

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



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE CHIMIQUE

Intitulé du mémoire

**Phytosynthèse de l'argent colloïdal et
caractérisation**

Présenté par :

Assen Zahra

Bouhazam Asma

Encadré par :

Dr.Brahim Meriem

Année universitaire 2021/2022

Remerciement

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

Tous Nos Remerciements vont à notre encadreur **Dr. Meriem Brahim** pour son aide morale et technique, ses conseils et sa patience durant la période de Notre travail.

Nous voudrions remercier également madame **Meriem** responsable du laboratoire 116 et madame **Amel** et monsieur **Aoudj** responsables de laboratoire 311 pour leur gentillesse et leur soutien, sans oublier nos collègues de l'équipe.

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

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

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

Enfin, Nous ne pourrions oublier de remercier du fond du cœur nos frères, nos sœurs, nos familles et nos amis pour nous avoir toujours permis de suivre le chemin des études. Merci pour leurs soutiens, leurs encouragements et surtout leur amour qui a toujours été une source motivante.

Dédicace

Je dédie affectueusement ce travail :

Pour ma Mère qui représente la lumière de notre existence L'étoile brillante de notre réjouissance et ma vie, Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

Pour mon père qui il y a Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous, Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

*A mes sœur **Hassna** et **Hiba** qui sont toujours tant soutenus et aidés durant tous les moments et sur tous **Hassna** pour la joie et l'ambiance positive qu'il créait durant la rédaction du mémoire.*

*A mon frères **Abdelraouf** qui n'a pas hésité à tout moment d'offrir leur aide.*

*A mon mari **Nassim** qui m'a soutenu avec encouragements et les prières et qu'il est toujours à côté de moi.*

*A mon collègue **Asma** Merci d'être toujours présente à mes côtés et de m'avoir continuellement encouragé et pour le sourire, le bonheur, et tous les bons moments qu'on a passé ensemble.*

*A **Mme Brahim** pour sa patience, sa générosité et son énorme contribution. C'est grâce à vous madame qu'on a pu accomplir ce travail. J'avais l'honneur de vous reconnaître et travailler avec vous.*

Finalement, à tous ceux qui m'ont donné le sourire et m'ont souhaité la bonne continuité.

Zahra

Dédicace

A mes très chers parents, les prunelles de mes yeux,

*Qui m'ont soutenu toute ma vie sans la moindre hésitation et qui ont fourni pour mon succès tout leur temps et leurs énergies et qui ont crus en moi depuis mon enfance. Que dieu les protège et les accorde une longue et heureuse vie **papa, maman** je suis très reconnaissante et chanceuse d'être votre enfant..*

*A ma très chère sœur aînée **Meriem** pour tous ses sacrifices son aide, et son amour pour nous.*

*A mon adorable frère **Abdelallah** pour son soutien, son aide, sa disponibilité et son encouragent incessant.*

*A mon frère **yacoub** pour son aide et pour tous ses conseils constructifs dans ma vie.*

*A mon collègue **zahra** Merci d'être toujours présente à mes côtés et de m'avoir continuellement encouragé et pour le sourire, le bonheur, et tous les bons moments qu'on a passé ensemble.*

*Une dédicace à mes chères amis **Khadidja, Badre eddine, Roufaïda et Nour Elhouda** pour tout ce qu'ils font pour moi, et d'être un vrai soutien pendant toute ma vie.*

A mes chères tantes qui sont toujours soutenu avec encouragements et les prières.

*A Mme **Brahim** pour votre paine, aide et soutien pour nous tout au long de notre voyage et pour nous faciliter les choses. J'avais l'honneur de vous reconnaître et travailler avec vous.*

Asma

Sommaire

Résumé

Remerciement

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre I : partie bibliographique

I.1. Généralité sur l'argent.....3

I.1.1. Propriété de l'argent4

I.1.2. L'utilisation de l'argent.....4

I.2. Généralité sur l'argent colloïdal.....5

I.2.1. Définition de l'argent colloïdal5

I.2.2. Historique 6

I.2.4. Propriétés antimicrobiennes de l'argent colloïdal6

I.3. Généralité sur les nanotechnologies 7

I.3.1. Définition de nanoparticules.....7

I.3.2. Nanoparticule d'argent8

I.3.2.1. Définition.....8

I.3.2.2. Propriétés de nanoparticules d'argent8

I.3.2.3. Domaine d'utilisation9

I.3.2.4. Bienfaits et danger de nano-argent.....11

I.4. Synthèse de nanoparticules d'argent11

I.4.1. Méthode chimique11

I.4.2. Méthode physique.....12

I.4.3. Méthode verte13

I.5. Mécanisme de formation de nanoparticules d'argent.....13

I.5.1. Nucléation14

I.5.2. Croissance14

I.5.3. Murissement.....14

I.6. Facteurs affectant la biosynthèse des NPs métalliques14

I.6.1. Lumière15

I.6.2. Température et vitesse de chauffage15

I.6.3. pH15

Sommaire

I.6.4. Temps.....	15
I.7. Caractérisation de nanoparticules d'argent	16
I.7.1. UV-visible.....	16
I.7.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	16
I.7.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	16
I.7.4. Potentiel zêta.....	17
I.7.5. Dynamique de diffusion de lumière (DLS).....	17
I.7.6. Totales des solides dissous (TDS).....	17
I.7.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)	17
I.7.8. Microscope à effet tunnel STM.....	18
I.7.9. Microscopie à force atomique	18
I.7.10. Spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS)	18
I.8. Travaux antérieurs	19
I.9 Caractérisation et synthèse des FlavAgNPs.....	23
Chapitre II : Matériel et Méthodes	
II.1. Matière végétale utilisée.....	25
II.1.1. Description de la menthe pouliot	25
II.1.2. Compositions chimiques de la menthe pouliot	25
II.2. Préparation de l'extrait aqueux de la plante	26
II.3. Biosynthèse des nanoparticules d'argent (AgNPs).....	27
II.3.1. Préparation de la solution AgNO ₃	28
II.3.2. Méthodologie de l'optimisation.....	29
II.4. Caractérisation des solutions d'argent colloïdal.....	29
• UV-visible.....	29
• FTIR.....	30
• Potentiel zêta.....	30
• TDS.....	30
II.5. Formulation d'un gel à base d'AgNPs.....	31
II.5.1. Protocole expérimentale.....	32
II.5.2. Méthode de caractérisation du gel.....	33
II.5.2.1. Analyse rhéologique.....	34
II.5.2.2. Test sensoriel.....	35
II.5.2.3. Test microbiologique.....	35

Sommaire

Chapitre III : résultats et discussions

III.1. Synthèse de l'argent colloïdal par le procédé vert.....	36
III.1.1. Influence des paramètres opératoires sur la biosynthèse	36
III.1.1.1. Effet du volume de l'extrait.....	36
III.1.1.2. Effet de la concentration de la solution AgNO ₃	38
III.1.1.3. Effet de la température.....	39
III.2. Caractérisation de la solution AgNPs.....	41
III.2.1. UV-visible	41
III.2.1.1. Effet du volume de l'extrait.....	41
III.2.1.2. Effet de la concentration de la solution AgNO ₃	42
III.2.1.3. Effet de la température.....	42
III.2.2. Potentiel zêta	43
III.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR)	45
III.2.4. pH	46
III.3. Formulation du gel à base d'AgNPs.....	46
III.3.1. Caractérisation du gel.....	47
III.3.1.1. pH	47
III.3.1.2. Test sensoriel.....	48
III.3.1.3. Test du comportement rhéologique.....	49
III.3.1.4. Test antimicrobien.....	49
Conclusion	52

Liste des abréviations

AFM : microscopie a force atomique.

Ag NP : une nanoparticule d'argent.

AgNPS : les nanoparticules d'argent.

DLS : dynamique de diffusion de lumière.

DRX : diffraction des rayons X .

EELS : spectroscopie de perte d'énergie électronique.

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

HEC : hydroxyéthylcellulose.

MEB : microscopie électronique a balayage.

STM : microscopie a effet tunnel.

TDS : le total de solides dissous.

TEA : La triéthanolamine.

UV-visible : la spectrophotométrie ultraviolette visible.

μ o : nombre de colonie.

η : viscosité.

γ : vitesse de cisaillement.

Liste Des Figures

Figure I.1 : Historique d'argent colloïdal	6
Figure I.2 : Nanotechnologie.....	7
Figure I.3 : Nanoparticules d'argent.....	8
Figure I.4 : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse Nanomatériaux.....	13
Figure I.5 : Illustration de l'étape de nucléation.....	14
Figure I.6 : Fonctions des flavonoïdes comme agents réducteurs et de coiffage dans la synthèse des AgNPs.....	23
Figure II.1 : Menthe pouliot.....	25
Figure II.2 : Schéma de préparation de l'extrait aqueux de <i>M.puligium</i> L.....	26
Figure II.3 : Filtration de l'extrait aqueux.....	27
Figure II.4 : Schéma simplifié de la biosynthèse AgNPs.....	28
Figure II.5 : Préparation de la solution d'AgNO ₃	28
Figure II.6 : Les différents excipients utilisés.....	32
Figure II.7 : Hydrogel formulé sous agitation.....	34
Figure III.1 : Solution d'AgNPs à t ₀	36
Figure III.2 : Solution d'AgNPs à t et t'.....	36
Figure III.3 : Couleur de l'extrait aqueux de <i>M.pulegium</i>	37
Figure III.4 : Evolution des spectres UV-visible des AgNPs synthétisés à différents volumes.....	41
Figure III.5 : Evolution des spectres UV-visible des AgNPs synthétisés à différentes températures.....	42
Figure III.6 : Potentiel zêta de la solution colloïdale.....	44
Figure III.7 : Représentation schématique de spectroscopies infrarouge à transformée de fourrier de l'extrait de <i>M.pulegium</i>	45
Figure III.8 : Mesure du pH.....	46
Figure III.9 : Détermination de totale des solides dissous de la solution AgNPs.....	46
Figure III.10 : Mesure du pH d'hydrogel dans la phase 1.....	47
Figure III.11 : Mesure du pH d'hydrogel final à base des AgNPs.....	48
Figure III.12 : Courbe d'écoulement du gel formulé à 20°C.....	49
Figure III.13 : Effet antibactérien de l'hydrogel sur les germes totaux.....	50
Figure III.14 : Effet antimicrobien de l'hydrogel sur les germes sur les levures et les moisissures.....	50

Liste Des Figures

Figure III.15 : Effet antibactérien de l'hydrogel sur les germes totaux après un mois.... 51

Figure III.16 : Effet antimicrobien de l'hydrogel sur les levures et les moisissures après un mois..51

Liste Des Tableaux

Tableau I.1 : Propriétés chimiques et physiques de l'argent.....	4
Tableau I.2 : les AgNPs dans la vie quotidienne.....	10
Tableau I.3 : Quelques travaux de recherches sur la biosynthèse des AgNPs.....	19
Tableau II.1 : Quantité d'AgNO ₃ pour différentes concentrations.....	29
Tableau II.2 : Niveaux inférieurs de base et supérieurs des paramètres à optimiser.....	29
Tableau II.3 : Appareillage de caractérisation utilisé.....	30
Tableau III.1 : Influence du volume de l'extrait sur la formation des AgNPs.....	37
Tableau III.2 : Influence de la concentration de la solution AgNO ₃ sur la formation des AgNPs.....	39
Tableau III.3 : Influence de la température sur la formation AgNO ₃	40
Tableau III.4 : Valeurs de potentiel zeta pour chaque nanoparticules.....	44
Tableau III.5 : Différentes phases de formulation de l'hydrogel.....	47
Tableau III.6 : Fiche d'appréciation sensorielle du gel formulé.....	48

Résumé

Résumé

La nanotechnologie est un domaine multidisciplinaire, car elle combine les connaissances de différentes disciplines : la chimie, la physique et la biologie. L'avancement du processus biologique de synthèse des nanoparticules est en train de devenir un domaine clé de la nanotechnologie. L'étude actuelle porte sur la synthèse et la caractérisation des AgNPs en utilisant l'extrait de *mentha pulgium* L. comme un bioréducteur des ions d'argent. L'étude paramétrique des conditions opératoires à révéler qu'un volume maximal de l'extrait et une faible concentration en AgNO₃ à 60°C, permettent d'augmenter le rendement en AgNPs exprimé par un changement rapide de couleur. Une caractérisation par UV-visible à confirmer ce résultat dont la longueur d'onde se situe dans les alentours de 400 nm. D'autres caractérisations (le potentiel zêta et le FTIR) ont été également entreprises. L'élaboration d'un gel à base des AgNPs obtenus a montré la stabilité, et la conformité par un test microbiologique de cette formulation.

Mots clés : nanoparticules d'argent, biosynthèse, extrait de *mentha pulegium* L..

Abstract

Nanotechnology is a multidisciplinary field, as it combines knowledge from different disciplines: chemistry, physics and biology. Advancing the biological process of nanoparticle synthesis is becoming a key area of nanotechnology. The current study focuses on the synthesis and characterization of AgNPs using mentha pulgium L. extract as a bio-reducer of silver ions. The parametric study of the operating conditions revealed that a maximum volume of the extract and a low concentration of AgNO₃ at 60°C, allow to increase the yield of AgNPs expressed by a fast change of color. A UV-visible characterization confirmed this result with a wavelength around 400 nm. Other characterizations (zeta potential and FTIR) were also undertaken. The elaboration of a gel based on the obtained AgNPs showed the stability, and the conformity by a microbiological test of this formulation.

Keywords: silver nanoparticles, biosynthesis, *mentha pulegium* L. extract.

ملخص

تكنولوجيا النانو هي مجال متعدد التخصصات لأنها تجمع بين المعرفة من مختلف التخصصات: الكيمياء والفيزياء وعلم الأحياء. أصبح تطوير العملية البيولوجية لتخليق الجسيمات النانوية مجالاً رئيسياً لتكنولوجيا النانو. تركز الدراسة الحالية على توليف وتوصيف جسيمات الفضة النانوية كمحلل حيوي لأيونات الفضة. الدراسة الحالية البارامترية لشروط التشغيل أوضحت أن حجم الاقصى للمستخلص و التركيز المنخفض للمحلول نترات الفضة عند 60 درجة مئوية يسمح بزيادة مردود جسيمات الفضة النانوية يوضح بتغيير سريع في اللون. توصيف مرئي للأشعة فوق البنفسجية أكدت هذه النتيجة أن طول الموجة يقع حوالي 400 نانو متر. كما أجريت توصيفات أخرى مثل إمكانات الزيتا و. وصياغة الهلام من خلال جسيمات الفضة النانوية أوضحت الاستقرار و الامتثال من خلال اختبار ميكروبيولوجي لهذه التركيبة.

الكلمات المفتاحية: جسيمات الفضة النانوية التخليق الحيوي مستخلص الفليو.

Introduction Générale

Les nanotechnologies constituent un champ de recherches et de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir d'objets de taille nanométriques ou nanoobjets. Le développement des nanotechnologies recèle un potentiel considérable d'avancées des connaissances et de transformations positives dans notre vie quotidienne : nouveaux outils de diagnostic médical, médicaments mieux ciblés notamment pour combattre les tumeurs cancéreuses ou d'autres maladies graves comme le Sida. Nous assistons de nos jours à un saut technologique porteur de percées nouvelles dans les technologies de l'information et de la communication.

Les nanoparticules métalliques ont une large considération en raison de sa demande dans la variété des domaines, y compris les sciences biomédicales, l'industrie chimique, l'électronique, la livraison de médicaments-gène et biocapteur, ...etc. Actuellement, un grand nombre de produits chimiques et physiques. Des approches sont disponibles pour synthétiser divers types de nanoparticules métalliques, mais elles sont seulement limitées. Il y a plusieurs problèmes qui se posent lorsque les nanoparticules sont synthétisées par des méthodes chimiques qui comprennent l'utilisation de produits chimiques toxiques et dangereux par les produits [1]. La synthèse de nanoparticules métalliques à travers la voie verte est plus avantageuse car elle s'agit d'une méthode rentable et respectueuse de l'environnement, n'est pas nécessaire d'utiliser de hautes pressions, de l'énergie, des températures élevées et des produits chimique toxique, utilisant des micro-organismes, des champignons et des plantes à laquelle nous sommes intéressés au cours de ce travail, qui ont attiré une grande attention en raison de leurs procédures écologiques et biocompatibles[2].

L'argent est connu pour son activité antimicrobienne de puis la Grèce antique. Actuellement, l'étude de ce phénomène a regagné en importance en raison de l'augmentation de résistance bactérienne aux antibiotiques. Récemment, les nanoparticules d'argent ainsi que les divers composés à base d'argent contenant de l'argent ionique (Ag^+) ou de l'argent métallique (Ag^0) présentant une activité antimicrobienne ont été synthétisés. L'activité antibactérienne des matériaux contenant de l'argent peut être utilisée, par exemple, en médecine pour réduire les infections dans le traitement des brûlures et de l'arthroplastie, ainsi que pour prévenir la colonisation bactérienne sur les prothèses, les cathéters, les greffes vasculaires, les matériaux dentaires, les matériaux en acier inoxydable et la peau humaine. Les matériaux contenant de l'argent peuvent être utilisés pour éliminer les micro-organismes sur les tissus ou pour traiter l'eau. Les nanoparticules d'argent présentent également une puissante activité cytoprotective sur les cellules infectées par le VIH. En raison de cette large

Introduction Générale

gamme d'applications, de nombreuses méthodes de synthèse ont été développées. Contrairement aux effets bactéricides de l'argent ionique, l'activité antimicrobienne des particules d'argent colloïdal est influencée par les dimensions des particules : -plus les particules sont petites, plus l'activité antimicrobienne est importante. Par conséquent, lors du développement des méthodes de synthèse, l'accent a été mis sur le contrôle de la taille des nanoparticules d'argent [3].

