisée LSPR des métaux nano-nobles, lorsqu'ils

sont exposés à la lumière visible. Si le diffuseur Raman est placé à proximité de ces champs électromagnétiques intensifiés de nano-métaux nobles, le dipôle induit[46].

VI-6- Spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX) :

La structure cristalline, la taille et la forme de la cellule unitaire et la taille des cristallites d'un matériau peuvent être déterminées à l'aide de la spectroscopie de diffraction des rayons X (XRD).

Habituellement, les pics de diffraction des rayons X ont été observés à $2\theta = 38.00^\circ, 44.16^\circ ; 64.40^\circ$ et 77.33° ; ce qui correspond à (111), (200), (220) et (311) les réflexions de Bragg du visage centré structure cubique (FCC) de l'argent métallique, respectivement (carte JCPDS standard n°04-0783 ou 87-0597), la taille cristalline de la particule peut être estimée en utilisant la formule de Debye –Scherrer $d = 0.89\lambda / \Delta 2\theta$, où d est la taille des particules, λ est la longueur d'onde du rayonnement X (1,5406 Å), $\Delta 2\theta$ est la pleine largeur à la moitié des maxima (FWHM) du pic le plus fort (en radians) du diagramme de diffraction et 2θ est l'angle de Bragg [47].

VI-7-Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier :

C'est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'émission, d'absorption, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.[48]

Le principe de la spectroscopie par transformée de fourrier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information. Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde [49].

VI-8-Diffusion de lumière dynamique :

C'est une technique peut être utilisé pour déterminer le profil de distribution de taille de petites particules en suspension ou de polymères en solution. Dans le cadre (DLS), les fluctuations temporelles sont généralement analysées au moyen de l'intensité. Ou fonction d'auto- corrélation des photons[50-52].

Lorsque la lumière d'un laser atteint des petites particules dans une micro-cuvette, la lumière diffuse dans toutes les directions. Ce phénomène est principalement de la diffusion de Rayleigh, diffusion élastique où les particules sont plus petites que la longueur d'onde considérée. On peut mesurer l'intensité de la lumière diffusé par les particules à un angle considéré (90° typiquement) au cours du temps. Cette dépendance en temps vient du fait que les particules dans un liquide sont soumises au mouvement brownien à cause de l'agitation thermique. La distance entre diffuseurs (concentration locale) change ainsi sans cesse. Il en résulte des interférences constructives ou destructives et l'intensité totale mesurée contient des informations sur la vitesse de mouvement des particules [53].

VI-9-Potentiel Zêta :

Le potentiel zêta est définie comme une différence de potentiel entre la surface et la particule, recouverte d'ions opposés et solidement fixés, et le point de neutralité, il est un bon indicateur des interactions entre particules et donc de la stabilité des colloïdes tels que les émulsions. La mesure du potentiel zêta permet donc de prévoir le comportement des émulsions et des suspensions et donc de résoudre certains problèmes de formulation, il peut être positif (cationique) ou négatif (anionique) [54-55].

VI-10- Le total des solides dissous TDS :

C'est une mesure de la teneur combinée dissoute de toutes les substances inorganiques et organiques présents dans un liquide sous forme de suspension moléculaire, ionisée ou micro-granulaire. Les concentrations de TDS sont souvent rapportées en parties par million (ppm), ils peuvent déterminer à l'aide d'un compteur numérique dans l'eau. Il y a deux méthodes principales de mesure de solides dissous totaux sont l'analyse gravimétriques et la conductivité [56].

VI-11-L'activité antimicrobienne :

Il peut être définie comme un terme collectif pour tous les principales actifs (agents) qui inhibent la croissance des bactéries, empêchent la formation de colonies microbiennes et peuvent détruire les micro-organismes. Leurs méthodes d'évaluation des aliments sont aussi anciennes que l'existence de désinfectants et d'antibiotiques.

VII-Applications des nanoparticules d'argent :

Il existe des nano-catalyseurs métalliques de différentes formes et tailles comme les points quantiques, les nanoparticules et les nano-fibres,..., ont une importance immense. Ils ont un bel avenir dans de vastes domaines de recherche d'applications de haute technologie dans les domaines de stockages de l'information, de l'énergie,..... La taille et la forme du nano-métal sont des critères critiques pour les applications spécifiques à la cible qui peuvent être obtenues en maintenant la distribution de la taille aussi étroite que possible. Les nano-métaux ont un énorme potentiel pour servir toutes les facettes de la vie pour construire un grand avenir à partir de petites choses, car ils acquièrent la bonté à la fois catalyseurs homogènes et hétérogènes. A l'heure actuelle, la jolie maîtrise des morphologies des nanoparticules d'argent a reçu une immense attention des chercheurs en raison de leurs applications naissantes considérables dans presque tous les domaines. Dans le contexte actuel, ils ont suscité l'intérêt de la population en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques uniques par rapport à leurs homologues massifs. Les nanoparticules d'argent sont également étudiées par les scientifiques des matériaux qui étudient leur intégration dans d'autres matériaux afin d'obtenir des propriétés améliorées, par exemple, dans les cellules solaires ou les nanoparticules d'argent sont utilisées comme pièges lumineux plasmo-niques. Ces propriétés les rendent précieuses dans d'autres application telles que les catalyseurs, les encres [57-60].

VII-1-Médical (diagnostic et traitement des aliments) :

Les nanoparticules d'argent ont plusieurs propriétés contre les microbes et quelques maladies comme cancer,...lorsque les chercheurs ont dirigé la lumière laser dans le proche

infrarouge à travers la peau des souris et les tumeurs, l'absorption résonnante d'énergie dans les nano-coquilles intégrées a fait passer la température des tissus cancéreux d'environ 37°C à environ 45°C. Le chauffage photo-thermique a tué les cellules cancéreuses tout en laissant les tissus sains indemnes. Chez les souris traitées avec des nano-coquilles, tous les signes de cancer ont disparu en 10 jours. Dans les groupes témoins, les tumeurs ont continué à croître rapidement.(((

Nanotechnologie d'argent, émergeant comme une technologie à croissance rapide dans le domaine de l'orthopédie en raison de ses propriétés antimicrobiennes. Par conséquent, les nanoparticules d'argent peuvent être utilisées dans des applications orthopédiques telles que les implants traumatiques, les prothèses tumorales,...pour empêcher la formation de biofilm qui est une source majeure de morbidité en ORTHOPE DIC chirurgie. Les résultats prometteurs des études in vitro et in vivo de l'utilisation des Ag-NP s dans ce domaine réduisent le risque d'infection de manière efficace et biocompatible [61-64].

