

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Saâd Dahlab, Blida-1



**Faculté des Sciences
Département de chimie**

Mémoire de fin d'étude

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Master Académique

En chimie Appliquée

Thème

**Synthèse et caractérisation des nanoparticules
d'Argent (Ag) non dopés et dopés par (TiO₂)**

Réalisé par : BAHRIA Hiba & HADJI Manel

Soutenu le 12/07/2021 devant le jury :

K. HAMZA	Maitre de Conférence	USDBlida	Présidente
N.YAHI	Maitre de Conférence	USDBlida	Examinatrice
A. BESSI	Maitre de Conférence	USDBlida	Promotrice

Blida, Juillet 2022

Remerciements

Avant tout développement sur cette expérience, il apparaît opportun de commencer ce mémoire par des remerciements.

Nous voudrions remercier tout d'abord, Dieu le tout puissant pour être notre meilleur confident et de nous avoir donnée la patience et le courage durant ces longues années.

Ce travail ne serait pas aussi riche et intéressant sans l'aide de notre très chère promotrice *Dr.Assia BESSI*. On la remercie pour nous avoir suivis et conseillés tout au long de la réalisation de ce mémoire et qui n'as pas cessé de partager avec nous tous ses compétences et son encouragement.

Ce mémoire n'aurait jamais pu voir le jour sans le soutien actif des membres de notre famille en exception *MADAME BAHRIA BESSMA*, surtout nos parents qu'ils nous ont toujours encouragé moralement et à qui on tient à remercier.

Nous tenons à remercier les membres de Jury :

Dr. **K. HAMZA** pour nous avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Dr. **N. YAHY** pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Et finalement un profond remerciement à nos très chères amies qui ont de près ou de loin contribués à la réalisation de ce travail.

Résumé

Ces dernières années un fort engouement est développé vers tout ce que touche à la nanotechnologie. La synthèse de nanoparticules métalliques a fait l'objet de nombreux efforts de recherche en raison de leurs excellentes propriétés optiques et électroniques. En particulier, les nanoparticules d'argent ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs effets antimicrobiens.

Cette étude s'articule principalement sur la synthèse de nanoparticules (NPs) d'argent non dopés ensuite les dopés par le TiO_2 par les processus in-situ et ex-situ. Cette synthèse est suivie par une caractérisation des nanoparticules obtenus par différentes méthodes DRX, UV-Vis et MEB.

Les changements de couleur qui se produisent indiquent que des particules d'Ag sont formées. Les particules d'Ag produites avaient une structure cubique avec une taille de 31,43 et 40 nm pour l'Ag non dopé, Ag- TiO_2 NPs ex-situ et Ag - TiO_2 in-situ respectivement.

Enfin, toutes les poudres synthétisées ont été testées sur plusieurs souches. Les NPs Ag synthétisées non dopées ont présenté la meilleure activité microbienne et ont pu inhiber la croissance des bactéries *S. aureus* et *E. coli*.

Mots clés : Nanoparticule, l'Argent, TiO_2 , in situ, ex-situ, activité antibactérienne

Abstract

In the recent years, a strong enthusiasm has developed for everything related to "nanotechnologies" . The synthesis of metal nanoparticles has been the focus of few research efforts due to their excellent optical and electronic properties. In particular, silver nanoparticles have attracted much attention due to their antibacterial effects. In this study, we focused on the elaboration of non doped silver nanoparticles (NPs) and TiO₂ doped nanoparticles using two process ex-situ and in -situ ,then characterized them by UV-Vis,SEM and XRD.

The color changes that occur indicate that Ag particles are formed. The Ag particles produced had a cubic structure with a size of 31.43 and 40 nm for undoped Ag, ex-situ Ag-TiO₂NPs and in-situ Ag -TiO₂, respectively.

Finally, all the synthesized powders were tested on several strains. The undoped synthesized Ag NPs exhibited the best microbial activity and were able to inhibit the growth of *S. aureus* and *E. coli* bacteria

Key words: nanoparticles, silver, TiO₂ in situ., ex-situ, antimicrobial activity

ملخص

تعد تقنية النانو ظاهرة في المجتمع العالمي اليوم ، وكان موضوع الجسيمات النانوية المعدنية محور العديد من الجهود البحثية بسبب خصائصها البصرية والإلكترونية الممتازة .على وجه الخصوص ، جذبت جزيئات الفضة النانوية الكثير من الاهتمام بسبب آثارها المضادة للبكتيريا

في هذه الدراسة ، ركزنا على تطوير جسيمات الفضة النانوية الاصلية وجسيمات الفضة النانوية المنشطة بجسيمات ثنائي اكسيد التيتانيوم النانوية بطريقتين خارج الموقع وفي الموقع ثم ميزناهما بالأشعة فوق البنفسجية مقابل والتي استخرجنا منها مورفولوجيا وحجم الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها ، وأجرينا اختبارات مضادة للبكتيريا لفهم التأثير التآزري بين جسيمات الفضة النانوية والجسيمات ثنائي اكسيد التيتانيوم النانوية

أظهرت جسيمات الفضة النانوية الاصلية أعلى نشاط ميكروبي ويمكن أن تمنع نمو بكتيريا وتم تقديمها كفضل نشاط مضاد للبكتيريا

الكلمات المفتاحية: جسيمات النانو، الفضة

Liste des figures

Figure 1 les différentes formes des nanoparticules	6
Figure 2 : Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques.....	7
Figure 3: Les deux voies du procédé sol-gel	9
Figure 4: Procédé sol gel.....	9
Figure 5 : principales étapes d'une synthèse d'un matériau par vois sol gel	13
Figure 6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.	24
Figure 7 : Illustration de la loi de Bragg	26
Figure 8 : DRX BRUKER D2 PHASER (le DRX utilisé).....	27
Figure 9: Spectre UV-Vis (a) des réactifs (b)des AgNPs synthétisées	38
Figure 10 : Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de NPs Ag synthétisée ..	39
Figure 11: Le diagramme de diffraction des rayons X des Ag-TiO ₂ synthétisés (in- situ et ex-situ).....	40
Figure 12: Les micrographes de la poudre Ag-non dopé	41
Figure 13: Les micrographes de la poudre Ag-TiO ₂ NPs (ex-situ).....	42
Figure 14:Les micrographes de la poudre Ag-TiO ₂ NPs (in-situ).....	43
Figure 15: L'effet antibactérien des AgNPs synthétisés	44
Figure 16: histogramme de la bactérie Escherichia Coli.....	48
Figure 17:histogramme de la bactérie Pseudomonas Aeruginosa.....	48
Figure 18:histogramme de la bactérie Staphylococcus Aureus.....	49
Figure 19:histogramme de la bactérie Bacillus Subtilis	49
Figure 20:histogramme de la bactérie Candida Albicans.....	50
Figure 21:histogramme de la bactérie Aspergillus Braziliensis	50

Liste des tableaux

Tableau 1 application des nanoparticules d'argent	14
Tableau 2 : réactifs et matériels.....	30
Tableau 3: synthèse ex situ	33
<i>Tableau 4: synthèse de (Ag-TiO₂) in situ</i>	<i>34</i>
Tableau 5: Les souches bactériennes utilisées	35
Tableau 6: Résultats de l'activité antibactérienne de nos produits par la méthode de diffusion discal.....	47

Liste des abréviations

PH : potentiel hydrogène

NM : Nanomatériaux

NPs : Nanoparticules

AgNPs : Nanoparticules d'argent

LSPR : résonance plasmon de surface localisée

AgNO₃ : nitrate d'argent

AuNPs : nanoparticules d'or

MEB : microscope électronique à balayage

Ag : Argent

SNP : single nucléotide polymorphisme

DRX : diffraction des rayons X

TEM : microscopie électronique à transmission

IFTR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cm : centimètre

UV : ultraviolet

VIS : visible

ml : millilitre

mM : millimole

µg : microgramme

DMSO : diméthyle sulfoxyde

CMI : concentration minimale inhibitrice

ATP : adénosine triphosphate

Table des matières

<i>Remerciements</i>	2
Résumé.....	3
Liste des figures	6
Liste des tableaux.....	7
Liste des abréviations.....	8
Introduction générale.....	1
Chapitre I.....	3
Recherche	3
Bibliographique.....	3
I. Chapitre I.....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Historique.....	3
I.3. Quelques définitions	3
I.3.1. Nanomonde	3
I.3.2. Nanotechnologie.....	3
I.3.3. Nanoscience	4
I.3.4. Nanomatériaux	4
I.3.5. Nanoparticule	4
I.4. Nanoparticules métalliques	5
I.4.1. Les nanoparticules d'oxyde de Fer	5

I.4.2. Les nanoparticules de silice.....	5
I.4.3. Les nanoparticules d'Or	5
I.4.4. Les nanoparticules d'argent.....	6
I.5. Les différentes formes des nanoparticules	6
I.6. Synthèse des nanoparticules.....	7
I.6.1. La voie physique dite descendante « top-down ».....	7
I.6.2. La voie chimique descendante	7
I.6.3. Voie inorganique ou colloïdale	8
I.6.4. Voie métallo-organique ou polymérique.....	8
I.7. Principe du procédé sol gel	10
I.7.1. SOL	10
I.7.2. GEL	10
I.7.2.1. Gels physiques (déstabilisation d'une solution colloïdale).....	11
I.7.2.2. Gels chimiques (voies polymériques).....	11
I.7.3. LA TRANSITION SOL-GEL	11
I.8. Propriétés physiques et chimiques des nanoparticules d'argent	13
I.8.1. Propriétés optiques	13
I.8.2. Propriété désodorisante	14
I.9. Application.....	14
II. Chapitre II	16
II.1. Introduction.....	16
II.2. A Review of Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Properties and Applications	16
II.3. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method: effect of reducing agent and surfactant concentration.....	17
II.4. Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles by Sol-Gel Technique....	18

II.5.	Synthesis and Characterization of Sol–Gel Prepared Silver Nanoparticles.....	18
II.6.	Biological and Non-biological Methods for Silver Nanoparticles Synthesis	19
II.7.	Synthesis and antimicrobial effects of silver nanoparticles produced by chemical reduction method.....	19
II.8.	Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine.....	20
II.9.	synthesis of silver nanoparticles, influence of capping agents, and dependence on size and shape.....	21
II.10.	Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods.....	21
II.11.	Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods.....	22
II.12.	Synthesis of silver nanoparticles by chemical and biological methods and their antimicrobial properties	22
III.	Chapitre III.....	24
III.1.	La spectroscopie UV-Visible	24
III.2.	Le principe	24
III.2.1.	Appareillage	24
III.2.2.	Applications	25
III.3.	Diffraction des rayons X (DRX).....	25
III.3.1.	Définition	25
III.3.2.	Le principe	26
III.3.3.	Détermination de la taille des grains.....	26
III.4.	Activité antibactérienne	28
IV.	Chapitre IV.....	30
IV.1.	Introduction.....	30
IV.2.	Réactifs et matériels utilisés.....	30
IV.3.	Synthèses des nanoparticules d'argent AgNO ₃	31
IV.4.	Synthèse des nanoparticules d'argent dopés par TiO ₂	32

IV.4.1.	Procéder 1 ex situ : TiO ₂ NPs ajoutés à la matrice d'Argent	33
	(Ag-NP TiO ₂)	33
IV.4.2.	Procéder 2 in situ : TiO ₂ préparer au cours de synthèse d'Argent.....	34
	(Ag-TiO ₂)	34
IV.4.3.	Antimicrobienne	34
V.	Chapitre V	38
V.1.	Caractérisation par UV-Vis.....	38
V.2.	Caractérisation par DRX.....	38
	V.2.1. Le spectre DRX de la poudre Ag non dopée.....	38
	V.2.2. Le spectre DRX de la poudre Ag -TiO ₂ dopée	40
V.3.	Etude morphologique par MEB	41
	V.3.1. MEB de la poudre d'Ag non dopé.....	41
	V.3.2. MEB de la poudre d'Ag-TiO ₂ NPs (ex-situ).....	42
	V.3.3. MEB de la poudre d'Ag -TiO ₂ (in-situ)	43
V.4.	Activité antimicrobienne.....	44
	V.4.1. La technique de diffusion sur gélose (méthode de puits).....	45
	Conclusion générale	49
	Références bibliographiques	50

Introduction Générale

Introduction générale

En nanotechnologie, Les nanoparticules peuvent présenter des propriétés dépendantes

de la taille qui sont significativement différentes de celles observées dans les matériaux en vrac.

En raison de leurs propriétés et qualités uniques, les nanomatériaux jouent un rôle important dans le développement de nouveaux dispositifs qui peuvent être utilisés dans de nombreux domaines tels que la médecine, la physique, la biologie, la biomédecine, la pharmacie, les cosmétiques et diverses industries de produits [1]

Les nanoparticules d'argent sont l'une des formes de métaux lourds les plus utiles dans les applications nanotechnologiques. En raison de ses propriétés antimicrobiennes exceptionnelles, sa faible résistance électrique et thermique et sa résonance plasmonique de surface, les nanoparticules d'argent sont utilisées dans une grande variété de produits, notamment les biens de consommation, les soins de santé, les catalyseurs, l'électronique et les équipements d'analyse.

Dans le but de découvrir le monde de la nanotechnologie, notre travail s'articule autour de la synthèse des nanoparticules (NPs) d'Argent, ensuite de les dopés pour les utilisés dans des applications diverses.

Introduction générale

Dans notre 1^{er} chapitre : nous avons entamé les méthodes de synthèses des nanoparticules d'argent et spécialement la méthode sol gel.

Pour le 2^{ème} chapitre, nous donnons une présentation générale sur les travaux de recherche récents sur la synthèse des nanoparticules d'argent (dopés et non dopés) ainsi qu'une comparaison entre eux.

Le chapitre III englobe les méthodes d'analyse utilisées dans la caractérisation de nos échantillons.

Le chapitre IV présente le matériel et les méthodes de synthèse et de caractérisation des NPs.