Les plantes sont considérées comme un système hautement souhaitable pour la synthèse de NPs en raison de leur grande capacité à produire une large gamme de métabolites secondaires bioactifs à fort potentiel de réduction, peu coûteuse et écologique [4].

L'utilisation des plantes peut également être adaptée la synthèse de nanoparticules d'argent en fonction de leur taille, de leur forme et de leur dispersion. De plus, dans le processus de synthèse sont produits de manière extracellulaire [5-7].

Récemment, un certain nombre de parties de plantes telles que les fleurs, les feuilles et les fruits, ont été utilisées pour la synthèse des AgNPs , ce qui rend cette synthèse populaire en raison de sa nature relativement polyvalente où les extraits de métabolites secondaires collectés à partir des sources biologiques contiennent de nombreuses biomolécules telles que les polyphénols qu'ils ont des propriétés réductrices responsables de la réduction des composés métalliques dans leurs nanoparticules respectives.

A cet égard, notre travail est axé sur trois principaux chapitres : après une introduction générale ;

Le premier chapitre : est une étude bibliographique qui s'intéresse à la description de nanoparticules d'argent leurs : propriétés, utilisations et méthodes de la synthèse telle que chimique, physique et verte, ainsi que leurs caractérisations.

Le deuxième chapitre : est constitué de matériels et méthodes de la synthèse verte des nanoparticules d'argent.

Le troisième chapitre : rassemble les résultats et discussions de la synthèse verte des nanoparticules d'argent et leur caractérisation. Ainsi qu'une élaboration d'un gel et leur application antimicrobienne.

Finalement, nous terminerons par une conclusion générale et quelques perspectives.

**Phytosynthèse de l'argent
colloïdal et caractérisation**

Chapitre I : Partie bibliographique

Dans ce chapitre nous allons présenter quelques notions théoriques sur l'argent colloïdal ainsi que leurs caractérisations. Quelques travaux antérieurs sur la biosynthèse des nanoparticules d'argent ont été également relatés.

I.1. Généralité sur l'argent

Le nom argent provient de l'indo-européen "**Arg**" qui signifie "**brillant**", ou de "**Ar-jun**" en sanskrit, signifiant la même chose [8]. L'argent est un élément chimique, C'est aussi un métal précieux, blanc, brillant et très ductile et inoxydable...etc qui est utilisé en joaillerie, en orfèvrerie, comme monnaie, en électronique, en photographie et comme additif alimentaire industriel. L'argent provient de minerais qui se situent principalement au Mexique, au Pérou, au Chili, en Australie, en Chine et en Pologne. C'est une ressource terrestre non renouvelable. Outre les propriétés de conductivité électrique et de photosensibilité [9].

I.1.1. Propriétés de l'argent

L'argent présente des propriétés très spécifiques rassemblées dans le tableau suivant :

Chapitre I : Partie bibliographique

Tableau I.1 : Propriétés chimiques et physiques de l'argent.

Propriété chimique	Propriété physique
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Symbole : Ag ▪ Numéro atomique : 47 ▪ Électrons par niveau d'énergie : 2, 8, 18, 18, 1 ▪ Masse atomique : 107,87 ▪ Isotopes les plus stables : 107Ag stable avec 60 <u>neutrons</u> (51,839 %), 109Ag stable avec 62 neutrons (48,161 %) ▪ Série : métaux de transition ▪ Groupe, période, bloc : 11, 5, d ▪ Densité : 10,50 (20 °C), 9,35 (<u>liquide</u>, 961,9 °C), 9,05 (liquide, 1.250 °C) ▪ Point de <u>fusion</u> : 2.162 °C ▪ Point d'ébullition : 2.212 °C [10] 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ L'argent cristallise dans le système cubique. Sa maille élémentaire est le cube à faces centrées dont le paramètre cristallin est 0,407 nm. ▪ La masse volumique est de $10,5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ à la température ambiante. Les températures de fusion et de vaporisation sont respectivement de 961,9 et de 2 212 °C. ▪ La conductivité thermique étant de $420 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et sa résistivité est de $1,59 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. ▪ L'argent est un métal relativement mou, de dureté comprise entre 2,5 et 3 dans l'échelle de Mohs. L'addition de petites quantités de cuivre l'augmente sensiblement.[11]

I.1.3. Utilisation de l'argent

L'Argent métal bénéficie d'une excellente conductivité de chaleur et d'électricité, d'une forte sensibilité à la lumière et possède des qualités antibactériennes. Mais c'est un métal qui est également très résistant, brillant, ductile et malléable. Toutes ces caractéristiques font que l'Argent est un métal précieux utilisé par de nombreuses industries.

- En joaillerie et en orfèvrerie pour la fabrication de bijoux, d'objets en Argent massif ou en recouvrement.
- Dans l'électronique et l'électricité, l'Argent bénéficiant de son excellente conductivité est un composant important dans cette industrie.

Chapitre I : Partie bibliographique

- L'industrie photographique a été un gros consommateur d'Argent dans la production de films argentiques. Le numérique a fortement réduit la consommation d'Argent pour cette industrie.
- Le photovoltaïque utilise l'Argent pour sa forte sensibilité à la lumière. L'Argent sert notamment à transformer la lumière en électricité.
- Grâce à son action antibactérienne, l'Argent est de nouveau utilisé dans la médecine moderne. Certaines bactéries ont renforcé leurs résistances aux antibiotiques, et on réutilise de plus en plus les ions d'argents dans certains cas.
- Les puces RFID utilisent la conductivité de l'Argent pour améliorer les performances d'envoi de signaux radio [12].

I.2. Généralité sur l'argent colloïdal

I.2.1. Définition de l'argent colloïdal

L'argent colloïdal est une solution liquide incolore et inodore composée d'eau ultra pure et d'ions d'argent porteurs d'une charge électrique positive. L'argent colloïdal est un antibiotique naturel capable de s'attaquer à la plupart des bactéries, virus et autres parasites, sans aucun effet secondaire [13]. 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. Une solution de qualité [9].

I.2.2. Historique

Le mot scientifique "argent" est un dérivé du latin "argentum" et du grec "argyros" qui signifie blanc étincelant. Ce métal est connu depuis environ 3500 ans avant J.C. Hippocrate (Grèce antique, 460-370 av JC) fut le premier à s'intéresser au sel d'argent et à découvrir ses propriétés médicinales. Par la suite de nombreux médecins et alchimistes dans l'antiquité ont utilisé l'argent pour ses multiples vertus thérapeutiques. A cette époque on utilisait de la fleur d'argent (poudre extra-fine) et non de l'argent colloïdal.

Depuis les connaissances de la pharmacopée n'ont cessé de se développer. A partir du XVIIIème siècle, on emploie le nitrate d'argent pour guérir des ulcères et des affections de la peau. Puis au XIXème siècle, un scientifique nommé Ravelin (1869) a découvert les effets antimicrobiens de l'argent. Le gynécologue Carl Franz Sigmund Credé (1819-1892) a préconisé l'utilisation d'une solution de nitrate d'argent à 1 % en prévention de l'ophtalmie du nouveau-né. Ce procédé est toujours en pratique dans la plupart des pays européens. Le

Chapitre I : Partie bibliographique

botaniste Von Nägeli (1871-1938) a découvert qu'une concentration de 0.000 000 1 % d'ions argentés suffisait à détruire un germe spirogyre qui se trouve dans l'eau fraîche. Ce n'est qu'au début du XXème siècle que les propriétés de l'argent colloïdal furent émises.

Avec la découverte révolutionnaire des antibiotiques dans les années 1930, un argent colloïdal fut de moins en moins utilisé. Mais depuis quelques années certains médecins reconnaissent à nouveau son efficacité. Il possède des actions cicatrisantes pour les lésions, un potentiel régénérant pour les organes internes et des propriétés calmantes en dermatologie [9].



Figure I.1 : Historique d'argent colloïdal [14].

I.2.4. Propriétés antimicrobiennes de l'argent colloïdal

Depuis l'avènement des antibiotiques dans les années 1940, les bactéries sont devenues plus intelligentes et ont développé des mécanismes pour les aider à se protéger des antibiotiques. Les bactéries forment une sorte de "bouclier" pour se protéger des médicaments destinés à les tuer, et les scientifiques appellent ces "biofilms". Une étude de 2014 a montré que l'argent colloïdal peut aider à perturber le bouclier protecteur formé par un type spécifique de bactérie appelée *Staphylococcus aureus*. De plus, une étude de 2011 a montré que les particules d'argent peuvent directement détruire les bactéries en détruisant leur paroi cellulaire. Une paroi cellulaire solide est importante pour que les bactéries se reproduisent. Selon une étude de 2018, l'argent peut également tuer certaines bactéries bénéfiques dans l'intestin. L'utilisation de probiotiques doit donc être envisagée si vous utilisez régulièrement de l'argent [15].

I.3. Généralité sur les nanotechnologies

Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement multidisciplinaire qui reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit. Elles regroupent, plus précisément, l'ensemble des techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique. Ils sont la formalisation des

Chapitre I : Partie bibliographique

concepts et des procédés issus des nanosciences c'est à dire des sciences qui visent à étudier et à comprendre les propriétés de la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule [16].

La nanotechnologie est devenue l'une des technologies les plus prometteuses avec une application potentielle dans tous les domaines de la science à savoir médicale, pharmaceutique, environnemental, énergétique cosmétique, agricole, séquençage d'ADN, diagnostic et détection biomoléculaire [17].

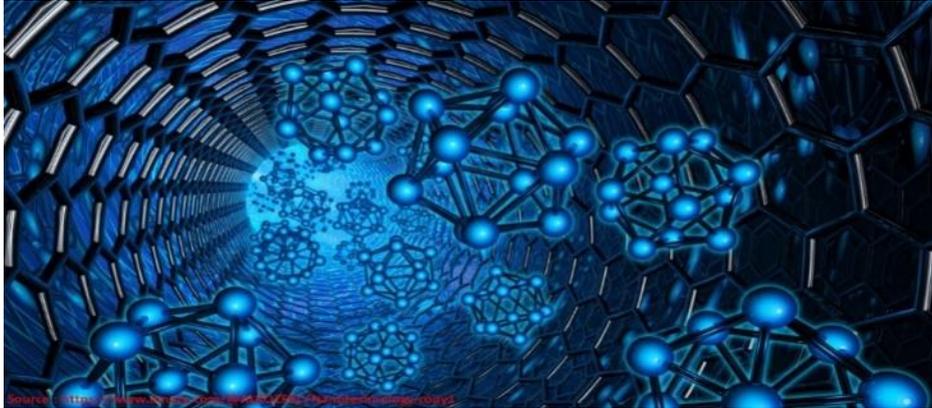


Figure I.2: Nanotechnologie [18].

I.3.1. Définition des nanoparticules

Nanoparticules, également appelées particules ultrafines (PUF), sont des éléments ayant une taille nanométrique entre 1 et 100 nanomètres ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), Elles sont donc plus grandes que des atomes et plus petites qu'une cellule [16].

Les nanoparticules (NPs) sont une large classe de matériaux qui incluent des substances particulières, qui ont une dimension inférieure à 100 nm au moins. En fonction de leur forme globale, ces matériaux peuvent être 0D, 1D, 2D ou 3D.

Les NPs ne sont pas de simples molécules en soi et sont donc composées de trois couches :

- **Couche superficielle** : qui peut être fonctionnalisée avec une variété de petites molécules, d'ions métalliques, de tensioactifs et de polymères.
- **Couche d'enveloppe** : qui est un matériau chimiquement différent du noyau sous tous les aspects.
- **Noyau** : qui est essentiellement la partie centrale de la NP et désigne généralement la NP elle-même [19].

I.3.2. Nanoparticules d'argent

I.3.2.1. Définition

Le *nano-argent* est un nanomatériau à base d'atomes d'argent, produit sous forme de nanoparticules par des nanotechnologies. En solution liquide, il porte le nom d'*argent colloïdal*. Les nanoparticules d'argent (AgNPs) sont l'un des nanomatériaux les plus essentiels et les plus fascinants [20].

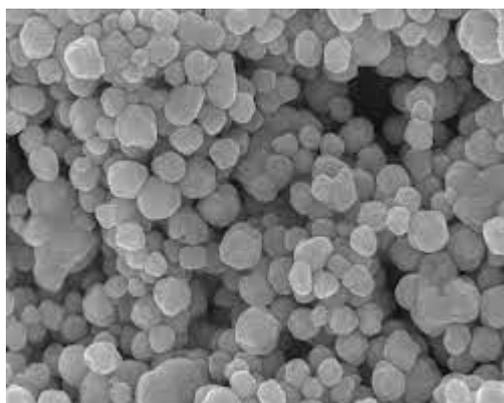


Figure I.3 : nanoparticules d'argent [21].

I.3.2.2. Propriétés des nanoparticules d'argent

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

- **Propriétés optiques :** Les AgNPs sont extrêmement efficaces pour absorber et diffuser la lumière et contrairement à de nombreux colorants et pigments, ont une couleur qui dépend de la taille et de la forme de la particule.
- **Chimie de surface :** Lorsque les nanoparticules sont en solution les molécules s'associent à la surface des nanoparticules pour établir une double couche de charge qui stabilise les particules et empêche l'agrégation.
- **Propriétés biologiques :** Les composés d'argent sont révélés efficaces contre les bactéries aérobies et anaérobies en précipitant les protéines cellulaires bactériennes et en bloquant le système respiratoire microbien (les enzymes) [22].

I.3.2.3. Domaine d'utilisation

Les nanoparticules d'argent sont utilisées dans différentes applications industrielles,

Chapitre I : Partie bibliographique

notamment les structures du textile, des produits cosmétiques, de l'alimentation (additifs, emballages, réfrigérateur...) et d'hygiène (brosse à dents) ...etc.

Le tableau suivant rassemble quelques utilisations des AgNPs dans les objets de la vie quotidienne:

Tableau I.2 : Les AgNPs dans la vie quotidienne [23] .

Utilisation	Intérêt	Remarque
Textiles Chaussures	Lutte contre les bactéries à l'origine des mauvaises odeurs, prévention des mycoses	Les AgNPs sont introduit lors du filage ou de l'ennoblissement du textile
Ligne de maison Literie	Lutte contre les acariens	
Compléments alimentaire	Améliorations des défenses immunitaires	
Ustensiles de cuisine (planche à découper couteau)	Hygiène	Les AgNPs sont présentes dans les revêtements des ustensiles
Biberons, tasses pour enfants, objets à mâcher	Lutte contre la prolifération de germes pathogènes	
Boîtes de conservation	Lutte contre le développement des moisissures amélioration de la conservation des aliments	Les AgNPs sont mélangées au plastique
Réfrigérateurs	Lutte contre les bactéries à l'origine des mauvaise odeurs amélioration de la conservation	Les AgNPs sont mélangées au plastique
Lave-linge	Meilleur désinfection du linge	Libération d'ions Ag ⁺
Electronique (plastique des claviers, des souris informatiques, des téléphones)	Limitation de la prolifération de germes sur les surfaces	
Filtre optique	Création de filtres optiques spécifiques	Amélioration de la caractéristique
Filtres de système de traitement de l'air	Lutte contre les micro-organismes à l'origine des mauvaises odeurs émises au cours du fonctionnement	Procédé disponible pour les habitations, les véhicules, les salles d'opération et pour certains bâtiments accueillant du public
Traitement de l'eau	Amélioration de la qualité du traitement si les AgNPs sont supportés sur les fibres de charbon actif, limitation de l'apparition d'un biofilm sur les parois des canalisations	
Encres	Impression de structures conductrices	Les encres sont utilisées dans les circuits imprimés, les panneaux photovoltaïques

Chapitre I : Partie bibliographique

Peintures et vernis	Lutte contre les champignons et moisissures	
---------------------	---	--

I.3.2.4. Bienfaits et dangers de nano-argent

a. Bienfaits : Les utilisations médicales et non médicales d'argent colloïdal sont en augmentations, il est souvent considéré comme alternative aux antibiotiques en raison de leurs :

- Pouvoir antiviral : il est efficace dans le traitement de l'herpès et des verrues.
- Des propriétés antifongiques.
- Stimulation de la cicatrisation dans le cadre d'une maladie de la peau.
- Pouvoir apaisant contre les démangeaisons.
- Réduction des inflammations, notamment cutanées.
- Prévention des états grippaux et des rhumes.

b. Dangers : Selon la communauté scientifique, l'utilisation d'argent colloïdal dans le traitement des divers maux cités ci-dessus présente peu de risques d'effets secondaires.

Toutefois, consommé régulièrement et à dose élevée, l'argent colloïdal pourrait entraîner un risque d'argyrisme. Il s'agit d'une réaction secondaire de la peau qui se colore de manière irrémédiable en bleu. Ce phénomène s'explique par l'accumulation de dérivés d'argent au niveau de différentes cellules (moelle osseuse, foie...) qui jouent un rôle immunitaire pour l'organisme.

Par ailleurs, le fait de ne compter que sur l'argent colloïdal comme traitement d'une infection peut retarder une consultation médicale. En effet, malgré les vertus de cette solution, une consultation médicale reste nécessaire pour établir un diagnostic fiable [24].

I.4. Synthèse de nanoparticules d'argent

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de nanoparticules d'argent, tel que chimique, physique, photochimiques et biologique.

