



**République Algérienne Démocratique et Populaire**



**Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Saad Dahleb Blida 1**

**Faculté des sciences et technologie**

**Département de Génie Des procédés**

Mémoire

En vue de l'obtention du Diplôme de

**MASTER EN GENIE DE PROCEDES**

Spécialité : Génie chimique

Thème :

**Synthèse de l'argent colloïdal par voie électrochimique**

Présenté par :

- **Mostefai Souhila**
- **Bengayou Khadidja**

Encadré par :

- **Mme H.Hamitouche**

2021/2022

## ***Remercîments***

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

*Tous Nos Remerciements vont à notre encadreur **Pr H.Hamitouche** pour son aide morale, ses conseils et sa patience durant la période de notre travail.*

*Nous tient à remercier également les enseignants ayant contribués à notre formation rendant ainsi ce cursus très bénéfique à plus d'un titre.*

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

*Enfin nous remercions les membres du jury Mme Ben Omar, Mme Brahim de nous avoir honorés en acceptant de juger ce travail.*

*Merci à tous ceux et celles qui nous aidés et encouragés de près ou de loin.*

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce travail à :*

- ❖ *Ma chère maman **A.HAFIDA** la personne la plus chère à mon cœur, que Dieu la guérisse et la protège pour moi, elle a été et est toujours un soutien pour moi depuis le premier pas que j'ai fait, Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes cotés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*
- ❖ *A mon cher père **BRAHIM** que Dieu te protège et te garde, tu as toujours été à mes cotés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.*
- ❖ *A mon marie **B.ISMAIL**, la meilleure personne que j'ai connue, merci beaucoup pour l'encouragement et le soutien moral et, surtout dans la période récente.*
- ❖ *A mes sœurs **AMINA** et **SIRINE**.*
- ❖ *A mes chers frères : **MOHAMED** et **ISHAK**.*
- ❖ *A mes chers amis : **CHIRAZ**, **MANEL**, **RANIA**, merci pour le temps que j'ai passé avec vous.*
- ❖ *Je voudrais aussi me remercier car j'ai cru en moi et j'ai obtenu ce que je voulais.*

**الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه**

*Je dédie cette mémoire .....*

❖ *A ma très chère mère **HASSINA** Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. 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.*

❖ *A mon Père **DJAMEL**, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

❖ *A ma très chère sœur **FARIDA**, son mari et leurs enfants En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Malgré la distance, vous êtes toujours dans mon cœur. Je vous remercie pour votre hospitalité sans égal et votre affection si sincère. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

❖ *A mes très chers frères **ALI** et **YACINE** Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Je vous exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.*

**الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه**

## *Sommaire*

INTRODUCTION .....	01
<b>CHAPITRE I : GENERALITE SUR L'ARGENT COLLOIDAL</b>	
1. Le nano .....	05
1.1. Le nano monde .....	05
1.2. Qu'est-ce que le nanomètre ? .....	05
1.2.1. Observer à l'échelle nanométrique .....	06
1.3. Nanosciences .....	07
1.4. Nanotechnologies .....	08
1.5. Nanomatériaux .....	08
1.5.1. Les nano-objets: .....	08
2. Les nanoparticules .....	09
2.1. Différentes formes des nanoparticules .....	10
2.2. Origine des nanoparticules .....	10
2.2.1. Les nanoparticules naturelles .....	10
2.2.2. Les nanoparticules accidentelles .....	10
2.2.3. Les nanoparticules artificielles .....	10
3. Nanoparticules d'argent .....	11
4. Définition de l'argent colloïdal .....	12
5. Définition des colloïdes .....	13
6. Les avantages du nano-argent .....	14
7. Propriétés des nanoparticules .....	14
7.1. Propriétés physiques et chimiques de l'Argent .....	14

7.2. Propriétés électriques .....	15
7.3. Propriétés optiques .....	15
7.4. Propriétés de surface .....	16
7.5. Propriétés mécaniques.....	16
7.6. Propriétés magnétiques .....	16
8. Pourquoi les nanoparticules d'argent sont-elles préférées aux autres nanoparticules disponibles ?.....	17
9. Différents méthodes de synthèses d'argent colloïdal.....	17
9.1. Méthode physique .....	19
9.1.1. Méthode de broyage à billes.....	20
9.1.2. Méthode de décharge à l'arc électrique .....	20
9.1.3. Méthode d'ablation par laser .....	20
9.1.4. Méthode de dépôt physique en phase vapeur.....	21
9.2. Méthode chimique .....	22
9.2.1. Méthode de réduction chimique .....	22
9.2.2. Méthode photochimique .....	24
9.3. Méthode électrochimique.....	24
9.4. Méthode assistée par micro-ondes.....	25
9.5. Méthode sono chimique .....	25
9.6. Méthode biologique.....	25
9.6.1. Synthèse à médiation bactérienne .....	26
9.7. Synthèse à médiation fongique .....	27
9.7.1. Synthèse Médie par les algues.....	28
9.8. Synthèse par les plantes .....	29
10. Applications d'argent colloïdal .....	31
10.1. Industrie alimentaire.....	32
10.2. Catalyseur.....	32

10.3. Désinfection de l'air (filtre à biosols).....	33
10.4. Purification de l'eau potable .....	33
10.5. Général/soins de santé.....	34
11. Propriétés antibactériennes des AgNPs.....	34
11.1. Activités antifongiques et antivirales des AgNPs .....	36
11.2. Mécanismes antimicrobiens des AgNPs.....	36
11.3. Activité nématocidaire et anthelminthique.....	37
12. Propriétés anticancéreuses des AgNPs.....	38
13. La réparation des plaies .....	40

## **CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE**

1. Mécanisme de la méthode électrochimique .....	42
2. Techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent .....	53
2.1. Ultraviolet Visible (UV-Vis) .....	54
2.2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....	55
2.3. Microscopie à force atomique (AFM).....	55
2.4. Le potentiel zêta .....	55
2.5. Spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX) .....	56
2.6. Microscope électronique à transmission .....	56

## CHPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Les facteurs influencent sur la formation des AgNPs .....	87
1.1. Effet de courant .....	87
1.2. Effet de tension.....	88
1.3. Effet de temps sur la concentration des nanoparticules .....	89
1.4. Effet de la distance entre les électrodes.....	89
1.5. Effet de température... ..	90
1.6. Effet de concentration .....	90
1.7. Effet de conductivité et l'ajustant de citrate de sodium.....	91
1.8. Effet de qualité d'eau.....	92
1.9. Effet de stabilisant chimique.....	92
CONCLUSION .....	93

## Liste des figures :

<b>Figure I.1</b> : Surface externe et interne de Coquille de l'oreille de mer (l'Abalone).....	4
<b>Figure I.2</b> : La Coupe de Lycurgue éclairée.....	4
<b>Figure I.3</b> : Fenêtres en verre des églises médiévales (nano particule d'argent) .....	5
<b>Figure I.4</b> : Echèle nanométrique .....	6
<b>Figure I.5</b> : Schéma récapitulatif .....	9
<b>Figure I.6</b> : Différentes formes des nanoparticules.....	10
<b>Figure I.7</b> : L'argent .....	13
<b>Figure I.8</b> : Différentes méthodes de synthèses .....	17
<b>Figure I.9</b> : Méthode de réduction chimique .....	23
<b>Figure I.10</b> : Différents méthodes de synthèses .....	30
<b>Figure I.11</b> : Représentation schématique des mécanismes des AgNPs contre les bactéries.....	36
<b>Figure I.12</b> : Un diagramme schématique des mécanismes anticancéreux des AgNPs. ....	40
<b>Figure II.1</b> : Formation électrochimique de nanoparticules d'argent dans l'eau distillée.....	42
<b>Figure II.2</b> : Système de décharge à arc électrique pour créer de l'argent colloïdal.....	44
<b>Figure II.3</b> : la cellule du réacteur pour la dissolution anodique : 1, 2) Anode et cathode, 3) Compartiment d'eau distillée, 4) Compartiment d'eau de refroidissement , 5, 6) Entrée et sortie de l'eau de refroidissement , 7) Valve de décharge , 8) Sortie de collecte du produit.....	45
<b>Figure II.4</b> : Voltammogrammes cycliques de solutions aqueuses d'AgNO <sub>3</sub> 2,5 mM avec 1 %	

p/v (ligne pointillée), 2 % p/v (ligne pointillée) et sans PEG-2000 (ligne pleine).....	46
<b>Figure II.5 :</b> l'installation expérimentale .....	47
<b>Figure II.6 :</b> Le schéma de la formation de nanoparticules d'argent par méthode électrochimique .....	47
<b>Figure II.7 :</b> Système colloïdal, utilisé pour la synthèse ; AgNPs à température ambiante. (a) Générateur : argent colloïdal, (b) Solution de nanoparticules d'argent.....	49
<b>Figure II.8 :</b> Courbe chronoampérométrique de l'électrodissolution du fil d'argent dans le système aqueux .....	50
<b>Figure II.9</b> Caractérisation des nanoparticules d'argent (AgNPs) préparées.....	54
<b>Figure III.1 :</b> Images DLS typiques de la distribution de taille par intensité (à gauche) et nombre (à droite) de nanoparticules d'argent obtenues après l'étape .....	58
<b>Figure III.2 :</b> Image MET typique et la distribution de taille de nanoparticules d'argent.....	59
<b>Figure III.3 :</b> Image MET typique et distribution de taille des nanoparticules d'argent obtenues par synthèse électrochimique .....	60
<b>Figure III.4 :</b> a : Décharge électrique, b : Méthode ECD (50 ppm de citrate de sodium) et c : Argent colloïdal Lee-Meisel.....	60
<b>Figure III.5 :</b> La relation entre la conductivité et la perte de poids des électrodes .....	61
<b>Figure III.6 :</b> Les spectres UV-Vis de l'argent colloïdal .....	61
<b>Figure III.7 :</b> La concentration d'ions d'argent dans l'argent colloïdal.....	62
<b>Figure III.8 :</b> La taille et le potentiel zêta des nanoparticules d'argent. Les barres d'erreur indiquent les largeurs des distributions .....	63
<b>Figure III.9 :</b> a : nanoparticules d'argent sans citrate de sodium, b : avec 20 ppm de citrate de sodium, c : avec 40 ppm de citrate de sodium, d : avec 50 ppm de citrate de sodium, e : avec 150 ppm de citrate de sodium et f : le colloïde d'argent Lee-Meisel.....	64
<b>Figure III.10 :</b> Images MET de nanoparticules d'argent préparées par dissolution anodique en mode galvanostatique à différentes distances de l'électrode .....	65
<b>Figure III.11 :</b> Images MET de nanoparticules d'argent préparées par dissolution anodique galvanostatique à différents temps de réaction : a) 5min ; b) 15min ; c) 50min .....	65

<b>Figure III.12 :</b> Images MET de particules de nano-argent préparées par dissolution anodique galvanostatique à plusieurs températures .....	66
<b>Figure III.13 :</b> Spectres UV-Vis des nanoparticules d'Ag obtenues en utilisant différentes densités de courant pendant le processus de synthèse.....	67
<b>Figure III.14 :</b> Effet de stabilisants PEG. ....	67
<b>Figure III.15 :</b> L'effet de la longueur de la chaîne PEG sur la taille des particules .....	68
<b>Figure III.16 :</b> Schéma de diffraction des rayons X des nanoparticules d'argent .....	69
<b>Figure III.17 :</b> Image AFM de nanoparticules d'argent protégées par PEG.....	69
<b>Figure III.18 :</b> Images MET des nanoparticules d'argent protégées par le PEG.....	70
<b>Figure III.19 :</b> Voltammogrammes cycliques pour les processus redox des espèces ioniques d'argent dans une solution de 5 mM AgNO <sub>3</sub> + 0.1 M KNO <sub>3</sub> , sans et avec PVP 55 (7 g/L). SWE= 0.03 mm <sup>2</sup> , vitesse de balayage 100 mV/s .....	71
<b>Figure III.20 :</b> La production de l'argent colloïdal- NPs pour différents échantillons	71
<b>Figure III.21 :</b> Image SEM pour les échantillons préparés par voie électrochimique dans DDDW .....	72
<b>Figure III.22 :</b> L'image MET des nanoparticules d'argent colloïdales préparées par la méthode électrochimique .....	73
<b>Figure III.23 :</b> L'image 3D de l'AFM pour le film de NPs d'argent .....	74
<b>Figure III.24 :</b> Spectres d'absorption UV-vis des nanoparticules d'argent colloïdales préparées par électrolyse de la tige d'argent avec différents temps de réaction .....	77
<b>Figure III.25 :</b> Voltammogrammes cycliques de l'argent .....	78
<b>Figure III.26 :</b> Spectres UV-vis de la solution d'AgNPs .....	78
<b>Figure III.27 :</b> Images MET des AgNPs obtenues dans la solution RL, a : C= 0.5 g/l b : C= 1.0 g/l et c : C =2.0 g/l.....	79
<b>Figure III.28 :</b> Images MET des AgNPs obtenues dans la solution RL C = 2.0 g/l a : t=40°C b : t= 50°C c : t=60°C.....	79