Tandis que le chapitre V englobe les résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que la discussion de ces derniers.

A la fin nous terminons notre manuscrit par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

CHAPITRE I

Bibliographie

I. Chapitre I

I.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à des généralités sur les nanoparticules (NPs), leurs propriétés, les nanoparticules métalliques en se basant sur les méthodes de synthèse ainsi que les différents paramètres qui influent les propriétés de ces NPs.

I.2. Historique

La nanotechnologie, bien que considérée comme un phénomène récent, est également évidente dans les civilisations anciennes. L'histoire des nanoparticules remonte à l'époque romaine, où elles étaient principalement utilisées pour la coloration décorative du verre. Cependant, le concept de nanoparticules était inconnu à l'époque.

En fait, très peu de gens savent que même au VI siècle av J-C, la nanotechnologie était couramment utilisée dans la région de Attique. Durant les périodes archaïque et classique, environ 620-300 av J-C, dans la région de l'Attique, la production de vases décorés a atteint un niveau artistique extraordinaire grâce au développement d'une technique de fabrication très originale qui a obtenu un magnifique dichromatisme noir/rouge, le secret des vases grecs. Au cours de cette technique, des nanoparticules spinelles se sont formés à l'intérieur d'une couche vitreuse de quelques microns d'épaisseur.

Les émaux rouge celtique datant de (400 à 100 av J-C) contiennent des nanoparticules de cuivre et d'oxyde cuivreux tandis que la plupart des tesselles rouges utilisées dans les mosaïques romaines étaient faites de verre contenant des nanocristaux de cuivre .[2].

I.3. Quelques définitions

I3.1. Nanomonde : le « nano monde » recouvre les objets de taille nanométrique dont certains phénomènes et effets sont inattendus. Ces spécificités leur ouvrent un large éventail d'applications et même si certaines sont déjà autour de nous, leur potentiel de développement est considérable[3]

I3.2. Nanotechnologie : est un terme générique qui décrit des applications dans de nombreux domaines scientifiques mais recouvre d'une manière générale la recherche sur mes principes et propriétés existant à l'échelle nanométrique. L'objectif des nanotechnologies consiste à produire des objets ou matériaux

inférieurs à 100 nanomètres. C'est-à-dire regroupent tout ce qui touche à la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, dispositifs et systèmes par contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique. [3]

I33. Nanoscience : est l'étude des phénomènes et la manipulation des matériaux aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés diffèrent significativement de celles à plus grande échelle.[4]

I34. Nanomatériaux : L'origine du mot nano est dérivée du mot grec « Nanos », qui est un mot grec signifiant nain, signifiant tout ce qui est petit et dans le domaine de la science signifie une partie d'un milliard, Une nanoparticule est définie comme étant une particule dont au moins une direction de l'espace a une dimension inférieure à 100 nm. La particularité d'une nanoparticule réside dans le fait que la majorité des atomes qui la constituent se trouve en surface. Cela confère à la nanoparticule une surface d'échanges (surface spécifique) très importante résultant dans des propriétés physiques et chimiques particulières. Ces propriétés peuvent entraîner des effets biologiques propres.[3]

I35. Nanoparticule : Les nanoparticules sont constituées de plusieurs atomes métalliques et généralement sont définies comme des particules discrètes entre 1 et 50 nm dans la taille. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes. Elles peuvent être dispersées dans l'eau (« hydrolats ») ou des solvants organiques (« organosols »), selon les conditions de préparation et les constituants des particules. Elles sont utilisées dans divers 9 domaines allant du biomédicale, électronique, textile, cosmétique, revêtement, à celui des catalyseurs. Les propriétés des nanoparticules (NPs), en particulier métalliques comme surface volume élevé, stabilité, excellente biocompatibilité, faible toxicité, et la facilité de fonctionnalisation rendent très attractifs pour des applications biomédicales. Parmi eux, nanoparticules d'or (AuNPs) sont explorées intensivement pour leur inertie et cytotoxicité faible [5]

I.4. Nanoparticules métalliques

Les oxydes de métal et les nanoparticules métalliques sont utilisés dans divers processus industriels et intégrés couramment dans de nombreux produits comme les crèmes solaires, les appareils électroniques et les carburants [6]

I4.1. Les nanoparticules d'oxyde de Fer

Ce sont des nanoparticules d'oxyde de fer recouvertes à la fois d'une couche de silice ainsi que d'une couche de polymère, ces particules mesurent environ de 70 nm, elles sont beaucoup plus petites que les liposomes, grâce à leurs propriétés magnétiques, elles ont aussi été appliquées à l'hyperthermie qui provoque une lyse des cellules à proximité et pourrait donc permettre après ciblage des cellules cancéreuses, un traitement anticancéreux en combinant avec la chimio- et radiothérapie [7]

I4.2. Les nanoparticules de silice

Les nanoparticules de silice sont des particules de taille nanométrique, la synthèse de ces dernières permet d'obtenir des nanoparticules mono dispersées dans une gamme de diamètre entre 5 à 500 nm par la méthode de sol-gel, ce sont des particules présentant plusieurs qualités qui les rendent particulièrement intéressantes en imagerie médicale, elles sont bien tolérées par le corps, elles peuvent s'y déplacer sans être détruites par les macrophages, elles possèdent une luminescence qui leur sont propre lorsqu'elles sont en présence d'un rayonnement infrarouge, elles sont donc détectables et identifiables. En effet, grâce à la luminescence particulière de suivre les déplacements de silice, il serait possible de cibler les cellules cancéreuses et de localiser précisément les tumeurs [8]

I4.3. Les nanoparticules d'Or

Les nanoparticules d'or (NPAu) sont des particules de l'ordre nanométrique ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$), sont constituées d'atomes d'or emballés par des couches protectrices qui font stabiliser et empêcher leur agrégation, les nanoparticules d'or représentent des objets parfaitement adaptés non seulement par leur non-toxicité mais aussi par leur gamme de taille qui offre une bonne biocompatibilité et biodisponibilité. Leurs possibilités d'applications sont non seulement liées aux propriétés intrinsèques de leur cœur métallique mais aussi et surtout à leurs énormes capacités de fonctionnalisation en surface par greffage de molécules soufrées (notamment

biologiques). Les nombreuses méthodes de synthèses développées pour l'élaboration de nanoparticules d'or permettent tout d'abord l'accès à des particules stables et de taille adaptable en fonction de l'application sur une gamme de 2 à 200 nm [9]

I.4.4. Les nanoparticules d'argent

L'argent est largement utilisé pour son activité antibactérienne dans les produits médicaux et de la consommation en raison de son large éventail d'activité et de sa toxicité moindre par rapport à d'autres bactéricides, parmi les nanomatériaux des métaux nobles, les nanoparticules d'argent ont reçu une attention considérable due à leur propriétés physico-chimiques intéressantes, de plus en plus des produits utilisant l'argent sous forme des nanoparticules pour son activité bactéricide plus efficace, l'application des nanoparticules d'argent comme matériaux antibactérien et anti-virus a déterminé des propriétés prometteuses

I.5. Les différentes formes des nanoparticules

Les nanoparticules peuvent être de plusieurs formes : nano-sphères, nano-prisme, nano-tiges, nano-feuilles.

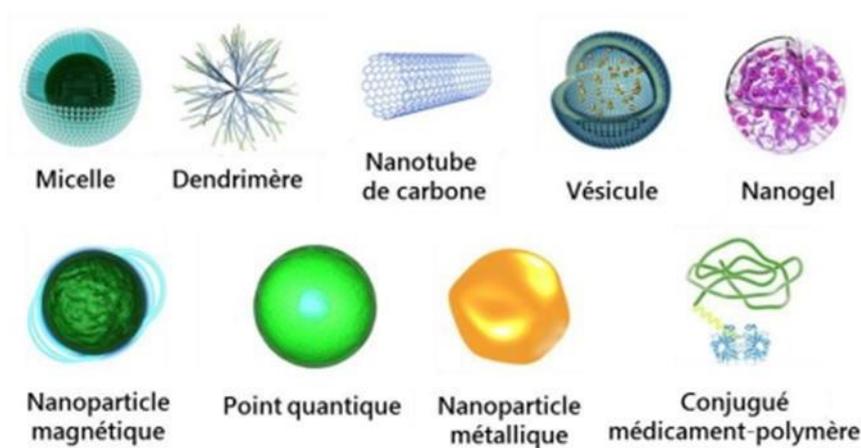


Figure 1 les différentes formes des nanoparticules

I.6. Synthèse des nanoparticules

De nombreuses techniques différentes ont été développées pour élaborer des nanoparticules métalliques, il existe deux stratégies générales pour obtenir des matériaux à l'échelle nanométrique, l'une par voie physique et l'autre par voie chimique.

I6.1. La voie physique dite descendante « top-down »

Technique de haut en bas souffre de la nécessité d'enlever de grandes quantités de matières, consiste à fragmenter l'or massif à l'aide des techniques physiques, citant par exemple, l'ablation laser, et l'irradiation ionique, qui permettent d'élaborer une large gamme de nanoparticule. La voie chimique d'association ascendante ou « Bottom-up » ou les atomes produits à partir de la réduction des ions sont assemblés pour produire des nanoparticules, il s'agit de réduire un précurseur d'or des techniques de chimie comme la réduction chimique, sono chimie, ou électrochimie

Parmi ces derniers, la réduction chimique est de loin la méthode la plus utilisée pour la synthèse des nanoparticules. Elle permet un meilleur contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules.

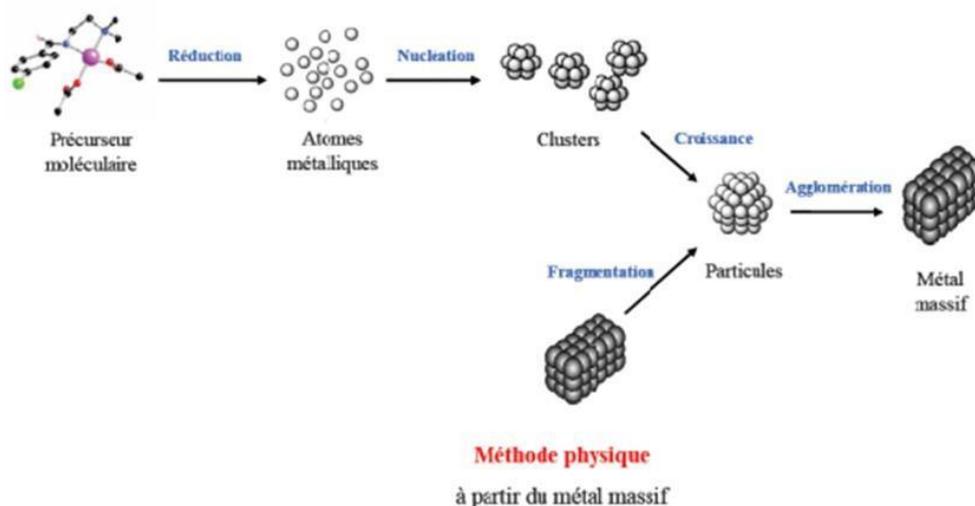


Figure 2 : Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques

I6.2. La voie chimique descendante SOL GEL :

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution gélification ». Brièvement, Un « Sol » est une suspension colloïdale d'Oligo mères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement, par la suite, l'évolution du « sol » par le biais de réactions chimie, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel »

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce »

Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gel Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont 1

I63. Voie inorganique ou colloïdale :

Obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, et difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toute fois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

I64. Voie métallo-organique ou polymérique :

Obtenue à partir des alcoxy des métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. Les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure 3.

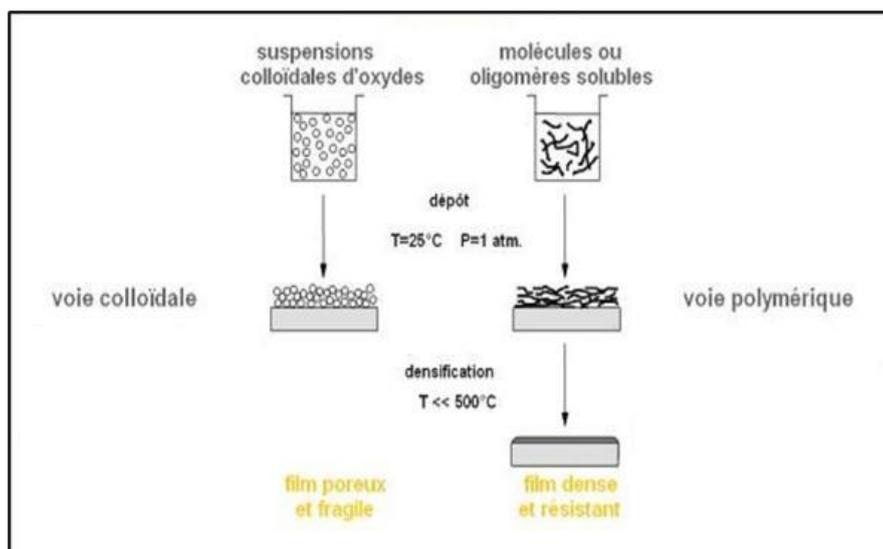


Figure 3: Les deux voies du procédé sol-gel [22]

Ce procédé permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (mono lithes, films minces, fibres, poudres) cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels quel'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation(chromatographie).Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce est de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

Cette méthode peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper -poreux ; mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application

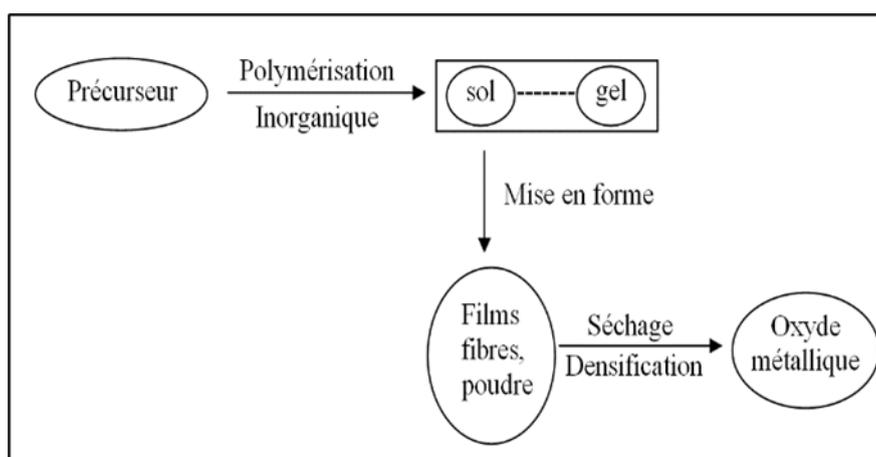


Figure 4: Procédé sol gel.