I.4.1. Méthode chimique

La réduction chimique reste de loin la méthode la plus utilisée pour la synthèse de nanoparticules. L'obtention des nanoparticules métalliques s'effectue ici en milieu liquide. Elle peut être réalisée en phase aqueuse ou organique. De par sa simplicité, la synthèse de nanoparticules par réduction chimique est sans contredit la technique la plus utilisée pour former des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques. De plus, parmi toutes les

Chapitre I : Partie bibliographique

techniques de synthèse, elle offre probablement le meilleur contrôle de taille, de forme et la meilleure versatilité.

L'approche la plus commune pour la synthèse de nanoparticules d'argent est la réduction chimique par des agents réducteurs organiques et inorganiques.

Les agents réducteurs mentionnés ci-dessus réduisent les ions argent (Ag^+) et conduisent à la formation d'argent métallique (AGO), qui est suivie par une agglomération en amas oligomériques. Ces grappes éventuellement conduire à la formation de particules d'argent colloïdales métalliques.

Il est essentiel d'utiliser des agents de protection et de stabilité des nanoparticules dans le cadre de la préparation de nanoparticules d'argent, et de protéger les nanoparticules qui peuvent être absorbées sur ou se lier sur des surfaces de nanoparticules, ce qui évite leur agglomération.

La présence d'agents tensio-actifs comprenant des fonctionnalités (par exemple, les thiols, les amines, les acides et alcools) pour les interactions avec les surfaces des particules, peut stabiliser la croissance des particules et de le protéger de la sédimentation des particules, l'agglomération ou la perte de leurs propriétés de surface. Les composés polymères tels que le poly (alcool vinylique), le poly (vinylpyrrolidone), le poly (éthylène glycol), le poly (acide méthacrylique) et le polyméthacrylate de méthyle ont été rapportés comme étant des agents de protection efficaces pour stabiliser les nanoparticules [25-27].

I.4.2. Méthode physique

Les méthodes les plus importantes pour la synthèse de 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 inorganique de colloïdes métallique sans les produits chimiques [28-29].

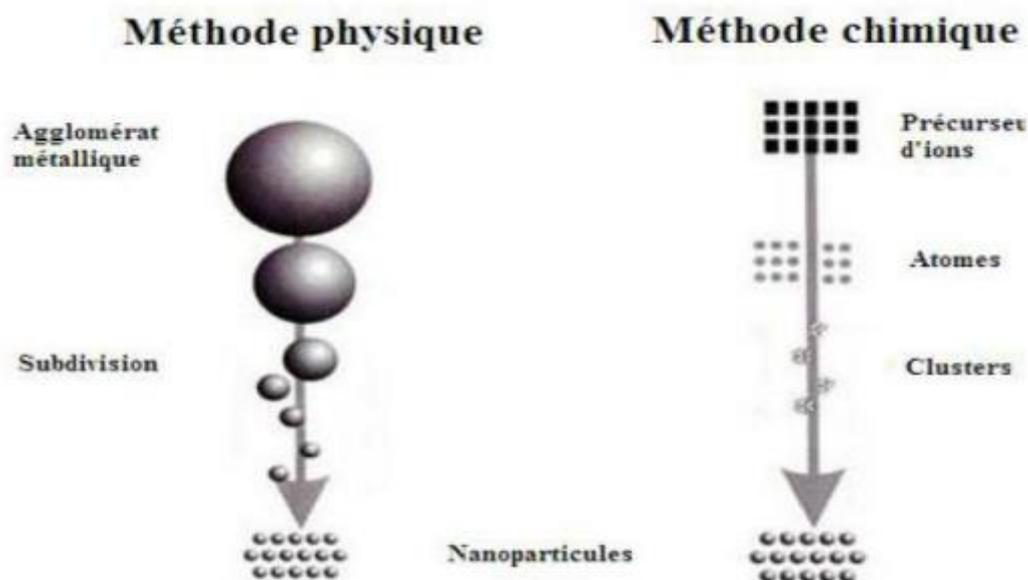


Figure I.4 : Représentation schématique des deux grandes approches de synthèse de Nanomatériaux [30].

I.4.3. Méthode verte

La synthèse verte des nanoparticules devance les autres méthodes car elle est simple, rentable, et relativement reproductible et se traduit souvent par des matériaux plus stables, les techniques d'obtention de nanoparticules d'origine naturelle en utilisant des réactifs tels que les micro-organismes et les plantes (les feuilles, les racines, le latex, les semences, et les tiges) pourraient être envisagées pour la synthèse des nanoparticules de métal. Les matériaux à base de plantes semblent être les meilleurs candidats, ils sont adaptés à grande échelle [31]. L'agent actif clé dans certaines de ces synthèses est les polyphénols, par exemple, dans le thé, le vin et les déchets de cave, rouge marc de raisin [32].

I.5. Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent

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

Dans l'ensemble, le processus de la synthèse des nanoparticules métalliques comprend trois phases principales [33] :

I.5.1. Nucléation

Les précurseurs métalliques sont dissous puis réduits pour donner des atomes métalliques de valence zéro. La sursaturation élevée en atomes insolubles conduit à la formation de petits agrégats par collision. Cette seconde étape est appelée la nucléation, elle correspond à la formation localisée d'une nouvelle phase solide thermodynamiquement stable au sein d'une phase liquide. La formation de nucléi entraîne après un certain temps, une diminution de la sursaturation. Par conséquent le taux de nucléation diminue et le nombre de particules dans le système devient constant.

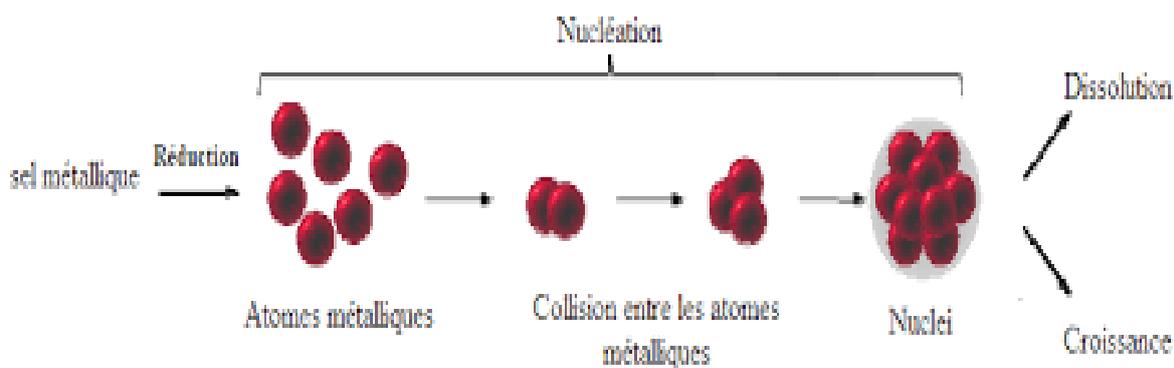


Figure I.5 : Illustration de l'étape de nucléation [34].

I.5.2. Croissance

Durant laquelle les petites nanoparticules adjacentes se fusionnent spontanément en particules de plus grande taille (formation directe de nanoparticules par nucléation et croissance hétérogènes et réduction supplémentaire des ions métalliques ; Dénommée maturation Ostwald), qui s'accompagne d'une augmentation de la stabilité thermodynamique des nanoparticules.

I.5.3. Murissement

Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le taux de sursaturation continu à diminuer. La croissance ne peut plus se poursuivre, et une dernière étape peut intervenir : c'est le phénomène de murissement d'Oswald. Il s'agit de l'interdiffusion des atomes des plus petites particules vers les plus grosses.

I.6. Facteurs affectant la biosynthèse des NPs métalliques

Il a été démontré que divers facteurs affectent le mécanisme et la vitesse de la biosynthèse des NPs métalliques, ainsi que la morphologie de ces dernières .

I.6.1. Lumière

Il a été démontré à maintes reprises que l'exposition à la lumière du soleil affecte la vitesse des processus de biosynthèse. On observe que l'exposition à la lumière du soleil réduisait le temps nécessaire à l'achèvement de la biosynthèse des NPs. De 12 h à 5 min. Cette réduction spectaculaire a été attribuée à une préparation photochimique des AgNPs qui est apparue comme une stratégie très prometteuse [35]. Elle offre une polyvalence et une sélectivité considérables ainsi que des possibilités de contrôler la morphologie des AgNPs. Résultats sans nécessiter de conditions de réaction sévères.

Les protocoles de réaction photo-induits peuvent être utilisés pour préparer des nanostructures de différentes formes et tailles, y compris des sphères plus grandes et plus petites, des nano-rods, des nano-plaquettes et des dodécaèdres [36].

I.6.2. Température et vitesse de chauffage

La température peut fortement influencer la taille et la forme des NPs biosynthétiques ainsi que la vitesse de leur formation. Des températures plus élevées augmentent la vitesse de réaction et la compétence de certains microorganismes pour la synthèse de NPs. Le taux de formation des AgNPs augmente avec la température d'incubation et est corrélée avec l'absorbance de la matrice de réaction. [37].

I.6.3. pH

Il est bien connu que le pH a des effets importants sur la forme et la taille des NPs. Les valeurs de pH plus élevées ont favorisé la formation de NPs plus sphériques [38]. Inversement, dans d'autres cas, des conditions acides ont favorisé la production de NPs d'Ag sphériques et monodispersées [39-40]. Il a également été démontré que des valeurs de pH plus faibles favorisent la formation de NP plus grandes [41-42].

I.6.4. Temps

Le temps de réaction est un autre facteur clé qui affecte la taille et la morphologie des NPs. On a observé qu'une augmentation de la vitesse de réaction réduisait la taille des NPs synthétisées et l'étendue de la distribution de la taille des particules [43-44].

I.7. Caractérisation de nanoparticules d'argent

La caractérisation est une étape essentielle pour découvrir les AgNPs par leur taille, leur forme, morphologie, structure, chimie de surface, charge de surface, dispersité et superficie. Diverses techniques sont employées pour caractériser les AgNPs.

I.7.1. UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour la caractérisation des nanoparticules synthétisées [45]. Cette technique est basée sur la propriété de la matière d'absorber certaines longueurs d'onde dans le domaine de l'ultraviolet, du visible ou du proche infrarouge. Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les atomes, les ions ou les molécules sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques du niveau fondamental vers un niveau excité [46].

Le spectre d'absorption des AgNPs dépend de la morphologie, la forme, la taille et l'environnement chimique des nanoparticules synthétisées. De nombreuses études ont montré que les AgNPs produisent les bandes d'absorption à environ 200-800 nm dans la longueur d'onde du spectre UV-visible et il a été utilisé pour la caractérisation de nanoparticules avec une gamme de 2-100 nm [47-48].

I.7.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie FT-IR est utilisée pour étudier la chimie de surface des nanoparticules métalliques et pour trouver savoir si les biomolécules sont impliquées dans la synthèse des nanoparticules [49]. Le FT-IR est un non-invasif, approprié, précieux, rentable, et une technique simple pour étudier le rôle des biomolécules dans la réduction de l'AgNO₃ en argent [50].

I.7.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'identification de la phase et la détermination de la structure cristalline des NPs peuvent être déterminées par la diffraction des rayons X (DRX) [51]. Avec l'aide de DRX, la présence d'AgNPs dans le produit de synthèse peut être confirmée. La confirmation a lieu par l'identification des pics du spectre DRX caractéristique de la structure cristalline cubique à faces centrées d'argent métallique [52].

I.7.4. Potentiel zêta

La détermination du Potentiel Zêta, la méthode la plus utilisée est la mesure de la Mobilité électrophorétique des NPs qui est basée sur la diffusion dynamique de la lumière. La suspension de NPs est exposée à un champ électrique, de sorte que les particules migrent vers l'électrode de charge opposée, et cette mobilité est convertie en Potentiel Zêta en utilisant la théorie de Smoluchowski ou Huckel [53]. Avec cette méthode, la détermination est simple et rapide, néanmoins le résultat est facilement affecté par des conditions externes, comme la viscosité, le pH ou la composition ionique du milieu dans lequel les particules sont dispersées.

I.7.5. Dynamique de diffusion de lumière DLS

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) permet de déduire la taille de particules en suspension à partir d'un patron de diffusion de lumière. L'intensité lumineuse fluctue dans le temps suite aux mouvements browniens des particules en solution : la distance variable entre celles-ci résulte en un patron d'interférence constructive-destructive variable. Plus les particules sont petites, plus l'intensité de diffusion sera faible, mais plus rapide sera le changement dans le patron d'interférence ; le contraire est également vrai pour de plus grosses particules [54].

I.7.6. Total des solides dissous TDS

TDS (signifie en anglais Total Dissolved Solids) ou (Total des Solides Dissous) est une valeur utilisée pour évaluer la qualité de l'eau. L'unité de mesure pour le TDS est exprimée en microgramme par litre ou encore en ppm (parts per millions). Elle détermine la quantité totale des substances organiques et inorganiques dissoutes dans un liquide.

Le TDS-mètre mesure une conductivité électrique du liquide en question. Plus une eau est concentrée en particules ionisées, tel que les sels et les minéraux, plus la conductivité est élevée. Par contre, le TDS ne donne pas d'indication sur la qualité générale de l'eau, car beaucoup de polluants et de particules solides n'ont pas de grande influence sur la conductivité de l'eau. Ce qui est testé ici, c'est surtout la quantité des minéraux [55].

I.7.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'imagerie de surface, entièrement capable de résolution de différentes tailles des particules, distributions de tailles, formes de nanomatériaux et morphologie de surface des particules synthétisées aux échelles

micro et nanométrique [56]. MEB utilise un faisceau d'électrons à haute énergie qui est balayé sur la surface de l'échantillon d'AgNPs, puis l'observation des électrons rétrodiffusés fournit les caractéristiques de l'échantillon [57].

I.7.8. Microscope à effet tunnel STM

Le microscope à effet tunnel permet de mesurer les reliefs de la surface des métaux, la position des atomes, et même les caractéristiques des électrons du métal.

Pour cela, une pointe métallique est déplacée à très proche distance de la surface du métal. L'application d'une tension électrique permet de faire passer par effet tunnel des électrons entre la pointe et la surface. En faisant varier la position de la pointe ou la tension appliquée, on peut ainsi avoir à la fois des informations sur la topographie de la surface et sur sa nature physique [58].

I.7.9. Microscopie à forme atomique

L'AFM permet d'analyser une surface point par point grâce à un balayage par une sonde. Cette dernière est constituée d'une pointe très fine, positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible. Ce type de microscopie fonctionne en mesurant l'interaction attractive ou répulsive entre les atomes constituant la pointe nanométrique et les atomes surfaciques d'un échantillon. Quand la pointe est à proximité d'une surface, les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon entraînent une déviation du levier qui suit la loi de Hooke.

L'analyse de la déviation du levier, à l'aide d'un laser, permet à la fois de déterminer le parcours exact de la pointe et de mesurer les forces d'interactions entre cette dernière et l'échantillon [59].

I.7.10. Spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS)

La spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) est une technique qui fournit des informations élémentaires à l'échelle nanométrique lorsqu'elles sont associées à Microscopie électronique à transmission (TEM) et balayage Microscopie électronique à transmission (STEM). L'énergie des électrons incidents est modifiée (réduite) lorsqu'ils traversent l'échantillon. Cette perte d'énergie peut être caractérisée en utilisant EELS pour fournir une identification élémentaire. Par rapport à Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), EELS fournit un rapport signal/bruit amélioré, une meilleure résolution spatiale (jusqu'à 1 nm), une résolution énergétique plus élevée (<1 eV pour EELS) et une sensibilité accrue aux éléments de numéro atomique inférieur. Pour certains éléments, des informations sur les liaisons chimiques peuvent être obtenues [60].

I.8. Travaux antérieurs

La synthèse verte des nanoparticules d'argent a connu de nombreuses découvertes au fil du temps par de nombreux chercheurs. Une grande attention a été accordée à cette méthode vu sa simplicité, sa fiabilité, sa rentabilité, et sa respectabilité de l'environnement. Dans le tableau I.3 nous avons résumé quelques travaux dont la matière végétale utilisée lors ce processus ainsi que les conditions opératoires, la caractérisation, les tests biologiques et les résultats aboutis :

Tableau I.3 : Quelques travaux de recherche sur la biosynthèse des AgNPs.