<b>Figure III.29</b> : Concentration d'AgNPs (mg/L) en fonction du temps (min). La ligne représente le meilleur ajustement linéaire aux données expérimentales .....	80
<b>Figure III.30</b> : Spectre d'absorption pour l'échantillon d'AgNPs dilué à 14 ppm, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis.....	80
<b>Figure III.31</b> : Courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration (mg/L) d'AgNPs. Obtenu par spectroscopie d'absorption dans le domaine UV-Vis, pour $\lambda = 423$ nm. La ligne pleine représente le meilleur ajustement aux données expérimentales avec $R^2 = 0,99$ .....	81
<b>Figure III.32</b> : Images MET des AgNPs, (a) : 145 KX, (b) : 97 KX .....	81
<b>Figure III.33</b> : Histogramme de fréquence pour la taille des particules.....	82
<b>Figure III.34</b> : Spectre de diffusion d'énergie des rayons X pour AgNPs.....	82
<b>Figure III.35</b> : Voltammogrammes cycliques à la microélectrode du disque de Pt des processus de réduction/oxydation $Ag^+/Ag$ enregistrés pour des échantillons d'AgNPs provenant de l'électro synthèse à certains moments (3-8 h).....	83
<b>Figure III.36</b> : Effet de courant .....	88
<b>Figure III.37</b> : Effet de tension.....	88
<b>Figure III.38</b> : Effet de temps.....	89
<b>Figure III.39</b> : Effet de la distance entre les électrodes.....	89
<b>Figure III.40</b> : Courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration (mg/L) d'AgNPs. Obtenu par spectroscopie d'absorption dans le domaine UV-Vis, pour $\lambda = 423$ nm. La ligne pleine représente le meilleur ajustement aux données expérimentales avec $R^2 = 0,99$ .....	91
<b>Figure III.41</b> : La relation entre la conductivité et la perte de poids des électrodes.....	91
<b>Figure III.42</b> : Images MET des AgNPs obtenues dans la solution RL C = 2.0 g/l a : t=40°C b : t= 50°C c : t=60°C.....	92

## Liste des tableaux :

<b>Tableau I.1 :</b> Propriétés caractéristiques (physiques) de l'argent.....	15
<b>Tableau I.2 :</b> Synthèse de nanoparticules d'argent par des méthodes physiques .....	19
<b>Tableau I.3 :</b> Synthèse à médiation bactérienne.....	27
<b>Tableau I.4 :</b> Synthèse par les plantes.....	31
<b>Tableau II.1 :</b> Les paramètres utilisés dans la méthode de décharge à l'arc.....	44
<b>Tableau II.2 :</b> Tableau récapitulatif des paramètres opératoires de la synthèse de l'argent colloïdal par voie électrochimique .....	51
<b>Tableau II.3 :</b> Méthode de caractérisation utilisée dans les articles récents.....	57
<b>Tableau III.1 :</b> Taille des nanoparticules d'argent fabriquées par réduction électrochimique méthode.....	73
<b>Tableau III.2 :</b> Les valeurs de RMS et de taille de grain principal prises à partir des images AFM obtenues par la méthode électrochimique.....	73
<b>Tableau III.3 :</b> Les différentes tensions appliquées et les différents courants produits pendant l'électrolyse.....	74
<b>Tableau III.4 :</b> Lecture de la conductivité moyenne ( $\mu$ S/cm) pour différents temps de réaction d'électrolyse obtenus par un conductimètre.....	75
<b>Tableau III.5 :</b> Parties par million (ppm) moyennes des nanoparticules d'argent présentes dans le colloïdal à différents temps de réaction d'électrolyse, obtenues par analyse AAS.....	76
<b>Tableau III.6 :</b> Caractéristiques déterminées expérimentalement et prédites théoriquement des systèmes d'AgNPs synthétisés.....	84
<b>Tableau III.7 :</b> Tableau récapitulatif des résultats de la synthèse de l'argent colloïdal par voie électrochimique.....	85
<b>Tableau III.8 :</b> Caractéristiques déterminées expérimentalement et prédites théoriquement des systèmes d'AgNPs synthétisés.....	90

## Liste des abréviations :

**ACF** : Les filtres à charbon actif

**ADN** : Acide désoxyribonucléique

**AFM** : Microscopie à force atomique

**Ag-NPs** : Nanoparticules d'argent

**CC** : Courant continu

**CTAB** : Le bromure de cetyltriméthyl-ammonium

**CVC** : système de ventilation et de climatisation

**DLS** : la diffusion dynamique de la lumière

**ECD** : La méthode de décharge électrochimique

**FCC** : face center cub

**HBV** : le virus de l'hépatite B

**HPIV** : Le virus du para influenza humaine virus

**HSV** : virus de l'herpès simplex

**LDPE** : Polyéthylène basse densité

**MDR** : Une multi résistance aux médicaments

**MEB** : La microscopie électronique à balayage

**MET** : La microscopie électronique à transmission

**MMP** : Métalloprotéinase matricielle PEG : Polyéthylène glycol

**MNP** : Nanoparticules métalliques

**NAD** : Nicotinamide adénine di nucléotide

**NPs** : Nanoparticules

**OMS** : Organisation mondiale de la santé

**PL** : Le spectre de photoluminescence

**PNA** : Acide nucléiques peptidiques

**PVP** : La poly vinyl pyrrolidone

**RL** : mono-rhamnolipide

**ROS** : Système d'exploitation de robot

**SEM** : La microscopie électronique à balayage

**SERS** : La spectroscopie Raman améliorée par la surface

**STM** : Microscopie à effet tunnel à balayage

**TSC** : Thyristor Switched Capacitor

**UV** : Ultra violet

**VEGF** : Facteur de croissance de l'endothélium vasculaire

**VIH** : Virus l'immunodéficience humaine

## **Résumé :**

L'objectif de notre travail consiste à représenter l'art bibliographique sur l'argent colloïdal.

Cette synthèse bibliographique comporte la définition de l'argent colloïdal, ces propriétés, ces applications ainsi que les différentes méthodes de leur synthèse.

Dans notre mémoire, nous nous sommes intéressés dans le chapitre I par la synthèse des travaux antérieurs réalisés sur la préparation de l'argent colloïdal nanométrique par voie électrochimique, vu ses avantages à savoir : la simplicité, la rapidité, la faisabilité, son coût bas et de pouvoir contrôler facilement la taille des AgNPs en examinant les paramètres électrochimiques.

Le chapitre II est consacré à la recherche bibliographique sur l'aspect expérimental d'une part, de la synthèse des AgNPs et d'autre part, leurs caractérisations physico-chimiques par plusieurs techniques telles que : UV visible, DLS, AFM, TEM, DRX et potentiel de zêta, etc.

Dans le chapitre III, nous avons évoqué les résultats trouvés dans la bibliographie, la discussion sur la taille des particules de l'argent colloïdal formé en fonction des différents paramètres physico-chimiques : courant, tension, temps, température, pH et distance entre les électrodes, etc.

## **Abstract :**

The objective of our work is to represent the bibliographic art on colloidal silver.

This bibliographic summary includes the definition of colloidal silver, its properties, its applications as well as the different methods of their synthesis.

In our thesis, we were interested in chapter I by the synthesis of previous work carried out on the preparation of nanometric colloidal silver by electrochemical means, given these advantages, namely: simplicity, speed, feasibility, low cost and to be able to easily control the size of the AgNPs by examining the electrochemical parameters.

Chapter II is devoted to the bibliographic research on the experimental aspect on the one hand, of the synthesis of AgNPs and on the other hand, their physico-chemical characterizations by several techniques such as: visible UV, DLS, AFM, TEM, XRD and zeta potential ...etc.

In chapter III, we evoked the results, the discussion on the size of the particles of the colloidal silver formed according to the various physico-chemical parameters: current, tension, time, temperature, pH and distance between the electrodes, etc.

## ملخص :

الهدف من عملنا هو تمثيل الفن الببليوغرافي على الفضة الغروي.

يتضمن هذا الملخص الببليوغرافي تعريف الفضة الغروية وخصائصها وتطبيقاتها وكذلك الطرق المختلفة لتركيبها.

في أطروحتنا، اهتمنا بالفصل الأول من خلال توليف الأعمال السابقة التي تم إجراؤها على تحضير الفضة الغروية النانومترية بالوسائل الكهروكيميائية، بالنظر إلى هذه المزايا وهي: البساطة والسرعة والجوى والتكلفة المنخفضة والقدرة على التحكم بسهولة في حجم AgNPs نلال فحص المعلمات الكهروكيميائية.

الفصل الثاني مكرس للبحث الببليوغرافي حول الجانب التجريبي من ناحية، وتركيب AgNPs ن ناحية أخرى توصيفاتها وإمكانات الفيزيائية والكيميائية من خلال عدة تقنيات مثل: الأشعة فوق البنفسجية المرئية، XRD ، TEM ، AFM ، و DLS

زيتا، إلخ.

في الفصل الثالث، استندنا إلى النتائج، المناقشة حول حجم جسيمات الفضة الغروية التي تشكلت وفقاً للمعايير الفيزيائية والكيميائية المختلفة: التيار، التوتر، الوقت، درجة الحرارة، الرقم الهيدروجيني والمسافة بين الأقطاب الكهربائية، إلخ.

## INRODUCTION

Au cours des trois dernières décennies, l'intérêt pour la synthèse et l'application de nanoparticules métalliques a considérablement augmenté, en raison de leurs caractéristiques nouvelles et différentes de celles de la phase macroscopique.

Les nanoparticules permettent des applications intéressantes dans divers domaines, tels que : la médecine, la biotechnologie, l'optique, microélectronique, catalyse, stockage d'informations, conversion d'énergie. Les nanoparticules d'argent présentent des propriétés uniques normalement associées aux métaux nobles (stabilité chimique, excellente conductivité électrique, activité catalytique), ainsi que d'autres plus spécifiques : effets antibactériens, comportement optique non linéaire, etc.

L'argent colloïdal est un type de colloïde consistant en minuscules particules d'argent chargées électriquement et en suspension dans l'eau déminéralisée, du fait de leur charge se repoussant mutuellement. La plupart des solutions dites « argent colloïdal » sont composés à la fois d'ions d'argent et des particules d'argent colloïdales, c'est-à-dire en suspension dans une solution aqueuse. L'argent colloïdal ne se dissout pas dans l'eau, mais diffuse uniformément dans la solution [1].

L'argent colloïdal est utilisé pour des applications antibactériennes et thérapeutiques depuis des milliers d'années, les Grecs et les Romains de l'Antiquité utilisaient des objets en argent pour conserver l'eau, la nourriture et le vin afin d'éviter leur détérioration. Hippocrate utilisait des préparations à base d'argent pour traiter les ulcères et favoriser la cicatrisation des plaies.

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de l'argent colloïdal, les plus connues sont: chimique, physique et biologique, ces deux dernières techniques nécessitent un montage expérimental compliqué, beaucoup de réactifs, cout élevé. En faite, le produit final obtenu n'est pas pur.

La méthode électrochimique est assez intéressantes car elle permet obtenir des particules d'une grande pureté en utilisant des procédures simples et rapides et contrôler facilement la taille des particules en ajustant la densité de courant Grâce à ces techniques, des particules sont obtenues avec une taille et une forme déterminées de plusieurs compositions.

De plus, cette méthode est écologique car elle évite l'utilisation d'agents réducteurs habituellement toxiques. Différents stabilisants peuvent être utilisés dans les techniques électrochimiques, qui incluent des monomères organiques comme électrostatique stabilisants et composés polymères comme stabilisants stériques. Organique ionique composés peuvent agir comme stabilisants et soutenir les électrolytes en évitant simultanément la utilisation de produits chimiques supplémentaires. Ainsi, ils sont utiles à plusieurs applications comme Techniques de diffusion Raman améliorée en surface et autres. La grande majorité des produits étiquetés et vendus comme argent colloïdal entrent dans cette catégorie en raison du faible degré de complexité de fabrication et du faible coût de production qui en résulte. La teneur en argent de ces produits se compose à la fois d'ions d'argent et de particules d'argent. Typiquement, 90 % de la teneur en argent se présente sous la forme d'argent ionique et les 10 % restants de la teneur en argent se présentent sous la forme de particules d'argent. Les ions d'argent sont produits par électrolyse et peuvent être qualifiés d'"argent dissous". Les produits issus de l'électrolyse sont souvent qualifiés d'« électro colloïdes ». Étant donné que la majorité de l'argent contenu dans ces produits est de l'argent dissous plutôt que des particules d'argent métallique, il serait techniquement plus précis de décrire ces produits comme des solutions d'argent. Dans le présent travail, la synthèse électrochimique de nanoparticules d'argent est présentée [2].

Dans ce contexte, le but de notre étude est d'approfondir l'étude sur la préparation des AgNPs.

Notre mémoire est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur l'argent colloïdal ainsi que ces différentes synthèses, leurs domaines d'applications sont brièvement revus.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons une analyse théorique sur le procédé de synthèse électrochimique des nanoparticules d'argent et leur caractérisation dans les récentes recherches.

Le chapitre III traite les résultats obtenus et leurs interprétations d'après les travaux effectués.

Nous achevons notre manuscrit par une conclusion générale.

# CHAPITRE I

## GENERALITES SUR L'ARGENT COLLOIDAL

Les nanosciences et les nanotechnologies représentent l'un des développements les plus prometteurs des sciences de la matière. Le préfixe « nano », qui signifie très petit en grec, définit un domaine de tailles pour les objets étudiés entre un et quelques centaines de nanomètres.

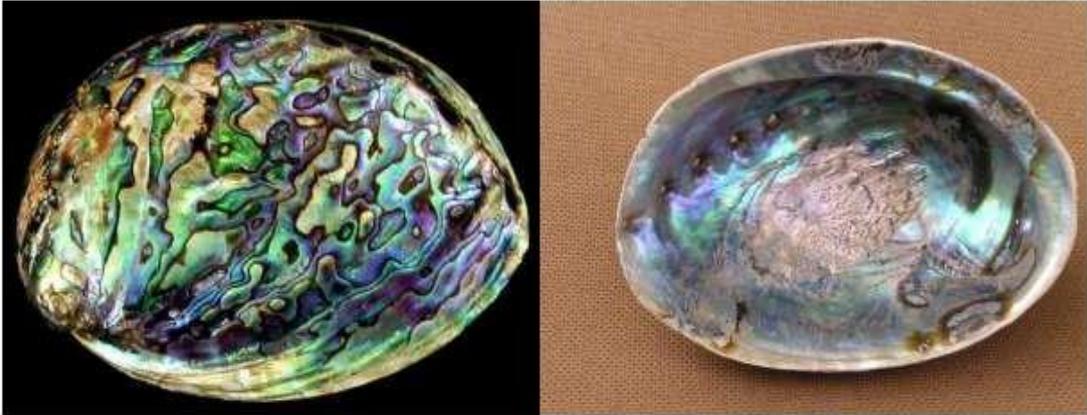
Les nano particules relèvent de la nanotechnologie, qui est un domaine fortement exploré et étudié ces dernières années par la communauté scientifique, par son aspect multidisciplinaire qui inclut différents domaines dont : la physique, la chimie médecine, la biologie, etc.