VII-2-Industrie alimentaire :

On utilise les nanoparticules d'argent pour diverses applications dans des domaines tels que les compléments alimentaires, ...pour protéger les aliments de quelques dangers comme la poussière,... des films LDPE nano-composites contenant des nanoparticules d'Ag et Zn O seraient un emballage plus sûr et inerte ; moins cher à produire, facile à éliminer et à réutilise et ils ont été préparées par mélange à l'état fondu dans une extrudeuse à double vis. Les emballages préparés à partir des films ci-dessus ont été utilisés pour transporter/stocker du jus d'orange frais, de la viande fraîche (produit hautement périssable) afin d'éviter la prolifération de micro-organismes indésirables et également pour fournir la texture souhaitée aux aliments, encapsuler les composants alimentaires (par exemple, contrôler la libération des arômes), augmentent la biodisponibilité des composantes [65].

VII- Effets secondaires de l'argent colloïdal :

Concernant les effets secondaires de l'argent colloïdal, la maladie la plus connue est l'argyrie, c'est une maladie qui a comme symptôme la coloration de la peau qui prend une teinte bleutée.

Cette affection n'est pas douloureuse mais juste inesthétique. A ce jour, la fréquence d'apparition de cette maladie est très faible.

La cause la plus commune d'argyrie vient de l'imprégnation de la peau par des petites particules d'argent chez les ouvriers travaillant dans les mines d'argent ou de la fabrication d'argenterie.

Le cas d'argyrie le plus médiatique est celui de Mr Paul Karasson qui pendant 14 ans a bu quotidiennement 1 litre d'argent colloïdal concentré à plusieurs centaine de PPM ajoutant à sa solution du sodium obtenant ainsi du sel d'argent.

Il avait vaincu sa dermatite, son reflux gastrique et son arthrite mais sa peau était restée pigmentée [66].



Figure II-4: changement de couleur de la peau d'une personne d'après utilisation l'argent colloïdal concentrée.

CONCLUSION :

D'après l'étude bibliographie on conclue que l'argent colloïdal est un liquide complètement naturel, il a plusieurs utilisation dans le domaine de médecine et l'industrie

alimentaire,... il existe nombreuses méthodes pour fabriquer l'argent colloïdal,il faut caractériser les nanoparticules d'argent car leur taille conditionne l'efficacité et l'assimilation du produits, plus elles sont petites, il est plus efficace

Chapitre II :
Méthodes et matériels

Introduction :

Le but de ce chapitre est de présenter les méthodes de synthèses de nanoparticules d'argent par une méthode chimique et une méthode verte ainsi que leurs caractérisations. La méthode chimique de l'argent colloïdal en utilisant l'acide ascorbique comme agent réducteur et citrate de sodium hydraté comme surfactant.

La méthode verte de l'argent colloïdal en utilisant comme une plante les racines de gingembre.

I. Méthode chimique :

On veut préparer l'argent colloïdal en utilisant le nitrate d'argent comme matériau de départ avec l'acide ascorbique comme agent réducteur et le citrate de sodium, un émulsifiant comme agent stabilisant.

I.1. Matériel :

I.1.1 produits chimiques :

Tableau I- 1 : produits chimiques utilisés

Produit chimique	Entreprise
Nitrate d'argent	SIGMA-ALDRICH
Acide ascorbique	LobachemieIndia
Citrate de sodium déshydraté	PANREAC QUIMICA SA

I.1.2. Appareillage :

Tableau I- 2 : appareils utilisés

Appareil	Marque
FTIR	FTIR-8900 SHIMADZU
UV	UV-1700 SHIMADZU
TDS mètre	TDS&EC

I.2. Synthèse :

On veut préparer les nanoparticules d'argent en utilisant le nitrate d'argent de volume constant avec comme réducteur l'acide ascorbique et citrate de sodium hydraté de différents volumes [68]

On va préparer 0,075g de nitrate d'argent dans 500ml d'eau distillé, et 0,09 g de l'acide ascorbique dans 500ml d'eau distillé et 0.59g de citrate de sodium hydraté dans 500ml d'eau distillé

On va préparer des échantillons, après on prélève 80 ml de nitrate d'argent pour appliquer le protocole, on prend 20ml d'acide ascorbique et citrate de sodium hydraté, les volumes différents de citrate de sodium hydraté et acide ascorbique sont dans le tableau 3

Tableau I- 3 : volumes différentes de citrate de sodium hydraté et acide ascorbique utilisés dans le protocole

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
V (ml) de Citrate de sodium hydraté	10	5	15
V (ml) acide ascorbique	10	15	5

On chauffe le nitrate d'argent à 60°C et aussi on chauffe le mélange d'acide ascorbique et de sodium hydraté à 60°C après on va mélanger le nitrate d'argent et le mélange d'acide ascorbique et citrate de sodium hydraté pendant 20 minutes après on les laisse refroidir.

Après, on caractérise les échantillons obtenues, Si les produits sont très concentrés, on procède à des dilutions.

II- Méthode verte :

On veut préparer l'argent colloïdal en utilisant le nitrate d'argent comme matériau de départ avec l'extrait de racines de gingembre à cause la croyance que le polyol

(acide oxalique/ascorbique et les composantes hétérocycliques solubles dans l'eau jouent un rôle dans la réduction chimique et la stabilisation des nanoparticules d'argent.

II-1-Matériel :

II.1.1 description de la plante :

Le gingembre officinal (*Zingiber officinale*) est une espèce de plantes originaire d'Inde, du genre *Zingiber* et de la famille de *Zingiberaceae* dont on utilise le rhizome en cuisine et en médecine traditionnelle. Ce rhizome est une épice très employée dans un grand nombre de cuisines asiatiques, et en particulier dans la cuisine indienne. Il est aussi utilisé en occident dans la confection du Gingeret de desserts comme le pain d'épices. Il ne doit pas être confondu avec une espèce proche, le gingembre japonais, dont on consomme essentiellement les bourgeons floraux à peine sortis de terre.[70]



Figure III- 5 : image de racines de gingembre

II.1.2 composition chimique de gingembre :

Le gingembre se compose de 90% d'eau, mais il est très riche en glucides et en fibres. De plus, on y trouve une source importante de vitamine B9, ainsi que vitamine C, E, B1, B2, B3, B5 et B6 en plus faibles quantités. Le rhizome de la plante se distingue par sa

teneur en sels minéraux et oligo-éléments, tels que le calcium, l'iode, le phosphore, le sodium, le zinc et le fer. Le gingembre est connu pour être particulièrement riche en potassium et en manganèse. Enfin, le rhizome contient aussi des composés antioxydants puissants, qui lui confèrent quelques-uns de ses incroyables pouvoirs.[71]

II.1.3.Préparation de l'extrait :