I.7. Principe du procédé sol gel

La réactivité de la partie inorganique est due à la présence des groupements alcoxy (-OR') qui conduisent à un réseau minéral par le procédé sol-gel, C'est un procédé de synthèse à basse température qui nous permet de passer de l'état sol à l'état gel par des réactions d'hydrolyse et de condensation [1].

I7.1. SOL Un sol défini comme une suspension de particules solides dans un solvant.

En fonction de la taille des espèces, il s'agit d'un sol vrai (espèces moléculaires), ou une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'une liquide solution colloïdale (1-100nm), ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension. Ces interactions sont de trois types :

- Électrostatiques : forces coulombiennes entre espèces chargées.
- Chimiques : liaisons hydrogènes avec complications du soluté et du solvant.
- Physiques : liaisons de Van Der Waals faibles entre espèces neutres .

I7.2. GEL : [10]

Jabbour, dit que le terme de colloïde a été introduit en 1861 par Graham par analogie avec les colles, pour désigner toute substance dont la solution ne peut dialyser, par opposition aux cristalloïdes. Un gel correspond à un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « gel colloïdal » tandis qu'il est constitué de macromolécules, on parle de « gel polymérique ».

En 1949, Bungenberg de Jong définit un gel comme un système à caractère solide dans lequel les particules colloïdales sont agencées de manière à former une structure cohérente et la même année, Herman donne des gels une définition en trois points :

- Un gel est un système cohérent composé d'au moins deux composants.
- Un gel présente des propriétés mécaniques caractéristiques de l'état solide.
- Dans un gel, à la fois le composant sous forme dispersée et le dispersant s'étendent continuellement à travers le système entier.

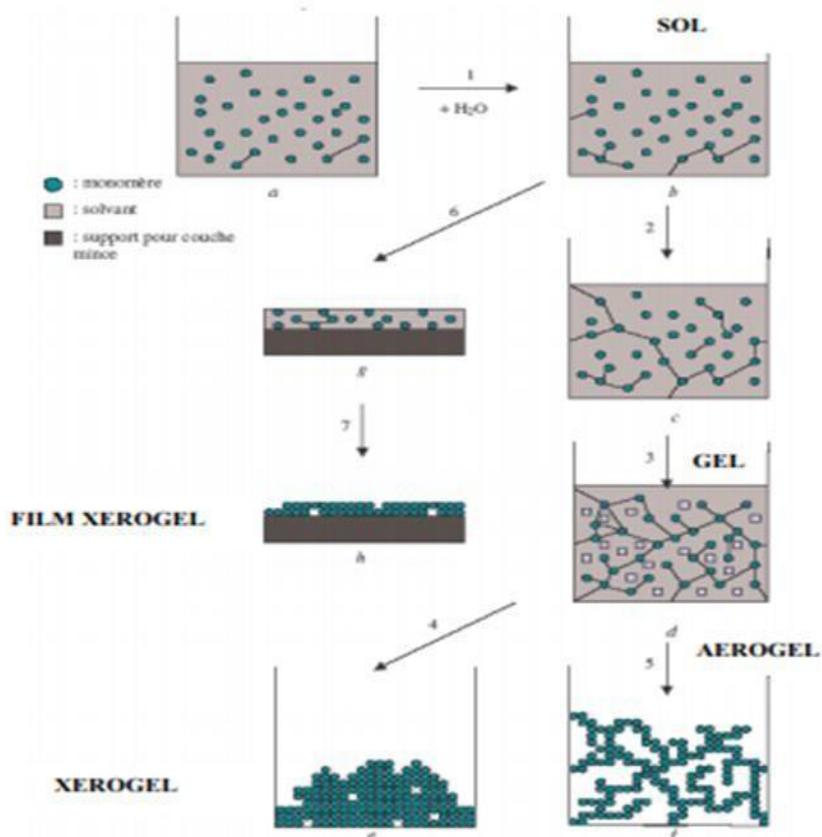


Figure 5 : principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel

I.8. Propriétés physiques et chimiques des nanoparticules d'argent

Parmi les nanoparticules des métaux nobles, les AgNPs ont reçu une attention considérable en raison de leurs propriétés physicochimiques attrayantes. Certaines propriétés physicochimiques des AgNPs, notamment la taille (surface)⁹, la charge et le revêtement de surface, l'agglomération et la vitesse de dissolution, sont particulièrement importantes pour déterminer leur interaction et leurs impacts biologiques. Les plus petites particules ont une plus grande surface et donc un potentiel toxique plus grand. Une petite concentration d'argent est sans danger pour les cellules humaines, mais mortelle pour les micro-organismes ⁹.

I.8.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques remarquables des nanoparticules d'argent résultent de leur interaction unique avec la lumière, qui provoque l'oscillation cohérente collective de leurs électrons à bande de conduction libre, ou LSPR. L'oscillation des électrons libres entraîne une décroissance radiative avec une forte diffusion visible de la lumière ou une décroissance non radiative, qui entraîne la conversion de l'énergie des photons en énergie thermique. Ces deux mécanismes de

désintégration ont été facilement utilisés dans les applications de bio diagnostic et d'imagerie et thérapeutiques. La LSPR des AgNPs dépend de la taille, de la forme, de l'environnement diélectrique et des interactions électromagnétiques mutuelles entre les particules proches[6]

I.8.2. Propriété antibactérienne

Les nanoparticules de métaux nobles, en particulier celles de l'argent sont largement utilisées en tant qu'agents antibactériens, voici quelques exemples de l'utilisation des AgNPs comme agent antibactérien :

Des chercheurs ont essayé d'incorporer des nanoparticules d'argent dans les matériaux d'emballage tels que du papier filtre, du polyéthylène basse densité (LDPE), et le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) , est employé dans l'industrie alimentaire pour éviter les contaminations microbiennes et prévenir l'apparition d'un gout métallique [25]

Les nanoparticules d'argent ont été utilisées dans les stations d'épuration pour le traitement des eaux usées et ont montré une activité antibactérienne intéressante. La dispersion d'argent sur les surfaces de la membrane a amélioré l'activité antimicrobienne contre E. coli, ses résultats ont confirmé que l'argent peut inhiber presque la croissance bactérienne à 100%.

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

Les nanoparticules d'argent sont aussi utilisées comme additif antimicrobien dans les ciments osseux poly (méthacrylate diméthyle) (PMMA) [25]

L'argent imprégnés dans Les dispositifs implantables, et les masques chirurgicaux indiquent une efficacité antimicrobienne importante .

I.9. Application

Ces dernières années les nanoparticules d'argent sont devenues plus utilisées dans divers domaines, nous les mentionnons dans le tableau suivant [4] :

Tableau 1 application des nanoparticules d'argent

Applications	Exemple
Domaine médical	Pansements, textiles, antiseptiques, lits d'hôpital et meubles.
Consommateur à domicile des produits	Conditionneurs de tissus, biberons, contenants de conservation des aliments et saladiers, planches à découper de cuisine.

CHAPITRE I : Etat d'Art

Vêtements et tissus	Vêtements pour bébés, sous vêtement, chaussettes, chaussures, tissu divers et vinyles.
Aliments	Emballage, production de volaille nano biotique
Construction	Revêtement en poudre (boutons de porte), peintures murales, climatisation, sol en résine époxy, revêtement de sol antimicrobien
Désinfectants	Désinfectant agricoles, désinfectant industriels, désinfectant pour l'aquaculture désinfectant pour piscine

CHAPITRE II

Travaux antérieurs

sur les NPs

métalliques

II. Chapitre II

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons une approche bibliographique sur les travaux antérieurs des chercheurs sur les nanoparticules d'argent et de leurs applications dans différents domaines. Avant d'aborder les Applications, un aperçu bibliographique sur les synthèses sera brièvement décrit.

II .2. Une revue des nanoparticules d'argent : Méthodes de synthèse, propriétés et applications :

En 2015 Jun Natsuki, et al ont mentionné les différentes méthodes (physiques et chimiques) pour la préparation des AgNPs et leurs propriétés ainsi que leurs applications.

En particulier, plusieurs nouvelles méthodes chimiques basées sur ces études récentes sont décrites, qui réussissent à synthétiser des AgNPs avec des propriétés conductrices élevées. Le mécanisme de la réaction de synthèse des AgNPs et les facteurs affectant la taille des particules sont également clarifiés.

Les avantages significatifs de ces méthodes par rapport aux précédentes sont les suivants : temps de réaction court, des particules relativement uniformes de petit diamètre sont produites ; la réaction se déroule rapidement à température ambiante ; les solvants organiques ne sont pas utilisés, et les réactifs chimiques utilisés sont solubles dans l'eau, bon marché, faciles à manipuler, ne produisant pas de sous-produits dangereux et respectueux de l'environnement.

Par conséquent, ses approches peuvent contribuer à économiser l'énergie et réduire le coût de la préparation des AgNPs.

Les méthodes sont également sûres et respectueuses de l'environnement, qui sont des facteurs très importants du point de vue de la fabrication industrielle.

En particulier, les avantages de ces méthodes sont très importants pour l'utilisation des AgNPs médicales en raison de leur non-toxicité.

Ces avantages rendent les méthodes actuelles pratiques et potentiellement applicables à la fabrication industrielle à grande échelle de nanoparticules d'argent colloïdales stables qui sont

applicables dans divers domaines, notamment la fabrication numérique de circuits électroniques et les applications médicales.

II.3. Synthèse de nanoparticules d'argent par la méthode de réduction chimique :

effet de la concentration de l'agent réducteur et du tensioactif

En 2014 G. Suriati, et al ont préparé des nanoparticules d'argent uniformes et bien dispersées par une simple méthode de réduction chimique. Synthèse de particules par réduction d'AgNO₃ avec du citrate trisodique et de l'acide ascorbique comme tensioactifs. Par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission et Microscope électronique à balayage. Ils ont constaté que les AgNPs varient en taille de 35 à 80 nm, avec une moyenne de 50 nm. Dans cette étude, les effets du citrate trisodique et de l'acide ascorbique en tant que catalyseurs ont été évalués.

L'influence d'acide ascorbique, comme agent réducteur et tensioactif en même temps, sur la morphologie des nanoparticules d'argent a été étudiée.

S'avérer, l'augmentation de la concentration de citrate trisodique entraîne une diminution de la taille des nanoparticules. La taille des nanoparticules d'argent, tout en augmentant la concentration en acide ascorbique, a montré l'effet inverse de la réaction. De plus, avec l'augmentation de la concentration en citrate trisodique, la forme quasi-sphérique des nanoparticules d'argent synthétisées était également plus uniforme. Elle est plus homogène avec l'augmentation du citrate trisodique. Au même temps, la forme des particules change légèrement lorsque la concentration d'acide ascorbique augmente, ils ont observé que la forme des particules passait de quasi-sphérique à polygonale acide ascorbique.

Et à la fin Ils ont conclu que les nanoparticules d'argent finement dispersées et à distribution de taille étroite peuvent être obtenues par une méthode de réduction chimique simple et partiellement verte. Et pensent que l'acide ascorbique joue un rôle important dans la dispersion des particules tout en réduisant le degré d'agrégation des particules. Les formulations ACE avec une meilleure distribution des particules des AgNPs synthétisés ont montré une amélioration significative de la conductivité électrique par rapport aux AgNPs commerciaux.

II.4. Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent par la technique SolGel

En 2017 Mohammad Shahjahan, et al : Ce groupe de chercheurs ont fait la préparation des nanoparticules d'argent cristallin avec une procédure simple et pratique. Ces derniers ont été synthétisés par une technique sol-gel dans l'eau avec CH_3COONa et l'hydrazine comme agents réducteurs à température ambiante. La structure et la taille des grains des particules préparées ont été caractérisées.

Par DRX, ils ont obtenu la cristallinité et la position des plans cristallins des particules préparées similaires au modèle de nano-argent standard, avec une taille moyenne de 11 nm.

Pour l'étude MEB, il a été observé que les particules étaient de taille uniforme dans la plage de surface nano-libre fracturée, avec des particules granulaires régulières sans aucune impureté. L'absence de pics dans la région de fréquence carbonyle confirme l'absence d'acétate de sodium dans les particules d'argent. Les particules étaient pures.

Ils ont trouvé que : Cette méthode est moins longue et reproductible. Elle fournit également une méthode écologique, propre, non toxique et efficace pour la synthèse de nanoparticules avec des propriétés ajustables dans des conditions de température ambiante. Ils évitent d'utiliser des pressions élevées, de l'énergie, température, de produits chimiques toxiques, de traitement en aval, etc. A chaque étape de la synthèse cette technique trouve un excellent champ d'application pour la production à grande échelle de cristaux d'argent qui auront des applications en électronique et en catalyse.

La taille des particules des poudres d'argent est entre varie de 19 à 22 nm et sphériques. Les nanoparticules d'Ag ont été formées par méthode de dépôt par bain chimique aqueux, simple et peu coûteux en utilisant la technique Sol-Gel.