L'intérêt croissant porté à ces systèmes provient des propriétés physiques ou chimiques particulières opérant à cette échelle, très différentes de celles du même matériau à l'état massif ou à l'état atomique.

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. Elles sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle.

Il est clairement établi qu'à cette échelle, le comportement de la matière donne lieu à de nouvelles propriétés fondamentales. Depuis une vingtaine d'années, la communauté scientifique et le secteur industriel s'intéressent au développement des nanomatériaux. Trois grandes familles sont distinguables : les nano-objets (nanoparticules, nanotubes, nano fibres), les matériaux structurés en surface et les matériaux structurés en volume. Différentes méthodes (physique, chimique, biologique) permettent leur fabrication. Un effort important a notamment été porté sur le développement et l'amélioration des méthodes de synthèse permettant l'obtention de nano objets de tailles et de formes contrôlées, pré requis nécessaire à leur organisation et à l'étude de leurs propriétés intrinsèques et collectives. Plus particulièrement, les nanoparticules d'or et d'argent occupent une place importante dans divers domaines de sciences et de technologies en raison de leurs propriétés spécifiques de leur large champ d'application (biologie, médecine, catalyse...etc.). Dans la nature, les nano particules ont été observés dans l'Oreille de mer surnommée Abalone. Ce mollusque marin possède des coquilles ayant des surfaces internes irisées constituées de briques nano structurées de calcium carbonaté assemblées par une colle composée d'un mélange de protéines d'hydrate de carbone.

A cause des briques nano structurées, les fissures provoquées à l'extérieur ne peuvent se propager à l'intérieur de la coquille. Cette architecture prouve que les structures fabriquées naturellement à partir de nanoparticule peuvent être très résistantes [3].



**Figure I.1 :** Surface externe et interne de Coquille de l'oreille de mer (l'Abalone) [3].

Historiquement, la synthèse des nano particules n'est pas aussi récente qu'on imagine, car dans le quatrième siècle après J-C, les artisans romains ont fabriqués des verres qui contenaient des métaux de dimensions nanométriques. Un objet datant de cette période; appelé tasse de Lycurgue se trouve dans un musée à Londres. La tasse, qui représente la mort du roi Lycurgue, est fabriquée à partir de verre qui contient des nano particules d'argent et d'or. La couleur de la tasse change selon l'éclairage : Si elle est éclairée par l'intérieur (lumière transmise), sa couleur devient rouge et si elle éclairée par l'extérieur (lumière réfléchi) sa couleur devient verte.



**Figure I.2 :** La Coupe de Lycurgue éclairée [3].

Dans les églises médiévales, les grandes variétés des belles couleurs des fenêtres, sont dues à la présence dans le verre de nano particules de métal, ayant une taille comparable à la longueur d'onde de la lumière.

Les particules de différentes tailles, dispersent différentes longueurs d'onde de la lumière, donnant au verre différentes couleurs. La figure représente les variétés de belles couleurs des fenêtres en verre, imprégné par des nano particules d'or ou d'argent [3].



**Figure I.3 :** Fenêtres en verre des églises médiévales (nano particule d'argent) [3].

## **1. Le nano :**

### **1.1. Le nano monde :**

Le monde des nanosciences et des nanotechnologies « nano monde » recouvre les objets de taille nanométrique dont certains phénomènes et effets sont inattendus. Ces spécificités leur ouvrent un large éventail d'applications et même si certaines sont déjà autour de nous, leur potentiel de développement est considérable [4].

### **1.2. Qu'est-ce que le nanomètre ?**

Le nanomètre ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ , soit un milliardième de mètre) est l'unité reine du monde des nanosciences et des nanotechnologies.

Un nanomètre, c'est environ :

- 500 000 fois plus fin que l'épaisseur du trait de stylo à bille.
- 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu.
- 100 fois plus petit que la molécule d'ADN [5].

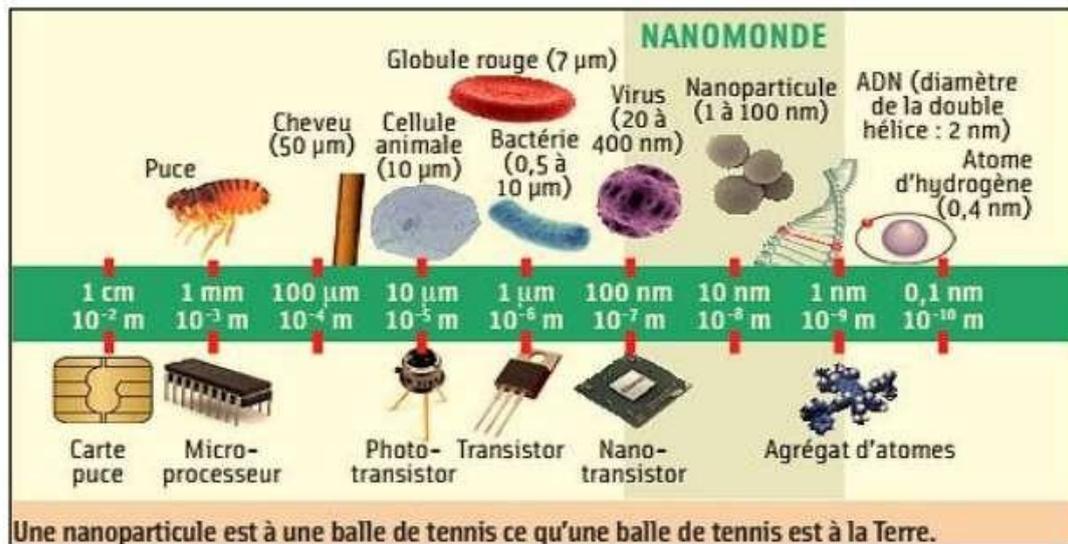


Figure I.4 : Echèle nanométrique[5].

### 1.2.1. Observer à l'échelle nanométrique :

Les microscopes optiques créés en 1605, ne peuvent observer des objets de taille inférieure au micromètre. De nouveaux microscopes, utilisant des techniques différentes, se sont développés depuis plusieurs décennies et requièrent notamment un degré de technicité avancé pour préparer les échantillons d'observation. Le développement des microscopes électroniques à transmission (1931, 1970) a permis de donner des images à l'échelle atomique (1/10 nm) mais nécessite une préparation complexe des échantillons. Le microscope électronique à balayage (1965), bien que moins sensible permet de visualiser rapidement la présence, la forme et la disposition de nano-objets [6].

Des deux outils actuels des nanotechnologies sont le microscope à effet tunnel (ou STM pour Scanning Tunneling Microscope) et le microscope à force atomique (ou AFM pour atomique force microscope). Le microscope à effet tunnel est l'outil essentiel dans l'histoire du développement des nanotechnologies car il fut le premier à permettre l'observation d'objets à cette échelle.

Le microscope à effet tunnel STM fut inventé en 1981 par des chercheurs d'IBM, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, qui reçurent le Prix Nobel de physique pour cette invention en 1986. Ce microscope utilise une pointe métallique extrêmement fine qui se déplace à quelques nanomètres d'une surface conductrice ou semi-conductrice. Le courant électrique qui passe entre cette pointe et cette surface est appelé « courant tunnel ».

On peut enregistrer, par traitement informatique, en fonction de la position de la pointe sur la surface, les variations du courant d'électrons qui franchissent l'espace séparant la pointe de la surface et en déduire la topologie et certaines propriétés. Le microscope à force atomique AFM est un dérivé du microscope STM, qui peut servir à visualiser la topologie de la surface d'un échantillon ne conduisant pas l'électricité, car il mesure une force de contact au lieu d'un courant électrique. Le principe se base sur les interactions (forces de répulsion ionique, forces de Van Der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...) entre les atomes de l'échantillon et une pointe, idéalement atomique, montée sur un micro levier (cantilever). La pointe balaie (scanne) la surface à représenter entraînant la déflexion du cantilever.

Un ordinateur enregistre ce mouvement et peut ainsi reconstituer une image de la surface. Pour effectuer les manipulations à l'échelle nanométrique, deux démarches sont utilisées :

- la méthode dite « descendante » (top-down en anglais),
- la méthode dite « ascendante » (bottom-up en anglais) [7].

### **1.3. Nanosciences :**

Les chercheurs en nanotechnologies eux travaillent quotidiennement sur des molécules d'un milliardième de mètre. Pour cela, ils utilisent des instruments très spéciaux comme le microscope à effet tunnel qui grâce à une pointe métallique très fine, peut se déplacer à quelques nanomètres d'une surface et voir les atomes de la surface. Les nanosciences concernent l'étude des phénomènes observés pour des objets dont la taille est de quelques nanomètres et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique. D'une manière générale la «nanoscience» est l'étude des phénomènes et la manipulation des matériaux aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés diffèrent significativement de celles à plus grande échelle.

## **1.4. Nanotechnologies :**

«Nanotechnologie» est un terme générique qui décrit des applications dans de nombreux domaines scientifiques mais recouvre d'une manière générale la recherche sur les principes et propriétés existant à l'échelle nanométrique.

L'objectif des nanotechnologies consiste à produire des objets ou matériaux inférieurs à 100 nanomètres. C'est-à-dire regroupent tout ce qui touche à la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, dispositifs et systèmes par contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique. Les nanotechnologies relèvent de la recherche appliquée.

Les applications concernées présentent un potentiel économique important dans de nombreux domaines tels que la médecine, la chimie, l'énergie, l'économie des ressources ou encore l'environnement [8].

## **1.5. Nanomatériaux :**

Le 18 octobre 2011, la Commission européenne publie ses recommandations relative à la définition des nanomatériaux (recommandation 2011/696/UE) : « on entend par "nanomatériau" un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm » [9]. Il existe deux grandes familles de nanomatériaux : les nano-objets et Les matériaux nano structurés.

### **1.5.1. Les nano-objets:**

Le terme ne possède toutefois pas une définition unique. Pour certains, un nano-objet est un objet dont toutes les dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre (on entend par là comprises entre 1 et 100 nanomètres). Pour d'autres, Les nano-objets sont des objets dont au moins une des dimensions (longueur, diamètre, épaisseur) est comprise entre approximativement entre 1 et 100 nm. Ils peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes, de couches minces ou de constituants structurels. Les nano-objets sont utilisés soit en tant que tel soit en vue de l'élaboration d'un nouveau matériau [10].

Nous distinguerons : si les 3 dimensions externes sont inférieures à 100 nm : ce sont des nano particules, si deux dimensions externes sont inférieures à 100 nm, ce sont des nano fibres.

Nano fibres creuses : ce sont les nanotubes.

Nano fibres pleines : ce sont les nano tiges.

Nano fibres électriquement conductrices ou semi-conductrices : ce sont les nano fils, si une dimension externe est inférieure à 100 nm, ce sont les nano plaques (sachant que les dimensions externes les plus grandes ne sont pas nécessairement à l'échelle nanométrique) : Nano feuille ; Nano couches ; Nano revêtement.

## 2. Les nanoparticules :

Les nanoparticules sont des nano-objets dont les trois dimensions sont comprises entre un et cent nanomètres. La forme n'a aucune importance dans cette définition. Seul le paramètre de taille doit être respecté. Ainsi, on rencontre des nanoparticules de formes sphériques, oblongues ou encore anguleuses aussi bien sous forme amorphe que cristalline. Certains outils de synthèse (par exemple les torches à plasma) délivrent dans certains cas des nano-objets à l'état vitreux. On peut également citer les fullerènes, qui sont une forme cristalline particulière du carbone pur. Certains fullerènes, tels les « buckyballs » sont de formes sphériques et peuvent dès lors être qualifiés de nanoparticules [8].

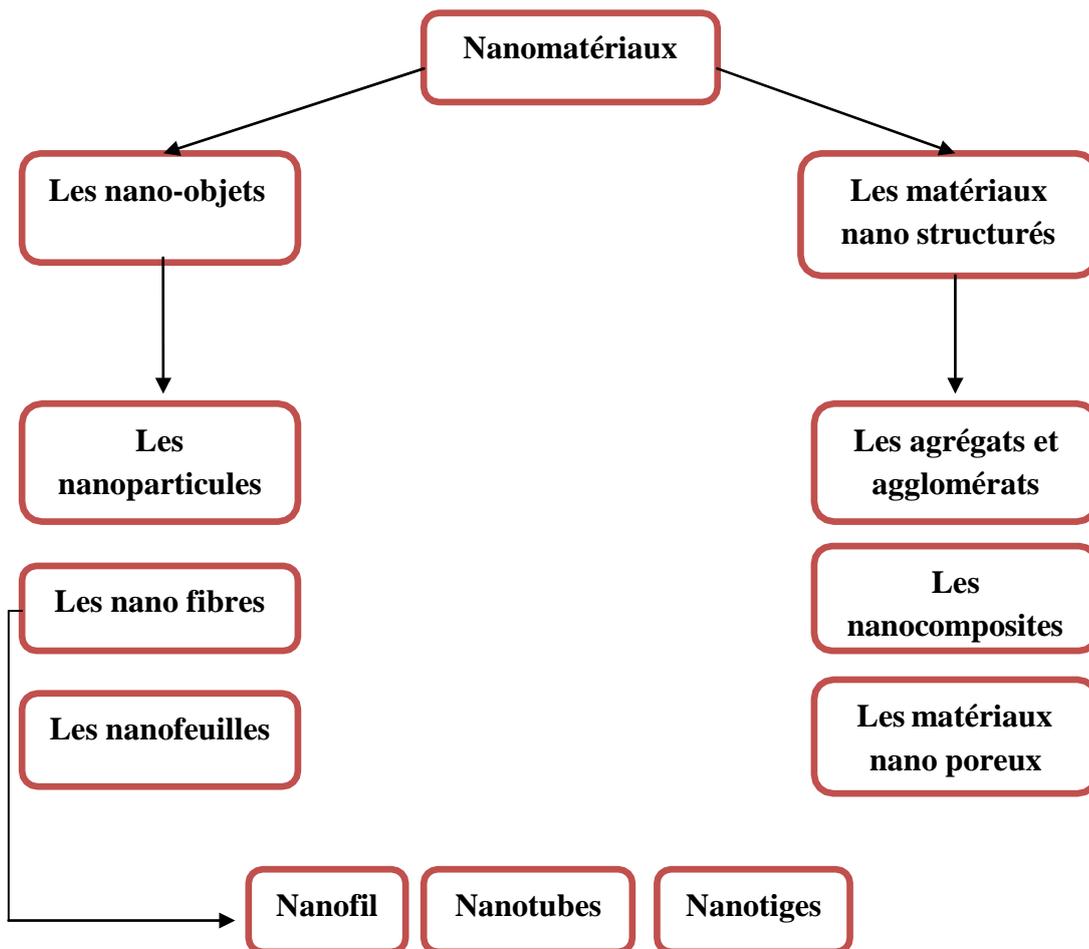


Figure I.5 : Schéma récapitulatif [8].