Extrait utilisée	Condition opératoire	Caractérisation	Résultat	Référence
<i>Ecorce de cannelle zeylanicum (CBPE)</i>	-poudre d'écorce de <i>cannelle zeylanicum</i> (CBP). -50ml AgNO ₃ . -T=25°C.	UV-VISIBLE -TEM -EDX -XRD -Potentiel zêta.	-Réduction de Ag à partir de CBP et CBPE, l'extrait d'écorce à produit plus d'Ag nanoparticules que la poudre. - Un changement au jaune pâle, après 2h l'intensité de la couleur augmente lui donne un aspect plus sombre. - La taille de nanoparticules est environs 31 et 40 nm. - un potentiel zêta négative, et pH=3 ± 0.2 .	kumar et al (2009)
<i>Cals et de feuilles de plante des marais slants, sesuvium portulacast</i>	-AgNO ₃ -T=25°C -pH=5,8-6	UV-visible -XRD -FTIR -TEM	-un changement de couleur à brun. -la taille AgNps variait de 5 à 20 nm et sa forme sphérique. -activité antimicrobienne élevé avec PVA.	A.Nabikhan et al (2010)

Chapitre I : Partie bibliographique

<i>rum L</i>				
<i>Menth piperita (lambiaceae)</i>	-AgNO ₃ et H ₂ AuCl ₂ . -extrait de la plante de <i>menth</i> -T=28, 37, 60°C	UV-visible -FTIR -SEM -EDS	-un changement de couleur pour AgNO ₃ a brun tandis que H ₂ AuCl ₂ jaunâtre pale. -la taille de AgNps variait 90 à 150 nm et la forme sphérique. -l'activité antimicrobienne des AgNPs conte E coli est plus élevée que celle contre S.	D.mubar akAli et al (2011)
<i>Feuilles d'Iresine-herbstii</i>	-feuille d' <i>Iresine herbstii</i> et éthanol. -T=25-28,80°C -AgNO ₃	UV-visible -MEB -EDX -XRD -FTIR	-un changement de couleur a gris brunâtre. -l'AgNPs étaient pures et polydispersées et leur taille était comprise entre 44 et 64 nm. - La forme de AgNPS est cubique à faces centrée. - une puissante activité antibactérienne contre les bactéries pathogènes pour l'homme.	C.Dipank-ar, S.Murug-an (2012)
<i>Feuilles de Mimusops elengi, Linn</i>	-Extrait de feuille de <i>Mimusops elengi, Linn.</i> -T=50°C	UV-visible -FTIR -MEB -XRD	-un changement de couleur pour passer du vert clair au brun foncé. -la taille de AgNPs variait 55 et 83 nm et sa forme sphérique. - l'activité antimicrobienne contre les pathogènes MDRB.	P.Prakash et al (2013)
<i>feuille de thé</i>	-feuille de thé. -AgNO ₃ -Sous agitation -T: 25 , 40 , 55°C	-MET -DRX -FTIR -analyseur thermogravimétrique. -potentiel zêta.	-La forme de nanoparticules d'argent est sphérique. -Tailles AgNP varie de 20 à 90 nm. -faible activité antibactérienne contre escherichia coli.	Q.Sun et al (2014)
<i>Cyprès Méditerranéen (Cupress-</i>	- Extrait de feuille de cyprès- AgNO ₃ - Température	UV-VIS - XRD - TEM - FTIR	-un changement de couleur passe du vert au brun foncé. -La taille d'AgNPs variait entre 10 et 80nm. -la forme diverses telles que sphérique, hexaédrique, ovale et	Alireaza Ebrahim nezhad et al (2017)

Chapitre I : Partie bibliographique

<i>us sempervirens</i>)	ambiante		triangle tronqué. -Agent réducteur et de coiffage.	
<i>Fruit de fraise</i>	- Extrait de fruit de <i>fraise</i> - AgNO ₃ - Température ambiante	UV-VIS - SEM - EDS - XRD - TEM - FTIR	-un changement de couleur du jaune initiale a marron foncé. -la taille d'AgNPs variait entre 7 et 65nm et leur forme sphérique. -l'activité antibactérienne contre <i>rseudomonas aeruginosa</i> et <i>Bacillus licheniformis</i> .	Pol.J. Chem. Tech (2017)
Feuilles de <i>Talinum Triangulare (Jacq.) Willd</i>	- Extrait des feuilles de <i>Talinum triangulare (Jacq) willd</i> - AgNO ₃ (1 mM) Température ambiante - Sous agitation	UV-VIS - FTIR	-un changement de couleur du jaune clair à brun foncé. -activités antimicrobiennes contre des bactéries pathogènes, humaines, <i>staphylococcus aureus</i> , gram-positif et <i>escherichia coli</i> , gram-négatif <i>escherichia coli</i> et <i>candida albicans</i> .	Ojo et al (2017)
<i>Fumaria officinalis</i> L.	-la plante de <i>Fumaria officinalis</i> L. -50 ml de 0.001M AgNO ₃ . -Température ambiante, Température d'ébullition. -Sous agitation pendant 2H.	UV-VIS -EDX -DRX -FTIR -Activité antimicrobi enne	-un changement de couleur au jaune. -Forte activité antibactérienne. - <i>Fumaria officinalis</i> L. peut être utilisé comme agent réducteur et coiffant écologique pour l'argent. - La taille de nanoparticules est environs 18 à 20 nm.	CAKIC et al (2018)

kumar et al. (2009), ont rapporté la synthèse des AgNPs de précurseur d'argent utilisant l'extrait d'écorce et la poudre de nouvelle *cinnamomum zeylanicum*. Les matières

Chapitre I : Partie bibliographique

organiques solubles dans l'eau présentes dans les matières végétales étaient principalement responsables de la réduction des ions argent aux AgNPs.

Les résultats de MET et de DRX ont confirmé la présence des particules nanocristalline d'argent. Et ont révélé que le pH joue un rôle majeur dans le contrôle de la taille des particules. De même la caractérisation par le potentiel zêta a dévoilé que la charge de surface des nanoparticules formées était hautement négative [61].

Selon **Nabikhan et al. (2010)**, L'extrait de cale de *sesuvium portulacastrum* L. est capable de produire des AgNPs davantage que l'extrait de feuilles. Exprimé par un changement de couleur des extraits vers un brun jaunâtre. L'activité antimicrobienne a été plus distincte que l'activité antifongique, et elle a été améliorée lorsque l'alcool polyvinylique a été ajouté comme agent stabilisant [62].

Selon **mubarakAli et al. (2011)**, la bio-réduction de AgNO_3 et l'acide chloraurique (HAuCl_4) pour la synthèse de AgNPs et d'Or respectivement en utilisant l'extrait végétale de mentha *pipperita* a permis de constater que l'extrait de la feuille de menthe est un très bon bio-réducteur et présenté une bonne activité contre les agents pathogène humains isolés cliniquement (*staphylococcus aureus* et *Escherichia coli*) [63].

Selon les travaux rapportés par **Dipankar & Murugan (2012)**, sur la synthèse, la caractérisation d'AgNPs en utilisant la feuille d'*Iresine herbstii* et l'évaluation de leur activité antibactérienne, antioxydante et cytotoxique. La MEB et EDX ont montré que les nanoparticules d'argent étaient pures et polydispersées. Les DRX ont révélé que la plupart des nanoparticules étaient cubiques et de forme cubique à faces centrées. Quant à la FTIR a montré que les nanoparticules étaient recouvertes de composés végétaux. La puissante bioactivité démontrée par les nanoparticules d'argent synthétisées mène à l'utilisation clinique comme antibactérien, antioxydant,... etc [64].

Selon les recherches de **Prakashetal (2013)**, portait sur la synthèse des AgNPs à partir d'un extrait de feuille de *Mimusops elengi* L. à température ambiante. Et afin d'identifier les composés responsables de la bio-réduction de l'ion Ag^+ et de la stabilisation des AgNPs produites, les groupes fonctionnels présents dans l'extrait de feuilles de *Mimusops elengi* L. ont été étudiés par FTIR. La nature cristalline des nanoparticules a été confirmée par le

Chapitre I : Partie bibliographique

schéma DRX et en utilisant la bande de résonance plasmonique de surface montrée dans l'UV-visible pour confirmer la formation des AgNPs. En outre, ces AgNPs synthétisées à l'état vert ont montré une plus grande efficacité antimicrobienne contre les isolats cliniques multirésistants aux médicaments [65].

Selon **Q.Sun et al (2014)**, Les AgNPs ont été synthétisés à l'aide d'argent nitrate et extrait de thé, et la réaction a été effectuée pendant 2 h à température ambiante. Le synthétisé. Les AgNPs ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission (TEM), diffraction des rayons X (XRD), Fourier spectroscopie infrarouge transformée (FT-IR), analyseur thermogravimétrique et analyseur de potentiel zêta. Les AgNPs synthétisés étaient presque sphériques, avec des tailles allant de 20 à 90 nm. Analyse spectrale FT-IR ont indiqué que l'extrait de thé agissait comme agent réducteur et coiffant à la surface des AgNPs [66].

Selon **AlirezaE111brahiminezhad et al (2017)**, Pour la première fois, il a été utilisé l'extrait aqueux de feuilles de cyprès méditerranéen (*Cupressus sempervirens*) pour la biosynthèse de AgNPs. Les micrographies MET ont montré que ces AgNPs sont recouvertes d'une matrice biologique. L'analyse FTIR indique des groupes fonctionnels hydrophiles dans la matrice décoiffage qui peuvent améliorer la stabilité des AgNPs. La réduction des ions Ag⁺ a été effectué à la température ambiante sans appliquer des conditions de réaction difficiles. Cette condition de synthèse est très intéressante d'un point de vue économique pour la production d'AgNPs à l'échelle industrielle [67].

Pol. J. Chem. Tech2017, ont étudié la synthèse de d'AgNPs à partir de l'extrait de fruit de fraise et les activités antibactériennes à la température ambiante. Les AgNPs ont été caractérisés par UV-VIS, SEM, EDS, XRD, TEM et FTIR. Selon ces hauteurs, la formation des AgNPs ainsi que la taille des nanoparticules sont influencées par les concentrations d'AgNO₃ ainsi que par le temps de réaction. Les résultats ont montré que les AgNPs présentent un effet inhibiteur qui est fonction de la concentration des AgNPs. L'activité antibactérienne des AgNPs préparées a été comparée avec deux antibiotiques, amoxicilline et ciprofloxacine. Il s'avère que les antibiotiques sont plus efficaces que les AgNPs [68].

Selon **Ojo et al, (2017)**, la Biosynthèse d'AgNPs, en utilisant les extraits aqueux de feuilles de *Talinum triangulare* (Jacq.) Willd comme agents réducteurs et stabilisateurs a été prouvée par le changement de couleur de la solution des nanoparticules, ainsi que par la caractérisation la spectroscopie UV-Vis et les techniques FTIR. Une grande activité

antimicrobienne d'AgNPs contre des souches de bactéries sélectionnées a été également remarquée [69].

CAKIC et al (2018), la synthèse de nanoparticules d'argent à partir d'extrait végétal de *Fumaria officinalis* L., (AgNPs-E), comme agent réducteur et coiffant, est présenté dans cette étude. La formation d'AgNPs-E est surveillée en mesurant la bande d'absorption de la résonance plasmonique de surface (SPR) dans la gamme UV-VIS de 200 à 800 nm. Sur la base des spectres UV-VIS, la bande SPR d'AgNPs-E obtenue par synthèse aux températures ambiante et 440 nm, La morphologie, la taille et la forme des AgNPs-E formés ont été étudiées par microscopie électronique à balayage. La présence à la fois d'argent élémentaire et de sa structure cristalline (type cubique à faces centrées) dans AgNPs-E a été confirmée par les analyses de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et de diffraction des rayons X (XRD) [70].

I.9 Caractérisation et synthèse des FlavAgNPs

Les groupes fonctionnels des biomolécules et leur rôle potentiel dans la réduction et le recouvrement des AgNPs peuvent être analysés le potentiel dans la réduction et le coiffage des AgNPs peuvent être ana-l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La rétention des groupes fonctionnels à leurs positions respectives, ce qui permet de comprendre que la réduction et la stabilisation des groupes fonctionnels sont toutes deux impliquées dans le processus de réduction.et la stabilisation des groupes fonctionnels sont impliquées dans la syn-thèse des AgNPs [71]. Les groupes fonctionnels tels que -C=O, -OH,CHO, COOH, CH₃ et -C-O-C des flavonoïdes sont utilisés dans la réduction et la stabilisation des Flavonoïdes[72]. L'alcool, les cétoneset les aldéhydes des flavonoïdes représentent à la fois la réduction et la stabilisation des FlavAgNPs [73].

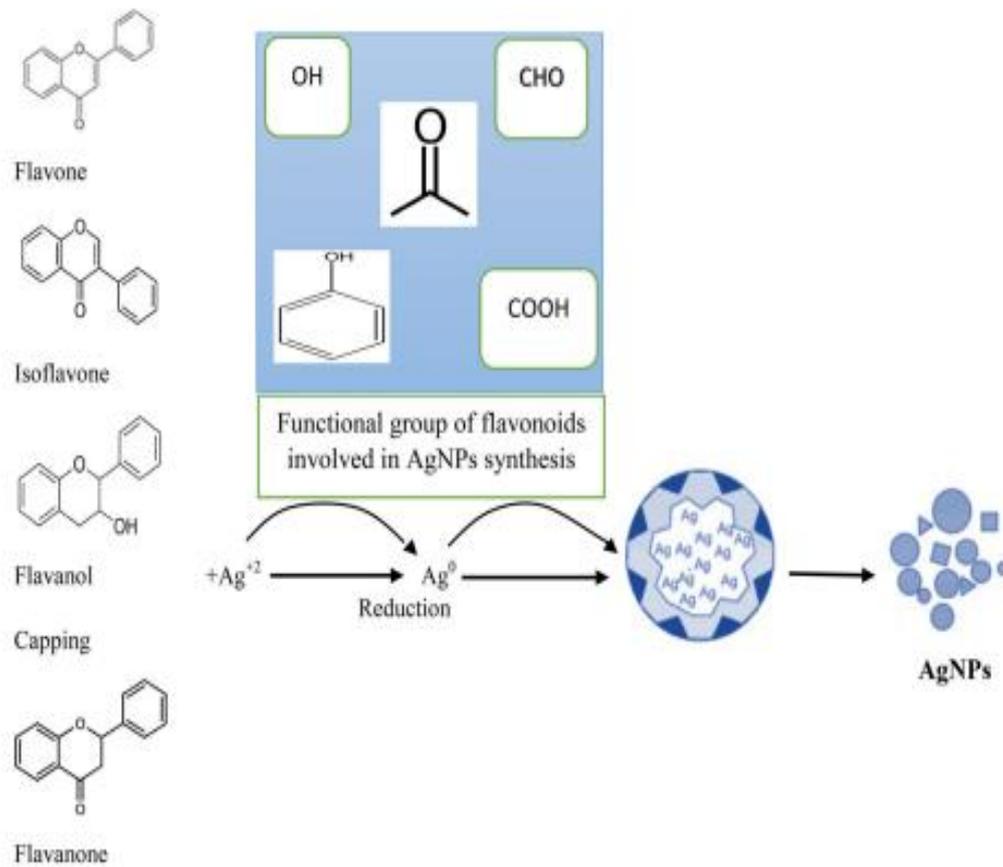


Figure I. : Fonctions des flavonoïdes comme agents réducteurs et de coiffage dans la synthèse des AgNPs [74].

Zahra

Chapitre II : Matériel et méthode

Dans ce chapitre nous allons présenter le matériel utilisé et les méthodes suivies lors de la biosynthèse des nanoparticules d'argent à partir d'extrait aqueux des feuilles de *Mentha pulegium* L.. A cet effet nous avons procédé à l'optimisation des paramètres de cette méthode ainsi qu'à la caractérisation de la solution des AgNPs obtenue. Une formulation d'un hydrogel à base de cette solution a été également entreprise, et valorisée par une évaluation antimicrobienne.

II.1. Matière végétale utilisée

II.1.1. Description de la menthe pouliot

Le nom de « Pouliot » vient du latin *pulegium*, qui dérive de *pulex* et qui signifie puce, cette menthe était utilisée pour chasser les puces et poux depuis des temps très anciens [75]

La menthe pouliot est une plante herbacée de la famille lamiacées [76] et vivace par ses rhizomes bas de 10 à 50 cm de haute, fréquente dans les milieux humides, à une odeur aromatique forte [77]. C'est une espèce spontanée dans l'ensemble d'Europe, l'ouest de l'Asie et le nord d'Afrique [78], ses feuilles sont utilisées dans la médecine traditionnelle pour traiter les troubles gastro-intestinaux, notamment la dyspepsie, les nausées, les vomissements, les ballonnements, les maux d'estomac, les infections et la diarrhée [79].



Figure II.1 : menthe pouliot

II.1.2. Compositions chimiques de la menthe pouliot

Selon les Normes ISO : NF T 75-233 (la menthe pouliot) contient :

- Huile essentielle : 1 à 5%, la plupart des huiles essentielles du commerce sont surtout riches en (R)-(+)-pulégone (teneur compris entre 14 et 90 %) ; celle-ci est accompagnée de menthone (10 à 31%), de néo-isomenthol (jusqu'à 21 %)....;

Chapitre II : Matériel et méthode

- Dérivés d'acides hydroxycinnamiques (tanins typiques des lamiacées) =5%, composés surtout d'acide rosmarinique (=3%) ;
- Flavonoïdes : diosmine, hespéridine [80].
- Des matières cellulosiques et pectiques, du sucre etc... [81].

II.2. Préparation de l'extrait aqueux de la plante

La menthe pouliot utilisé provient de la région de ELARBEAA wilaya de BLIDA, récoltée au mois d'avril et identifiée comme *Mentha pulegium* L..

Les feuilles fraîches de la menthe pouliot ont été séparées des tiges et laissées sécher à température ambiante à l'air libre et à l'abri de la lumière et cela pendant 48h.