II.5. Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent préparées par Sol-Gel

En 2014 Dharamvir Singh Ahlawat et al : ont préparé les nanoparticules d'argent avec succès en utilisant la technique sol-gel, puis calcination de l'échantillon à 550C pendant 30 minutes. Les SNP synthétisés d'une taille moyenne de 10 nm dispersés dans la matrice de silice ont été observés par la technique DRX et confirmée par les images TEM des échantillons. Il a

également été observé sur les spectres IRTF que l'intensité du pic présent à 1640 cm^{-1} diminue avec la température de recuit ce qui indique que le nombre de molécules d'eau adsorbées sur la surface diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Les spectres UV Visible confirment également la formation de NPs dans la matrice de silice. Ils ont conclu que la formation des AgNPs est en fonction de la température de recuit.

II.6. Méthodes biologiques et non biologiques pour la synthèse de nanoparticules d'argent

En 2011 H. Reza Ghorbani, et al ont fait une étude tente de décrire la préparation de nanoparticules d'argent par diverses méthodes, à la fois biologiques et abiotiques.

Leurs articles se concentre sur les avantages et les inconvénients de chaque méthode et vise à discuter de certains problèmes fondamentaux de la synthèse de nanoparticules d'argent par des méthodes biologiques ou non biologiques.

L'application des nanoparticules d'argent dans plusieurs domaines dépend de la capacité à synthétiser des particules de composition chimique, de forme, de taille et d'aspect différents.

En général, il existe plusieurs méthodes pour synthétiser les nanoparticules d'argent. De nombreuses méthodes sont basées sur la réduction des ions Ag^+ dans une solution aqueuse. Ces méthodes utilisent un agent réducteur pour la réduction des ions Ag^+ en solution (notamment). Dans les méthodes de réduction chimique, l'agent réducteur est une solution chimique telle que les polyols, NaBH_4 , N_2H_4 , citrate de sodium et N, N-diméthylformamide, tandis que dans les méthodes biologiques, la collection d'enzymes, en particulier la nitrate réductase, joue un tel rôle.

Ces nanoparticules ont de nombreuses applications importantes, notamment le revêtement spectralement sélectif pour l'absorption de l'énergie solaire et le matériau d'intercalation pour les batteries électriques, les récepteurs optiques, les filtres polarisants, les catalyseurs de réaction chimique, le marquage biologique et les agents antimicrobiens.

II.7. Synthèse et effets antimicrobiens des nanoparticules d'argent produites par la méthode de réduction chimique

En 2010 kheybari S, et al ont préparées des nanoparticules d'argent en réduisant le nitrate d'argent en présence d'un agent réducteur et d'un agrégat comme stabilisant. Deux types de nanoparticules ont été synthétisés en utilisant de l'éthylène glycol et du glucose comme agents

réducteurs. La nanostructure et la taille des particules des nanoparticules d'argent ont été confirmées par microscopie électronique à balayage et analyseur de particules laser. La formation de nanoparticules d'argent a été suivie par spectroscopie UV et visible. L'activité antibactérienne des nanoparticules d'argent a été évaluée en déterminant la concentration minimale inhibitrice des nanoparticules d'argent contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives.

Ils ont conclu que les nanoparticules d'argent sont de forme sphérique et leur taille varie de 10 à 250 nm. L'analyse théorique (théorie de diffusion de la lumière de Mie) et les résultats expérimentaux montrent que le diamètre des nanoparticules d'argent en solution colloïdale est d'environ 50 nm. Les deux nanoparticules d'argent colloïdal ont montré une forte activité antibactérienne contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives. Les nanoparticules d'argent colloïdal de glucose ont montré des temps de destruction plus courts pour la plupart des bactéries testées, ce qui peut être dû à leur nanostructure et à leur modèle de distribution de taille uniforme.

II.8. Nanoparticules d'argent : Synthèse et application pour la nanomédecine

En 2019 Sang Hun Lee et al ont donné une conclusion que les AgNPs apparaissent comme des applications de nouvelle génération dans de nombreux sous-domaines de la nanomédecine, et les avantages potentiels de l'utilisation des AgNPs en tant que nanomatériaux de pointe en biomédecine et dans l'industrie ont été largement reconnus. Synthèse, caractérisation des propriétés physicochimiques et de la toxicité éventuelle, et découverte d'applications plus prometteuses en oncologie, en soins de santé personnalisés et en pharmacologie. Parmi les différentes méthodes de synthèse, la biosynthèse verte a attiré notre attention en tant qu'alternative prometteuse en raison de sa sécurité dans l'utilisation de réactifs naturels et de produits chimiques non toxiques. Diverses applications des AgNPs en tant que sondes biomédicales et optoélectroniques ont également été proposées.

Enfin, une meilleure compréhension des mécanismes cytotoxiques des AgNPs justifie des études supplémentaires pour étendre leurs applications en nanomédecine dans les domaines du diagnostic, de la thérapeutique et de la pharmacie.

II.9 synthèse des nanoparticules d'argent, influence des agents de coiffage, et dépendance de la taille et de la forme

Md anwarul et al ont montré que la production et les applications de produits contenant des nanoparticules d'argent augmentent chaque jour aussi la pollution environnementale due à la libération de nanoparticules d'argent augmente et affectant particulièrement l'écosystème aqueux. Les nanoparticules d'argent peuvent tuer les bactéries utiles dans le sol et dans l'eau, et se bioaccumuler dans les organismes vivants même à de faibles concentrations de 10- 2 à 10 µg/ml l'argent peut montrer un effet antibactérien. Par ailleurs, la limite maximale de rejet d'argent dans les eaux douces est de 0,1 µg/L et de 3,2 µg/L pour l'Australie et les États-Unis, respectivement. Pour réduire ses conséquences toxiques et respecter les directives réglementaires, il est crucial d'éliminer les nanoparticules d'argent des eaux usées avant qu'elles ne soient rejetées dans d'autres cours d'eau. Plusieurs technologies sont disponibles pour éliminer les nanoparticules d'argent, mais le processus d'adsorption utilisant des unes alternatives prometteuses pour atténuer la pollution par les nanoparticules d'argent au stade de la masse. Parmi les adsorbants à faible coût, le charbon bio produit à partir de déchets de biomasse pourrait être un adsorbant approprié. Cette revue se concentre sur rassembler les dernières données sur la production, les applications et les conséquences environnementales des nanoparticules d'argent, et les approches technologiques rentables pour l'élimination de l'argent des eaux usées.

II.10. Synthèse de nanoparticules d'argent : méthodes chimiques, physiques et biologiques

Cindy Vanessa Restrepo et al ont présenté que les nanoparticules d'argent ont démontré un large éventail d'applications dérivées du contrôle de la forme et de la taille qui est un facteur crucial pour améliorer les propriétés antimicrobiennes, physiques et chimiques. L'utilisation de différents agents de coiffage permet non seulement de contrôler la taille des particules, l'agglomération et la morphologie du matériau, mais aussi la stabilité dans le temps des nanostructures. En outre, le type d'interaction de l'agent de coiffage sur la surface des nanoparticules influence la nanostructure formée.

Cet article a pour but de présenter un aperçu de la synthèse à forme contrôlée et de la stabilité des nanoparticules d'argent en utilisant divers agents de coiffage.

II.11. Synthèse des nanoparticules d'argent : méthodes chimiques, physiques et biologiques

En 2013 S. Iravani et al ont présenté dans cette revue un aperçu de la préparation des nanoparticules d'argent par synthèse physique, chimique et biologique, et L'objectif de cet article de synthèse est donc de réfléchir à l'état actuel et aux perspectives d'avenir, en particulier aux potentiels et aux limites des techniques pour l'industrie.

II.12. Synthèse de nanoparticules d'argent par des méthodes chimiques et biologiques et leurs propriétés antimicrobiennes

Krishna Gudikandula et al ont mentionné que La synthèse biogénique des nanoparticules offre une alternative intéressante aux méthodes de synthèse chimique. Diverses méthodes de synthèse des nanoparticules d'argent, sans danger et respectueuses de l'environnement, sont utilisées. Dans les méthodes de réduction chimique, l'agent réducteur est une solution chimique, alors que dans les méthodes biologiques, c'est un ensemble d'enzymes, notamment la nitrate réductase, qui joue ce rôle. La plus forte activité antibactérienne des nanoparticules d'argent synthétisées par des méthodes chimiques et biologiques a été constatée sur *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli*. Cet article vise à discuter de certaines questions fondamentales sur les méthodes non biologiques et les bénéfices des méthodes biologiques pour la synthèse des nanoparticules d'argent et leurs études antibactériennes.

CHAPITRE III
TECHNIQUES
D'ANALYSES

III. Chapitre III

III.1. La spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes.

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption, qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{\max})

III.2. Le principe

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure 6). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde.

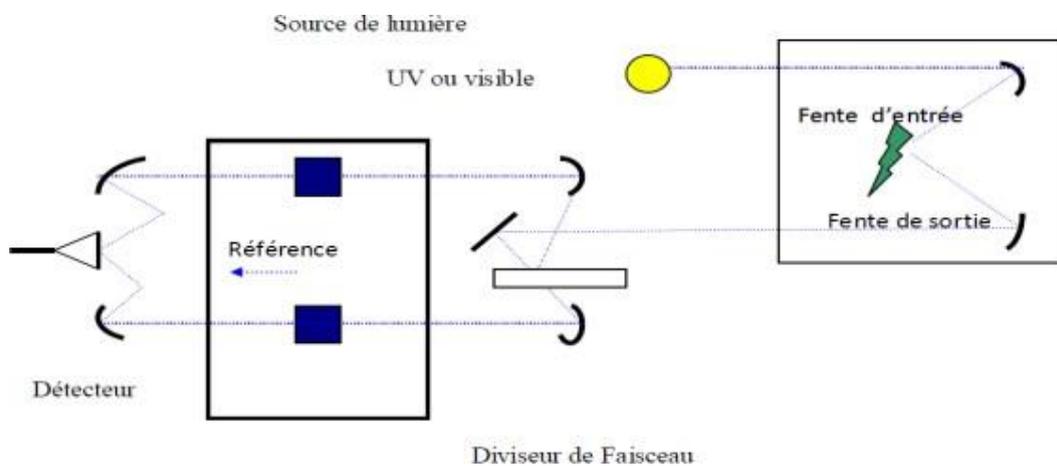


Figure 6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

III.2.1. Appareillage

Un spectrophotomètre UV-Visible est constitué schématiquement :

- D'une source lumineuse ;
- D'une cellule de mesure ;
- D'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur ;
- D'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur ;
- D'un dispositif d'affichage et de traitement du signal.

III.2.2. Applications

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode facile à mettre en œuvre. Elle est utilisée aussi bien pour l'analyse qualitative que quantitative.

III.2.2.1. Analyse qualitative (identification des substances)

La méthode détecte les groupements fonctionnels chromophores mais ne permet pas l'identification certaine des molécules. Elle doit toujours être complétée par d'autres méthodes spectrales (IR, RMN, spectrométrie de masse) ou chimiques.

III.2.2.2. Analyse quantitative

Les mesures en UV/Visible reposent sur la loi de Beer et Lambert ; qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

III.3. Diffraction des rayons X (DRX)

III.3.1. Définition :

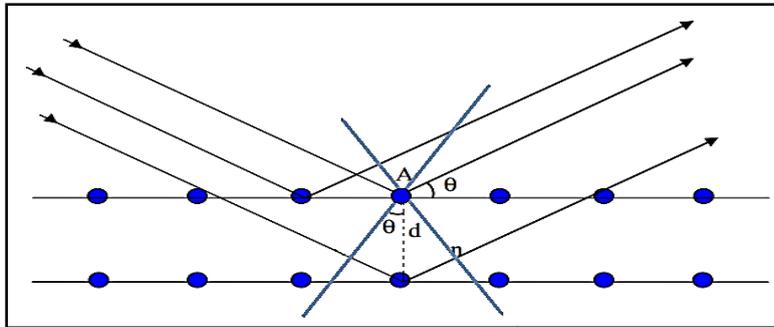
La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique qui ne fonctionne que sur des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles tels que les minéraux, les métaux et les produits organiques cristallisés. Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon x, de longueur d'onde λ , diriger sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. Pour chaque angle d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon x. Lorsqu'un rayon x de longueur d'onde λ frappé sous un angle θ l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile, séparés par une distance d un phénomène de diffraction surgit donné par la relation dite « loi de Bragg » [22]

III.32. Le principe

Le faisceau de rayons X produit par le tube est envoyé à l'échantillon, où il est dévié par des atomes dans le rayon X. Ces faisceaux diffractés interfèrent les uns avec les autres, entraînant un signal fort dans une zone spatiale spécifique [23]

Ce signal est collecté par le détecteur et tracé sous la forme d'une courbe (diagramme de diffraction) qui montre des pics à des angles de diffraction très spécifiques. Les positions de ces pics sont les vraies caractéristiques de la disposition des atomes dans le cristal (la distance entre les atomes et les plans dans le cristal) [24]

La relation empirique reliant l'angle du pic d'observation (θ_{hkl}) et la distance entre le plan atomique (d_{hkl}) est la loi de Bragg .



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

Où :

- n = ordre de diffraction ;
- $\lambda(\text{\AA})$ = longueur d'onde des rayons X ;
- d = distance inter réticulaire ;
- θ (°) = angle de Bragg.

Figure 7 : Illustration de la loi de Bragg [87].

La diffraction des rayons X permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique mais dont les arrangements atomiques diffèrent. Par exemple, les carbonates de calcium comme la calcite et l'aragonite, de même formule chimique (CaCO_3), ont des diagrammes de diffraction différents. En revanche, les phases de nature chimique différente mais dont les atomes sont organisés selon le même arrangement présentent de grandes similitudes, à savoir des pics de diffraction localisés aux mêmes positions angulaires [23]

III.33. Détermination de la taille des grains

La largeur à mi-hauteur des pics dans un spectre permet de calculer la taille des grains Φ en utilisant la formule de Scherrer :

$$\Phi(nm) = \frac{k\lambda(nm)}{\delta(rad) \cos \theta}$$

Où

- Φ : la taille des grains (nm)
- λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés ($\lambda=0.154178$ nm)
- k : constante sans dimension, voisine de l'unité, qui dépend de la forme des cristallites et porte le nom de constante Scherrer.
- δ : la largeur à mi -hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction (rad)
- θ : l'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction (rad).