## 2.1. Différentes formes des nanoparticules :

Par définition les nanoparticules sont des nano-objets dont les trois dimensions sont comprises entre 1 et 100 nanomètres.

Ils peuvent se présenter sous la forme de nano sphère, nano prisme, nano fibres, nano tiges, nano files, Nano feuil ou nanotubes...etc.

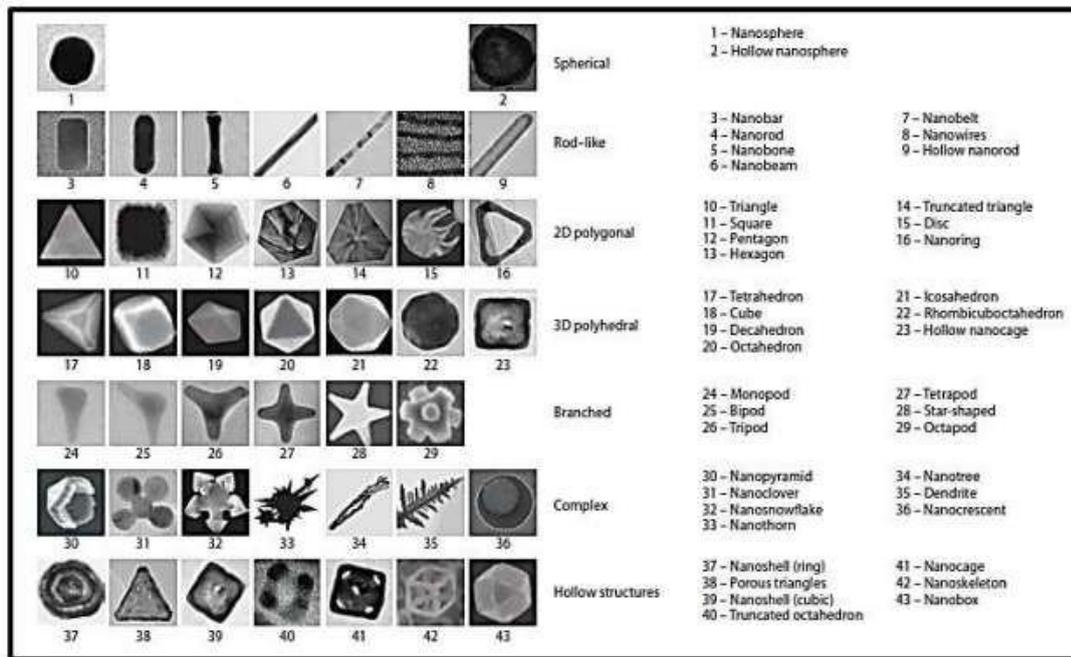


Figure I.6 : Différentes formes des nanoparticules [8].

## 2.2. Origine des nanoparticules :

**2.2.1. Les nanoparticules naturelles :** Présentes dans l'environnement sont produites par les intempéries, les éruptions volcaniques, les incendies, sel de mer, les virus et les poussières végétales.

**2.2.2. Les nanoparticules accidentelles :** qui sont formées involontairement au cours des activités humaines telle que les feux de bois.

**2.2.3. Les nanoparticules artificielles :** produites par l'homme de façon non intentionnelle (les particules ultra fines de la pollution, émission diesel, les fumées de soudures, etc).

### 3. Nanoparticules d'argent :

Les métaux nobles sont les métaux qui sont résistants à la corrosion et à l'oxydation à l'air humide. La liste contient le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'argent, l'osmium, l'iridium, le platine et l'or, par ordre de numéro atomique [11].

Depuis la fin des années 1990, l'utilisation de nanoparticules d'argent connaît un essor extrêmement important en raison de leur réactivité élevée et de leur capacité à libérer progressivement, et de manière contrôlée et durable, les ions  $\text{Ag}^+$ . Aujourd'hui, on assiste à une véritable explosion du marché économique des produits contenant des nanoparticules d'argent. Le marché européen des produits et équipements contenant de l'argent est passé de 30 tonnes environ en 2004 à 130 tonnes en 2010. En 2008, une étude de l'union européenne estimait la production mondiale de nano argent à environ 500 tonnes/an. L'utilisation la plus répandue de l'argent sous forme de nanoparticules correspond à :

L'argent est un agent inorganique sûr non toxique antibactérien utilisé depuis des siècles et est capable de tuer environ 650 types de maladies causant des micro-organismes.

L'argent a été décrit comme étant oligo dynamique en raison de sa capacité à exercer un effet bactéricide à des concentrations de minutes. Il dispose d'un potentiel important pour un large éventail d'applications biologiques tels que agent antifongique (Argent avec le cuivre, est couramment utilisé pour inhiber la croissance bactérienne et fongique dans les élevages de poulets et en post récolte nettoyage des huîtres), des agents antibactériens pour les bactéries résistantes aux antibiotiques, la prévention des infections, la cicatrisation des plaies et anti-inflammatoire. Les ions argent ( $\text{Ag}^+$ ) et ses composés sont hautement toxiques pour les micro-organismes présentant des effets biocides fortes sur de nombreuses espèces de bactéries, mais ont une faible toxicité envers les cellules animales.

Par conséquent, les ions argent, qui sont les composants antibactériens, sont utilisés dans la formulation de composites dentaires en résine, un ciment osseux, de fibres échangeuses d'ions et des revêtements pour des dispositifs médicaux.

Le pansement à base des nanoparticules d'argent a été largement utilisé comme un traitement pour les infections dans les brûlures, les plaies ouvertes et les ulcères chroniques. Les transporteurs nanoparticules d'argent  $\text{Ag}^+$  peuvent être bénéfiques dans la cicatrisation des plaies diabétique et les infections secondaires.

Un autre domaine dans lequel les nanoparticules d'argent ont prouvé leur efficacité celle du contrôle et de la suppression de la croissance bactérienne. Ils ont déjà développé plusieurs applications qui utilisent l'effet bactéricide des nanoparticules d'argent. Les propriétés antibactériennes de l'argent sont documentées depuis 1000 avant JC, quand les récipients en argent ont été utilisés pour préserver l'eau, le nitrate d'argent et La sulfadiazine argentique ont été largement utilisés pour le traitement des brûlures dermiques superficielles et profondes de blessures et pour l'enlèvement des verrues.

Les scientifiques ont découvert que les fluides les plus importants de l'organisme sont de nature colloïdale, les particules en suspension ultrafines. Par exemple sang transporte l'alimentation et de l'oxygène aux cellules du corps. Procédé d'électro-colloïdal (électriques atomes d'argent) est utilisée pour la fabrication de l'argent colloïdal. L'argent colloïdal semble être, un antibiotique naturel puissant et de protection contre les infections. Agissant comme un catalyseur, il désactive l'enzyme qui aurait bactéries unicellulaires, les virus et les champignons ont besoin pour leur métabolisme de l'oxygène.

Ils étouffent sans dommage survenant correspondant aux enzymes humaines ou des parties de la chimie du corps humain. Le résultat est la destruction des organismes pathogènes dans le corps et dans l'aliment [12].

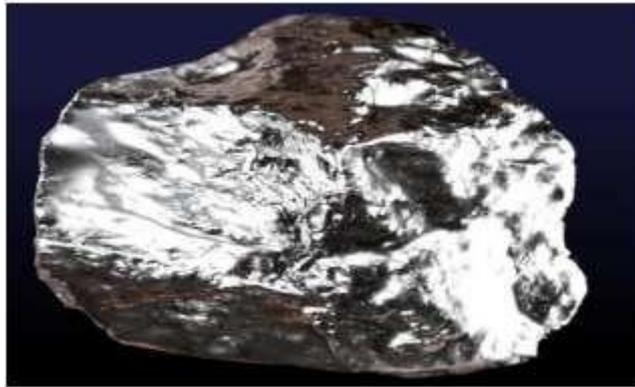
Ces nanoparticules ont également de nombreuses applications dans différents domaines tels que l'imagerie médicale, des nano-composites, filtres, l'administration de médicaments et d'hyperthermie de tumeurs. Nanoparticules d'argent ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs applications étendues dans des domaines tels que les circuits intégrés [13].

Ces nanoparticules peuvent aider les patients diabétiques dans plaies au début de guérison avec des cicatrices minimales. Le nitrate d'argent est toujours un antimicrobien couramment utilisé dans le traitement de plaies chroniques.

#### **4. Définition de l'argent colloïdal :**

L'argent ou argent métal est un élément chimique de symbole Ag et de numéro atomique 47, la masse atomique : 107,87g/mol, le point de fusion de l'argent est de 961,8 °C (1763,2 °F) et sont point d'ébullition est d'environ 2162 (3924 °F), sa densité est 10,49g/cm<sup>3</sup>. L'argent fait partie des métaux dits précieux. En raison de sa rareté relative, de sa ductilité, sa résistance à l'oxydation atmosphérique, de sa malléabilité à température ambiante, il est apprécié à l'état solide pour son éclat blanc gris brillant (voir figure I.7).

Ce métal possède une excellente conductivité électrique et thermique, ce qui explique son usage dans des applications électroniques, électriques : connections des interrupteurs, disjoncteurs, etc. et pour la décoration : paillettes rajoutées à des vernis pour faire scintiller des objets décoratifs.



**Figure I.7 : L'argent [13].**

## **5. Définition des colloïdes :**

Le terme « colloïde » a été employé pour la première fois par Thomas Graham en 1861. Il désigne une substance composée des particules ultra fines (les nanoparticules) suspendues dans un milieu différent. Ces particules peuvent être gazeuses, liquides ou solides. Le milieu peut lui aussi être gazeux, liquide ou solide. Les colloïdes ont de nombreuses formes : des particules liquides ou solides suspendues dans un milieu liquide constituent une émulsion (lait, latex, huile dans de l'eau...), des particules liquides suspendues dans un milieu gazeux forment un brouillard, des particules solides en suspension dans un milieu gazeux forment une fumée.

Pour pouvoir être utilisés par l'organisme, les nutriments doivent passer de l'état cristallin à l'état colloïdal. La taille de ces particules colloïdales est comprise entre 1nm-1 $\mu$ m est une taille intermédiaire entre la taille des ions et petites molécules et celles des Particules macroscopiques. Un vrai colloïde est très stable et a une durée de vie de plusieurs années [1].

## **6. Les avantages du nano-argent :**

Par rapport aux autres métaux nobles en ce qui concerne leurs propriétés physico-chimiques sont les suivants : faible perte de la fréquence optique pendant la propagation du plasmon de surface , non-toxicité, conductivité électrique et thermique élevée, stabilité dans des conditions ambiantes, faible coût par rapport aux autres métaux nobles tels que l'or et le platine, caractère hautement primitif, large absorption de la région visible et de l'IR lointain de la lumière, diffusion Raman améliorée en surface, stabilité chimique, activité catalytique et comportement optique non linéaire . De plus, ils présentent un large spectre d'activité antimicrobienne élevée (activité bactéricide et fongicide) qui attire les scientifiques et les technologues avec beaucoup d'intérêt pour développer des produits désinfectants à base de nano-argent [14].

## **7. Propriétés des nanoparticules :**

Un matériau en vrac a des propriétés physiques constantes indépendamment de sa taille et de sa forme, mais à l'échelle nanométrique, la taille, la sous-structure morphologique de la substance et la forme (ainsi que les rapports d'aspect) sont les principaux facteurs de changement de leurs propriétés biologiques, chimiques et physiques [14].

### **7.1. Propriétés physiques et chimiques de l'Argent :**

L'argent (Ag) est le deuxième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique, c'est un métal noble plus réactif que l'or. Sa résistance mécanique peut être améliorée par addition de cuivre. Il a une excellente conductivité, propriété utilisée en électronique. L'argent métallique se déforme facilement à froid, par martelage ou par étirement et il se cisèle facilement. Les sels d'argent sont photosensibles et sont utilisés en photographie [12].

**Tableau I.1** : Propriétés caractéristiques (physiques) de l'argent.

Propriété	Ag
Configuration électronique	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
Numéro atomique-poids	47 – 107.87
Structure cristalline	CFC
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	10.5
Rayon atomique (nm)	0.153
Première énergie d'ionisation (KJ/mol)	758
Vitesse de Fermi (m/s)	1.39×10 <sup>6</sup>
Energie de Fermi (eV)	5.49
Résistivité électrique (μΩcm)	1.59 (20°C)
Température de fusion (K)	1235.43
Température d'ébullition (K)	248.5
Conductivité thermique (W/m.K)	429
Conductivité électrique (s/m)	63×10 <sup>6</sup>
Potentiel standard (V)	0.779 (Ag <sup>+</sup> /Ag)
Electronégativité	1.93

### 7.2. Propriétés électriques :

Les électrons ne pouvant pas se déplacer librement à l'échelle nanométrique et leur mouvement étant restreint, ce confinement à l'échelle nanométrique a entraîné des modifications des propriétés électriques. Ainsi, les matériaux conducteurs /semiconducteurs en vrac se comportent comme des supraconducteurs ou des conducteurs à l'échelle nanométrique. De même, le nano-or/nano-argent (de taille inférieure à 10 nm) ne peut pas conduire l'électricité [14].