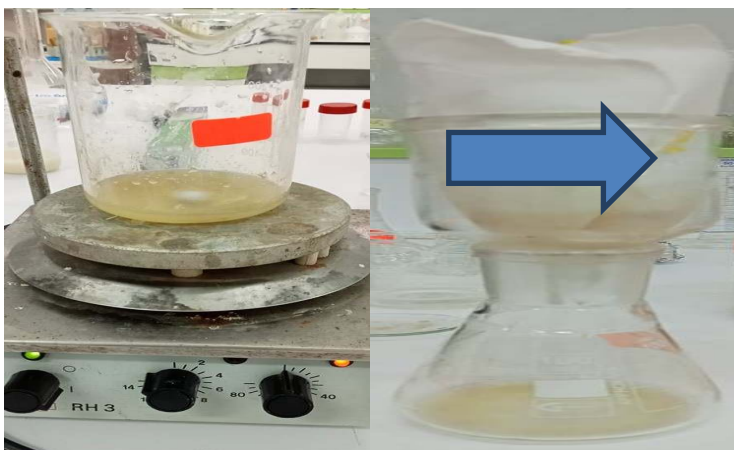
On lave les racines de gingembre pour éliminer la poussière et la contamination de surface, on les coupe en morceaux et les séché dans une étuve à vide pendant 2heures. Une portion de 5g a été broyée dans un mortier en ajoutant 25ml d'eau distillé lors de broyage. L'extrait a été agité pendant quelques minutes et filtré à l'aide d'un papier filtre ordinaire [72].



Broyage des racines de gingembre à

on obtient l'extrait de gingembre

L'aide d'un mortier



Agitation l'extrait de racines de
Gingembre

filtration de l'extrait de racines de
Gingembre

Figure III- 6 : les étapes de préparation de l'extrait de gingembre

II.1.4 Synthèse de nanoparticules d'argent :

Nous ajoutons 2,5 ml du filtrat d'extrait de gingembre à la solution de nitrate d'argent 10^{-3} M de volume 80ml pour préparer la solution.[72]

III. Méthodes de caractérisation :

III.1 Ultra- violet visible :

Le pic d'absorbance des Ag NPs synthétisés a été mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Il fonctionne sur le principe de la loi Beer-Lambert. Cette loi stipule que chaque fois qu'un faisceau de lumière monochromatique traverse une solution avec une substance absorbante, le taux décroissant de l'intensité du rayonnement ainsi que l'épaisseur de la solution absorbante sont proportionnels à la concentration de la solution et au rayonnement incident. À partir de la loi de Beer-Lambert, il a été déterminé que plus le nombre de molécules capables d'absorber la lumière à une certaine longueur d'onde est élevé, plus l'étendue de l'absorption de la lumière est grande. La longueur d'onde qui correspond à l'absorption la plus élevée est généralement appelée max. Le spectre résultant a été présenté sous la forme d'un graphique d'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ). Pour les Ag NP, le pic d'absorbance (λ_{max}) varie de 380 à 450 nm [69]. L'échantillon a été préparé en diluant 1 mL d'Ag NPs dans 2 mL d'eau distillée et en mesurant le spectre UV-Visible des solutions [71].

III.2. Spectroscopie de fourrier à transformée infrarouge FTIR :

On a utilisé un Spectrophotomètre infrarouge a transformé de Fourier en utilisant l'appareil FTIR-8900 SHIMADZU. Il est piloté par un micro-ordinateur et sa gamme de travail est 4000 à 400 nm. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [49].

III.3. Potentiel zêta :

La méthode la plus universelle pour mesurer le potentiel zêta consiste à soumettre la suspension à un champ électrique, et à mesurer la vitesse de déplacement des particules sous l'effet du champ électrique[73].

III.4. Dynamique de diffusion de lumière DLS :

Lorsque la lumière d'un laser atteint des petites particules dans une micro-cuvette, la lumière diffuse dans toutes les directions. Ce phénomène est principalement de la diffusion de Rayleigh, diffusion élastique où les particules sont plus petites que la longueur d'onde considérée (90° typiquement) au cours du temps. Cette dépendance en temps vient du fait que les particules dans un liquide sont soumises au mouvement brownien à cause de l'agitation thermique. La distance entre diffuseurs (concentration locale) change ainsi sans cesse. Il en résulte des interférences constructives ou destructives et l'intensité totale mesurée contient des informations sur la vitesse de mouvement des particules [74]

III.5. Total des solides dissous TDS :

Le TDS est un acronyme anglais pour Total Dissolved Solid, ce qui signifie total des solides dissous. En d'autres mots, il s'agit de mesurer la quantité de particules autre que l'eau (H_2O). Celle-ci s'exprime en PPM (particules par millions) ou en mg/l. Ces particules sont de tous les types : minéraux, bactéries, virus, métaux lourds, chlore, autre particules organiques et inorganiques. La photo du TDS mètre est représenté sur la figure 9 [75]



Figure III- 7 : image de TDS mètre

Conclusion :

On conclue que la méthode chimique est une méthode simple ne prend pas beaucoup de temps et elle est couteuse en utilisant des produits chimiques toxiques, la méthode verte est une méthode très facile peu couteuse prend beaucoup de temps, on n'utilise pas des produits toxiques respecte l'environnement

Chapitre III :
Résultats et discussion

Introduction:

Les nanoparticules d'argent ont été synthétisées avec succès par l'utilisation du nitrate d'argent comme matériau de départ, tandis que l'acide ascorbique et le citrate de sodium hydraté comme agent réducteur et tensioactif respectivement pour le procédé chimique, et d'autres part le gingembre comme réducteur pour le procédé vert.

I-Méthode chimique:

I.1-Synthèse de la solutionde nanoparticulesd'argent

On décrit que cette méthode simple, coûteuse et partiellement écologique pour synthétiser de nanoparticules d'argent. Cette méthode comme partiellement vert car on a utilisé l'acide ascorbique (vitamine C), c'est un glucose.

Ag NPS ont été préparées par la méthode de réduction chimique, au cours de processus de synthèse, le réducteur $C_6HO_7Na_3$ a été directement réduit pour générer des atomes d'Ag métalliques.

Au début du processus les atomes d'Ag métalliques nouvellement réduit, vont servir de noyaux pour les nanoparticules puis, ils grandissent continuellement et enfin, nous allons observer un changement de couleur de la solution qui montre la formation des nanoparticules d'argent.

Afin d'obtenir les solutions colorés 1, 2, 3 on utilise différentes volumes de citrate de sodium déshydraté et de l'acide ascorbique avec une volume constante de nitrate d'argent

Pour la solution 1 : on utilise 10 ml de citrate de sodium déshydraté et 10 ml d'acide ascorbique , on a vu la couleur de la solution est jaune presque marron

Pour la solution 2 : on utilise 5ml de citrate de sodium déshydraté et 15 ml d'acide ascorbique, on a vu la couleur de la solution est jaune

Pour la solution 3 : on utilise 15 ml de citrate de sodium déhydrate et 5 ml d'acide ascorbique, on a vu la couleur de la solution est jaune dorée



Figure IV-8: Couleur des solutions d'AgNPs

I.2. Caractérisation des solutions d'argent colloïdal :

I-2-1-Caractérisation par UV-visible :

Les solutions d'AgNPs sont caractérisées par UV-visible. La mesure de l'absorbance par UV-Vis donne les longueurs d'ondes des trois échantillons S1, S2, S3, regroupés dans le tableau II- 4

Tableau II-4 : Résultats obtenues de spectroscopie UV-visible des échantillons

Solution	Longueur d'onde (nm)
S1	411
S2	411
S3	415

Nous constatons que la longueur d'onde des trois échantillons sont entre 411 et 415 nm (absorption dans le violet) et sont jaunes. L'argent sous forme de nanoparticules perd donc sa couleur « argenté » gris si caractéristique.