30 g de la matière végétale ont été rincés par l'eau déminéralisée pour éliminer la poussière et la contamination de surface, puis mélangés avec 300ml de l'eau déminéralisée dans un ballon. Le mélange a été mis sur un chauffe ballon et porté à une température de 60°C pendant 1h, ensuite filtré par un papier filtre (Wattman N°1) (figure II.3). L'extrait aqueux ainsi obtenu a été conservé à une température de 4°C. La figure II.2 résume les étapes d'obtention l'extrait aqueux :

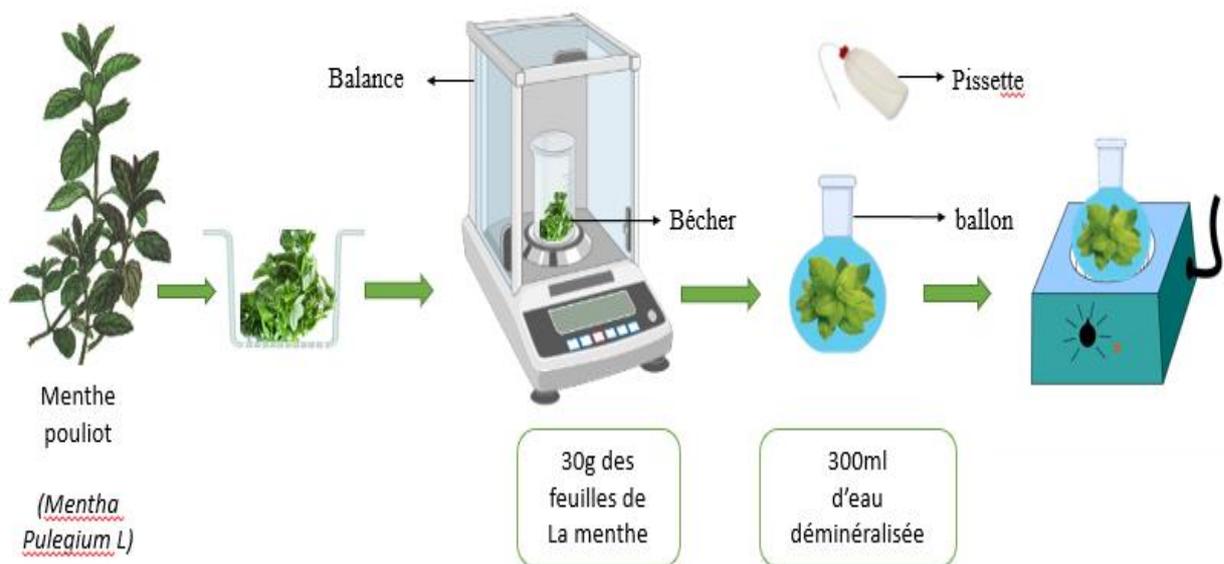


Figure II.2 : Schéma de préparation de l'extrait aqueux de *M.pulegium* L..

Chapitre II : Matériel et méthode

La filtration de l'extrait aqueux est montrée sur la figure II.3 :



Figure II.3 : filtration de l'extrait aqueux.

II.3. Biosynthèse des nanoparticules d'argent (AgNPs)

Dans cette étude nous avons opté pour une optimisation paramétrique de la biosynthèse des AgNPs de manière classique. Quatre paramètres ont été proposés pour optimiser le rendement en AgNPs qui est exprimé par une absorbance importante dans le domaine UV-visible : Le volume d'extrait, la concentration de la solution AgNO_3 et la température de la réaction. Le facteur du temps n'a pas été entrepris vu les changements de couleurs qui se passe à des petits temps.

Le protocole suivi pour la biosynthèse des AgNPs est inspiré des travaux réalisés. Tout d'abord, nous avons procédé à la centrifugation de l'extrait de 4000 jusqu'à 12000 tr/min pendant 20 minutes afin d'éliminer les parties lourdes. Ensuite, dans un erlenmeyer de 100ml un volume de l'extrait a été ajouté à 40ml de la solution d' AgNO_3 à une concentration donnée sous agitation et à température fixée jusqu'à l'obtention d'un changement de couleurs.

Chapitre II : Matériel et méthode

La figure II.4 résume le procédé de la biosynthèse :

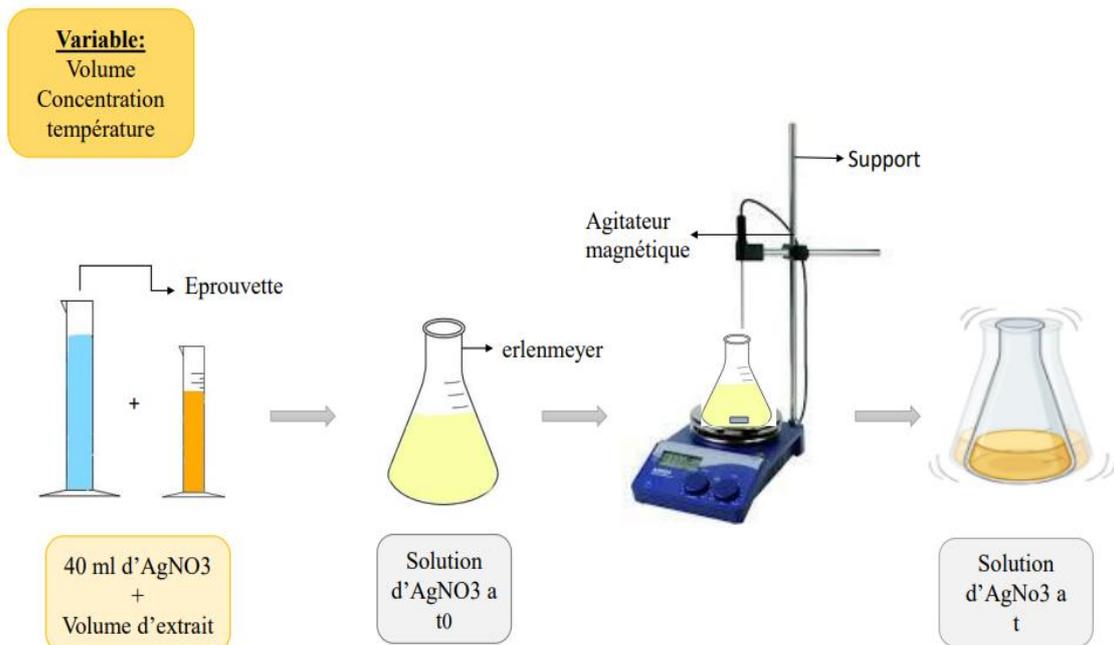


Figure II.4 : Schéma simplifié de la biosynthèse des AgNPs.

II.3.1. Préparation de la solution AgNO₃

Dans une fiole de 500 ml, nous avons mis une masse de nitrate d'argent (AgNO₃) et nous avons ensuite complété par l'eau déminéralisée jusqu'à le trait de jauge.

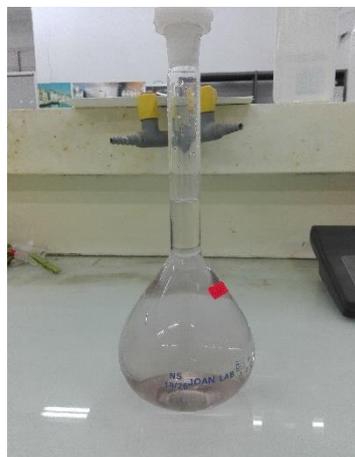


Figure II.5 : Préparation de la solution d'AgNO₃.

Les masses d'AgNO₃ prises pour chaque concentration sont calculés suivant la formule

Chapitre II : Matériel et méthode

suivante :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$$

(II.1)

Donc :

$$m = C \times V \times M \quad (\text{II.2})$$

Pour une concentration de 10^{-3} M : $m = 10^{-3} \times 0.5 \times 169.87$

D'où :

Asma

Les quantités d'AgNO₃ calculées pour différentes concentrations sont données sur le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Quantité d'AgNO₃ pour différentes concentrations.

C (M)	10^{-3}	4×10^{-3}	10^{-2}
m (g)	0.0849	0.0679	0.698

II.3.2. Méthodologie de l'optimisation

L'expérimentation de l'optimisation classique, consiste à faire fixer deux paramètres en variant une seule et de tirer la valeur optimale jusqu'à l'obtention des trois paramètres optimaux. Les valeurs des paramètres choisis sont réunies dans le tableau II.2, à savoir que la température ambiante a été également testée.

Tableau II.2 : Niveaux inférieur, de base et supérieurs des paramètres à optimiser.

	Niveau inférieur	Niveau de base	Niveau supérieur
Volume de l'extrait (ml)	0,5	1	10
Concentration d'AgNO₃ (M)	10^{-3}	4×10^{-3}	10^{-2}
Température (°C)	30	60	90

II.4. Caractérisation des solutions d'argent colloïdal

Les nanoparticules d'argent obtenues ont été caractérisées par :

- **UV-visible**

L'analyse spectrale UV-visible a été réalisée sur un spectrophotomètre UV-1800 SHIMADZO en mesurant l'absorbance du mélange à une longueur d'onde allant de 200 à 800 nm. L'échantillon a été préparé en diluant 1 ml d'AgNPs dans 9 ml d'AgNO₃.

Chapitre II : Matériel et méthode

- **FTIR**

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

- **Potentiel zêta**

(Ou potentiel électrostatique zêta) représente la différence de potentiel entre la surface de la particule, recouverte d'ions opposés et solidement fixés, et le point de neutralité.

Le potentiel zêta peut être positif (cationique) ou négatif (anionique), le point zéro correspond au potentiel zêta au plan de cisaillement qui est à la limite entre les ions accrochés à la particule et les ions de la couche diffusés (non liés).

- **TDS**

Le TDS détermine la quantité totale des substances organiques et inorganiques dissoutes dans un liquide, dans notre cas c'est l'AgNO₃. L'unité de mesure pour le TDS est exprimée en ppm.

Le tableau II.3 donne plus d'information sur les appareils de caractérisation utilisés.

Tableau II.3 : Appareillage de caractérisation utilisé.

Appareil	Marque
UV-visible	UV-1800 SHIMADZO
FTIR	FTIR-8900 SHIMADZO
Potentiel zêta	HORIBA Scientific nanopartica NANO PARTICLE ANALYZER SZ-100
TDS	TDS&EC
Centrifugeuse	Centrifugeuse SIGMA 3-30K
Rhéomètre	Rhéomètre Anton Paar MODULAR COMPACT

II.5. Formulation d'un gel à base d'AgNPs

Le pouvoir antimicrobien qu'a connu l'argent colloïdal depuis la nuit des temps, et de le considérer comme une alternative aux antibiotiques, nous a permis de réfléchir à formuler un hydrogel à base de la solution AgNPs, dont les quantités des excipients en fraction massique :

- **Carbopol** : 1 %
- **HEC** : 4 %
- **Glycérol** : 5 %

Quant au principe actif il s'agit de :

- **Solution AgNPs** : 90 %

Les caractéristiques des différents excipients refermant le gel formulé sont :

- **Polymère Carbopol**

Le carbopol est un acide polyacrylique réticulé qui est polymérisé dans un système de cosolvants préférés sur le plan toxicologique. Ses propriétés auto-mouillantes et son faible empoussièrement le rendent extrêmement facile à utiliser pour un traitement efficace. Il est capable de fournir une viscosité élevée et de former des gels transparents étincelants ou des gels et crèmes hydro-alcooliques. Ses propriétés d'écoulement court et de non-goutte sont idéales pour des applications telles que les gels clairs, les gels hydroalcooliques, les crèmes et les lotions.

Nous avons opté pour le grade « **ultrez10** », de part sa facilité de dispersion dans l'eau et de sa viscosité relativement élevée, 45000-65000 mPa, qui confère au produit fini l'aspect d'un gel transparent de viscosité modulable, il présente des propriétés sensorielles améliorées : aspect brillant, touché lisse, effet collant limité, par rapport aux autres carbopol.

- **TEA**

La triéthanolamine ou plus communément appelée TEA est une amine tertiaire basique. Elle est souvent utilisée comme ajusteur de pH ou pour épaissir les formules, peut également être utilisée comme agent neutralisant pour les acides gras à longue chaîne, tels que les acides laurique, ricinoléique, oléique et stéarique...etc.

- **Hydroxyéthylcellulose**

Hydroxyéthylcellulose est l'éther de cellulose soluble dans l'eau non-ionique, utilisé comme agent épaississant, colloïde protecteur, un agent de rétention d'eau et un modificateur de rhéologie dans des applications telles que les peintures à base d'eau, matériaux de construction, des produits chimiques de champs pétrolifères et personnels produits de soin.

Nous avons opté pour le grade « **Natrosol 250 HEC** » qui est généralement utilisé dans la formulation des gels anti-inflammatoires pharmaceutiques.

Le Natrosol 250 hydroxyéthylcellulose, se dissout facilement dans l'eau froide ou chaude pour donner des solutions claires, il confère au produit fini un caractère filmogène, suite au contact avec la peau.

- **Glycérol**

Le glycérol, ou glycérine, est un alcool naturellement présent dans l'organisme et constitué de trois atomes de carbone. Apporté par l'alimentation ou la dégradation du glucose, il a plusieurs fonctions, dont la première est d'être une source d'énergie. Le glycérol participe également à l'élaboration des corps gras et favorise l'élimination des selles. Il est encore présent sous forme d'esters, associé à des acides gras. Sous sa forme synthétique, il entre dans la composition de certains médicaments, et de produits cosmétiques. L'industrie l'utilise également en grande quantité.



Figure II.6 : Les différents excipients utilisés.

II.5.1. Protocole expérimentale

La formulation du gel a été effectuée en phase :

- ✓ **Phase 1** : dispersion du Carbopol® ULTREZ 10

Pour préparer de 1 g/g de Carbopol® ULTREZ 10, on dispose d'un bécher contenant 45g de AgNPS qu'on met sous agitation. On incorpore progressivement la poudre par petites doses afin d'éviter les grumeaux. Puis on mélange pendant deux heures à 300 tours/min et on laisse reposer durant 30 min. On incorpore ensuite 5 g de glycérol sous agitation. On laisse reposer le produit durant 30 min lorsqu'on s'assure de l'homogénéité de la mixture visqueuse.

Arrive la phase de la neutralisation avec de la TEA qui est quantifiée à environ 10 gouttes (selon les proportions). On obtient alors un gel transparent de pH égal à 5.5, contient des petites bulles qui disparaissent spontanément. Il est à noter que le mélange se fait par un agitateur à hélice.

- ✓ **Phase 2** : dispersion du NATROSOL 250 HEC

Avec la même démarche, on réalise la dispersion du HEC en solution, dans un autre bécher, contenant 45g e solution AgNPs sous agitation à 300 tr/min. Dès que le HEC est complètement incorporé, on augmente la vitesse jusqu'à 700 tr/min pendant une durée de 2 heures. On obtient une dispersion homogène du HEC en solution présentant l'aspect transparent et visqueux.

- ✓ **Phase 3** : On réalise le transfert de la préparation de la **phase 1** dans le mélange de la **phase 2** par petites doses sous agitation, à vitesse modérée. On obtient un gel transparent d'aspect homogène et lisse, prêt pour l'étape de caractérisation.

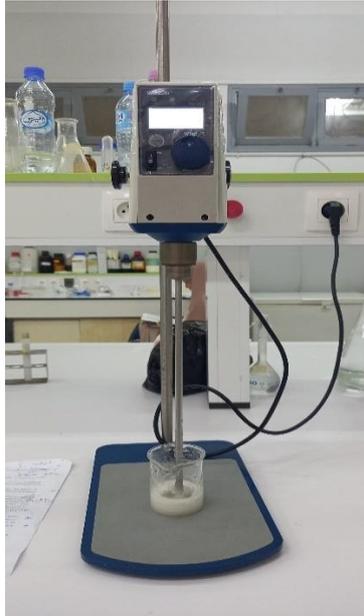


Figure II.7: Hydrogel formulé sous agitation.

II.5.2. Méthode de caractérisation du gel

II.5.2.1. Analyse rhéologique

L'étude du comportement rhéologique est réalisée à l'aide d'un rhéomètre rotatif muni d'un système de mesure de type « plan-plan » de 20 mm de diamètre. Le rhéomètre est relié à un thermostat, où la température est fixée à 20°C. Ce rhéomètre est piloté par un microordinateur qui permet la commande, la saisie et l'analyse des résultats d'étude.

L'objectif de ce test est de caractériser le comportement rhéologique du gel formulé. Le test qui porte notre intérêt et celui des courbes d'écoulement en régime continu sous cisaillement variable, se traduisant par la viscosité apparente, η_{app} en fonction de la vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}$.

Pour l'obtention des courbes d'écoulement, on fait varier la vitesse de cisaillement par pas logarithmique de 10^{-4} à 10^4 s^{-1} , avec un nombre de point de mesure de 28, et un temps de mesure pour chaque point suffisamment long pour atteindre l'état d'équilibre, auquel la viscosité enregistre un palier se traduisant par un équilibre dynamique des deux cinétiques antagonistes de déstructuration – restructuration.

Chapitre II : Matériel et méthode

II.5.2.2. Test sensoriel

L'analyse sensorielle représente l'ensemble des méthodes qui permettent d'évaluer en aval les qualités organoleptiques d'une matière première ou d'un produit fini.

Ce test est effectué pour des groupes de 20 « juges » afin d'évaluer des critères sensoriels tels que la texture, la douceur, l'étalement... etc.

Nous attribuons le barème suivant à l'ensemble des appréciations :

Excellent =20, Bon = 15, Moyen = 10, Mauvais = 5

II.5.2.3. Test microbiologique

Dans le laboratoire de Vénus de la zone industriel Ouled Yaich de la wilaya de blida, nous avons préparé une solution de 10g d'hydrogel avec 90g de diluant DE (Neutralising Broth) dans un flacon, avec temps de contact de 15min. Après, nous avons appliqué la solution précédente dans deux milieux différents, dans des boites de pétri de 90 mm :

Milieu PCA gélose : incubation des germes totaux à 32°C pendant 3 jours. Le nombre de colonies doit être inférieur ou égale à 1000 µo/ml.

Milieu gélose Sabouraud: incubation des levures et des moisissures à 25°C pendant 5 jours. Le nombre de colonies est inférieur ou égale à 100 µo/ml.

Introduction Générale

Chapitre III : Résultats et Discussions

Dans cette partie nous allons exposer et discuter les résultats de l'optimisation des paramètres de la biosynthèse des AgNPs ainsi que leurs caractérisations. De même nous allons entamer la caractérisation de la formulation adoptée ainsi que leur application antimicrobienne.