### 7.3. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des nanomatériaux dépendent également de leur taille. Les électrons ne peuvent pas se déplacer librement à l'échelle nanométrique et sont limités. Le confinement des électrons les fait réagir différemment à la lumière. L'or semble doré à l'échelle macroscopique, mais les particules d'or nanométriques sont rouges.

Les particules d'oxyde de zinc nanométriques ne diffusent pas la lumière visible, alors que les particules d'oxyde de zinc en vrac sont utilisées comme écran solaire car elles diffusent la lumière visible et apparaissent blanches. Les points quantiques changent d'aspect optique à mesure que la taille des particules diminue, créant ainsi différentes couleurs [14].

#### **7.4. Propriétés de surface :**

Les propriétés dominées par la surface, telles que le point de fusion, le taux de réaction, l'action capillaire et l'adhésion, sont contrôlées par leur surface et en raison de la surface élevée des nanomatériaux, nanoparticules d'argent - Fabrication, caractérisation et applications, ces propriétés présentent des changements radicaux par rapport à leurs homologues en vrac. À l'échelle macro, l'or a un point de fusion de 1064°C, mais en diminuant la taille des particules de 100 à 10 nm de diamètre, sa température de fusion chute jusqu'à 100°C. Lorsque la taille est réduite à environ 2 nm, le point de fusion diminue de moitié par rapport au point de fusion à l'échelle macroscopique [14].

#### **7.5. Propriétés mécaniques :**

Au niveau nanométrique, on observe des changements dans les propriétés mécaniques du matériau, comme le module de Young, la résistance à la traction (quatre fois plus grande), une déformation plastique plus faible, une plus grande dureté, une plus grande fragilité, des déformations aux joints de grains, une diminution de l'allongement, une plus faible densité des moments de dislocation, une augmentation de la courte distance des moments de dislocation [14].

#### **7.6. Propriétés magnétiques :**

Pour les matériaux nano magnétiques, chaque spin se comporte comme un petit aimant pour les nanomatériaux. L'interaction entre les spins voisins est dominée par l'interaction d'échange de spin. Habituellement, la plupart des matériaux ont  $J < 0$  et sont non magnétiques (paramagnétiques ou diamagnétiques) par nature. Tout comme les paramagnétiques, les nano super paramagnétiques reviennent à une magnétisation nulle après suppression du champ. Cela se produit en raison de leur petite taille et non en raison de l'échange intrinsèquement faible entre les moments individuels [14].

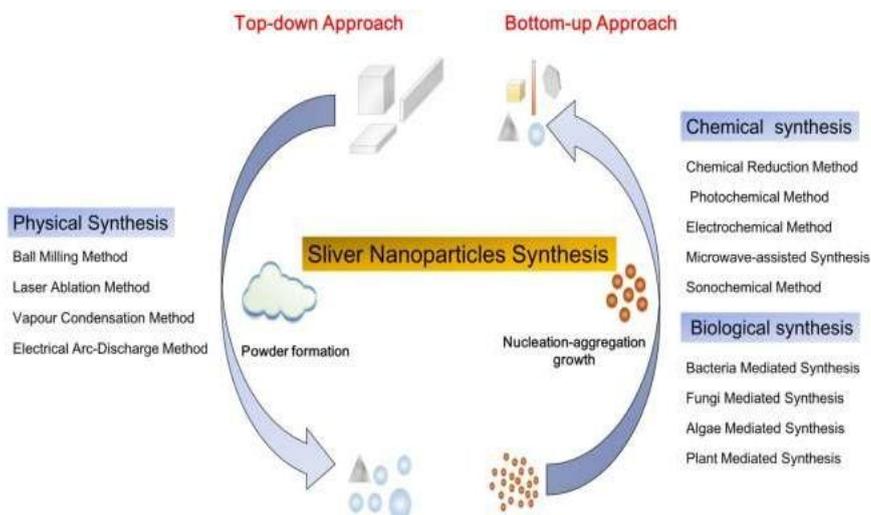
## 8. Pourquoi les nanoparticules d'argent sont-elles préférées aux autres nanoparticules disponibles ?

Les nanoparticules métalliques (MNP) présentent des propriétés physico-chimiques nouvelles et liées à leur taille, significativement différentes de celles de leurs homologues en vrac. Les propriétés uniques des MNP ont été un ambassadeur de leurs utilisations potentielles en médecine, catalyse, optique, cosmétique, énergies renouvelables, encres, microélectronique, imagerie médicale, remédiassions environnementale et dispositifs biomédicaux.

En outre, les Ag-NPs présentent un large spectre d'activité bactéricide et fongicide. Par conséquent, l'utilisation des MNP est devenue exceptionnellement tendance pour une large gamme de biens de consommation, y compris les plastiques, les savons, les pâtes, les aliments et les textiles, afin d'améliorer leur valeur marchande. Parmi la vaste gamme de nanoparticules métalliques, les nanoparticules d'argent (Ag-NPs ou nano-argent) ont été les plus populaires, en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques uniques par rapport à leurs homologues à grande échelle [14].

## 9. Différents méthodes de synthèses d'argent colloïdal :

Les méthodes de synthèse des nanoparticules (NPs) sont principalement divisées en deux processus : descendant et ascendant (figure I.8).



**Figure I.8 :** Différentes méthodes de synthèses [15].

Synthèse des nanoparticules d'argent : approche descendante et approche ascendante, c'est-à-dire méthode de synthèse physique, méthodes de synthèse chimique et biologique, séparément.

Le site approche descendante se réfère à la formation de nanoparticules métalliques à partir de matériaux en vrac, tandis que l'approche ascendante se réfère à la croissance d'amas complexes et à l'obtention de nano particules à partir de composants moléculaires.

L'approche descendante se réfère à la formation de NPs métalliques à partir de matériaux en vrac en utilisant diverses forces physiques pour synthétiser les NPs, telles que l'énergie mécanique utilisée pour le broyage à billes, le concassage et le broyage ; l'énergie électrique utilisée dans la méthode de décharge par la méthode de décharge électrique à l'arc et la méthode d'ablation au laser et l'énergie thermique utilisée dans la méthode de condensation de la vapeur. Ces approches permettent d'obtenir des NPs d'une taille comprise entre 10 et 100 nm de taille. L'approche descendante, principalement la méthode physique, permet d'obtenir des nanoparticules pures, sans additifs chimiques. Les NPs synthétisées par méthode physique peuvent présenter une distribution uniforme de la taille des particules et une grande pureté. Bien que l'approche physique ne contient pas de réactifs chimiques qui peuvent nuire à l'homme et à l'environnement.

D'empêcher l'agglomération en raison de l'absence de stabilisateurs ou d'agents de coiffage. En outre, ces méthodes nécessitent un équipement complexe et de l'énergie externe dans le processus. L'approche ascendante implique la construction de clusters complexes pour obtenir des NPs à partir de composants moléculaires en moléculaires en utilisant des processus de nucléation et de croissance. Les approches ascendantes couramment utilisées comprennent la synthèse chimique et la synthèse biologique, qui peuvent toutes deux Les approches ascendantes couramment utilisées comprennent la synthèse chimique et la synthèse biologique, qui permettent toutes deux d'obtenir des NP en réduisant le sel précurseur. Le site La synthèse chimique peut être couplé à des énergies alternatives, telles que la synthèse photochimique, électrochimique, assistée par micro-ondes et sono chimique. Bien que la méthode chimique soit utilisée pour obtenir rapidement différentes formes de NPs, l'utilisation d'additifs chimiques dangereux peut additifs chimiques nocifs peut limiter les applications médicales des NPs. Pour pallier les inconvénients de la méthode chimique, la méthode biologique a été considérée comme une option alternative. La méthode biologiques appuie généralement sur des substances macromoléculaires dans les bactéries, les champignons et les algues, telles que les exo polysaccharides, la cellulose et les enzymes, et les composants organiques des extraits de plantes, tels que enzymes, alcool, flavonoïdes, alcaloïdes, quinine, trapézoïdes, composés phénoliques.

La synthèse biologique est une méthode économique, écologique, respectueuse de l'environnement, simple et fiable, mais les composants à la surface de nanoparticules doivent être pris en compte de manière adéquate dans l'application. Sur la base de ces deux approches, les méthodes fréquemment utilisées pour synthétiser les AgNPs y compris les méthodes physiques, chimiques et biologiques sont discutées dans le présent document [15].

### **9.1. Méthode physique :**

La synthèse physique des AgNPs implique des procédés mécaniques et des procédés à base de vapeur. Des énergies sont utilisées pour réduire la taille des particules, notamment l'énergie mécanique (méthode de broyage à billes), l'énergie électrique (méthode de décharge d'arc électrique), l'énergie lumineuse (méthode d'ablation au laser) et l'énergie thermique (dépôt physique en phase vapeur). L'énergie thermique (dépôt physique en phase vapeur)] (tableau I.2).

Au cours du broyage des billes, les collisions à grande vitesse entre des billes rigides, telles que les céramiques silex, les galets et les aciers inoxydables, peuvent produire des localisées, qui broient le métal en poudres très fines. La méthode de décharge électrique à l'arc peut obtenir des NP par le biais d'un dispositif de décharge en arc sous courant continu (CC).

Le dispositif utilise la poudre en tant qu'anode et les électrodes sont immergées dans des liquides diélectriques tels que des hydrocarbures, des gaz inertes liquides et de l'eau désionisée. L'ablation au laser La méthode d'ablation au laser fait référence à l'ablation d'une plaque de métal par un laser à haute puissance. La cible métallique absorbe l'énergie du faisceau laser et les photons, puis la nucléation et la croissance des particules métalliques pendant le processus de refroidissement du panache de plasma et finalement la synthèse de NPs. La pulvérisation et l'évaporation sont deux procédés dans le dépôt physique en phase vapeur. La pulvérisation consiste à bombarder un matériau de revêtement cible avec une charge électrique à haute énergie pour pulvériser un atome ou une molécule qui peut être déposé sur le substrat. L'évaporation consiste à chauffer le matériau de revêtement jusqu'au point d'ébullition dans un environnement sous vide et s'évaporer, et le matériau évaporé monte dans la chambre à vide et se condense sur le substrat. Bien que la synthèse physique puisse produire des AgNPs à grande échelle, les AgNP peuvent s'agréger et former des particules de grande taille qui affecteront les processus ultérieurs. Afin d'éviter la réaggrégation des AgNPs, certains stabilisateurs sont utilisés pour obtenir des AgNPs colloïdaux stables, Par exemple, la poly vinylpyrrolidone (PVP) peut être utilisé comme électrolyte et stabilisateur dans la synthèse des AgNPs par ablation laser. Notre équipe a préparé des particules d'argent recouvertes de fructose comme stabilisateur, peuvent être stables pendant une longue période.

En résumé, la méthode physique peut produire rapidement des NPs de taille uniforme et une grande pureté, mais un équipement complexe et de l'énergie externe sont nécessaires [15].

### **9.1.1. Méthode de broyage à billes :**

La technique de broyage mécanique à boulets consiste à mettre billes de broyage et des matériaux métalliques avec un rapport de masse spécifique ainsi que du gaz (air ou gaz inerte) dans un conteneur qui tourne à grande vitesse. La durée du broyage, la vitesse de rotation et le milieu atmosphérique dans le processus de broyage à boulets jouent un rôle essentiel dans la morphologie des matériaux métalliques. Un temps de broyage approprié est étroitement lié à la production de particules d'une taille satisfaisante. Plus la taille des particules est petite plus l'énergie de surface est élevée, les particules préfèrent donc s'agréger.

La température de la poudre dans le processus de broyage influence la diffusivité et la phase des nanoparticules. D'une manière générale, une température de la poudre tend à synthétiser des composés intermétalliques, tandis qu'une température plus basse tend à obtenir des phases amorphes et nanocristallines [15].

### **9.1.2. Méthode de décharge à l'arc électrique :**

L'appareil de décharge par arc électrique consiste en une alimentation en courant continu entre deux tiges d'argent, qui sont immergées dans des liquides diélectriques. Pendant le processus de décharge en arc, l'électrode d'argent est attaquée dans le milieu diélectrique, et la surface de l'électrode d'argent est vaporisée en raison de l'effet de serre d'argent est vaporisée en raison de la haute température élevée près de l'électrode. Par la suite, la vapeur d'argent est condensée en AgNPs et suspendue dans le liquide diélectrique. Cet appareil permet d'obtenir des AgNPs pures avec un dispositif simple et peu coûteux [15].

### **9.1.3. Méthode d'ablation par laser :**

La méthode d'ablation par laser consiste à utiliser un laser pulsé pour chauffer instantanément le métal en vrac cible immergé dans de l'eau ou un solvant organique pour former un panache de plasma, suivi par la nucléation et la croissance des particules métalliques pendant le processus de refroidissement du panache de plasma et pour finalement former des amas à l'échelle nanométrique. Pendant le processus d'ablation au laser, les nanoparticules peuvent absorber photons par de multiples voies, notamment les excitations plasmoniques, les transitions interbandes et l'absorption multiphotonique, qui sont étroitement liées au le temps d'impulsion, la longueur d'onde du laser et la fluence du laser. Ces facteurs Ces facteurs, ainsi que le type de milieu aqueux, peuvent affecter les caractéristiques des NPs.

Différentes conditions de synthèse, telles que la fluence laser d'impulsion, ainsi que le type de solvant, peuvent affecter la taille des NPs. L'ajout de stabilisateurs organiques tels que le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et le PVP peut améliorer la dispersibilité des NPs d'Ag. Cependant, il est difficile pour la méthode d'ablation au laser de contrôler la distribution de taille des NPs [15].

#### **9.1.4. Méthode de dépôt physique en phase vapeur :**

Les procédés de base et les plus couramment utilisés pour le dépôt physique en phase vapeur les plus couramment utilisés sont divisés en deux catégories générales : l'évaporation à l'arc et la pulvérisation cathodique.