I-2-2-Caractérisation par TDS :

Nous avons procédé à des dilutions d'une des solutions (l'échantillon S3) et mesurer par le dispositif TDS afin de caractériser les faibles concentrations.

Les résultats de dilution de l'échantillon S3 sont regroupés dans le tableau 2

Tableau II-5 : Concentration en ppm de colloïde d'argent

Echantillons	S1	S2	S3	S4
ppm	350	30	20	10

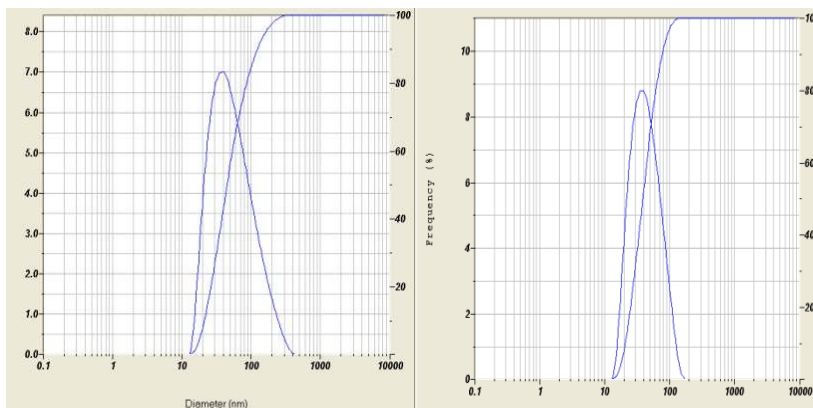
I.2.2. Caractérisation par diffusion dynamique de lumière DLS de différentes solutions :

La diffusion dynamique de lumière est une méthode capable de mesurer la taille des particules et des molécules en suspension dans un milieu liquide.

Le Tableau 6 résume les plages de distribution granulométrique des tailles des nanoparticules d'argent et la figure 11 regroupe les représentations graphiques de la distribution granulométrique des solutions de S1 à S4

Tableau II-6: Plage de distribution de taille des essais S1, S2, S3 et S4

N°essai	plage de distribution (nm)
S1	37.2-61.3
S2	32.9-52.7
S3	33-67.9
S4	13.6-40.8



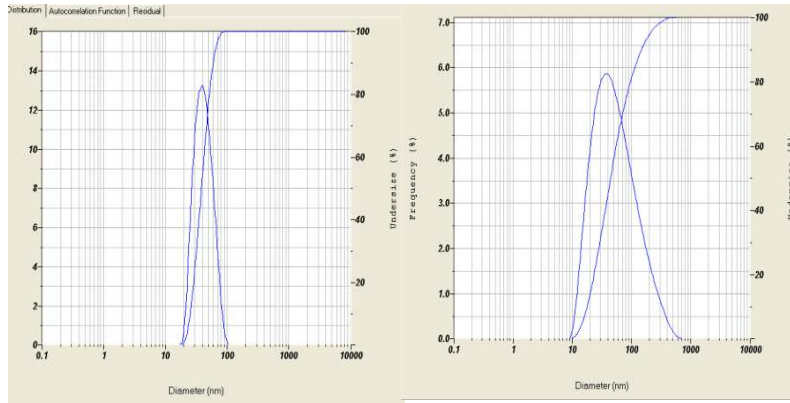


Figure IV-9: représentation graphique de la distribution granulométrique des solutions de S1 à S4

Nous constatons que La distribution granulométrique des échantillons dilués présente la même allure et la distribution de taille est inférieure à 100 nm. Ce qui confirme la stabilité des nanoparticules à différentes concentrations.

I.2.3. Charge des particules par potentiel zêta

L'amplitude du potentiel zêta est une indication de la force répulsive présentée dans les nanoparticules et un facteur clé pour prédire la stabilité à long terme du système de dispersion colloïdale. La figure montre l'intensité en fonction du potentiel zêta et donne une valeur de -5,3 mV. Il est bien connu que le potentiel zêta dans la plage +/-30 mV et +/- 20 mV est considéré comme idéal pour les nanoparticules stabilisées par effet stérique.

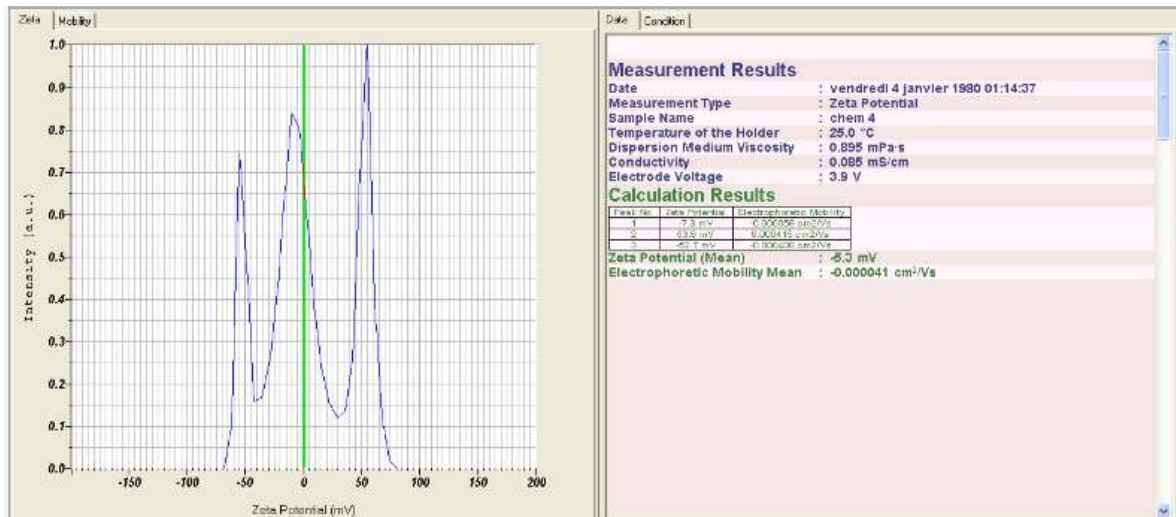





Figure IV-10: potentiel zêta de l'échantillon S2

II. Méthode vert :

La méthode verte est basée sur la réduction des ions d'argent utilisant comme un agent réducteur et stabilisant un extrait de plante (le gingembre).