III.1. Synthèse de l'argent colloïdal par le procédé vert

De manière générale la biosynthèse des AgNPs est indiquée par un changement de couleur vers le jaune qui vire après un certain temps, et ceci selon :

- la composition et la concentration des bio-réducteurs ;
- la concentration de la solution AgNO_3 ;
- les conditions opératoires choisis.

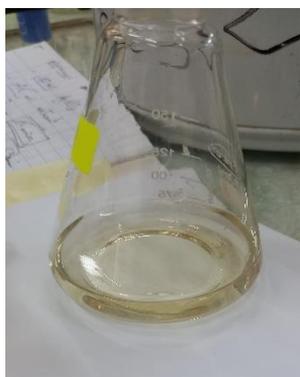


Figure III.1 : Solution d'AgNPs à t_0



Figure III.2 : Solution d'AgNPs à t et t'

III.1.1. Influence des paramètres opératoires sur la biosynthèse

III.1.1.1. Effet du volume de l'extrait

D'après l'étude de l'influence du volume de l'extrait sur la biosynthèse des AgNPs, nous avons abouti aux résultats rassemblés dans le tableau suivant :

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau III.1: Influence du volume de l'extrait sur la formation des AgNPs.

Essai	1	2	3
Volume (ml)	0.5	1	10
Temps (min)	2min57s	1min59s	00min49s
Changement de couleur			

D'après notre essai, nous avons remarqué un changement de couleur du jaune pâle à marron brun après un certain temps. A savoir que cette couleur initiale (jaune pâle) est due à la couleur de l'extrait qui est de couleur marron claire.



Figure III.3 : couleur de l'extrait aqueux de *M.pulegium*.

Pour chaque solution nous avons remarqué que :

- ✓ **Solution 1 :** un changement de couleur après 2min57s du jaune pâle à jaune doré.
Au bout d'une minute, la couleur est devenue marron brun.

Chapitre III : Résultats et Discussions

- ✓ **Solution2** : un changement de couleur après 1min59s du jaune pâle vers le jaune doré. Au bout de 4 min, elle est devenue marron brun.
- ✓ **Solution3** : un changement du couleur après 49s du jaune pâle à jaune doré clair. Au bout de 24 heures à-peu-près, la couleur change au marron brun.

De ces résultats nous pouvons conclure que l'augmentation du volume de l'extrait a permis un changement rapide de la couleur de la solution obtenue, donc la formation des nanoparticules d'argent par la réduction des ions Ag^+ (provenant de la solution AgNO_3) en Ag^0 en présence de l'extrait de *M. pulegium*. À cet effet, le volume 10 ml est considéré le volume idéal à utiliser pour les autres essais.

Toutefois, le changement de couleur rapide n'est pas un indicateur fiable pour déterminer le paramètre convenable, où une meilleure absorbance dans le domaine UV-visible fournis les bons résultats sur les conditions à employer. Dans les parties à suivre nous allons montrer cela.

D'autre part, l'obtention d'une couleur claire pour la troisième solution par rapport aux autres solutions, révèle la présence de l'extrait en quantité importante, donc une réduction maximale des ions Ag^+ présent en solution et qui a donné une couleur foncée pour les autres solutions (1 et 2).

La préservation de la couleur de la 3ème solution pour un temps plus grand, indiquera que l'extrait de la menthe pouliot joue le rôle d'un antioxydant naturel d'où la conservation de la solution.

III.1.1.2. Effet de la concentration de la solution AgNO_3

Les résultats obtenus pour différentes concentration de la solution AgNO_3 sont sur le tableau III.2 :

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau III.2: Influence de la concentration de la solution AgNO_3 sur la formation des AgNPs.

Essai	1	2	3
Concentration(M)	10^{-3}	4×10^{-3}	10^{-2}
Temps	00min 49s	1min04s	00min50s
Changement de couleur			

D'une manière générale, nous remarquons que le temps de réponse des solutions est pratiquement le même, tel que :

- ✓ **Solution1** : nous avons vu un changement de couleur après 49s du jaune pâle à jaune doré. Au bout de 24 heures à-peu-près, elle est devenue marron brun.
- ✓ **Solution2** : nous avons vu un changement de couleur après 1min04s du jaune pâle à marron brun. Au bout de 10 min, sa couleur est devenue marron foncé.
- ✓ **Solution 3** : nous avons vu un changement de couleur après 50s du jaune pâle à marron foncé.

Cette étude a montré qu'un excès en ions Ag^+ (solution concentrée d' AgNO_3) conduit à la dégradation de la solution, cette dégradation est due à l'oxydation de l'argent exprimée par un noircissement de la solution, de ce fait la concentration optimale est de 10^{-3} M.

III.1.1.3. Effet de la température

L'action de la température sur le déroulement de la biosynthèse de l'argent colloïdal est montrée comme suit :

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau III.3: Influence de la température sur la formation des AgNPs.

Essai	1	2	3	4
Température (°C)	30	60	90	Ambiante
Temps	1min11s	00min49s	00min43s	48h
Changement de couleur				

On remarque que quand on augmente la température, le changement de couleur se fait rapidement sauf pour la température ambiante, où elle nécessite énormément du temps pour devenir un jaune doré :

- ✓ **Solution 1** : nous avons vu un changement du couleur après 1min11s du jaune pâle à jaune doré. Après 24h devient un marron brun.
- ✓ **Solution 2** : nous avons vu un changement de couleur après 49s du jaune pâle à jaune doré. Au bout de 24 heures à-peu-près, elle est devenue marron brun.
- ✓ **Solution 3** : un changement de couleur après 43s du jaune pâle à jaune doré. Au bout de 24 heures à-peu-près, ça devient marron brun.
- ✓ **Solution 4** : le changement de couleur prend beaucoup du temps, et se fait après 48 heures du jaune pâle à jaune doré. Au bout de 24 heures après, ils devenu marron brun.

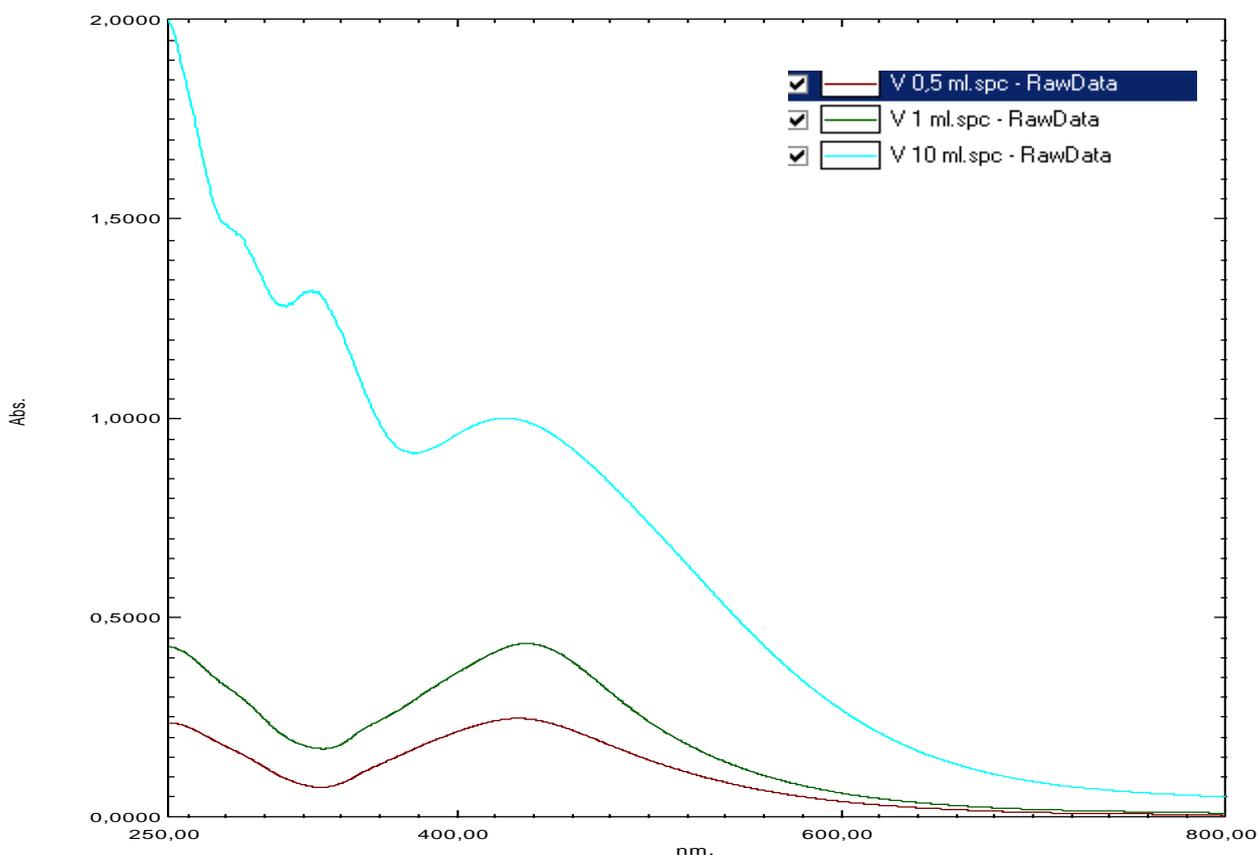
Le choix de la température idéale est basé sur la caractérisation de la solution AgNPs par la spectroscopie UV-visible, qui donne une bonne absorbance. Dans la partie suivante nous allons identifier cette température.

III.2. Caractérisation de la solution AgNPs

III.2.1. UV-visible

III.2.1.1. Effet du volume de l'extrait

Pour une bonne précision de notre travail et pour obtenir des meilleurs résultats, nous avons procédé à la caractérisation de nos échantillons par la spectroscopie UV- visible, en



confirmant que le volume 10 ml est le meilleur pour la synthèse des AgNPs.

Les résultats sont regroupés dans le graphe suivant :

Figure III.4 : Evolution des spectres UV-visible des AgNPs synthétisés à différents volumes.

La spectrométrie UV-visible est une méthode indirecte pour examiner la bioréduction des nanoparticules d'Ag à partir des solution aqueuse d'AgNO₃. Pour nos échantillons, les spectres d'absorption correspondants à des longueurs d'onde de : 431 nm, 437 nm et 423.5 nm pour les volume 0.5 , 1 et 10 ml respectivement. Ces longueurs d'onde (dans les alentours de 400 nm) indiquent que les particules obtenues sont de l'ordre nano.

Comme montre la figure III.4, une amplification de l'absorbance des pics est directement proportionnelle avec l'augmentation du volume, ce qui indique une formation

Chapitre III : Résultats et Discussions

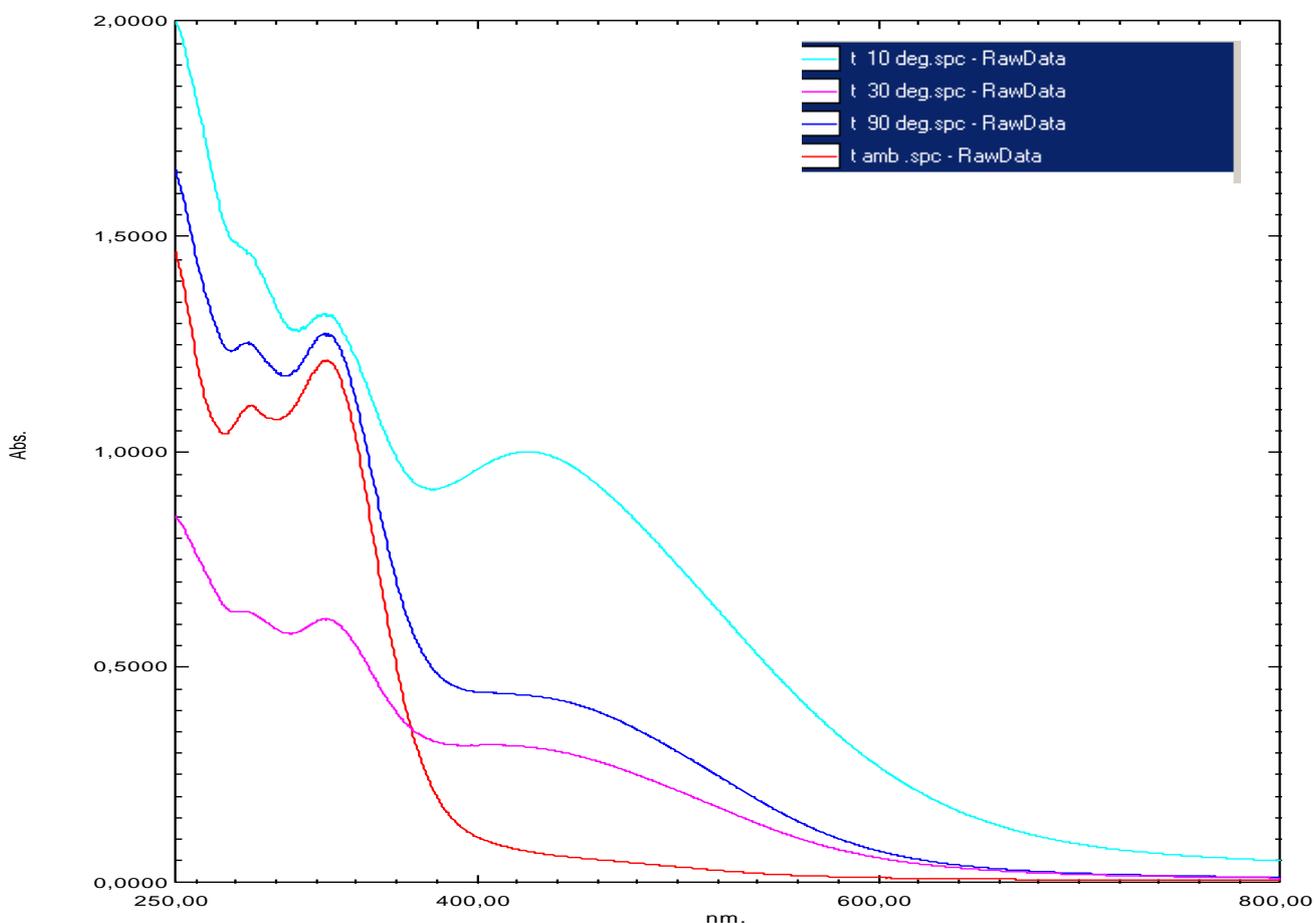
plus grande en nanoparticules, qui due à la disponibilité plus importante des biomolécules réductrices des ions d'argent. D'après cette figure, le volume 10 ml reflète une grande absorbance qui égale à 1.347 par rapport le volume 0.5ml et 1ml qui ont une absorbance de 0.248 et 0.435 respectivement, donc notre choix s'est porté sur le volume 10ml.

III.2.1.2. Effet de la concentration de la solution AgNO_3

Vue les dégradations (oxydations) qui ont subies les solutions de concentration $4 \cdot 10^{-2}$ M et 10^{-2} M, nous ne l'avons pas prises. C'est clair que ces solutions sont prises dans le cas ou nous utilisons des volumes importants de l'extrait (supérieur à 10 ml), qui jouera le rôle d'un antioxydant naturel.

III.2.1.3. Effet de la température

La température est un facteur très important pour n'importe quelle réaction chimique et notamment dans la synthèse des nanoparticules d'argent. Les résultats de la



caractérisation à la spectrométrie uv-visible sont présentés dans la figure suivante :

Chapitre III : Résultats et Discussions

Figure III.5 : Evolution des spectres UV-visible des AgNPs synthétisés à différentes températures.

Les spectres UV-visible pour les températures 30, 60, 90°C et ambiante ayants des longueurs d'onde : 326.5, 323, 323.5, et 324.5 nm respectivement, avec des absorbances de 0.6125, 1,347, 1.2766 et 1.2136 respectivement. Nous remarquons que cette évolution n'est pas directement proportionnelle (absorbance en fonction de la température), car la solution d'AgNPs absorbe mieux la lumière à une température de 60°C qu'à 90°C. Ceci indique une diminution du rendement en AgNPs synthétisés à forte température (90°C), qui peut être expliqué par des réactions secondaires correspondent soit à:

- ✓ une dégradation de la matière organique dans le cas présent c'est l'extrait de *M. pulegium*
- ✓ une oxydation de l'argent manifesté par un noircissement de la solution.

De ces résultats, la température 60°C est considérée comme la meilleure température pour la biosynthèse de l'argent colloïdal.