Le premier se réfère à l'utilisation d'une source d'arc cathodique dans une chambre à vide ou dans des gaz de protection pour obtenir de la vapeur de métal et la déposer sur un matériau de revêtement cible pour former une couche mince et adhérente en métal pur ou en alliage. Au cours de ce processus, la vapeur métallique hautement ionisée génère un plasma. Ce dernier fait référence à l'utilisation d'une charge électrique à haute énergie pour bombarder le matériau de revêtement cible et déposer du métal sur la surface, le matériau de revêtement cible et déposer du métal sur le substrat. Dans ce processus, les ions et les atomes énergétiques percutent les atomes et les éjectent mécaniquement du matériau cible. Récemment, notre équipe a réussi à synthétiser avec succès un type de très petites particules d'argent qui atteignaient pour la première fois l'échelle du Ångstrom (Å) grâce à un système d'évaporation-condensation développé par nos soins. Un fil d'argent pur a été introduit dans une chambre d'explosion remplie de gaz protecteur Argon, suivie d'une haute tension de 25 kV lorsque le fil contact avec la plaque d'électrode positive. Le fil d'argent a explosé et s'est évaporé pour donner de la vapeur d'argent plasma. Ensuite, la vapeur d'argent a été rapidement refroidie et s'est coagulée pour former des particules d'argent dans la chambre de avec un refroidisseur d'eau à 0-4 °C. Des dispositifs de démagnétisation et d'ultrasons à haute intensité ultrasons et de démagnétisation de haute intensité ont été utilisés successivement pour empêcher la ré-agglomération des particules d'Ag pour éviter la ré-agglomération des particules. En conclusion, la méthode de dépôt physique en phase vapeur physique en phase vapeur permet d'obtenir des AgNPs pures et dispensables avec une petite taille de particule, mais des dispositifs compliqués et l'énergie externe sont nécessaires[15].

## **9.2. Méthode chimique :**

La synthèse chimique est actuellement la méthode la plus courante pour synthétiser les AgNPs.

Le procédé processus implique la réduction d'Ag<sup>+</sup> (fourniture par précurseur de sel d'argent) en argent élémentaire (AgNPs) par transfert d'électrons dans certaines conditions. En général, la synthèse chimique peut être favorisée par agents réducteurs tels que le borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>) et le citrate de sodium (TSC). La méthode chimique peut être combinée avec des sources d'énergie externes pour préparer des AgNPs, telles que les méthodes photochimiques, électrochimiques, assistées par micro-ondes et sono- chimiques etc. Parmi ces méthodes, le processus de génération des AgNPs peut être divisé en deux parties : la nucléation et la croissance.

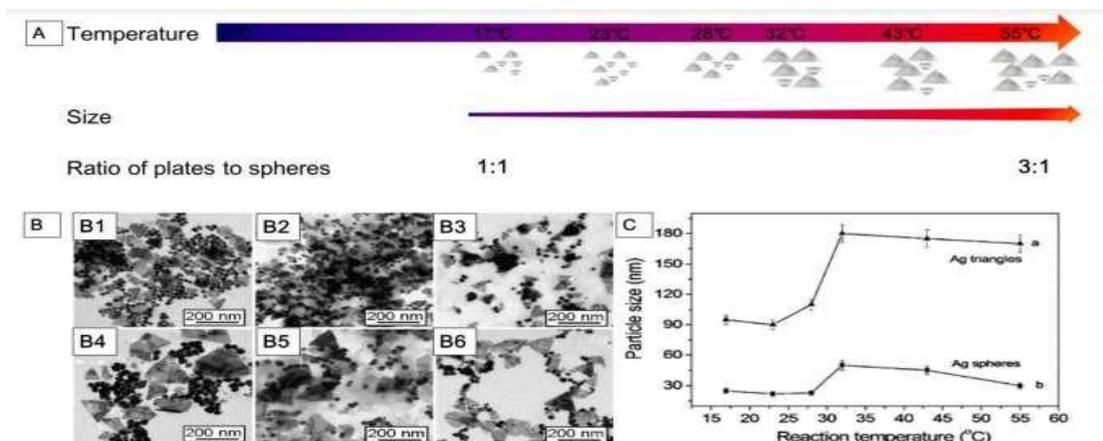
La concentration de monomères dans la solution dépasse rapidement le niveau critique de sursaturation et déclenche une concentration de monomères dans la solution s'élève rapidement au-dessus du niveau critique de sursaturation et déclenche la nucléation en rafale et la précipitation. Le site La précipitation du monomère forme le noyau et le processus de nucléation répétitif favorise la formation d'un noyau et la naissance continue de nouvelles graines. Au fur et à mesure de la formation des graines, la concentration de monomère chute en dessous du niveau critique de sursaturation. Après la nucléation, l'augmentation l'ajout de monomère induit la croissance des noyaux et forme des NPs de plus grande taille. Pendant le processus de synthèse, des stabilisateurs tels que le PVP et le CTAB sont généralement utilisés pour stabiliser et disperser les AgNPs. Même si la méthode chimique des AgNPs est une méthode fiable, à haut rendement et rapide à mettre en œuvre et contrôlable, il faut noter que les produits chimiques utilisés dans cette méthode peuvent causer une pollution de l'environnement.

### **9.2.1. Méthode de réduction chimique :**

La réduction chimique est une méthode fiable pour préparer des AgNPs colloïdales dans des solutions organiques ou dans l'eau. Des AgNPs avec des formes désirées peuvent être obtenues par méthode de réduction chimique, telles que la nano sphère, nano prisme, nano plate, nano fil, nano cube, et nano rod. La méthode de réduction chimique comprend trois composants : un précurseur de sel, un agent réducteur et un stabilisateur. Les précurseurs d'argent peuvent être efficacement réduits efficacement en AgNPs par différents agents réducteurs en présence d'un stabilisateur. Il existe plusieurs alternatives précurseur d'argent fournissant continuellement des monomères pour la nucléation, tels que le nitrate d'argent, l'argent ammoniac (c'est-à-dire le réactif de Tollens), le sulfate d'argent, et le chlorate d'argent.

Les agents réducteurs fréquemment utilisés peuvent affecter la croissance des noyaux, notamment  $\text{NaBH}_4$ , hydrazine, N, N- diméthylformamide, TSC, l'acide ascorbique, l'éthylène glycol, les polysaccharides et le formaldéhyde. Les types et le rapport des précurseurs et des réducteurs, ainsi que la température et le pH de la solution, peuvent influencer les caractéristiques des AgNPs. La nucléation et la croissance ultérieure des particules dans le processus de réduction chimique peuvent être contrôlées en alternant les composants et en ajustant les paramètres de réaction. Par exemple, Jiang et al ont étudié le rôle de la température dans la synthèse des AgNPs par la méthode de réduction chimique (Figure I.9). Dans la gamme de température de réaction de 0 à 55 °C, la basse température a considérablement ralenti la génération de noyaux et la croissance, par conséquent, il a fallu plus de temps pour compléter la réduction de l'AgNPs, un temps plus long pour compléter la réduction des précurseurs. De 17 à 55 °C, la vitesse de réaction a augmenté avec température croissante, ainsi que la taille de la nanoparticule (Figure I.9A, I.9B).

Il y a eu un saut de taille dans la réaction synthèse à environ 32°C, c'est-à-dire que la taille des nanoparticules a augmenté rapidement d'environ 90 à 180 nm pour la longueur du bord des AgNPs de la plaque et de environ 25 à 48 nm pour le diamètre des AgNPs sphériques (Figure I.9C). Le rapport entre les nanoparticules plates et sphériques pourrait dépendre fondamentalement de la quantité de structures monocristallines et jumelles formées lors du processus de nucléation. Dans cette expérience, la quantité de nanoparticules d'Ag sphérique a diminué alors que les plaques ont augmenté avec l'augmentation de la température. Le rapport de la plaque aux AgNPs sphériques était 1:1 à 17 °C, tandis que 3:1 à 55 °C (Figure I.9A) [15].



**Figure I.9 :** Méthode de réduction chimique [15].

### **9.2.2. Méthode photochimique :**

La méthode photochimique se réfère à la réduction des précurseurs en AgNPs sous illumination. Le site précurseurs d'argent et la solution dans la région lumineuse produisent des radicaux libres réduits et des ions hydratés qui peuvent réduire directement  $\text{Ag}^+$  en Ag in situ. Les sources de lumière impliquées dans la méthode photochimique comprennent la lumière ultraviolette, la lumière solaire et la lumière laser, parmi lesquelles la lumière ultraviolette est la plus utilisée. La source, l'intensité et la longueur d'onde de la d'onde de la lumière et le temps d'irradiation peuvent affecter la synthèse d'AgNPs. Par exemple, la prolongation du temps d'irradiation et l'augmentation de l'intensité d'irradiation pendant la synthèse photochimique peut favoriser la réduction d' $\text{Ag}^+$ . La méthode photochimique présente l'avantage unique de synthétiser des nanoparticules hautement dispersibles situ dans la région d'illumination.

Par conséquent, la méthode photochimique permet d'obtenir des AgNPs à la surface de différents supports divers milieux, tels que les films polymères, le verre et les cellules qui sont éclairés. La méthode photochimique nécessite un équipement relativement simple et peut être réalisée à température ambiante sans agents réducteurs agents réducteurs puissants. Les réactions peuvent être terminées ou atténuées en arrêtant l'illumination [15].

### **9.3. Méthode électrochimique :**

La méthode électrochimique peut former un potentiel électrique dans l'électrolyte et réduire  $\text{Ag}^+$  en Ag.

La nucléation et la croissance des AgNPs se produisent presque simultanément sous le champ électrique externe.

La méthode électrochimique peut synthétiser des AgNPs de différentes tailles en ajustant la densité de courant, différentes tailles en ajustant la densité de courant. En outre, les types d'électrodes, les électrolytes et les solvants sont également importants pour la synthèse des PNA de différentes tailles contrôlée. Dans le processus de synthèse, l'augmentation de la concentration du précurseur et une intensité de courant accrue, ainsi qu'un temps de mise en œuvre prolongé, permettront d'obtenir plus de AgNPs avec une taille plus petite .Pour obtenir des AgNPs dispersées et dispersées et stables, des stabilisateurs et des agents de coiffage sont additifs facultatifs. L'encombrement stérique formé par ces additifs empêchera l'agrégation des AgNPs. La méthode électrochimique présente les avantages suivants: contrôle facile de la réaction, conditions de réaction douces et d'une moindre pollution de l'environnement [15].

#### **9.4. Méthode assistée par micro-ondes :**

La méthode assistée par micro-ondes consiste à le chauffage du précurseur d'argent par irradiation aux micro-ondes, ce qui peut favoriser la génération de noyaux sur place .Plusieurs facteurs peuvent influencer la synthèse assistée par micro-ondes des AgNPs, y compris la concentration du précurseur et le type de stabilisateur stabilisant, la puissance absorbée et le temps d'irradiation des micro-ondes, la constante diélectrique, l'indice de réfraction du milieu et la chiralité des agents réducteurs .milieu et la chiralité des agents réducteurs .L'eau et l'alcool sont des milieux idéaux pour le chauffage par micro-ondes stabilisateur en raison de leurs pertes diélectriques élevées .Par exemple, les molécules polaires telles que H<sub>2</sub>O tentent de d'orienter le champ électrique dans les micro-ondes. Lorsque molécules dipolaires tentent de se réorienter par rapport à un champ électrique alternatif, elles perdent de l'énergie sous forme de chaleur qui peut contribuer à la réduction de l'Ag<sup>+</sup>.

La méthode assistée par micro-ondes présente les avantages suivants : haut rendement de conversion énergétique, gain de temps de la propreté et de la commodité peut être utilisée pour obtenir une production à grande échelle de dispersives [15].

#### **9.5. Méthode sono chimique :**

La méthode sono chimique fait référence à l'effet de cavitation généré par l'irradiation ultrasonique qui produit un point chaud local et favorise la synthèse d'AgNPs. La haute pression instantanée et le micro jet générés par l'irradiation ultrasonique peuvent mélanger uniformément la solution et générer des bulles, qui peuvent s'effondrer soudainement lorsque les bulles grossissent. La compression adiabatique de la phase gazeuse dans la bulle crée un point chaud local qui accélère le contact de l'Ag<sup>+</sup> avec l'agent réducteur et le réduit rapidement en AgNPs. Les ultrasons empêchent l'agglomération des nanoparticules dans la solution aqueuse pour diminuer la taille des AgNPs. Outre la température élevée, d'autres facteurs comme la pression, le pH, le micro jet à grande vitesse, et le taux de refroidissement élevé peuvent également contribuer au processus de synthèse. En résumé, la méthode sono chimique est une technique simple, économique et respectueuse de l'environnement pour la préparation de produits chimiques [15].

#### **9.6. Méthode biologique :**

Au cours des dernières décennies, une variété de synthèses biologiques d'AgNPs à l'aide de micro-organismes et de plantes a été réalisée pour la synthèse biologique des AgNPs développées.

Les microorganismes peuvent développer des gènes de tolérance aux métaux et une capacité de bioconcentration des métaux pour survivre dans un environnement extrême riche en argent. Ces mécanismes évolutifs adaptatifs comprennent la modification et la diminution de la cytotoxicité du métal et la formation d'AgNPs qui en résulte. Les AgNPs peuvent être considérées comme un "sous-produit" du mécanisme de résistance des microorganismes contre l'Ag<sup>+</sup> libre. La synthèse médiée par les plantes peut réduire Ag<sup>+</sup> à Ag en utilisant des groupes fonctionnels tels que O-H et =C-H dans les composants organiques et leurs dérivés contenus dans les plantes, extraits de parties de plantes. Les parties de plantes couramment utilisées sont l'écorce, la racine, les feuilles, la fleur, le fruit, la tige, la graine et le rhizome. Dans le processus de biosynthèse, divers composants biologiques agissent comme des agents réducteurs, tels que l'exopolysaccharide, les peptides, la nitrate réductase, les cofacteurs réducteurs, les cytochromes de type c, etc.

Cytochromes, séparés des micro-organismes, et l'amidon, la cellulose, la chitine, la dextrine, les alginates, séparés des plantes.