Le changement de couleur au cours du temps dans cette étude est représenté dans le tableau II-7

Tableau II-7: Changement de couleur dans la synthèse verte au cours du temps

Le temps	T=5 min	T=2h	T=3jours
Test tube			
Couleur	Dorée	Jaunâtre	Rougeâtre

L'augmentation de l'intensité de couleur a confirmé la réduction des ions Ag et la formation des Ag NPS

Il apparaît que l'acide oxalique et /ou l'acide ascorbique (vitamine C) présents dans le gingembre sont chimiquement réduits en présence de la solution colloïdale contenant des ions Ag^+ d' $AgNO_3$, la réaction chimique provoque un transfert d'électrons qui convertit les ions Ag^+ en Ag et entraîne la nucléation des particules. La disponibilité de plus de nanoparticules d'Ag au cours de ce processus les fait se condenser en particules plus grosses. Mais dès que les particules sont formées, elles sont liées par la ou les couches d'acide oxalique et/ou acide ascorbique grâce aux forces électrostatiques de l'extrait de

gingembre

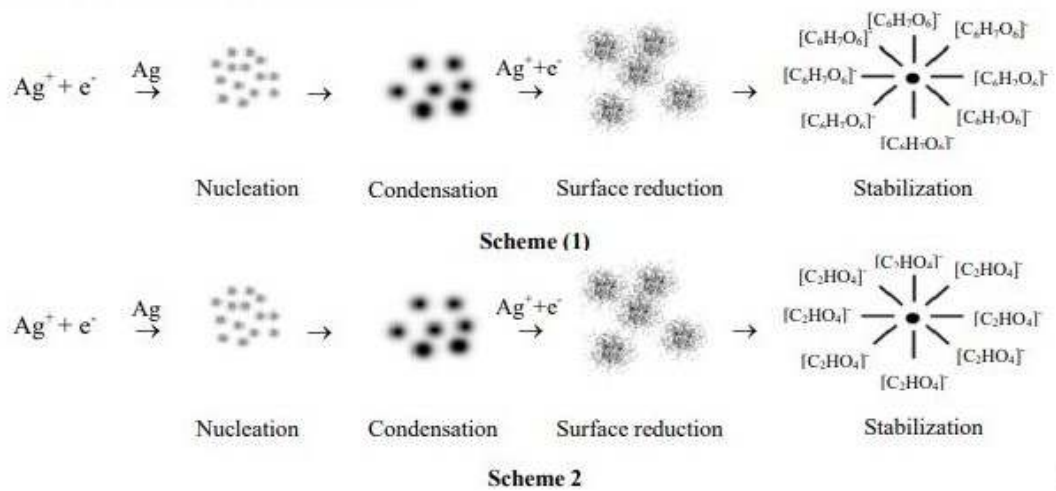


Figure IV- 11 : schéma de réduction de nanoparticules par la synthèse verte

II-2- Caractérisation des nanoparticules d’argent synthétisé par la méthode verte:

II.2.1. Caractérisation par TDS :

On mesure la concentration en ppm des échantillons qui sont préparées par la méthode verte qui sont représentés dans le tableau II-8 :

Tableau II-8 :Suivi de la concentration des solutions en ppm au cours du temps

Temps	5min	2h	3jours
ppm	130	100	100

La diminution en concentration au cours de temps indique l’agglomération des nanoparticules d’argent

II.2.2. Caractérisation par UV-visible :

La caractérisation par UV-visible des trois échantillons est regroupée dans le tableau II-9

Tableau II-9 : Résultats de caractérisation UV-visible

Echantillon	1	2	3
Temps	5min	2h	3jours
Longueur d'onde	435	435	429
Absorbance	0.327	0.752	0.754

Nous constatons la longueur onde pour les trois échantillons sont comparables et caractéristiques de la formation des nanoparticules d'argent qui est comprises entre 400-500 nm.

II-2-3-Résultats de spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier(FTIR):

Nous avons effectué les analyses FTIR pour les échantillons de l'argent colloïdal qui sont préparées par la méthode verte. Les spectres sont représentés sur les figures 14, 15,16