Figure 8 : DRX BRUKER D2 PHASER (le DRX utilisé).

CHAPITRE IV

MATERIELS

ET

METHODES

IV. Chapitre IV

IV.1. Introduction

Ce chapitre se propose de réaliser expérimentalement des procédures de synthèse chimiques et de caractérisation des nanoparticules d'argent que nous avons fait au laboratoire. La méthode de synthèse suivi dans cette recherche est le processus SOL GEL dans lequel le nitrate d'argent est réduite par l'hydrazine $N_2H_4H_2O$, ce qui conduit à la formation des nanoparticules d'argent Métallique Ag^0 . Ces derniers ont été dopées par le TiO_2 par deux processus in situ et ex situ, par la suite cette synthèse est suivis par la caractérisation des NPs obtenus avec des analyses de DRX MEB et UV.

IV.2. Réactifs et matériels utilisés

Les produits chimiques qu'on a utilisés sont de hautes puretés, et les solutions sont préparées dans l'eau distillée.

Tableau 2 : réactifs et matériels

Réactifs	Matériels
<ul style="list-style-type: none"> - Nitrate d'argent $AgNO_3$ - L'hydrazine $N_2H_4H_2O$ - Acide Ascorbique $C_6H_8O_6$ - Hydroxyde de sodium $NaOH$ - Acide Citrique CH_3COOH - Eau distillée 	<ul style="list-style-type: none"> - Spatule - Béchers - Eprovette - Agitateur magnétique - Barreau magnétique - Etuve - Four à calcination - Broyeur - Balance Analytique -

Dans notre synthèse nous avons utilisé deux protocoles décrits dans la littérature afin de choisir le protocole le plus adéquat avec plusieurs différentes concentrations, le protocole validé est le suivant :

1mM d'AgNO₃ + 2mM d'hydrazine N₂H₄H₂O

IV.3. Synthèses des nanoparticules d'argent AgNO₃

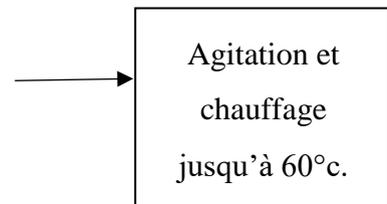
Protocole 1 [26]

Préparation de 2 solutions :

Solution 1 : 7mM d'AgNO₃ est chauffée jusqu'à 60°C.

Solution 2 : une solution de N₂H₄H₂O 8mM

+ une solution acide ascorbique C₆H₈O₆ 4mM



Ensuite on prend 20ml de la 2^{ème} solution on l'ajoute a 80ml de la 1^{ère} solution d'AgNO₃, il faut que la température des deux solutions soit 60°C, Agitation pendant 20min.

Observation :

La quantité obtenue est très petite. Après l'utilisation de plusieurs différentes volume le résultat est le même.

Protocole 2 [13]

➤ 1^{ère} étape :

- Dans un bécher rempli de 500ml d'eau distillé on ajoute 0.084g d'AgNO₃ (1mM) et on laisse sous agitation.
- Dans un autre bécher de 500ml d'eau distillé on ajoute 0.05g N₂H₄H₂O (2mM) sous agitation jusqu'à dissolution.
- Préparation d'une solution acide, Acide citrique CH₃COOH.
- Préparation d'une Solution basique, Hydroxyde de sodium NaOH.

➤ 2^{ème} étape :

- On ajoute la solution acide à la 1^{ère} solution d'AgNO₃ afin d'acidifier le milieu le pH doit être 3 à 5.
- Ensuite on met la 1^{ère} solution dans la 2^{ème} solution d'hydrazine N₂H₄H₂O Et on rajoute la solution basique NaOH pour ajuster le ph à 7-8
- L'apparition d'une couleur noire qui explique la formation des nanoparticules d'argent.
- Agitation pendant 3h, et on laisse reposer la solution jusqu'à l'apparition ou l'obtention d'un précipiter on sèche la solution dans une étuve régler à 200°c
- Après séchage on écrase le produit finis par un broyeur et on entame la calcination.

Observation : après d'avoir fait plusieurs protocoles et plusieurs concentrations le protocole validé et qui nous a donner un bon résultat est le protocole 2.

IV.4. Synthèse des nanoparticules d'argent dopés par TiO₂

Dans cette étape nous avons dopés les nanoparticules d'Argent par le TiO₂ selon deux procédés : *in situ* (Ag-TiO₂) et *ex situ*. (Ag-NpTiO₂)

**IV.4.1. Procédé 1 ex situ [27] : TiO₂ NPs ajoutés à la matrice d'Argent
(Ag-NP TiO₂)**

Dans ce protocole nous avons utilisé la méthode de dopage ex situ des nanoparticules d'argent (Ag) par TiO₂ NPs afin de contribuer à la compréhension de l'effet du dopage sur la structure et les propriétés du matériau final.

Tableau 3: synthèse ex situ

Réactif	Protocole ex situ
	Protocole des nanoparticules d'argent
AgNO ₃ N ₂ H ₄ H ₂ O NaOH C ₆ H ₈ O ₇	Une solution d'AgNO ₃ 1mM + une solution de N ₂ H ₄ H ₂ O 2mM Après on ajoute un volume Acide citrique Et on ajuste le pH avec une solution De NaOH
	Ajout de TiTp (precurseur TiO ₂)
	- Au moment du changement de couleur à l'ajout de NaOH on ajoute la quantité adéquate de NPs TiO ₂ déjà préparés.

**IV.4.2.Procédé 2 in situ [28]: TiO₂ préparer au cours de synthèse d'Argent
(Ag-TiO₂)**

Tableau 4: synthèse de (Ag-TiO₂) in situ

Réactif	Protocole 2 in situ.
	Protocole de synthèse des nanoparticules d'argent
AgNO ₃ N ₂ H ₄ H ₂ O NaOH C ₆ H ₈ O ₇	<p>Une solution d'AgNO₃ 1mM</p> <p>+ une solution de N₂H₄H₂O 2mM après on ajoute un volume Acide citrique</p> <p>Et on ajuste le pH avec une solution De NaOH</p>
	Protocole de synthèse des nanoparticules TiO ₂
C ₂ H ₅ OH C ₂ H ₄ O ₂ TiTp	<p>On met 50ml d'éthanol sous agitation pendant 50minutes</p> <p>Ensuite on rajoute 5ml d'Acide Acétique + agitation pendant 10minutes</p> <p>Après on ajoute au mélange précédant 6.3ml de TiTp on agite pendant 15minutes</p> <ul style="list-style-type: none"> - On melange les deux protocole et on agite pendant 3heures ,ensuite on laisse secher dans letuve a 200°C , par la suite on passe au broyage - A la fin , calcination à 400°C pendant 2h .

IV.4.3.Antimicrobienne

Les activités antimicrobiennes des nanoparticules d'argent ont été testés par la méthode de diffusion discale, la culture des plaques ont été préparées en versant 20 ml de gélose Muller-Hinton, les surfaces d'agar des plaques ont été tamponnées avec Bacillus subtilis, Escherichia coli et pseudomonas aeruginosa isolats, et la croissance confluite était souhaitable pour des résultats précis.

CHAPITRE IV : Matériels et méthodes

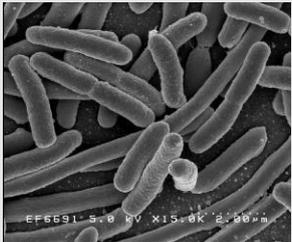
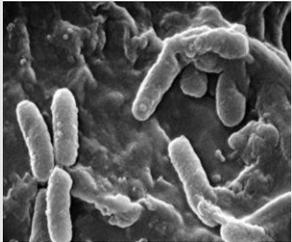
Des disques stériles (6 mm) ont été utilisés pour charger les suspensions AgNPs, cinq différentes concentrations ont été préparées (250 ,500 ,1000) µg/ml en dissolvant dans du diméthyle sulfoxyde (DMSO), et ont été chargés dans des disques appropriés pour déterminer le minimum concentration inhibitrice (CMI), définie comme étant la plus petite concentration du produit pour laquelle aucune croissance n'est visible à l'œil nu.

Les disques séchés ont été placés sur la surface du milieu échancre, à égale distance, pour éviter le chevauchement des zones d'inhibition. Les disques ont été pressés doucement sur la surface du milieu et ont été placés à au moins 25 mm du bord. Ils étaient alors incubés à 37°C pendant 24 h dans un incubateur, au cours de laquelle l'activité a été mise en évidence par la présence de zones d'inhibition entourant les disques. Les diamètres des zones de l'inhibition ont été mesurées en mm à la fin de la période d'incubation, et ont été enregistrées.

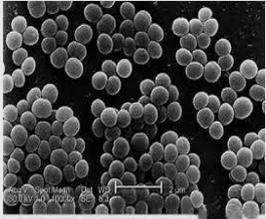
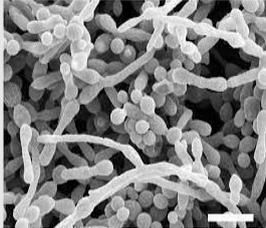
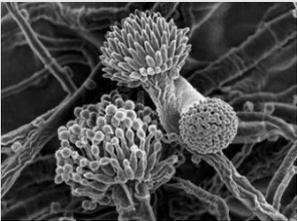
- **Préparation des suspensions bactériennes**

Une ansée de colonies bien isolées (deux à trois colonies) est mise dans un tube stérile à vis contenant 10 ml de Bouillon Muller-Hinton puis laissé incuber à 37 °C pendant 30 min au minimum, pour favoriser leur croissance bactérienne.

Tableau 5: Les souches bactériennes utilisées

Les Souches testées	Caractères bactériologiques	Habitats	Pouvoir pathogène	Réf
<p style="text-align: center;">Escherichia coli</p> 	Gram –	Le tube digestif	<p>-Septicémie méningite du nourrisson, de plaies opératoires et gastroentérites.</p> <p>-Douleurs abdominales et des diarrhées sanglantes.</p>	[29]
<p style="text-align: center;">Pseudomonas aeruginosa</p> 	Gram –	<p>-Eau et sols humides</p> <p>-Surface des végétaux</p>	<p>-Infections nosocomiales (Personnes fragilisées ou immunodéprimées)</p> <p>-Infections urinaires, oculaires et pulmonaires</p>	[30]

CHAPITRE IV : Matériels et méthodes

<p>Bacillus subtilis</p> 	<p>Gram +</p>	<p>Eau et sols humides</p>	<p>Elle n'est pas pathogène pour l'homme, mais elle peut contaminer des aliments et provoquer des intoxications alimentaires.</p>	<p>[31]</p>
<p>Staphylococcus aureus</p> 	<p>Gram +</p>	<p>La peau et les muqueuses de l'Homme et des animaux</p>	<ul style="list-style-type: none"> - des infections cutanées, mais elles peuvent entraîner une pneumonie -des infections des valves cardiaques -des infections osseuses. 	<p>[32]</p>
<p>Candida albicans</p> 	<p>Gram +</p>	<p>Les muqueuses de l'être humain</p>	<ul style="list-style-type: none"> -des infections des ongles - des infections cutanées consécutives à une macération de la peau - des infections oculaires 	<p>[33]</p>
<p>Aspergillus Braziliensis</p> 	<p>Gram +</p>	<p>Air, sols, végétaux, eau</p>	<p>Des infections aux oreilles et aux yeux Des maladies pulmonaires pouvant être mortelles</p>	<p>[34]</p>

CHAPITRE V

RESULTATS

ET

DISCUSSIONS

V. Chapitre V

V.1. Caractérisation par UV-Vis

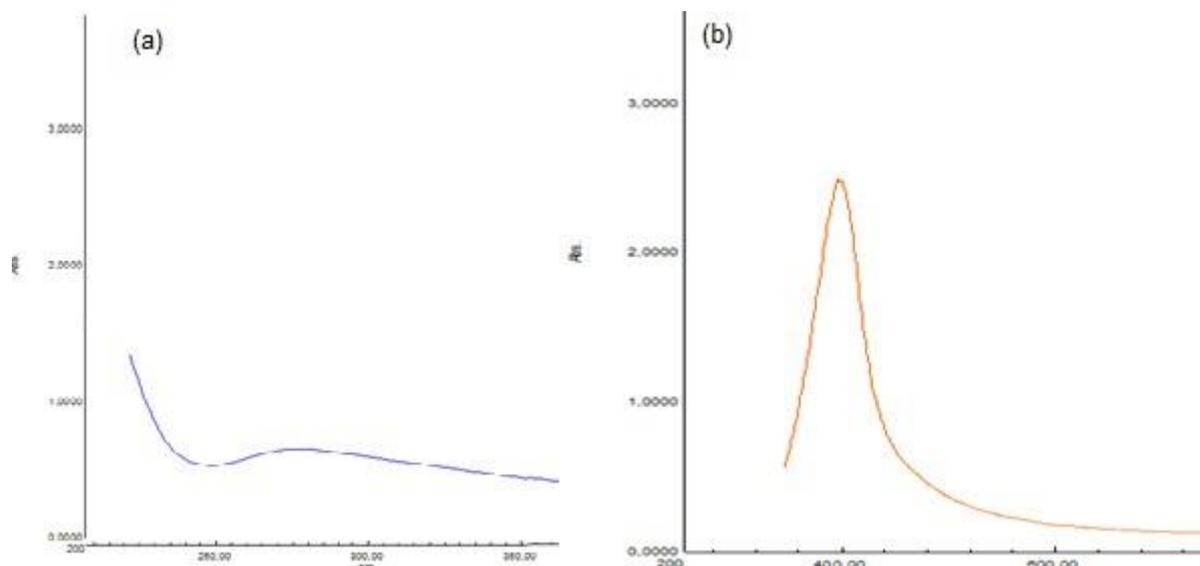


Figure 9: Spectre UV-Vis (a) des réactifs (b) des AgNPs synthétisées

L'étude de la réaction de synthèse des nanoparticules Ag par UV-Vis nous donne le spectre illustré sur la figure 9. Au début de la réaction figure (a) nous constatons la présence d'une bande d'absorption à $\lambda_{\max} = 270\text{nm}$. A la fin de la réaction figure 9 (b) nous observons un changement remarquable sur les bandes d'absorption caractéristiques des réactifs utilisés par l'apparition d'un effet bathochrome sur le spectre des NPs Ag. Le spectre des Ag NPs synthétisé présente une bande d'absorption à $\lambda_{\max} = 400\text{nm}$, ce qui confirme la formation des nanoparticules d'Ag.