Cependant, les composants organiques dans la biosynthèse des AgNPs nécessitent d'être étudiés plus en profondeur en raison de leur interaction complexe avec les AgNPs et de la diversité des plantes. Par rapport aux méthodes physiques ou chimiques, la méthode biologique peut être réalisée à température et pression normales et éviter l'utilisation d'additifs toxiques ou dangereux. Dans cette partie, nous présenterons plusieurs approches de synthèse microbienne et végétale d'AgNPs, ainsi que les mécanismes impliqués dans ces processus [15].

### **9.6.1. Synthèse à médiation bactérienne :**

Depuis que Tanja Klaus et al ont rapporté pour la première fois le phénomène d'agrégation des AgNPs dans *Pseudomonas stutzeri* AG259 en 1999, une série de bactéries, tant que Gram-négatives et Gram-positives, ont été examinées pour la synthèse d'AgNP.

La propriété des bactéries de survivre dans un environnement extrême riche en argent pourrait contribuer à l'accumulation de AgNPs. En fonction de l'emplacement de la distribution des nanoparticules, les AgNPs peuvent être synthétisées de manière intracellulaire ou extracellulaire en utilisant de la biomasse, du surnageant, des extraits acellulaires et des composants dérivés de la bactérie. Parmi ces deux modes la méthode extracellulaire est avantageuse par rapport à la méthode intracellulaire en raison de la facilité de récupération des AgNPs.

Les capacités et les mécanismes des souches utilisées dans la biosynthèse des AgNPs sont différentes les unes des autres en raison des substances organiques.

Diverses substances organiques présentes dans les bactéries peuvent être utilisées comme agents réducteurs, comme les exo polysaccharides, les peptides, les réductases, les cofacteurs, les cytochromes de type c et les gènes de résistance à l'argent. Parmi ceux-ci, plusieurs enzymes ont été impliquées dans la synthèse des AgNPs, telles que la nitrate réductase et le lactate déshydrogénase ; et des peptides avec des acides aminés particuliers, tels que la méthionine, la cystéine, la lysine et l'arginine, peuvent se fixer sur la surface des noyaux et agir comme agents réducteurs. Le nitrate réductase, une sorte d'enzyme dépendante du NADH, a attiré plus d'attention dans la synthèse des AgNPs par les bactéries.

Le nitrate réductase peut participer à la chaîne de transport d'électrons et crée ensuite un environnement réducteur miniature en transférant des atomes d'hydrogène. L'enzyme gagne un électron à partir du NADH, l'oxyde en  $\text{NAD}^+$ , et subit une oxydation pour réduire les ions d'argent en AgNPs. Certaines substances organiques également agir comme des stabilisateurs et des agents de coiffage pour les AgNPs afin de prévenir l'agrégation des particules pour empêcher l'agrégation des particules. Le site mécanismes de la synthèse des AgNPs par des bactéries doivent encore être explorés plus avant. En conclusion, La synthèse des AgNPs à médiation bactérienne est une méthode simple, efficace et respectueuse de l'environnement [15].

### **9.7. Synthèse à médiation fongique :**

La synthèse des AgNPs à l'aide de champignons est une approche efficace et directe. Selon l'emplacement des nanoparticules, la synthèse Médie par les champignons permet d'obtenir des AgNPs intracellulaires et extracellulaires en utilisant respectivement des mycéliums et des filtrats exempts de cellules fongiques et le filtrat acellulaire de champignon respectivement.

Par rapport à la synthèse intracellulaire, des AgNPs à l'aide de champignons est préférée en raison des avantages de la collecte et du traitement en aval. De nombreux champignons, grâce à leurs capacités uniques de bioconcentration des métaux, de haute tolérance dans l'environnement riche en métaux, croissance mycélienne rapide, sécrétion de diverse sécrétion d'enzymes extracellulaires, et leur viabilité économique, sont sélectionnés pour la biosynthèse des AgNPs, tels que *Fusarium oxysporum*, *Trichoderma*. Cependant, certains champignons, tels que F sont reconnus comme étant potentiellement pathogènes, ce qui peut entraîner un risque sanitaire lors d'applications ultérieures. Alors que les AgNPs synthétisées par la méthode extracellulaire à l'aide de l'extrait fongique peuvent être purifiées en lavant ou en précipitant les composants fongiques inutiles.

Divers composants organiques des champignons jouent un rôle important dans la synthèse des AgNPs, comme la nitrate-dépendante réductase dépendant des nitrates, les xylanases, les naphthoquinones et les anthraquinones et la quinone anthraquinones, et les dérivés de la quinone de ces deux derniers, sont impliqués dans la réduction du précurseur d'argent. En outre, certaines protéines sécrétées par les champignons peuvent être utilisées comme agents de coiffage pour former des AgNPs de forme contrôlée. Diverses conditions d'incubation peuvent influencer les caractéristiques des AgNPs, telles que les types de sources de carbone et d'azote, la température et la source de lumière. En conclusion, la synthèse des AgNPs par les champignons est une méthode biologique pratique, efficace peu coûteuse et économe en énergie. Cependant, la réduction des agents pathogènes potentiels à la surface des AgNPs doit être envisagée pour obtenir des produits sûrs [15].

### **Synthèse Médie par les algues :**

Les algues, qui constituent l'une des ressources vivantes côtières renouvelables ont reçu une attention dans la biosynthèse de matériaux nanométriques au cours des nanométriques ces dernières années. Les algues contiennent une variété de matières organiques biologiquement actives, telles que glucides, polysaccharides, enzymes, protéines, vitamines, pigments et métabolites secondaires. Ces composés organiques abondants font des algues un candidat idéal pour la biosynthèse des AgNPs.

Ces matières organiques actives peuvent être utilisées comme agents réducteurs pour former des AgNPs de taille et de forme contrôlées, dont des sphères, des triangles, des cubes, des tiges, des fils, hexagones, pentagones et fils. Les rôles de nombreuses algues dans la biosynthèse des AgNPs sont vérifiés, y compris Cyanophyceae, Chlorophyceae, Phaeophyceae, Rhodophyceae. Ces études soutiennent les algues comme une bio ressource prometteuse pour la synthèse d'AgNPs de différentes formes et tailles. Les biomolécules dans les extraits d'algues, comme les acides aminés, les protéines et les polysaccharides sulfatés, peuvent également agir comme stabilisateurs ou agents de coiffage dans la biosynthèse d'AgNPs avec des propriétés variables. Les facteurs spécifiques impliqués dans la synthèse des AgNPs par les algues sont nécessaires pour être identifiés et déterminés, y compris le rapport entre le précurseur d'argent à l'extrait d'algues, le pH du mélange, le temps d'incubation et la température. En conclusion, la biosynthèse d'AgNPs en utilisant un extrait d'algues fournit une méthode facile, durable et écologique. Diverses algues peuvent être considérées comme des candidats pour la biosynthèse des AgNPs en raison de leurs propriétés uniques de croissance rapide, de forte capacité d'accumulation de métaux et d'un contenu organique abondant [15].

## 9.8. Synthèse par les plantes :

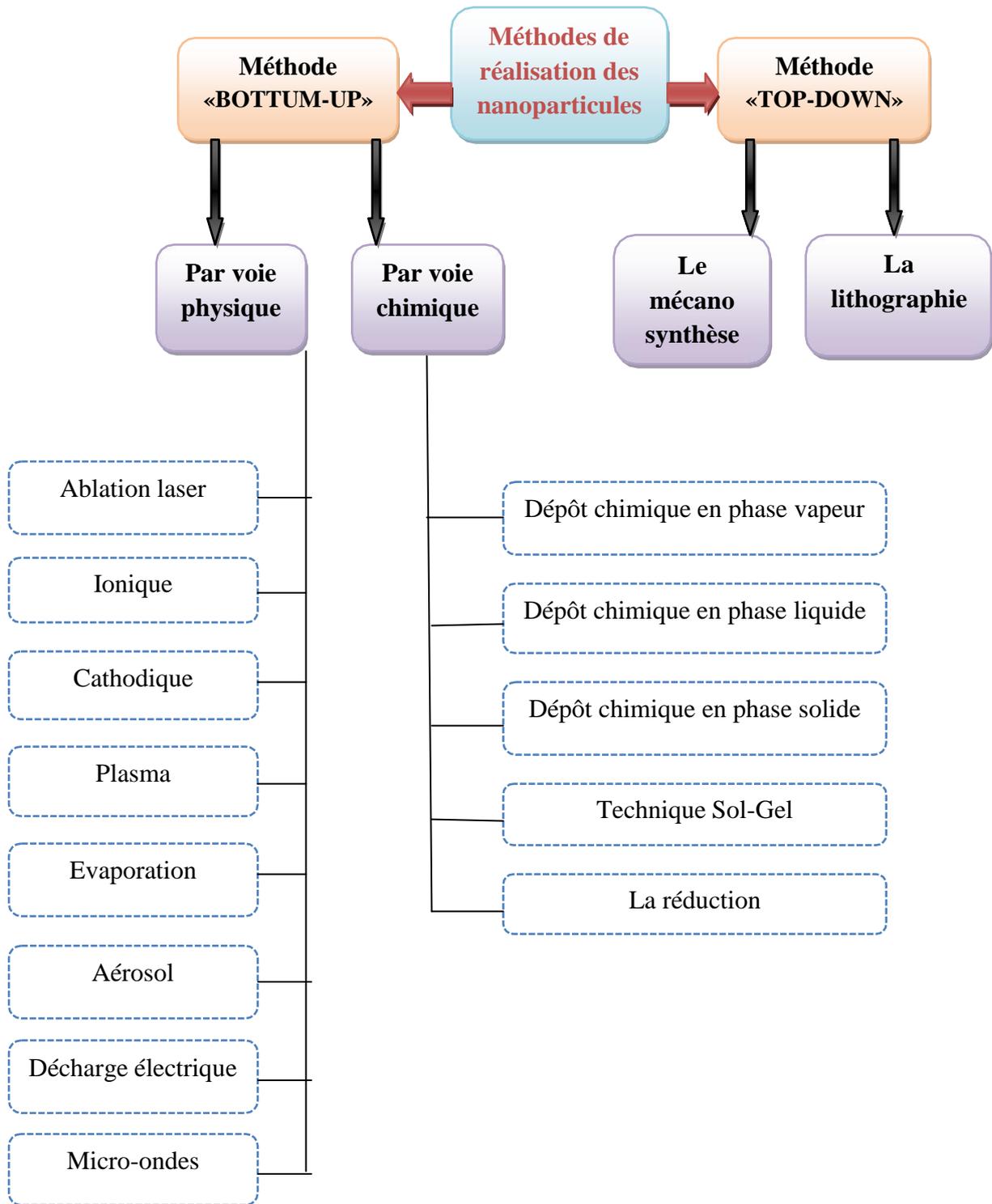
La synthèse des AgNPs à l'aide de plantes est une approche prometteuse, a reçu une grande attention ces dernières années. Des extraits de différentes parties des plantes, y compris l'écorce, la peau, le cal, les feuilles, la fleur, fruit, tige, graine et rhizome, sont impliqués dans la biosynthèse de AgNPs de tailles et de formes diverses.

Ces extraits de différentes parties de plantes contiennent des composants organiques tels que des enzymes alcools, flavonoïdes, alcaloïdes, quinine, huiles, trapézoïdes et des composés phénoliques. Il existe différents groupes fonctionnels dans ces composants organiques, comme l'hydroxyle, le carbonyle, l'amidogène, qui peuvent contribuer à la réduction de  $Ag^+$  en Ag. Une variété d'extraits de plantes, y compris les composants mentionnés ci-dessus et des dérivés de plantes tels que l'amidon la cellulose, la chitine, la dextrine et les alginates, agissent simultanément comme agents réducteurs et stabilisateurs.

La synthèse des AgNPs par voie végétale est influencée par différents paramètres de réaction tels que température, le temps de réaction, le pH et la concentration des d'extraits de plantes et précurseurs.

Les AgNPs de taille et de forme différentes peuvent être obtenues en modifiant les paramètres de synthèse. En résumé, synthèse des AgNPs par les plantes peut être contrôlée par diverses par une variété de conditions de réaction.

En outre, différentes parties de la plante présentent diverses capacités dans la synthèse des AgNPs. Les mécanismes de la synthèse des AgNPs par les plantes doivent être d'exploration. En conclusion, la synthèse d'AgNPs par utilisant des extraits de plantes est une méthode prometteuse en raison de sa facilité d'accès, de sa non-toxicité, de sa simplicité, sa rentabilité et son fort potentiel réducteur [15].



**Figure I.10 :** Différents méthodes de synthèses [15].

## **10. Applications d'argent colloïdal :**

Les nano catalyseurs métalliques de différentes formes et tailles comme les points quantiques, les nanotubes, les nano fibres, les nano lithographies, les dispositifs de traitement auto-assemblés, les nanoparticules et les nano fibres ont une importance immense. Ils ont un avenir prometteur dans de vastes domaines de recherche d'applications de haute technologie dans le domaine de l'information du stockage de l'informatique, de la médecine et de la biotechnologie, de l'énergie, des capteurs, de la photonique, de la communication et des matériaux intelligents. La taille et la forme des nano métaux sont des critères essentiels pour des applications spécifiques qui peuvent être réalisées en maintenant une distribution de taille aussi étroite que possible. Les nano métaux ont un énorme potentiel pour servir toutes les facettes de la vie et construire un grand avenir à partir de petites choses, car ils acquièrent les qualités des catalyseurs homogènes et hétérogènes. À l'heure actuelle, la maîtrise des morphologies des nanoparticules d'argent a suscité une attention considérable de la part des chercheurs en raison de leurs applications naissantes dans presque tous les domaines. Dans le contexte actuel, elles ont suscité l'intérêt des gens en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques uniques par rapport à leurs homologues massifs. Les nanoparticules d'argent sont également étudiées par les spécialistes des matériaux qui étudient leur intégration dans d'autres matériaux afin d'obtenir des propriétés améliorées, par exemple dans les cellules solaires où les nanoparticules d'argent sont utilisées comme pièges à lumière plasmonique. Ces propriétés les rendent précieuses dans d'autres applications telles que les catalyseurs, les encres, la microélectronique, la médecine, l'imagerie, les produits de santé et la gestion des déchets. Les activités antifongiques les rendent extrêmement populaires dans une gamme variée de produits de consommation/médicaux, y compris les plastiques, les savons, les pâtes, les aliments, les cosmétiques, les médicaments, les applications très sensibles de la spectroscopie Raman améliorée par la surface (SERS), le traitement de l'eau et les textiles ...etc. qui augmentent leur valeur marchande. De plus, la nano fibre peut être très efficace pour attirer et piéger les petites particules car elle est "collante" en raison de sa grande surface. Cela fait des nano fibres d'excellents matériaux à utiliser pour la filtration. Par ailleurs, les nanoparticules d'argent représentent plus de 23 % des nano produits disponibles sur le marché. Ce pourcentage comprend la part de différentes facettes de la vie, c'est-à-dire 52,61 % pour la santé et la forme physique, 10,44 % pour le nettoyage, 10,04 % pour l'alimentation, 6,02 % pour les équipements ménagers, 4,02 % pour la médecine, 3,21 % pour les appareils électroniques, 2,01 % pour les jouets et 11,65 % pour les autres. Parmi les nombreuses applications du nano-argent dans diverses phases de la vie.