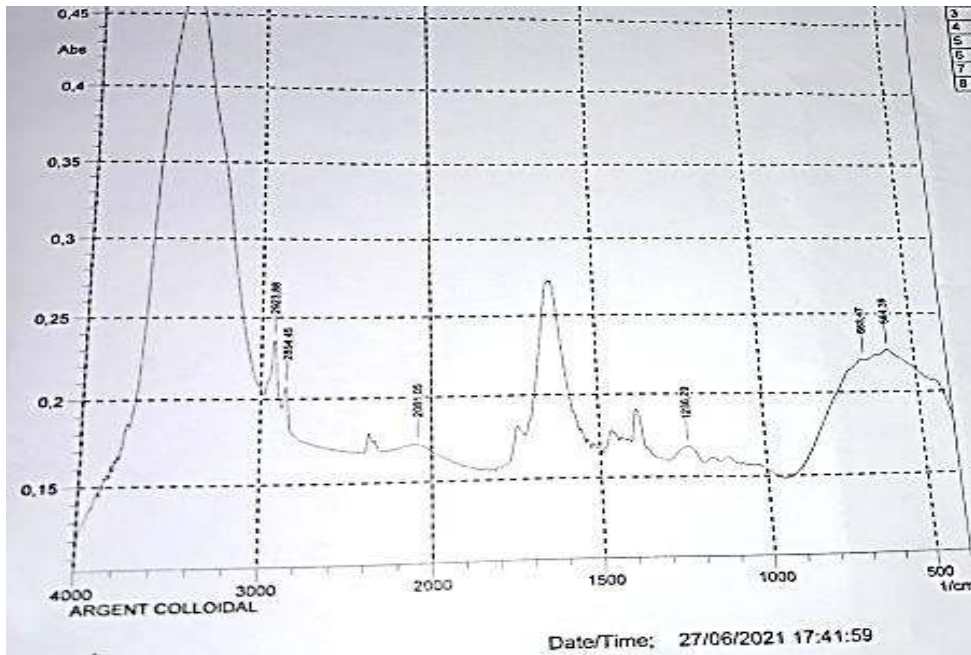


Figure IV-12: représentation schématique de FTIR de l'échantillon1

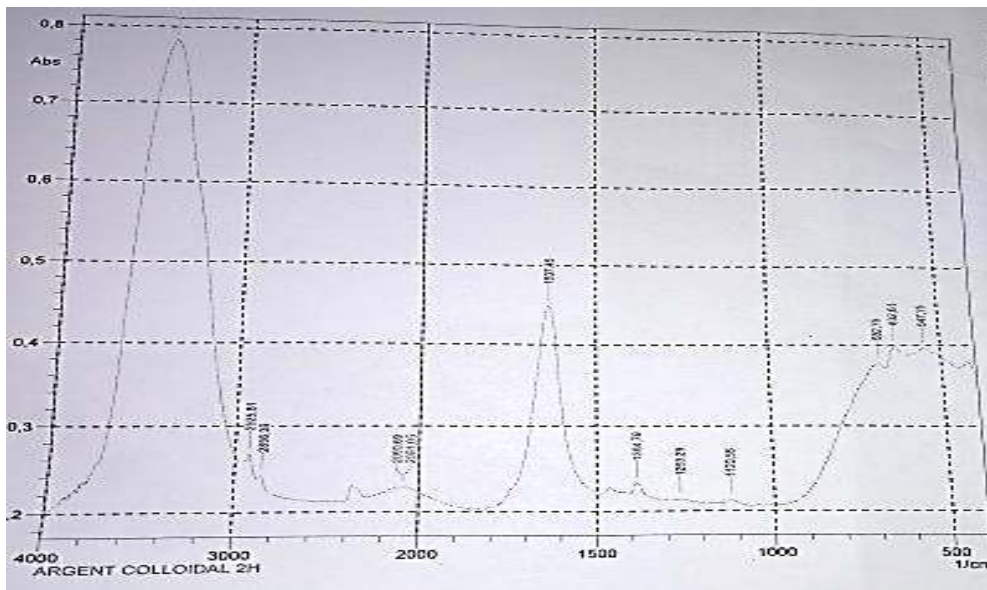


Figure IV-13 : représentation schématique de FTIR de la solution 2

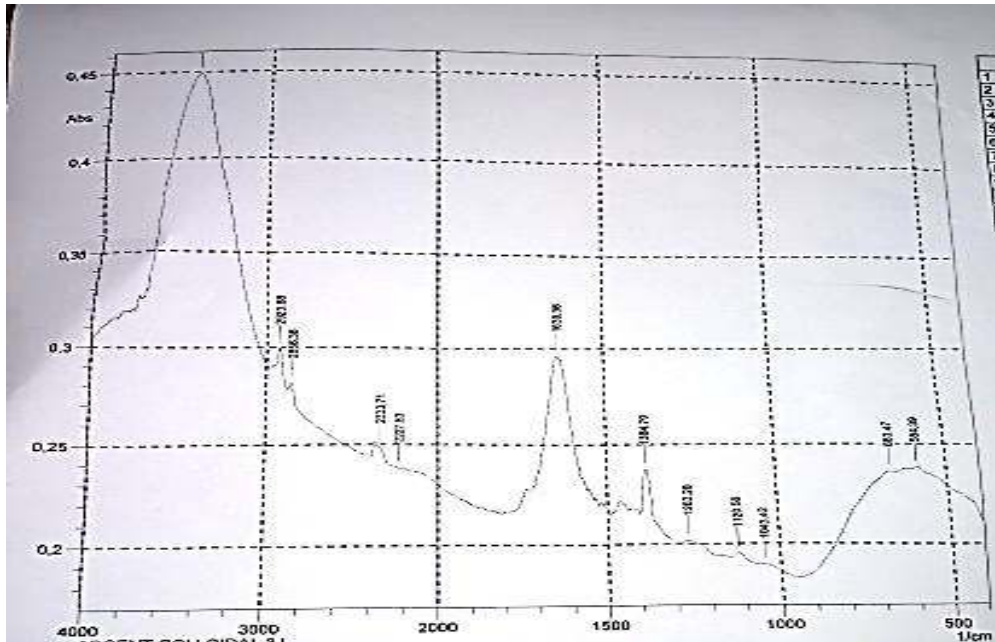


Figure IV-14: représentation schématique de FTIR de la solution 3

Selon les figures 14, 15, 16 de FTIR, Les principales bandes de vibration que l'on observe sont les suivantes :

- La bande 3000; 4000 cm^{-1} correspond à la liaison OH de l'eau qui est la cause de l'élargissement des autres bandes;
- Une doublet de bandes entre 2900 et 3000 cm^{-1} attribuées à $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ et $\text{CH}_3\text{-CH}_2$;
- Deux bandes entre 1400 et 1450 attribuées à la liaison C-C dans les alcanes;
- une bande peu marquée à $\approx 1750 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à C=O
- une bande intense et large entre 1500 et 1700 cm^{-1} qui recouvrirait les liaisons C-O, C=C,
- la liaison C-O est confirmée par la bande à $\approx 1250 \text{ cm}^{-1}$.
- On remarque que les bandes la disparition de la bande C=O d'une part et la régression de celles apparaissant entre 144 à ; 1450 cm^{-1}

Les trois spectres (S1, S2 et S3) sont identiques globalement.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était de proposer deux méthodes de synthèses de l'argent colloïdal l'un chimique et l'autre vert. La réduction chimique se fait par l'acide ascorbique et la réduction verte se produit par l'extrait de gingembre. La caractérisation de la synthèse des nanoparticules d'argent se fait par UV-Vis, DLS et IRTF.

La méthode chimique a permis de synthétiser des nanoparticules d'argent de couleur jaune avec une absorption dans l'ultra-violet aux alentours de 410 nm qui est conforme appartient sont entre 400-500nm.

Nous avons constaté que la distribution granulométrique des échantillons dilués présente la même allure et la distribution de taille qui est inférieur à 100 nm. Ce qui confirme la stabilité des nanoparticules à différentes concentrations.

L'intensité en fonction du potentiel zêta des nanoparticule d'argent t donne une valeur de -5,3 mV et Il est bien connu que le potentiel zêta dans la plage +/-30 mV et +/- 20 mV est considéré comme idéal pour les nanoparticule stabilisé par effet stérique.

La méthode verte est basée sur la réduction des ions d'argent utilisant comme un agent réducteur et stabilisant un extrait de plante (le gingembre). Les nanoparticules d'argent de couleur jaunâtre absorbe dans 430 nm.

L'augmentation de l'intensité de couleur a confirmé la réduction des ions Ag et la formation des Ag NPS. Le suivi de la concentration des solutions en ppm au cours du temps a montré que la diminution en concentration au cours de temps indique l'agglomération des nanoparticules d'argent.

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.

Nous pouvons utiliser la Microscopie électronique en transmission (MET) et la diffraction aux rayons X (DRX) pour une meilleure caractérisation de ces nanoparticules d'argent.