V.2. Caractérisation par DRX

V.2.1. Le spectre DRX de la poudre Ag non dopée

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre de NPs Ag non dopé élaboré par le procédé sol gel est présenté sur la figure suivante :

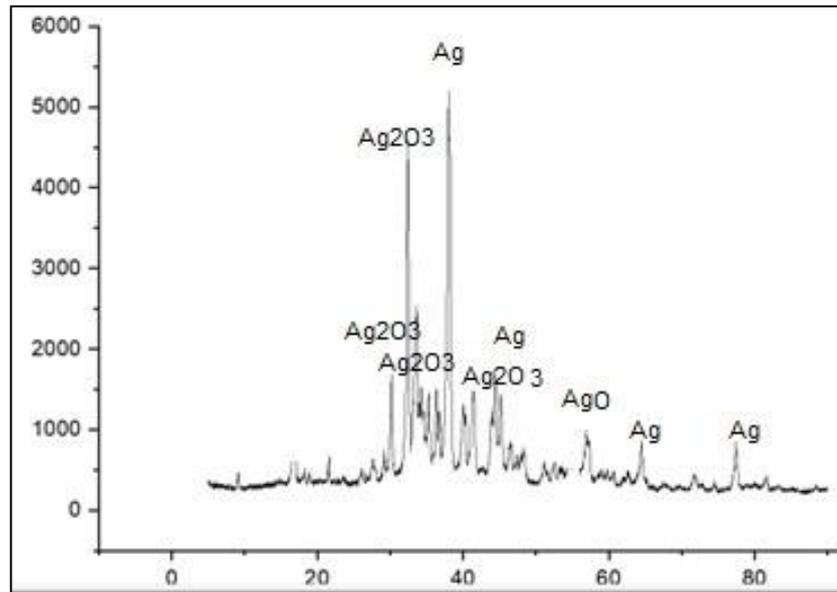


Figure 10 : Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de NPs Ag synthétisée

Les pics caractéristiques de l'argent ont été observé à 38.1° ; 44.45° ; 64.5° et 77.6° de 2θ sont attribués aux plans (1 1 1), (2 0 0) (2 2 0) et (311) respectivement (les pics les plus intenses). En comparant les positions des pics de ces spectres avec celles rapportés sur la fiche JCPDS (04-0783) relative au Ag, on a pu déduire que la poudre synthétisée présente une structure cubique avec un paramètre de Maille : $a=b=c= 4,0862 \text{ \AA}$, $V= 68,23 (10^6 \text{ pm}^3)$.

De plus, d'autres phases telles que AgO et Ag₂O₃ sont présentent à des valeurs 2θ : 57.5° pour AgO et 30.2° , 32.7° , 38° , 40.1° et 42.3° pour la phase Ag₂O₃. Certains chercheurs ont justifié que ces pics sont dus à la présence de l'oxygène durant la synthèse des NPs puisque la réaction n'a pas été faite en milieu inerte. La taille des cristallites d'Ag est de 31 nm.

Concernant l'intensité des pics, on observe clairement sur les spectres que le pic le plus intense de Ag est situé à $2\theta=38.1^\circ$. Il correspond à la raie (1 1 1) ce qui montre que la majorité des cristallites de Ag sont orientées selon cette direction. et la phase la plus dominante est l'Ag métallique.

V.2.2. Le spectre DRX de la poudre Ag -TiO₂ dopée

Les spectres de diffraction des rayons X de la poudre de Ag dopée par le TiO₂ selon les deux procédés in-situ et ex-situ sont présentés sur la figure suivante :

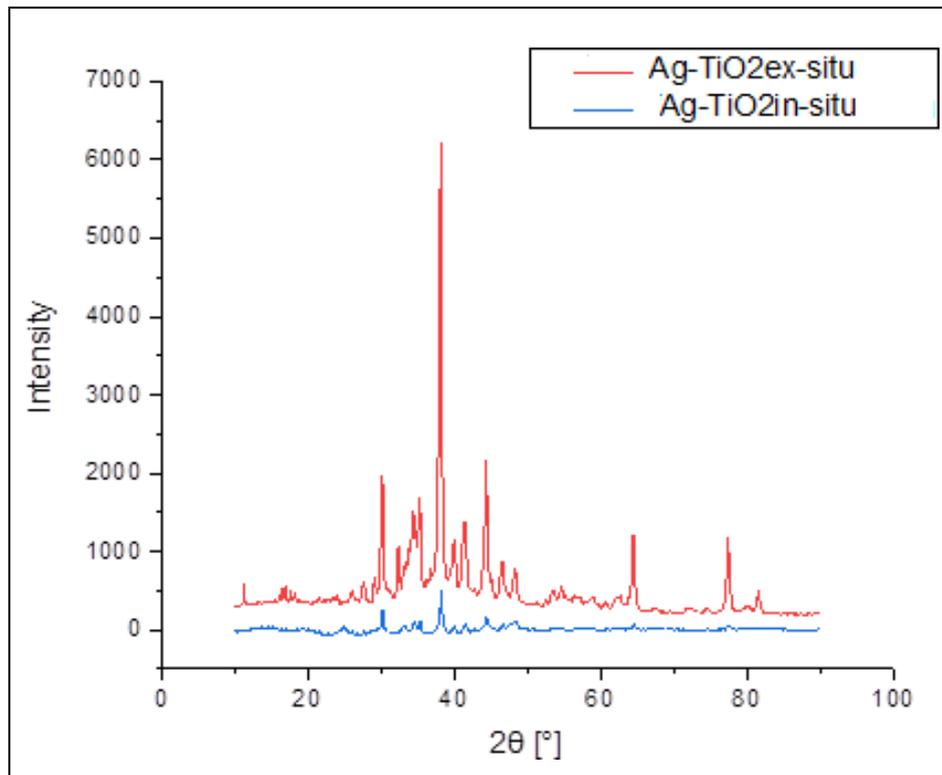


Figure 11: Le diagramme de diffraction des rayons X des Ag-TiO₂ synthétisés (in-situ et ex-situ)

Nous observons sur la figure 11 que la majorité des pics d'Ag JCPD (04-0783) sont présents sur les deux spectres mais avec des intensités différentes. Manque de quelques pics caractéristiques des NPs d'argent sur le spectre de Ag-TiO₂ in situ ainsi que l'intensité de pic caractéristique de la poudre TiO₂ JCPD (21-1272) à 2θ= 25.3° diminue sur ce dernier. L'intensité de ce pic 2θ= 25.3° plan (111) est plus importante dans le cas de Ag -TiO₂NPs. La taille des particules est de 43nm pour la poudre Ag-TiO₂ex situ et cette taille est de 40 nm pour la poudre Ag-TiO₂in situ.

V.3. Etude morphologique par MEB

Pour étudier la morphologie des nanoparticules de Ag synthétisées, on s'est servie de la microscopie électronique à balayage.

V3.1. MEB de la poudre d'Ag non dopé

Les micrographes de la poudre non dopé sont illustrés dans la figure 27

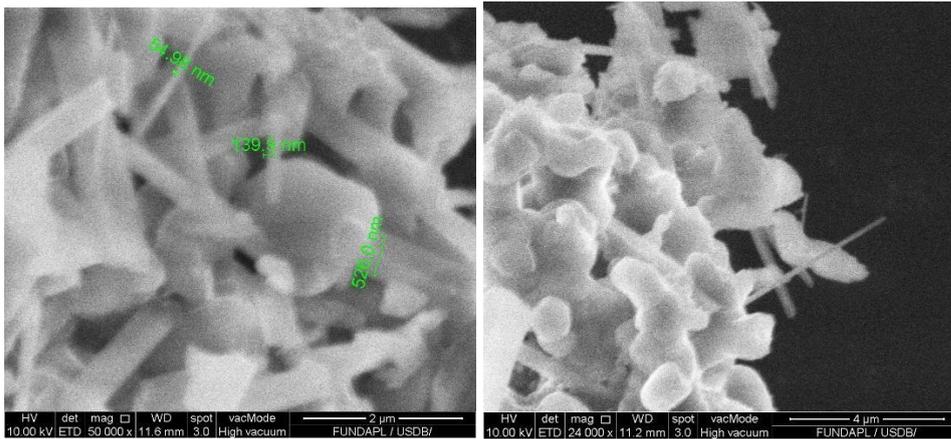


Figure 12: Les micrographes de la poudre Ag-non dopé

Nous pouvons voir clairement sur les micrographes que la poudre d'Ag non dopé présente des différentes formes des nanoparticules avec la présence des nanotiges. Cela peut être attribué à la présence de plusieurs phase dans la poudre tel que Ag_2O_3 et AgO avec le Ag . Des chercheurs ont démontrés que l'élévation de la température et le temps de la réaction peut influencer sur la taille et la forme des nanoparticules élaborés[35]

Ce résultat est confirmé par les spectres DRX de la poudre.

V32. MEB de la poudre d'Ag-TiO₂NPs (ex-situ)

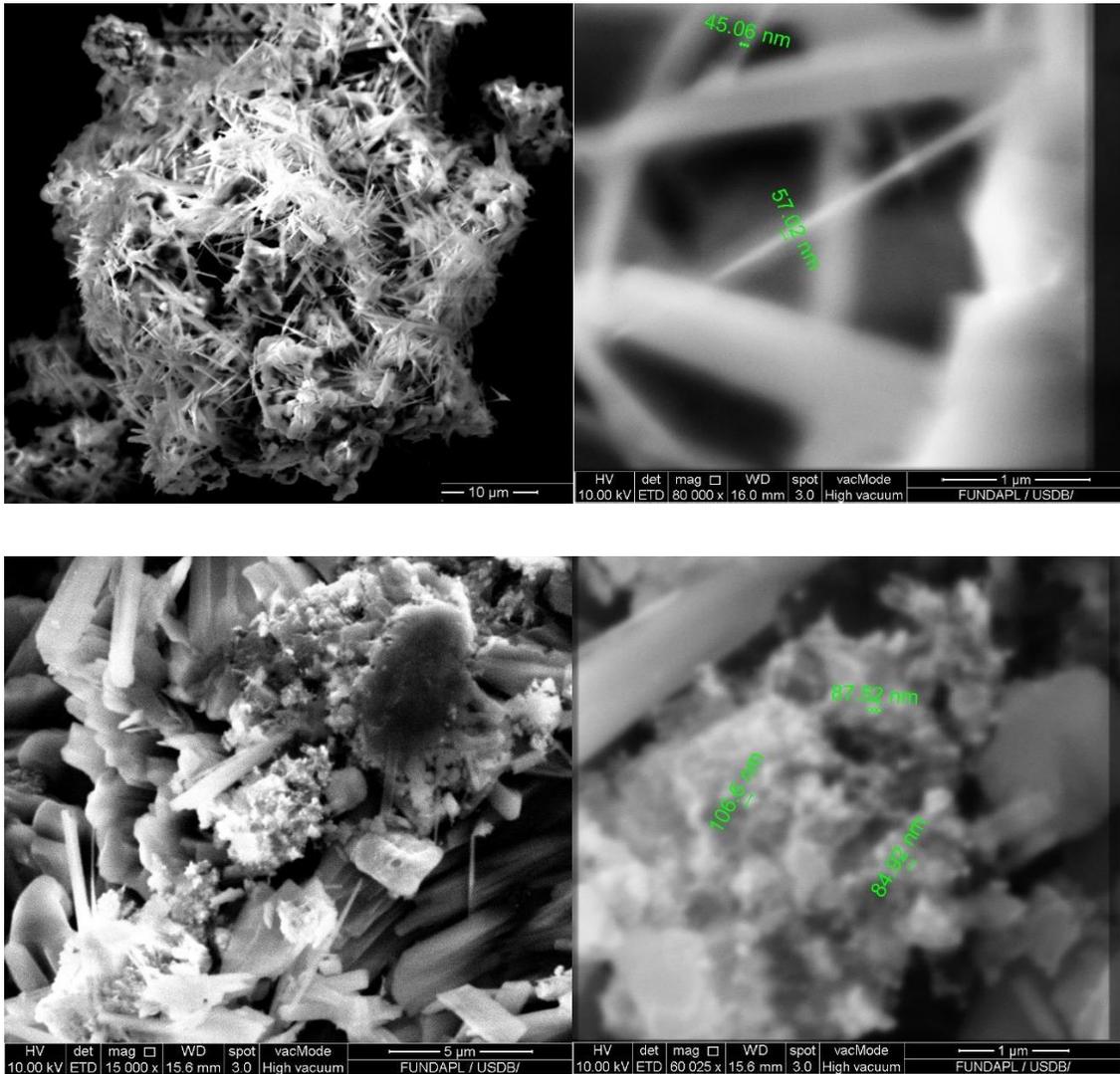


Figure 13: Les micrographes de la poudre Ag-TiO₂NPs (ex-situ)

Comme le montre la figure 13 les microphotographies des échantillons d'Ag présentent une forme nano tiges (nano bâtonnets) avec une taille nanométrique.