III.2.2. Potentiel zêta

Le Potentiel Zêta est un terme qui désigne le potentiel électrocinétique des systèmes colloïdaux. Ce terme exprime la différence de potentiel entre le milieu de dispersion et la couche stationnaire de fluide attachée à la particule. Bien que le potentiel zêta ne soit pas égal au potentiel de surface d'une particule, il est souvent le seul chemin disponible pour caractériser les propriétés électriques d'une particule. Cette propriété est fortement influencée par la composition chimique de surface de la particule et le milieu dans lequel elle est dispersée [82]. La figure suivante montre le potentiel zêta résultant de notre solution :

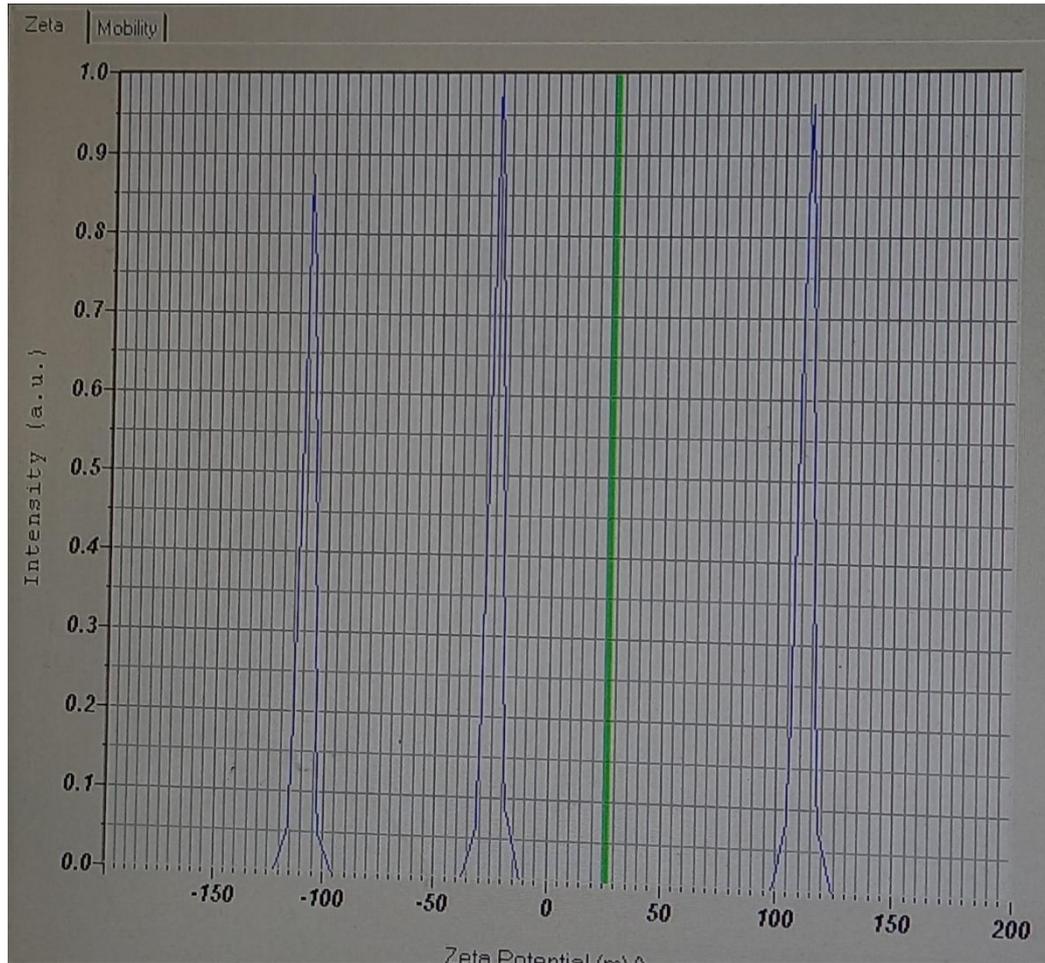


Figure III.6 : Potentiel zêta de la solution colloïdale.

D'après cette analyse, c'est avéré que notre solution contient trois types de particules dont deux valeurs de potentiel zêta sont positives et l'autre est négative. Le potentiel zêta moyen pour chaque particule est donné comme suit :

Tableau III.4 : Valeurs de potentiel zêta pour chaque nanoparticule.

Potentiel zêta (mV)	-4.8	35.7	51.3
----------------------------	------	------	------

Nous remarquons que les particules chargées positivement sont plus stables, où le potentiel zêta est supérieur à +30.

Il est bien connu que les nanoparticules ayant un potentiel zêta supérieur à ± 30 mV sont plus stables en suspension, car la répulsion électrostatique empêche l'agrégation des particules [83].

Pour la troisième sorte des particules le potentiel zêta indique une instabilité. Donc une caractérisation de la solution au MET permettra d'identifier les éventuelles anomalies.

III.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

Nous avons effectué les analyses FTIR pour l'extrait de la menthe pouliot pour identifier les principaux constituants. Le spectre est représenté sur la figure III.7 :

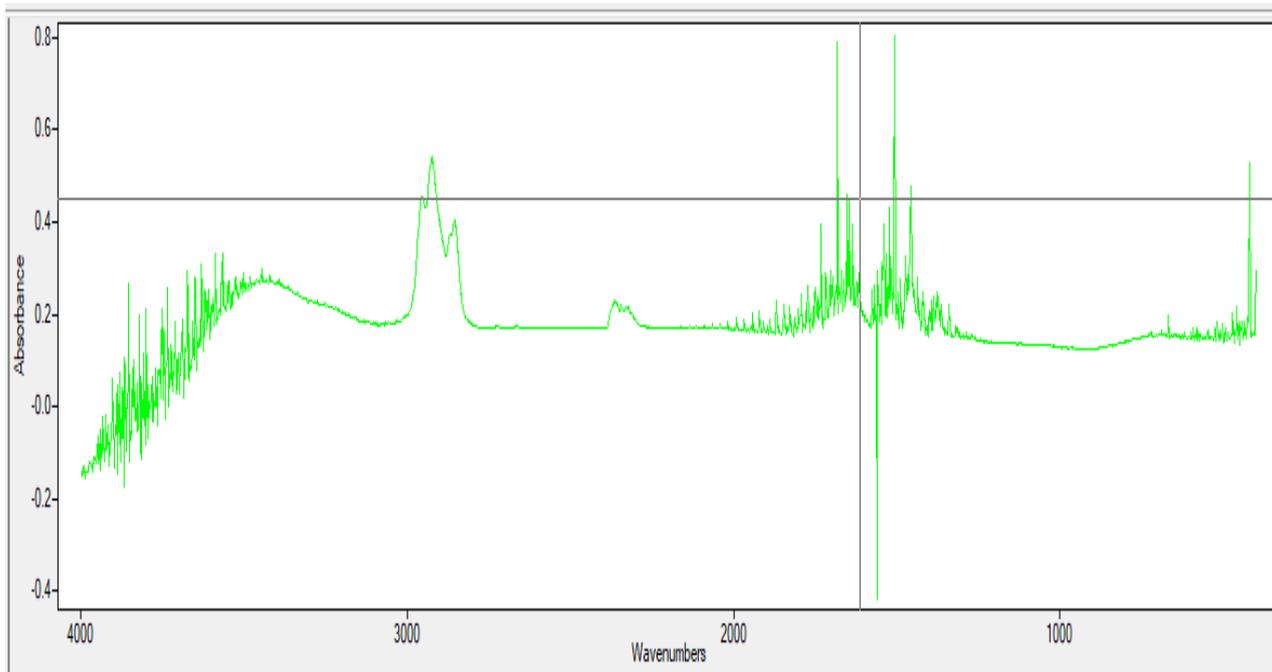


Figure III.7 : Représentation schématique de spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier de l'extrait de *M.pulegium*.

Selon la figure de FTIR, les principales bandes de vibration que nous l'avons observé sont les suivantes :

- Une large bande entre 3000 et 4000 cm^{-1} correspond à la liaison O-H et N-H ;
- Une bande entre 2800 et 3000 cm^{-1} attribuée à C-H ;
- Une triple bande entre 2200 et 2400 cm^{-1} attribuée aux nitriles carbènes ;
- Un ensemble des doubles bandes entre 1500 et 1800 cm^{-1} qui recouvrirait les liaisons C=O, C=C et C=N ;
- Deux bandes entre 1300 et 1500 cm^{-1} qui correspondent à la liaison C-O, C-N, et C-C ;

Selon plusieurs recherches, les matières végétales riches en flavonoïdes notamment en groupements hydroxyle O-H et carbonyle C=O, sont considérées comme meilleurs réducteurs des ions Ag^+ [84]. D'après nos résultats de FTIR, nous pouvons conclure que notre plante est riche en réducteurs, qui ont donné de bons résultats dans notre travail.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.2.4. pH

Nous avons mesuré le pH de la solution colloïdale et de l'extrait aqueux et nous avons trouvé un pH entre 5 -6 pour l'extrait et entre 7-8 pour la solution AgNPs. Ces résultats indiquent que l'extrait est légèrement acide (déjà confirmé par le FTIR), et après la réduction des ions Ag^+ la solution devient approximativement neutre, qui peut être après utilisée en toute sécurité.



Figure III.8 : mesure du pH.

III.3. Formulation du gel à base d'AgNPs

Selon la littérature pour une saine utilisation de la solution AgNPs, il faut que la mesure de total des solides dissous (TDS) soit dans l'intervalle de 5 à 25 ppm, pour cela nous avons mesuré le TDS de la solution AgNPs avant de procéder à la formulation.



Figure III.9 : Détermination de total des solides dissous de la solution AgNPs.

Chapitre III : Résultats et Discussions

La valeur initiale obtenue de TDS est de 331ppm. À cet effet, nous avons effectué une dilution de la solution dans 910ml de l'eau déminéralisée et nous avons ensuite obtenu 22 ppm.

Ainsi, nous avons ajusté le pH de la phase 1 qui était entre 3-4 avec le TEA jusqu'à ce que nous obtenions un pH d'environ 5,5 utilisable pour une peau normale.



Figure III.10 : Mesure du pH d'hydrogel dans la phase 1.

Les différents résultats des étapes de formulation du gel sont comme suit :

Tableau III.5 : Différentes phases de formulation de l'hydrogel.

Solution diluée	Phase 1	Phase 2	Phase 3
			

Finalement, nous avons obtenu un hydrogel à base des AgNPs, onctueux de couleur jaune pâle, et très visqueux, prêt à être utilisé.

III.3.1. Caractérisation du gel

III.3.1.1. pH

Une vérification finale du pH du gel a été effectuée pour contrôler la formulation, a indiqué que le pH n'a pas changé (5,5) :

Chapitre III : Résultats et Discussions



Figure III.11 : Mesure du pH de l'hydrogel final à base des AgNPs.

III.3.1.2. Test sensoriel

Les résultats d'enquête sur le gel formulé sont représentés sur le tableau III.6 :

Tableau III.6 : Fiche d'appréciation sensorielle du gel formulé.

	Excellent	Bon	Moyen	Mauvais
Contact immédiat (évaluation entre deux doigts d'une même main)				
Texture du produit	07	05	08	00
Caractéristiques sensorielles au cours de l'application (évaluation sur le dos de la main)				
Étalement (de facile à très difficile)	06	12	02	00
Douceur	18	02	00	00
Caractéristiques sensorielles après l'application (évaluation sur le dos de la main juste après l'absorption complète du produit)				
Collant	10	02	08	00

L'évaluation finale de chaque propriété sensorielle se fait en additionnant les pourcentages entre excellents et bons et les pourcentages entre moyens et mauvais.

D'après la fiche d'appréciation, nous constatons que la totalité des personnes (100%) apprécient bien la douceur du gel et 90% d'entre eux trouvent qu'elle s'étale facilement. En revanche, 40% des évaluateurs (entre moyen et mauvais) pensent que le gel est collant, et 60% d'entre eux aiment sa texture.

La note moyenne pondérée attribuée à ce produit par l'ensemble des évaluateurs est de 77,5 /100.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.3.1.3. Test du comportement rhéologique

Sur la figure (III.12) est représentée la courbe d'écoulement en termes de viscosité apparente η en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Nous pouvons remarquer la présence de deux zones distinctes : une zone à comportement newtonien dans la gamme de cisaillement $< 0,01 \text{ s}^{-1}$ et une deuxième zone rhéofluidifiante s'étalant jusqu'à une valeur de cisaillement de 10000 s^{-1} .

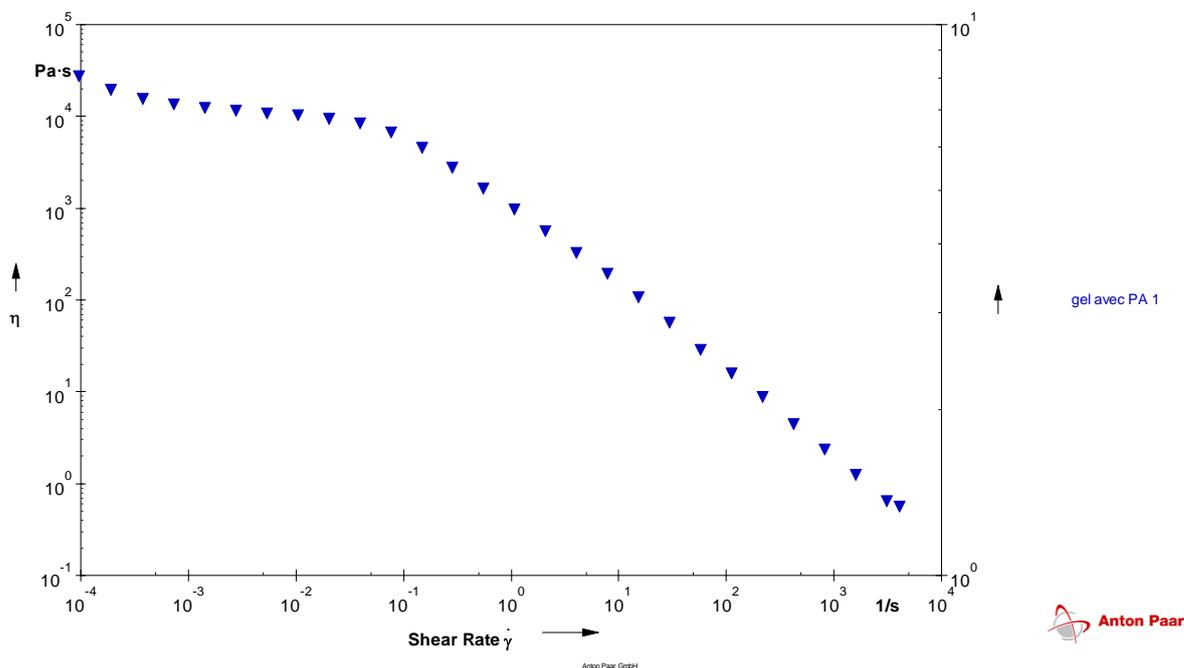


Figure III.12 : Courbe d'écoulement du gel formulé à 20°C .

Dans la première zone, nous distinguons deux phénomènes antagonistes qui coexistent, générant ainsi un comportement newtonien avec η_0 constante :

- Une déstructuration partielle de la structure due à la présence de force de cisaillement de répulsion sous un très faible cisaillement ($\dot{\gamma}$ très petit) ;
- et une réorganisation partielle de la structure des macromolécules, due aux forces d'attraction de Van Der Waals.

Dans la seconde zone, l'augmentation de la vitesse de déformation de cisaillement met en jeu des forces répulsives de cisaillement plus importantes que l'attraction, en conséquence, l'étalement et la dispersion des macromolécules dominant leur re-enchevêtrement. En conséquence le fluide aura un comportement rhéofluidifiant, $\eta = f(\dot{\gamma})$.

III.3.1.4. Test microbiologie

Le résultat du gel sur les bactéries (germes totaux) est montré sur la figure suivante :

Chapitre III : Résultats et Discussions

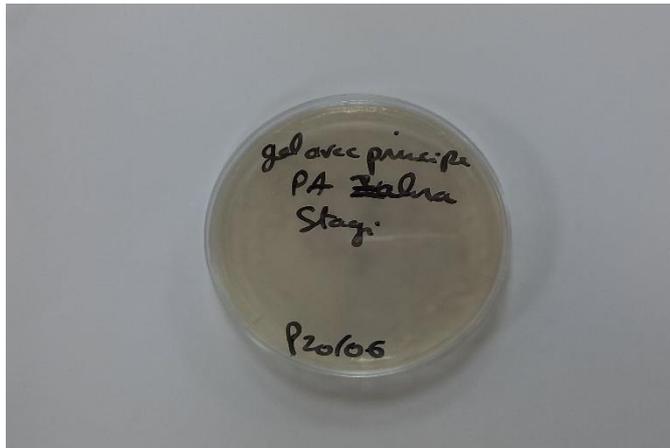


Figure III.13 : Effet antibactérien de l'hydrogel sur les germes totaux.

Dans le milieu des germes totaux (PCA gélose) et après 3 jours d'incubation, nous avons constaté :

- ✓ Absence des colonies des germes aérobie mésophile.
- ✓ L'hydrogel est conforme.

En ce qui concerne les levures et les moisissures (figure III.14) :

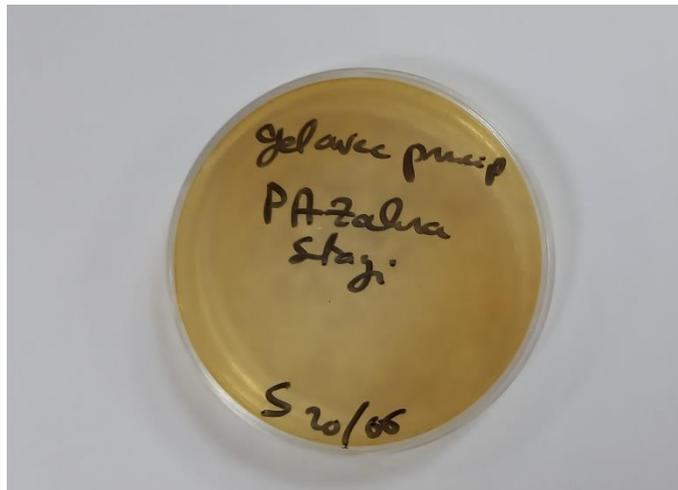


Figure III.14 : Effet antimicrobien de l'hydrogel sur les levures et les moisissures.