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

Reference:

- [1]. <https://laboratoire-suisse.net>
- [2]. <https://www.ata-journal.org>
- [3]. <https://coatedsilver.com>
- [4]. Rai, M. et al, Medicinal plants : biodiversity and drugs 2012 :CRC Press
- [5]. Lansdown,A, B, Silver I: its antibacterial properties and mechanism of action. Journal of wound care 2002. 11(4):p125-130
- [6]. Silver, S, L.T. Phung, and G. silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds. Journal of industrial Microbiology and biotechnology, 2006,33(7) : p.627-634
- [7]. Klasen, H., Historical review of the use of silver in the treatment of burns. I. Early uses. Burns, 2000.26 (2) :p.117-130
- [8].Kierans,M., et al., Silver tolerance and accumulation in yeasts. Biology of metal, 1991.4(2):p.100-106
- [9]. <https://sante.journaldesfemmes.fr>
- [10]. <https://www.argent-vital.com>
- [11]. <https://www.futura-sciences.com>
- [12]. Le livre Khan Maaz. Page 44.
- [13]. Farady M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. Philosophical Transactions of the Royal Society. 1857;147:145-181. Bibliography code: 1857RSPT.147.145F
- [14]. Perrin JB. Nobel Lecture: Discontinuous Structure of Matter. Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014.Web. Jan 17, 2018. Available from: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1926/perrin-lecture.html

- [15]. Tiwari D K, Behari J and Sen P 2008 Application of nanoparticles in waste water Treatment 3 P.417-33
- [16].Salavati-niasari M, Davar F and Mir N 2008 Synthesis and characterisation of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition Polyhedron **27** 3514-8
- [17].Tai C Y, Tai C, Chang M and Liu H 2007 Synthesis of Magnesium Hydroxide and Oxide Nanoparticles Using a Spinning Disk Reactor 5536-41
- [18].Malasis L, Deyfus R, Murphy RJ, Hough LA, Donnino B, Murray CB. One-step green synthesis of gold and silver nanoparticles with ascorbic acid and their versatile surface post-functionalization. RSC Advances. 2016;6:33092-33100
- [19]. Mikac L, Ivanda M, Gotic M, Mihelj T, Horvat L. Synthesis and characterization of silver colloidal particles with different coating for SERS application. Journal of Nanoparticle Research. 2014;16(2748):1-13
- [20]. Wuithschick M, Paul B, Bienert R, Sarfraz A, Vainio U, Sztucki M, Kraehnert R, Strasser P, Rademann K, Emmerling F, Polte J. Size-controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles based on mechanistic understanding. Chemistry of Materials. 2013;25:4679-4689
- [21]. Al-Thabaiti SA, Malik MA, Al-Youbi AAO, Khan Z, Hussain JI. Effects of surfactant and polymer on the morphology of advanced nanomaterials in aqueous solution. International Journal of Electrochemical Science. 2013;8:204-218
- [22]Liang H, Wang W, Huang Y, Zhang S, Wei H, Xu H. Controlled synthesis of uniform silver nanospheres. Journal of Physical Chemistry C. 2010;114:7427-7431
- [23].Sun Y, Yin Y, Mayers BT, Herricks T, Xia Y. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). Chemistry of Materials. 2002;14(11):4736-4745
- [24] Im SH, Lee YT, Wiley B, Xia Y. Large-scale synthesis of silver nanocubes: The role of HCl in promoting cube perfection and monodispersity. Angewandte Chemie International Edition. 2005;44:2154-2157
- [25].Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. Science. 2002a;298(5601):2176-2179
- [26]. Tao A, Sinsermsuksakul P, Yang PD. Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures. Angewandte Chemie International Edition. 2006;45(28):4597-4601
- [27]. Siekkinen AR, McLellan JM, Chen J, Xia Y. Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sulfide or sodium hydrosulfide. Chemical Physics Letters. 2006;432:491-496

- [28]. Pal T, Maity DS, Ganguly A. Use of a silver-gelatin complex for the determination of micro-amounts of hydrazine in water. *The Analyst*. 1986;111(12):1413-1415. DOI: 10.1039/AN9861101413
- [29]. Link S, Wang ZL, El-Sayed MA. Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999;103(18):3529-3533. DOI: 10.1021/jp990387w
- [30]. Pastoriza-Santos I, Liz-Marzán LM. Formation of PVP-protected metal nanoparticles in DMF. *Langmuir*. 2002;18(7):2888-2894. DOI: 10.1021/la015578g
- [31]. Fievet F, Lagier JP, Figlarz M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. *MRS Bulletin*. 1989;12:29-34. DOI: 10.1557/S0883769400060930
- [32]. Yamamoto T, Wada Y, Sakata T, Mori H, Goto M, Hibino S, Yanagida S. Microwave-assisted preparation of silver nanoparticles. *Chemistry Letters*. 2004;33(2):158-159. DOI: 10.1246/cl.2004.158
- [33]. Chou KS, Ren CY. Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method. *Materials Chemistry and Physics*. 2000;64(3):241-246. DOI: 10.1016/S0254-0584(00)00223-6
- [34]. Lee DK, Kang YS. Synthesis of silver nanocrystallites by a new thermal decomposition method and their characterization. *ETRI Journal*. 2004;26(3):252-256. DOI: HJTOD0_2004_v26n3_252
- [35]. Jung JH, Oh HC, Noh HS, Ji JH, Kim SS. Metal nanoparticle generation using a small ceramic heater with a local heating area. *Journal of Aerosol Science*. 2006;37(12):1662-1670. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2006.09.002
- [36]. Tien DC, Tseng KH, Liao CY, Huang JC, Tsung TT. Discovery of ionic silver in silver nanoparticle suspension fabricated by arc discharge method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;463(1):408-411. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.09.048
- [37]. Siegel J, Kvítek O, Ulbrich P, Kolská Z, Slepíčka P and Švorčík V. Progressive approach for metal nanoparticle synthesis. *Materials Letters*. 2012;89:47-50. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.08.048
- [38]. Chouhan N, Ameta R, Meena RK. Biogenic silver nanoparticles from *Trachyspermum ammi* (Ajwain) seeds extract for catalytic reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol in excess of NaBH₄. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;230:74-84. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.01.003
- [39]. Roy N, Gaur A, Jain A, Bhattacharya S, Rani V. Green synthesis of silver nanoparticles: An approach to overcome toxicity. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2013;36(3):807-812. DOI: 10.1016/j.etap.2013.07.005

[40].Miles MJ, Master T. Mc, HJ, Lambert N, Scanning tunneling microscopy of biomolecules. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films*. 1990;8(1):698-702. DOI: 10.1116/1.576986

[41]:Chi L, Röthig C. Scanning probe microscopy of nanoclusters. In: Wang ZL, editor. *Characterization of Nanophase Materials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, Verlag GmbH; 2000:133-163. DOI: 10.1002/3527600094.ch5

[42].Gmshinski IV, Khotimchenko SA, Popov VO, Dzantiev BB, Zherdev AV, Demin VF, Buzulukov YP. *Nanomaterials and nanotechnologies: Methods of analysis and control*. Russian Chemical Reviews. 2013;82(1):48. DOI: 10.1070/RC2013v082n01ABEH004329/meta

[43]. Tiede K, Boxall ABA, Tear SP, Lewis J, David H, Hassellöv M. Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2008;25:795-821. DOI: 10.1080/02652030802007553