Dans le cas le Ag-TiO₂NPs(ex-situ) nous observons que les nanoparticules de TiO₂ sont déposées sur les nano tiges de Ag .la taille des nano tiges est de 45 à 57nm de largeur et la longueur varie.

V33. MEB de la poudre d'Ag -TiO₂ (in-situ)

Dans le cas des Ag-TiO₂ in situ nous voyons sur les micrographes figure 14 que les deux sont de taille nanométrique.

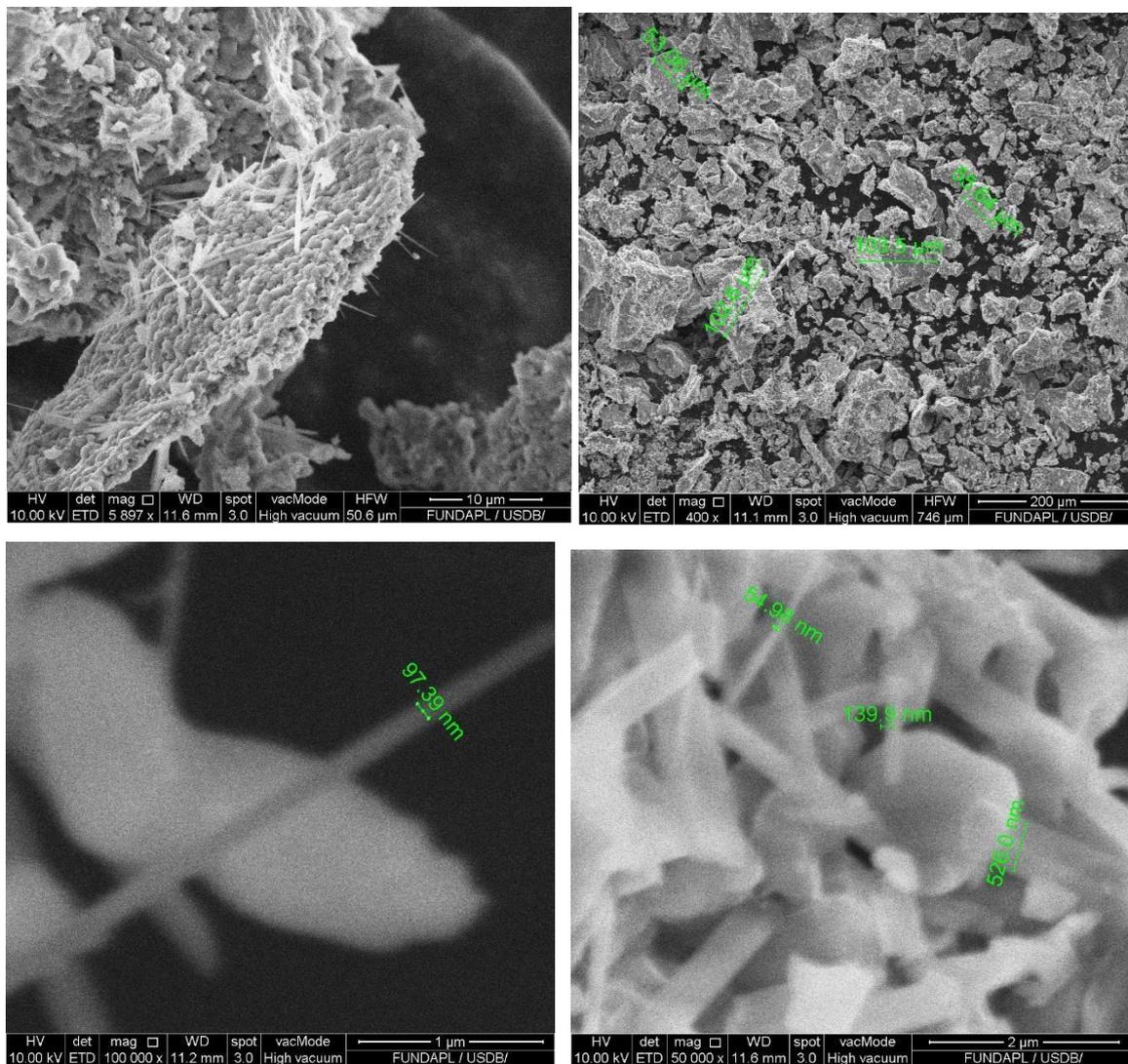


Figure 14: Les micrographes de la poudre Ag-TiO₂NPs (in-situ)

V.4. Activité antimicrobienne

Il est bien décrit dans la littérature le potentiel antibactérien des AgNPs, en raison de leurs propriétés uniques. Les NPs Ag peuvent perturber les membranes cellulaires et les parois cellulaires causé une interruption de la production de l'ATP et le blocage du transport et de la réplication cellulaires

Pour cela nous avons testé l'activité de nos échantillons à différentes concentrations vis-à-vis de quelques microorganismes (bactéries, levures).

L'étude de l'activité antibactérienne et antifongique vis-à-vis des souches de références est réalisée par des techniques différentes et complémentaires :

- La technique de diffusion sur gélose (méthode de puits)
- Méthode des disques.

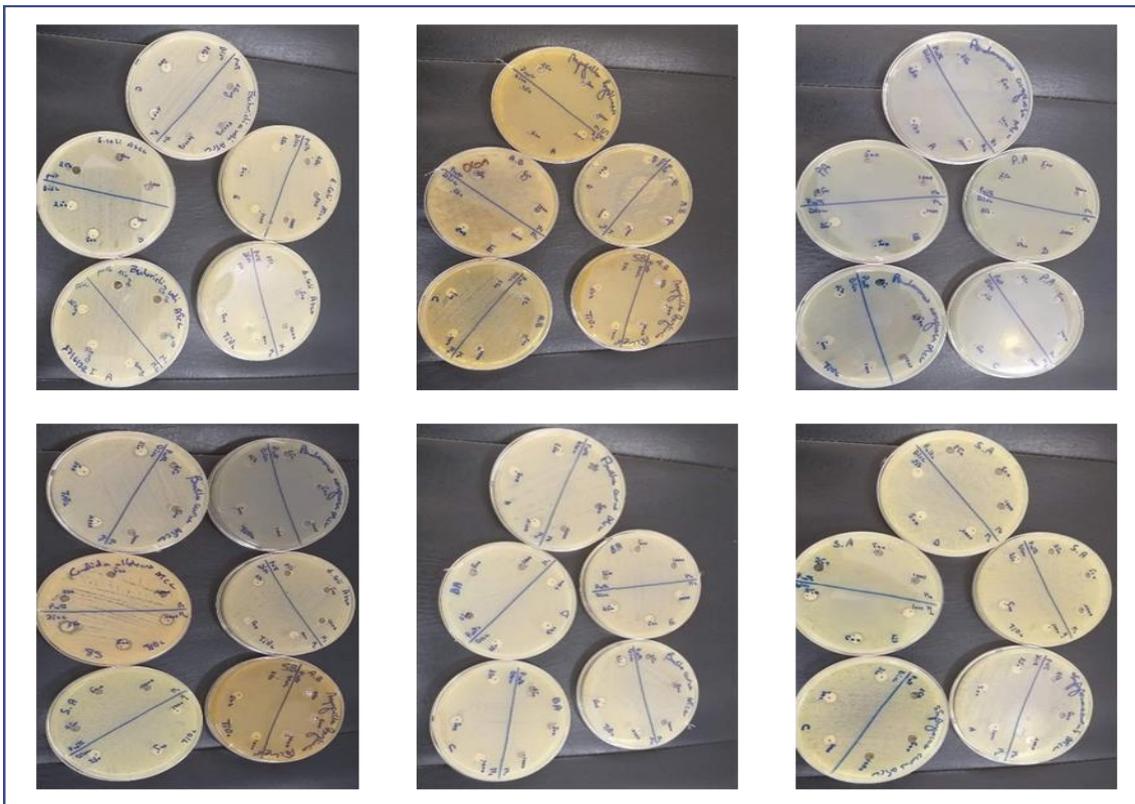


Figure 15: L'effet antibactérien des AgNPs synthétisés

V4.1. La technique de diffusion sur gélose (méthode de puits)

C'est la technique de base utilisée pour étudier la capacité d'une substance à exercer un effet anti microbien, elle est aussi appelée : la technique de dilution en gélose pour la détermination des solutions actifs.

Des boites de Pétri contenant du milieu Sabouraud dextrose agar additionné à 2% de glucose (pour les levures) et Mueller Hinton agar (pour les bactéries) sontensemencées aseptiquement par une suspension de 10^6 cellules/mL qui provient d'une culture jeune de levures ou de bactéries respectivement. L'ensemencement se fait par écouvillonnage.

Après le séchage des boites, la gélose est perforée au centre à l'aide de la partie supérieure d'une pipette Pasteur. Les cavités ainsi formées sont remplies de la solution aqueuse de nos échantillons avec des concentrations différentes environ $10 \mu\text{L}$ par puit.

Les boites sont mises in incubation dans une étuve à 30°C pendant 48h pour les levures, et à 37°C pendant 24h pour les bactéries.

L'action inhibitrice se manifeste par la formation d'une auréole autour des puits. La lecture des résultats s'effectue par mesure des diamètres des zones d'inhibitions. Un produit est considéré actif, si le diamètre de la zone d'inhibition est supérieur à 8 mm.

Observation :

Nous avons remarqué que nous n'avions aucun effet, cela était dû au volume inapproprié utilisé. Nous avons dû ajouter un volume supplémentaire sur les puits et le laisser reposer à nouveau pendant 24 heures, mais nous ne l'avons pas fait car nous avons peur de la contamination de l'échantillon.

V.4.1.1. La méthode de disque

Dans cette méthode nous avons utilisé le même principe de la méthode des puits .Elle consiste en une diffusion sur milieu solide.

Sur une gélose qui aura été préalablementensemencée avec la bactérie à étudier, un support (disque de papier buvard) contenant les antibiotiques (à différentes concentrations) à tester sera déposé par-dessus.

Nous avons étudié toutes les poudres synthétisées afin d'examiner l'activité antimicrobienne des nano tiges d'Argent synthétisés (Ag, Ag-TiO₂NPs et Ag-TiO₂) ainsi que les NPs TiO₂ utilisé pour le dopage. La zone d'inhibition pour la croissance bactérienne autour de chaque échantillon a été mesurée et récapitulée dans le tableau N°6 suivant et illustrée dans Les histogrammes suivantes.

CHAPITRE IV : Matériels et méthodes

Tableau 6: Résultats de l'activité antibactérienne de nos produits par la méthode de diffusion discal.

		Escherichia Coli	Pseudomonas Aeruginosa	staphylococcus aureus	Bacillus subtilis
NPsAg	250	8	7	8	10
	500	9	7	8	9
	1000	11	8	10	8
<i>NPsAg dopée</i>	250	10	9	8	0
	500	8	7	8	9
	1000	7	7	8	8
<i>Ps TiO2</i>	250	9	00	9	8
	500	9	00	9	8
	1000	10	00	8	9

D'après les résultats du tableau, nous observons que les différentes souches de bactéries étudiées réagissent différemment sur nos échantillons, même s'il s'agit de souches d'un même gram bactérien. Nous avons remarqué que la concentration la plus basse (250 ug/l) a montré le diamètre maximal de la zone d'inhibition pour la majorité des solutions

Pour la souche Escherichia Coli :

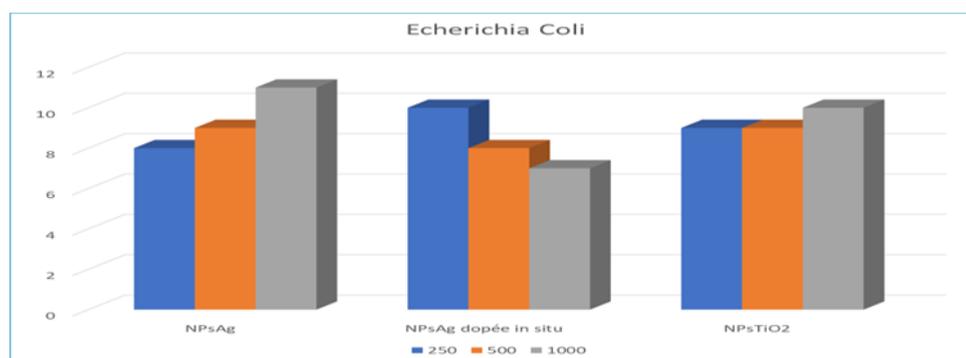


Figure 16: histogramme de la bactérie Escherichia Coli

Nous avons remarqué que toutes les concentrations préparées (250/500/1000) étaient efficaces

Et le diamètre maximal était de la concentration 1000 pour la solution des nanoparticules d'argent, à l'exception de la solution de nanoparticules de TiO2 (250), ce qui prouve que des concentrations élevées des NPs TiO2 sont nécessaires pour avoir un effet antimicrobien.

CHAPITRE IV : Matériels et méthodes

□ Pour la souche *Pseudomonas Aeruginosa*

Les diamètres mesurés sont entre 7 mm et 8 mm pour les solutions des nanoparticules d'argent mais pour cette couche les nanoparticules de TiO₂ n'ont aucun effet.