Dans le milieu cultivé de levures et de moisissures nous remarquons :

- ✓ Absence des colonies de levures et de moisissures.
- ✓ L'hydrogel est conforme

Pour la fiabilité de nos résultats nous avons refait l'analyse microbiologique après un mois, et les résultats sont sur les figures (III.15) et (III.16) :

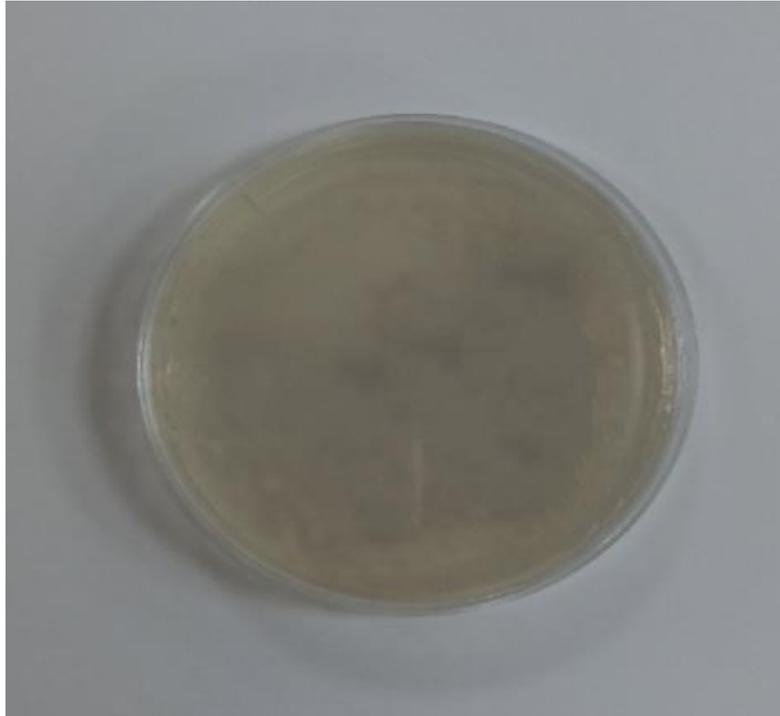


Figure III.15 : Effet antibactérien de l'hydrogel sur les germes totaux après un mois.



Figure III.16 : Effet antimicrobien de l'hydrogel sur les levures et les moisissures après un mois.

Nous pouvons remarquer l'absence de colonies dans les deux milieux après un mois, indiquant la stabilité et la conformité de notre gel.

Conclusion

Conclusion

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

Dans notre travail, on a synthétisé des nanoparticules d'argent par une procédure simple à faible coût, reproductible, économique, rentable, rapide et facile contrairement aux méthodes chimiques et physiques. Nous avons démontré une approche verte pour la synthèse de NPs d'argent en utilisant l'extrait de la matière végétale *Mentha pulegium* L. comme un bio-réducteur. D'après les différents facteurs affectants tel que le volume, la concentration et la température, nous concluons que notre extrait joue le rôle d'un stabilisant et conservateur.

L'extrait caractérisé par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, ce qui confirme qu'il est riche en flavonoïde contenant des groupements responsables de la bio-réduction de l'argent.

La caractérisation de ces nanoparticules d'argent synthétisées a été réalisée en associant des méthodes de caractérisation de surface telle que l'UV-visible et le potentiel zêta, montrant l'apparition d'une bande à 423,5 nm propre à la formation des nanoparticules d'argent.

L'étude du comportement rhéologique du gel élaboré a montré la stabilité de la formulation contre les forces de contraintes appliquées.

L'analyse microbiologique révèle que l'hydrogel formulé ne contient pas des germes totaux, des levures et des moisissures, et présente une touche onctueuse et hydratante en éliminant la peau morte.

A l'issue de cette recherche, il ressort que la synthèse verte des nanoparticules d'argent est une technique écologique et rentable qui offre une alternative nouvelle et

Conclusion

potentielle aux nanoparticules synthétisées chimiquement, diminuant l'utilisation de produits chimiques dangereux et toxiques en conservant l'environnement.

Références

Référence

- [1] K.M Kumar, M.Sinha, B.K Mandal, A.R Ghosh, K.S Kumar, P.S.Reddy«photodegradation of methylene blue using phyto-mediated synthesis of silver nanoparticules:effect of calcination treatment », P : 228-233, (2012).
- [2] R. Muhammad, I. Sadaf, M.Rafique, «A Review on Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Applications. Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology An International Journal», p : 1272–1291, (2016).
- [3] B.Chem, « silver colloid nanoparticules : synthesis, caracterezition, and their antibacterial activity », p : 16248-16253, (2006).
- [4] G. Sharma, N. Ju-Suk, R.S. Ashish, «Antimicrobial Potential of Silver Nanoparticles Synthesized Using Medicinal Herb Coptidis rhizome», (2018).
- [5] N. Savage, M.S Diallo, « Nanomaterials and water purification : opportunities and challenges, Nanopart », p : 331, (2005).
- [6] V. Sambhy, M.M. MacBride, B.R. Peterson, J. Am. Chem, «Silver bromide nanoparticle/Polymer composites: Dual action tunable antimicrobial materials», P:9798-9808, (2006).
- [7] S. Pal, Y. Tak, «Song, Appl. Environ. Microbiol.», p : 73, (2007)
- [8] A. Ernout, A. Meillet, « Dictionnaire Étymologique de la langue latine. Histoire des mots, Paris, Librairie C. Klicksieck», (1939).
- [9] Page web <https://www.argent-vital.com/content/argent-colloidal-histoire> (en ligne juillet 2018).
- [10] B. Pierre,J. El-Aïd , «de métallurgie de l'argent : propriété / technique ingénieur», (2006).
- [11] site web <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-argent-14862/>
- [12] site web <https://www.bdor.fr/argent-metal>.
- [13] site web <https://www.eau-positive.com/historique.html>.
- [14] site web <https://sa.ihreb.com/blog/what-is-colliodal-silver/367>
- [15] site web <https://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/terminologie-definition.html>
(En ligne 8 aout 2014) AFSSET (2008).
- [16] Site web <https://quoidansmonassiette.fr/nanotechnologies-nanomedecine-nanoparticules-danger-sante-alimentation-emergeant-espoirs-dioxyde-titane-traitements-progres/>

Référence

- [17] D.Aiswarya, R.K.Raja, C. Kamaraj, « Biosynthesis of Gold and Silver Nanoparticles from the Symbiotic Bacterium, *Photobacterium luminescens* of Entomopathogenic Nematode: Larvicidal Properties Against Three Mosquitoes and *Galleria mellonella* Larvae, *Journal of Cluster Science*», P : 1040-7278, (2019).
- [18] H.E.A.Mohamed, A. Shakeeb, T. Ali, «Biosynthesis of Silver Nanoparticles from *Hyphaene* Thebaica Fruits and Their (in Vitro) Pharmacognostic Potential. *Materials Research Express*», P : 2053-1591, (2019).
- [19] P. Debnath, « Cytogenetic Effects of Silver and Gold Nanoparticles on *Allium cepa* Roots. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*», P : 519–526,(2018).
- [20] K. Ibrahim, S. Khalid, K. Idriss «Nanoparticles : Properties, applications and toxicities», P : 908-931, (may 2017).
- [21] site web <https://www.futura-sciences.com/planete/actualites/botanique-nanoparticules-argent-menace-ecosystemes-44990/>
- [22] Q. Tran, V. Nguyen, « Silver nanoparticules : synthesis, properties, toxicology, applications and Perspectives», P : 2043-6262, (2013).
- [23] D.L. Renata, B. Seabra, N. Durán, «Silver nanoparticles : a brief review of cytotoxicity and genotoxicity of chemically and biogenically synthesized nanoparticles», P : 867–879, (2012).
- [24] A.Elham, M. Milani, A. Fikri,« Silver nanoparticles: Synthesis methods, bioapplications and properties. *J Critical Reviews in Microbiology*», P : 173-180, (2016).
- [25] M.C. Stenberg, Q.S. Wei, E.S. McLAmore, M. Porterfield, A.WEI, M.S Sepulveda. «Toxicological studies on silvernanoparticles: challenges and opportunities in assessment,monitoring and imaging,*Nanomedicine*»,P: 879-889,(2011).
- [26] M.Paul, « Argent colloïdal : Quels en sont les bienfaits et comment l'utiliser ?», (2020).

Référence

- [27] E. Abbasi, M. Milani, S. F. Aval, M. Kouhi, A. Akbarzadeh, H. Tayefi, «Silver nanoparticles : Synthesis methods, bio-applications and properties», Crit. Rev. Microbiol., pp. 1–8, (2014).
- [28] K. M. M. Abou El-Nour, A. Eftaiha, A. Al-Warthan, R. A. A. Ammar, «Synthesis and applications of silver nanoparticles», p. 135–140, (2010).
- [29] D. Wang, J. An, Q. Luo, X. Li., L. Yan, Synthesis, « Characterization and Application of Silver-Based Antimicrobial Nanocomposites», (2012).
- [30] F. Fievet, Jp. Lagier, M. Figlarz, «preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process», (1989).
- [31] DK. Lee, YS., Kang , «synthesis of silver nanocrystallites by a new thermal decomposition method and their characterization» ETRI Journal, (2004).
- [32] B. Mohamed, Z. Ammar, « BIOSYNTHESE ET APPLICATION DES NANOPARTICULES D'ARGENT », Centre Universitaire Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent », P:4 ,(2017).
- [33] S. Li, T. Gaowu, W. Pei, Y. Ren, Y. Zhang, C. Esling, L. Zuo, « Chemical synthesis of α -Fe₂O₃ Single-crystalline nanoparticles and their photocatalytic activity », (2009).
- [34] S. Kratochvil, E. Matijevi, D. M. Ozaki, « Colloid Polym », (1984).
- [35] S. Sista Kameswara, K. i Shimizu, Y. Miyamoto, A. Satsuma, J. Catal, « all Green and Sustainable Chemistry», P : 34-56, (2016).
- [36] M. Redouane, S. Lazhari, L. Samir «synthese verte de nanoparticules d'argent», L'Université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued, p : 29-30, (2019).
- [37] R. W. Raut, V. D. Mendhulkar, S. B. Kashid, « Photosensitized Synthesis of Silver Nanoparticles Using Withania somnifera Leaf Powder and Silver Nitrate», P: 45-55, (2014).
- [38] N. L. Pacioni, C. D. Borsarelli, V. Rey, A. V. Veglia, «Silver Nanoparticle Applications, ed. E. I. Alarcon, Springer International Publishing Switzerland», P : 13–46, (2015).
- [39] N. Soni, S. Prakash, « Factors Affecting the Geometry of Silver Nanoparticles Synthesis in Chrysosporium Tropicum and Fusarium Oxysporum », (2011).

Référence

- [41] M. Sathishkumar, K. Sneha, S. W. Won, C. W. Cho, S. Kim, Y. S. Yun, «cinnamon zeylanicum bark extract and powder mediated green synthesis of nanocrystalline silver particles and its bactericidal activity », (2009).
- [42] G. Oza, S. Pandey, A. Gupta, R. Kesarkar, M. Sharon, «biosynthetic reduction of gold ions to gold nanoparticles by *Nocardia facinica* J. Microbiol. Biotechnol. Res», (2012).
- [43] D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, C. J. Zhong, Langmuir«Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles, P : 5740-5745, (2007).
- [44] M.Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, «Preparation of Au nanoparticles by *Anthemis xylopoda* flowers aqueous extract and their application for alkyne/aldehyde/amine A³-type coupling reactions, (2015).
- [45] M. Sajjadi, M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, « Green synthesis of Ag/Fe₃O₄ nanocomposite using *Euphorbia peplus* Linn leaf extract and evaluation of its catalytic activity, P : 1-13, (2017).
- [46] K. Punjabi, P. Choudhary, L. Samant, S. Mukhejee, S. Vaidya, A. Chowdhary, «Investigation of In Vitro Antioxidant and Antibacterial Potential of Silver Nanoparticles Obtained by Biosynthesis Using Beech Bark Extract», (2015).
- [47] M. Darroudi, M. B. Ahmad, R. Zamiri, A. K. Zak, A. H. Abdullah, N. A. Ibrahim, « Time-dependent effect in green synthesis of silver nanoparticles», P : 677–681, (2011).
- [48] M. Sastry, V. Patil and S. Sainkar, «Electrostatically Controlled Diffusion of Carboxylic Acid Derivatized Silver Colloidal Particles in Thermally Evaporated Fatty Amine Films», P:1404–1410, (1998).
- [49] A. Taleb, C. Petit and M. Pileni, «Optical Properties of Self-Assembled 2D and 3D Superlattices of Silver Nanoparticles», P:2214–2220, (1998).
- [50] M.A. El-Sayed, « Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals », (2003).
- [51] M.-I. Baraton, «Nanocrystalline Metals and Oxides, Springer»,P: 165,(2002).
- [52] Q.H. Tran. , Q.N. Van, L.Anh-Tuan, «Silver nanoparticles: synthesis, properties,toxicology»,(2013).
- [53] V. Kathiravan, S. Ravi, S. Ashokkumar, « Spectrochimica Acta Part A : «Molecular and Biomolecular Spectroscopy», (2014).
- [54] C. Mora-Huertas, H. Fessi, and A. Elaissari, «Influence of process and formulation

Référence

- parameters on the formation of submicron particles by solvent displacement and emulsification–diffusion methods: critical comparison. *Advances in colloid and interface science*, P: 90-122, (2011).
- [55] Maîtrise en chimie, Maître ès Sciences, « Synthèse et caractérisation de systèmes colloïdaux à géométrie cœur/coquille d'indium-silice Vers une application en biodétection », P : 32, (2013).
- [56] P.-C. Lin, S. Lin, P.C. Wang, R. Sridhar, «Biotechnology advances», p : 711, (2014)
- [57] E. Buhr, N. Senftleben, T. Klein, D. Bergmann, D. Gnieser, C. Frase, H. Bosse, « Science and Technology », (2009).
- [58] site web <https://toutestquantique.fr/effet-tunnel/>.
- [59] B.Pauline, H. Lucas, R.G. Caroline, «la microscopie à force atomique (AFM) et quelques-unes de ses applications », (2016).
- [60] site web <https://www.eag.com/fr/techniques/spectroscopy/electron-energy-loss-spectroscopy-eels/>.
- [61] M. Sathish kumar, « Colloids and surfaces B : Biointerfaces », p : 332-338, (2009).
- [62] A. Nabikhan, «Colloids and Surfaces B : Biointerfaces», p : 488–493, (2010).
- [63] D. MubarakAli, « Colloids and surface B : Biointerfaces », p : 360-365 (2011).
- [64] C. Dipankar, S. Murugan, «Colloids and Surfaces B : Biointerfaces», p : 112–119, (2012).
- [65] P. Prakash, «Colloids and Surfaces B : Biointerfaces», p : 255–259, (2013)
- [66] Q. Sun, « Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects » (2014) .
- [67] E.A lireza, « American Journal of Biochemistry and Biotechnology » (2017).
- [68] J. Pol, « Green synthesis, characterization and antibacterial activities of silver nanoparticles from strawberry fruit extract », (2017).
- [69] Ojo, «Green Synthesis of Silver Nanoparticles (AgNPs) Using *T. triangulare* (Jacq.)», (2017)
- [70] C. Milorad, « Green Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles Produced from *Fumaria officinalis* L. Plant Extract », (2018).
- [71] G. Singhal, R. Bhavesh, K. Kasariya, A. Sharma, R.Singh, «Biosynthesis of silver nanoparticles using *Ocimum sanctum* (tulsi) leaf extract and screening its antimicrobial activity», p : 2981–2988, (2011).
- [72] A. Tripathy, A. Raichur, N. Chandrasekaran, TC. Prathna, Mukherjee, «Process

Référence

variables in

biomimetic synthesis of silver nanoparticles by aqueous extract of *Azadirachta indica* (neem) leaves. *J*

Nanopart», p : 237–246, (2010).

[73] S. Ganaie, T. Abbasi, S. Abbasi, «Rapid and green synthesis of bimetallic Au–Ag nanoparticles

using an otherwise worthless weed *Antigonon leptopus*», p: 1–23, (2015).

[74] H. Mubashir, I.R. Naveed, I. Muhammad, A. Sumaira, «Applications of Plant Flavonoids in the

Green Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticles and Impacts on Human Health», (2017).

[75] G. Gilly, « Les plantes aromatiques et huiles essentielles à Grasse : botanique, culture, chimie,

production et marché. Paris, L’Harmattan», (2005).

[76] G. Larry, « Isolation of (R)-(+)- Pulegone from the European pennyroyal mint, *Pulegium* » *The chemical Education*, p : 270-277, (2002).

[77] A. marie-pierre, F. gallouin, «épices, aromatique et condiments», (2003).

[78] M.D.Serigne,T.G. Momar ,B.N. El Hadji, T.Abdoulaye , P. S. Cissokho,H.S. Cheikhna ,L.F. Marie, «Activités antioxydante et insecticide d’huiles essentielles de *Mentha arvensis L.* du Sénégal», (2021).

[79] V.Hajhashemi,G.Alireza,P.Sayed Karim,«Antinociceptive and anti-inflammatory effects of *Satureja hortensis L.* extracts and essential oil », (2002).

[80] R.Teuscher Anton, A. Lobstein, « Plantes aromatiques : épices, aromates, condiments et huiles essentielles», (2005).

[81] B. Abde Kader, « Plantes médicinales d’Algérie. Office des Publications Universitaires OPU», (2003).

[82] S. Honary, F. Zahir, «Effect of zeta potential on the properties of nano-drug delivery systems-a review (Part 1)», *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, p : 255-264, (2013).

[83] R. Singh, J.W. Lillard, «Nanoparticle-based targeted drug delivery. Experimental and molecular pathology», p : 215-223, (2009).

[84] H.Mubashir, I.R,Naveed I,I. Muhammad ,A.Sumaira , «Applications of Plant Flavonoids in the Green Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticles and Impacts on Human Health»,(2017).