[44].Schmidt FP, Ditlbacher H, Hohenester U, Hohenau A, Hofer F, Krenn JR. Universal dispersion of surface plasmons in flat nanostructures. *Nature Communications*. 2014;5:3604. DOI: 10.1038/ncomms4604

[45].Nicoletti O, de La Peña F, Leary RK, Holland DJ, Ducati C, Midgley PA. Three-dimensional imaging of localized surface plasmon resonances of metal nanoparticles. *Nature*. 2013;502(7469):80-84. DOI: 10.1038/nature12469

[46].Schmidt FP, Ditlbacher H, Hohenester U, Hohenau A, Hofer F, Krenn JR. Dark plasmonic breathing modes in silver nanodisks. *Nano Letters*. 2012;12(11):5780-5783. DOI: 10.1021/nl3030938

[47]. Guiton BS, Iberi V, Li S, Leonard DN, Parish CM, Kotula PG, Varela M, Schatz GC, Pennycook SJ, Jon P. Camden correlated optical measurements and plasmon mapping of silver nanorods. *Nano Letters*. 2011;11(8):3482-3488. DOI: 10.1021/nl202027h

[48]. Henglein A. Physicochemical properties of small metal particles in solution: "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition. *The Journal of Physical Chemistry*. 1993;97(21):5457-5471. DOI: 10.1021/j100123a004

[49]. Liang H, Li Z, Wang Z, Wang W, Rosei F, Ma D, Xu H. Enormous surface-enhanced raman scattering from dimers of flower-like silver mesoparticles. *Small*. 2012;8(22):3400-3405. DOI: 10.1002/sml.201201081

[50]. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918; 1918:98-100. DOI: [eudml.org/doc/59018](https://doi.org/10.1007/978-3-7089-1761-8_10)

[51]-(en) Description d'un spectrophotomètre IR double faisceau, Perkin Elmer de routine p.3

[52]. P. Griffiths et J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley-Blackwell, 2007, 2^e éd. (ISBN 978-0-471-19404-0 et 0-471-19404-2, [lire en ligne](#) [[archive](#)]).

[53]. Berne, B.J.; Pecora, R. [Dynamic Light Scattering](#). Courier Dover Publications (2000) ISBN 0-486-41155-9

[54]. Chu, B. (1 January 1970). "Laser Light Scattering". *Annual Review of Physical Chemistry*. **21** (1): 145–174. [Bibcode:1970ARPC...21..145C](#). [doi:10.1146/annurev.pc.21.100170.001045](#).

[55]. Pecora, R. (1964). "Doppler Shifts in Light Scattering from Pure Liquids and Polymer Solutions". *The Journal of Chemical Physics*. **40** (6): 1604. [Bibcode:1964JChPh.40.1604P](#). [doi:10.1063/1.1725368](#).

[56]. Goodman, J (1976). "Some fundamental properties of speckle". *J. Opt. Soc. Am.* **66** (11): 1145–1150. [Bibcode:1976JOSA...66.1145G](#). [doi:10.1364/josa.66.001145](#).

[57]. Alain Le Hir, Bonnes pratiques de fabrication des médicaments - Abrégés de pharmacie galénique

[58].(pdf) [La mesure du potentiel Zêta pour comprendre, stabiliser et contrôler](#) [[archive](#)] sur sd-tech.com

[59] Michaud, Joy P. (1994). "[Measuring Total Suspended Solids and Turbidity in lakes and streams](#)." [[archive](#)] [« https://web.archive.org/web/20100730171415/http://www.ecy.wa.gov/programs/wq/plants/management/joymanual/4tss.html »](https://web.archive.org/web/20100730171415/http://www.ecy.wa.gov/programs/wq/plants/management/joymanual/4tss.html) (Archive • Wikiwix • Archive.is • Google • Que faire ?), 30 juillet 2010 A Citizen's Guide to Understanding and Monitoring Lakes and Streams. State of Washington, Department of Ecology.

[60]. Alivisatos P. The use of nanocrystals in biological detection. *Nature Biotechnology*. 2004;22(1):47-52. DOI: 10.1038/nbt927

[61]. Hong Y, Huh YM, Yoon DS, Yang J. Nanobiosensors based on localized surface plasmon resonance for biomarker detection. *Journal of Nanomaterials*. 2012;2012:111. DOI: 10.1155/2012/759830

[62]:Tripp RA, Dluhy RA, Zhao Y. Novel nanostructures for SERS biosensing. *Nano Today*. 2008;3(3):31-37. DOI: 10.1016/S1748-0132(08)70042-2

[63].Samanta A, Maiti KK, Soh KS, Liao X, Vendrell M, Dinish US, Yun SW, Bhuvanewari R, Kim H, Rautela S, Chung J. Ultrasensitive near-infrared Raman reporters for SERS-based in vivo cancer detection. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011;50(27):6089-6092. DOI: 10.1002/anie.201007841

[64]:Kumar A, Boruah BM, Liang XJ. Gold nanoparticles: Promising nanomaterials for the diagnosis of cancer and HIV/AIDS. *Journal of Nanomaterials*. 2011;2011:22. DOI: 10.1155/2011/202187

[65]:Atwater HA. The promise of plasmonics. *Scientific American*. 2007;296(4):56-62. DOI: 10.1038/scientificamerican0407-56

[66].W.R.Hill, D.M.Pillsbury en 1939

[67]:Brennan SA, NíFhoghlú C, Devitt BM, O'Mahony FJ, Brabazon D, Walsh A. Silver nanoparticles and their orthopaedic applications. *Bone & Joint Journal*. 2015;97-B:582-589. DOI: 10.1302/0301-620X.97B5.33336

[68].ZhiLiang J, Yuan C, AiHui L, HuiLin T, NingLi T, FuXin Z. Silver nanoparticle labeled immunoresonance scattering spectral assay for trace fibrinogen. *Science in China Series B*. 2007;50:345-350. DOI: 10.1007/s11426-007-0064-2

[69] Dadosh T. Synthesis of uniform silver nanoparticles with a controllable size. *Materials letters*. 2009;63:2236-8

[70]. Jean Guillaume, ils ont domestiqués plantes et animaux : prélude à la civilisation, Versailles, Éditions Quæ, 2010, 456p

[71]. <https://www.naturaforce.com>

[72]. Kadukova JS, Velgosova O, Vosatka M, Lukavsky J, Dodd J, Willner J, Fornalczyk, A. Control over the biological synthesis of Ag nanoparticles by selection of the specific

algal species. Archives of Metallurgy and Materials. 2017;62(3):1439- 1442. 12. Kadukova JS, Velgosova O, Vosatka M, Lukavsky J, Dodd J, Willner J, Fornalcthe bi.

[73].<https://lavallab.com>

[74].<https://fr.m.wikipedia.org>

[75].<https://www.josmose.fr/>