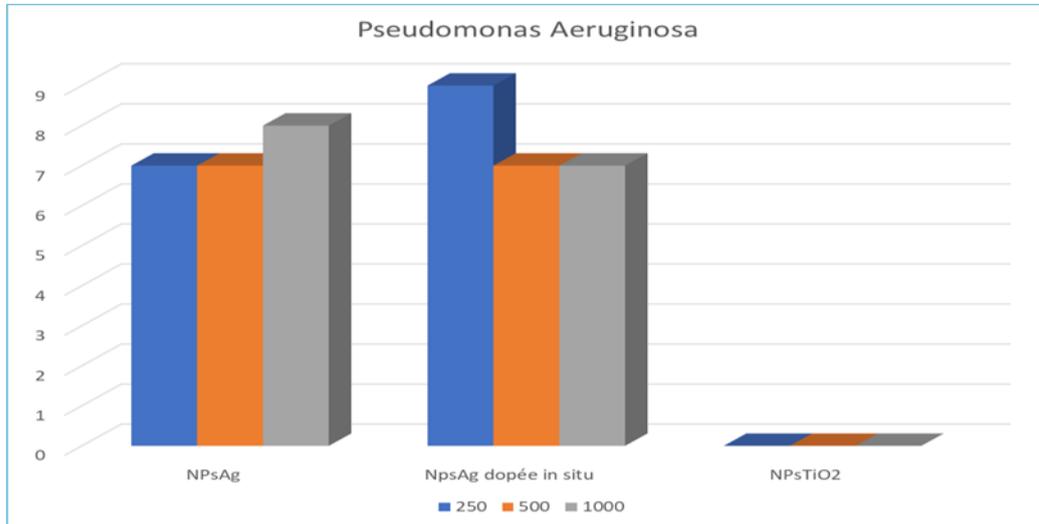


Figure 17: histogramme de la bactérie *Pseudomonas Aeruginosa*

□ Pour la souche *Staphylococcus aureus*

Le diamètre maximal est 10 mm pour la concentration 1000 de solution des nanoparticules d'argent puis diminue à 9 mm à 250 et 500 des NPs de TiO₂.

Et il y a un effet significatif pour la solution dopée 8 mm pour les 3 concentrations différentes.

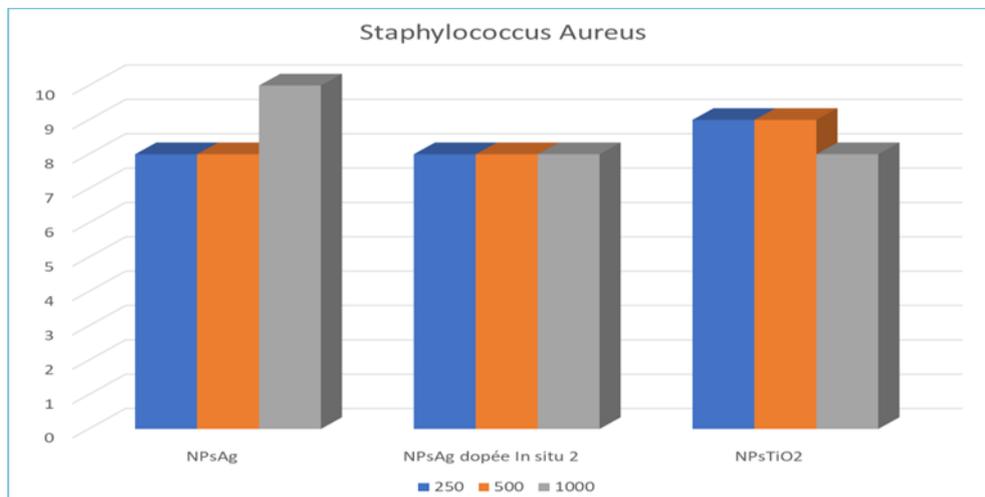


Figure 18:histogramme de la bactérie Staphylococcus Aureus

□ Pour la souche Bacillus subtilis

Le diamètre le plus élevé est 10 mm des nanoparticules d'argent à concentration 250.

Et pour les nanoparticules de TiO₂ ont réagi juste pour la concentration 250 et 500, mais la solution dopée a un effet (8 mm) à concentration 1000 cela prouve l'effet de synergie

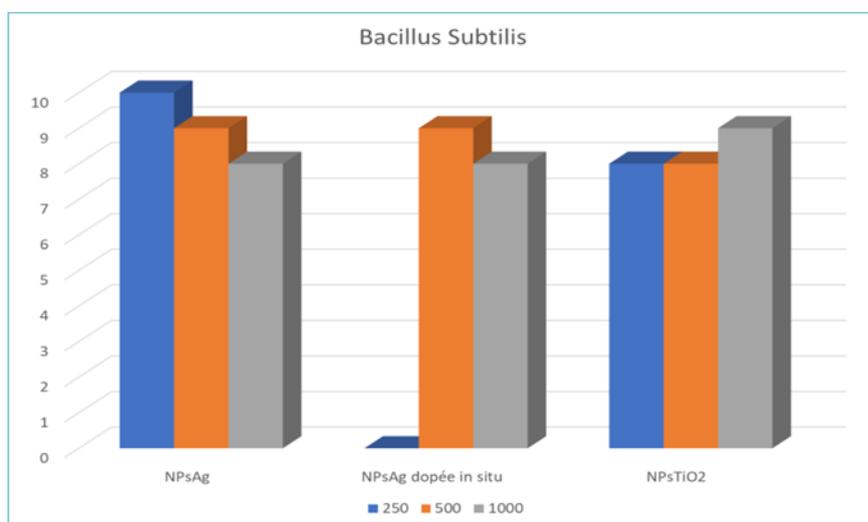


Figure 19:histogramme de la bactérie Bacillus Subtilis

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale

Nous avons synthétisé durant notre travail des nano tiges d'argent vierges et dopés par TiO_2 selon deux processus in situ et ex situ à partir d'une solution de AgNO_3 .

Dans le but de la caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisés plusieurs techniques d'analyse : la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Vis et le MEB.

La spectroscopie UV-Visible confirme la formation de nos nanoparticules d'Ag par la présence de la bande d'absorption caractéristiques à 400nm.

Les diffractogrammes de DRX ont révélé une structure cubique des nano tiges d'argent vierge avec une taille de 31nm. La taille des Ag- TiO_2 in situ, Ag-NPs TiO_2 ex-situ est de 43 et 40 nm respectivement.

L'étude morphologique par MEB montre que la poudre d'Ag synthétisée non dopé et dopé par TiO_2 selon les deux processus est sous forme de nano tiges avec une taille nanométrique.

L'étude de l'activité antimicrobienne montre une activité anti microbienne remarquables des nanoparticules d'argent vierges et dopés par TiO_2 synthétisées.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références

- [1] Audrey Dequesnes. Les nanotechnologies : applications biomédicales et réglementation en Europe. Sciences du Vivant [q-bio]. 2019.
- [2]. Louis Laurent “Histoire des nanos,” 2017. du site web : <https://www.fun-mooc.fr/c4x/UPSUD/42003/asset/1-6.pdf>
- ③ P. Rabu, “Nanomatériaux et nanotechnologies: quel nanomonde pour le futur?” du site web : www.ipcms.unistra.fr
- ④ Stéphanie george, nicolas lamproye caractérisation des nano-objets technique de l'ingénieur date de publication : 10 mai 2014.
- ⑤ Mohamed Digani“ synthèse dess nanoparticule d'or et leur propriétés therapeutique,” 2016. memoire de masteruniversité d'eloued
- ⑥ M. Lamy de la Chapelle, “Nanoparticules métalliques,” *Photoniques*, no. 65, pp. 31–35, May 2013, doi: 10.1051/photon/20136531.
- ⑦ L.-M. Lacroix, S. Lachaize, J. Carrey, and M. Respaud, “Nanoparticules de fer de taille contrôlée pour l'hyperthermie.” Available: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03156667>
- ⑧ C. D'orleans, “Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie.” [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006290>
- ⑨ Aline Ouzounian. Élaboration et étude photophysique de nouvelles nanoparticules d'or fonctionnalisées par des phospholes. Chemical Sciences. Thèse de doctorat ,Ecole Polytechnique X, 2009. English. [⟨pastel-00005636⟩](https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00005636)
- ⑩ J. Jabbour, “Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique inorganique à base d'un époxyxilane: Application à la réalisation de circuits photoniques.” [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00329455>

- [1] J. Natsuki, “A Review of Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Properties and Applications,” *International Journal of Materials Science and Applications*, vol. 4, no. 5, p. 325, 2015, doi: 10.11648/j.ijmsa.20150405.17.
- [2] G. Suriati, M. Mariatti, and A. Azizan, “Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method: Effect of reducing agent and surfactant concentration,” *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, vol. 10, no. 1, pp. 1920–1927, 2014, doi: 10.15282/ijame.10.2014.9.0160.
- [3] M. Shahjahan, “Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles by Sol-Gel Technique,” *Nanoscience and Nanometrology*, vol. 3, no. 1, p. 34, 2017, doi: 10.11648/j.nsnm.20170301.16.
- [4] D. S. Ahlawat, R. Kumari, Rachna, and I. Yadav, “Synthesis and characterization of sol-gel prepared silver nanoparticles,” *International Journal of Nanoscience*, vol. 13, no. 1, 2014, doi: 10.1142/S0219581X14500045.
- [5] H. R. Ghorbani, A. A. Safekordi, H. Attar, and S. M. Rezayat Sorkhabadi, “Biological and Non-biological Methods for Silver Nanoparticles Synthesis.”
- [6] Samadi N, Hosseini S V, Fazeli A, and Fazeli M R, “Synthesis and antimicrobial effects of silver nanoparticles produced by chemical reduction method.”
- [7] S. H. Lee and B. H. Jun, “Silver nanoparticles: Synthesis and application for nanomedicine,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 20, no. 4. MDPI AG, Feb. 02, 2019. doi: 10.3390/ijms20040865.
- [8] C. V. Restrepo and C. C. Villa, “Synthesis of silver nanoparticles, influence of capping agents, and dependence on size and shape: A review,” *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, vol. 15, May 2021, doi: 10.1016/j.enmm.2021.100428.
- [9] S. Iravani, H. Korbekandi, S. v Mirmohammadi, and B. Zolfaghari, “Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods,” 2014.
- [20] S. Iravani, H. Korbekandi, S. v Mirmohammadi, and B. Zolfaghari, “Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods,” 2014.

- [21] K. Gudikandula and S. Charya Maringanti, “Synthesis of silver nanoparticles by chemical and biological methods and their antimicrobial properties,” *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 11, no. 9, pp. 714–721, Jun. 2016, doi: 10.1080/17458080.2016.1139196.
- [22] M. Bouchard, “Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation Minéralogique et physicochimique de Matériaux Archéologiques: Métaux, Vitraux & Pigments.” [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00131055>
- [23] S. Ouhenia and D. Chateigner, “Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode combinée: application aux systèmes CaCO₃,” 2009. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00360209>
- [24] C. Cantuarias, M. Merad, and D. Guionnet, “Etude de l’utilisation du nano-argent SEMEUR-Capacity of land transport infrastructures to meet the demand for Ecosystem Services in the Urban Environment-Methodological framework and experimental site in the territory of Saint-Fons (Grand Lyon) View project LODÉ-European Commission (CNRS Showcase) View project,” 2016, doi: 10.13140/RG.2.2.28827.90406.
- [25] “ACT”.
- [26] G. Suriati, M. Mariatti, and A. Azizan, “Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method: Effect of reducing agent and surfactant concentration,” *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, vol. 10, no. 1, pp. 1920–1927, 2014, doi: 10.15282/ijame.10.2014.9.0160.
- [27] U. De, L. Faculté D’odontologie, and D. E. Lorraine, “ACADÉMIE DE NANCY-METZ.”
- [28] I. Lampre and H. Remita, “Nanoparticules métalliques et rayonnements ionisants: synthèse et applications.” [Online]. Available: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03445413>
- [29] M. C. MacKinnon *et al.*, “Evaluation of the health and healthcare system burden due to antimicrobial-resistant *Escherichia coli* infections in humans: a systematic review and

meta-analysis,” *Antimicrobial Resistance and Infection Control*, vol. 9, no. 1. BioMed Central Ltd, Dec. 01, 2020. doi: 10.1186/s13756-020-00863-x.

[30] “Pseudomonas”.

[31]

[32] “Caractéristiques et sources de *Staphylococcus aureus* et entérotoxines staphylococciques Principales caractéristiques microbiologiques Paramètres Croissance Toxines (SE) Optimum Extrêmes* Production optimale Limites de production.”

[33] P. E. Sudbery, “Growth of *Candida albicans* hyphae,” *Nature Reviews Microbiology*, vol. 9, no. 10. pp. 737–748, Oct. 2011. doi: 10.1038/nrmicro2636.

[34]

[35] Mengmei Geng, Yuting Long, Tongqing Liu, Zijuan Du, Hong Li, Zirui Liu and Yahong Xie Synthesis, performance and growth mechanism of silver nanoparticle coated SERS fiber probe *Matériaux & Techniques*, 107 3 (2019) 305.

Annexes

Fiche JCPDS (04-0783)

Name and formula

Reference code: 00-004-0783
Mineral name: Silver-3C, syn
PDF index name: Silver

Empirical formula: Ag

Chemical formula: Ag

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

Space group: Fm3m

Space group number: 225

a (Å): 4,0862

b (Å): 4,0862

c (Å): 4,0862

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 10,50

Measured density (g/cm³): 10,50

Volume of cell (10⁶ pm³): 68,23

Z: 4,00

RIR: 5,20

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Educational pattern
Forensic
NBS pattern

Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Light gray metallic

General comments: Purity >99.999%.
Opaque mineral optical data on specimen from Great Bear Lake, Canada: $RR_2R_e=94.1$, $Disp.=16$, $VHN_{100}=55-63$, Color values .314, .321, 94.2, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF.

Sample source: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd.

Analysis: Spectrographic analysis indicated faint traces of Ca, Fe and Cu.

Optical data: $B=0.181$

Melting point: 960.6°

Temperature: Pattern taken at 27 C.

References

Primary reference: Swanson, Tatge., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 23*, (1953)

Optical data: Winchell., *Elements of Optical Mineralogy, II*, 17

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,35900	38,117	100,0
2	2	0	0	2,04400	44,279	40,0
3	2	2	0	1,44500	64,428	25,0
4	3	1	1	1,23100	77,475	26,0
5	2	2	2	1,17960	81,539	12,0
6	4	0	0	1,02150	97,891	4,0
7	3	3	1	0,93750	110,501	15,0
8	4	2	0	0,91370	114,928	12,0
9	4	2	2	0,83410	134,890	13,0

Stick Pattern