## 10.1. Industrie alimentaire :

Les nanoparticules d'argent sont déjà utilisées pour diverses applications dans des domaines tels que les compléments alimentaires, les emballages alimentaires et les ingrédients alimentaires fonctionnels. Pour protéger les aliments de la poussière, des gaz ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) de la lumière, des agents pathogènes et de l'humidité, les films LDPE nano composites contenant des nanoparticules d'Ag et de ZnO constituent un emballage plus sûr, inerte, moins cher à produire, facile à éliminer et à réutiliser. Des films LDPE nano composites contenant des nanoparticules d'Ag et de ZnO ont été préparés par mélange en fusion dans une extrudeuse à double vis. Les emballages préparés à partir de ces films ont été utilisés pour transporter/stocker du jus d'orange frais, de la viande fraîche (denrée hautement périssable) afin d'éviter la prolifération de micro-organismes indésirables et également pour donner la texture souhaitée à la nourriture, encapsuler les composants alimentaires (par exemple, contrôler la libération des arômes), augmenter la biodisponibilité des composants nutritionnels [14].

## 10.2. Catalyseur :

Ces dernières années, l'une des applications les plus importantes des AgNPs a été observée dans la catalyse des réactions chimiques. Les catalyseurs à base de nano-argent, avec leur réactivité et leur sélectivité uniques, leur stabilité, ainsi que leur recyclabilité dans les réactions catalytiques avec une économie d'atomes et une nature inoffensive pour l'environnement, augmentent l'intérêt pour la synthèse organique méditée par le nano-argent au cours des dernières années. Le nano-argent de différentes formes et tailles a catalysé de nombreuses transformations organiques telles que la cyclisation, l'addition de Michael, l'alkylation, l'alcynylation, l'oxydation, la réaction de couplage croisé, la réaction de couplage A3, la réduction, la réaction de Friedal-crafts, la réaction de Diel-Alder, et bien d'autres encore. Les chercheurs sont fascinés par les nanoparticules d'argent, car elles ont permis des transformations sans précédent ou peu sélectives à une catalyse hautement réactive et chimio sélective pour diverses réactions catalysées par le nano-argent. Par exemple, la réduction cinétiquement difficile du p-nitro phénol n'est pas possible même en présence d'un agent réducteur fort, le  $NaBH_4$ , et d'un mois de vieillissement. Mais, en ajoutant des AgNPs dans le même mélange réactionnel, la réaction est devenue possible par la formation de p-amine phénol. Des études dans ce domaine, ont révélé le fort potentiel de la catalyse par le nano-argent dans la synthèse totale de produits naturels et de molécules pharmaceutiques [14].

### **10.3. Désinfection de l'air (filtre à biosols) :**

Les bioaérosols sont des origines biologiques en suspension dans l'air telles que les virus, les bactéries, les champignons, qui sont capables de provoquer des maladies infectieuses, allergènes ou toxigènes. De grandes quantités de ces bioaérosols se sont accumulées sur les filtres des systèmes de chauffage, de ventilation et de climatisation (CVC). Il en résultait souvent une mauvaise qualité de l'air intérieur. L'OMS a estimé que 50 % de la contamination biologique présente dans l'air intérieur provient du milieu filtrant après la filtration de l'air, ce qui peut favoriser la croissance microbienne. Ces agents pathogènes génèrent des mycotoxines qui sont dangereuses pour la santé humaine. Pour réduire la croissance microbienne dans les filtres à air, les filtres à charbon actif (ACF) déposés à l'Ag ont été utilisés efficacement pour l'élimination des bioaérosols. L'analyse de l'activité antibactérienne des filtres ACF revêtus d'Ag a été vérifiée pour *Bacillus subtilis* et *E.Coli*. Il a été constaté que les deux bactéries ci-dessus ont complètement inhibé les propriétés physiques des filtres ACF telles que la chute de pression et l'efficacité de filtration en 10 et 60 minutes, respectivement [14].

### **10.4. Purification de l'eau potable :**

Des études ont confirmé que les nanoparticules d'argent (AgNP) peuvent fonctionner comme d'excellents agents antiviraux, antimicrobiens et désinfectants. Les résultats obtenus ont montré que les nanoparticules d'argent sont stables dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les eaux saumâtres. Cependant, dans des conditions d'eau de mer, les AgNP ont tendance à s'agréger. La comparaison des filtres à eau en céramique imprégnés d'AgNP et des filtres en céramique imprégnés de nitrate d'argent a été effectuée. Les résultats ont montré que les filtres à eau en céramique imprégnés d'AgNP sont plus appropriés pour cette application en raison de la moindre quantité d'argent désorbée par rapport aux filtres traités au nitrate d'argent sans perturber les conditions chimiques de l'eau et les performances des filtres. Les filtres à eau en céramique traités aux silsesquioxanes fonctionnalisés aux ammoniums quaternaires ont moins désorbé les filtres et ont obtenu une meilleure élimination des bactéries que les filtres imprégnés d'AgNP. Cela indique que le composé silsesquioxanes fonctionnalisé par un ammonium quaternaire pourrait être considéré comme un substitut aux nanoparticules d'argent en raison de son prix inférieur et de ses performances supérieures [14].

## **10.5. Général/soins de santé :**

Les produits à base de nano-argent tels que le savon de beauté, le shampooing et l'après-shampooing, le nettoyant corporel, la brosse à dents, le désinfectant, les masques pour le visage, la ligne de soins de la peau, la ligne de maquillage, les lingettes, le spray désinfectant, le détergent pour le lavage et la lessive, etc. ont eu une grande influence sur notre vie quotidienne. Les nanoparticules d'argent peuvent également être incorporées dans la fabrication des dentifrices ou des gels de soins buccaux. Des nanoparticules d'argent d'une taille inférieure à 15 nm et d'une concentration de 0,004 % p/p ont montré une efficacité maximale pour empêcher la croissance des bactéries à l'origine des odeurs buccales désagréables et des caries dentaires.

Le nano produit peut également être utilisé pour la teinture de fonds de teint cosmétiques, d'ombres à paupières, de poudres, de rouges à lèvres, d'encres, de vernis ou de crayons à sourcils. Selon Ha et al, les produits contenant des nanoparticules métalliques, contrairement aux pigments métalliques utilisés de manière conventionnelle, ne sont pas nocifs pour la santé humaine, et peuvent même présenter des avantages pour la santé.

Un savon dont l'un des ingrédients est constitué de nanoparticules d'argent a été préparé et en 2013, la méthode de préparation a été brevetée. Nia a utilisé les nanoparticules d'argent pour améliorer la croissance des plantes (agrumes, céréales et oléacées). La structure des matériaux textiles traitée par des nanoparticules d'argent a été utilisée pour protéger les vêtements des activités antimicrobiennes. Les auteurs ont rapporté que les nanoparticules d'argent ont enrobé des fibres de nylon utilisées dans la fabrication de revêtements de sol/de tapis qui aident à les protéger contre les mauvaises odeurs et la croissance de micro-organismes pathogènes [14].

## **11. Propriétés antibactériennes des AgNPs:**

Il a été prouvé que les AgNPs inhibent de manière efficace diverses bactéries, champignons et virus pathogènes, notamment *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, dermatophyte, le VIH<sup>1</sup>, etc. L'effet antibactérien des AgNPs contre diverses souches de bactéries est différent, Plutôt que les bactéries Gram-positives, les AgNPs ont un effet plus important sur les bactéries Gram-négatives que sur les bactéries Gram-positives. Cela peut être dû à la différence d'épaisseur de la paroi cellulaire entre les deux types de bactéries, outre les souches de bactéries, les AgNPs peuvent également présenter des effets de taille, de forme, de concentration, de temps et de charge, forme, de la concentration, du temps et de la charge.

En général, lorsque la taille des particules, l'effet antibactérien des AgNPs augmente de manière significativement. En particulier lorsque la taille est inférieure à 10 nm, les AgNPs présentent une meilleure activité antibactérienne.

L'effet antibactérien peut être considérablement en prolongeant le temps de traitement des AgNPs. L'augmentation de la mortalité bactérienne peut être attribuée à l'accumulation des AgNPs et des ions argent pendant la période d'exposition. En outre, la forme des AgNPs peut également influencer l'activité antibactérienne. En comparant l'activité antibactérienne de d'AgNPs sphériques, triangulaires, linéaires et cubiques, il est observé que les AgNPs de forme sphérique présentent un effet antibactérien supérieur. Ce phénomène suggère que les AgNPs ayant un rapport surface/volume plus grand qui est lié à la fois à un contact effectif plus élevé et une plus grande surface de réaction, peuvent présenter une activité antibactérienne plus forte. En outre, l'activité antimicrobienne des AgNPs est également affectée par la charge de surface. En raison de la présence de polysaccharide, de peptidoglycane et de plusieurs groupes, y compris des groupes carboxyle, amine et phosphate.

Les membranes bactériennes sont principalement chargées de charges négatives. La charge positive peut faciliter l'adhérence des AgNPs sur les membranes bactériennes par attraction électrostatique.

Par conséquent, l'ajustement des charges de surface des AgNPs peut contribuer à l'amélioration de l'effet antibactérien. Les stabilisateurs peuvent influencer la taille, la dispersion et la charge superficielle des AgNPs, ce qui peut jouer un rôle dans l'effet antibactérien. Certains stabilisateurs, tels que les citrates, le PVP et l'alcool polyvinylique, ont montré qu'ils pouvaient influencer l'effet bactérien en ajustant les caractéristiques des AgNPs.

Bien que les AgNPs présentent une bonne activité antibactérienne, les mécanismes spécifiques n'ont pas été complètement clarifiés. De nombreuses hypothèses ont été proposées pour expliquer les mécanismes antibactériens des AgNPs, dont 1) : la destruction de la membrane bactérienne et la fuite du contenu cellulaire, 2) : Générer des ROS et désactiver les chaînes respiratoires ; La destruction de la structure de l'ADN et le blocage de la réplication de l'ADN.

L'inactivation des enzymes et la dénaturation des protéines. Grâce à ces mécanismes, les AgNPs présentent des propriétés antibactériennes efficaces et à large spectre. Elles font des AgNPs une alternative pour la mise en œuvre de nouvelles stratégies biomédicales, comme la modification des cathéters, l'application dentaire, la cicatrisation des plaies et la guérison des os [15].

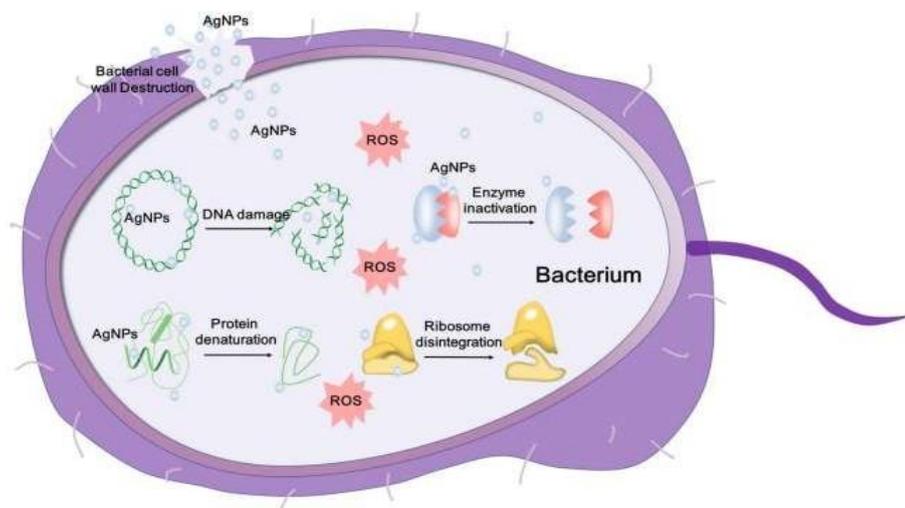
### 11.1. Activités antifongiques et antivirales des AgNPs :

Certaines études confirment que les AgNPs présentent de bonnes propriétés antifongiques contre *Colletotrichum cocodès*, *Monilinia sp*, *Candida spp* et divers champignons phytopathogènes en fonction de la taille et de la dose en fonction de la taille. Certaines études soulignent également que le type de milieu de culture utilisé dans leurs expériences peut également affecter l'activité d'inhibition. En outre, AgNPs montrent également une bonne activité antivirale contre le virus de l'hépatite B (HBV), le virus de la para influenza humaine virus (HPIV), le virus de l'herpès simplex (HSV) et la grippe A (H<sub>1</sub>N<sub>1</sub>).

Les AgNPs de moins de 10 nm présentent une bonne activité antivirale, ce qui peut être dû à leur grande zone de réaction et à leur forte adhésion à la surface du virus. Par exemple, les AgNPs peuvent se lier à la glycoprotéine et inhiber la transcriptase inverse de la transcriptase inverse (RT) du VIH<sup>-1</sup> et interagir avec le virus Pour développer les AgNPs pour des applications antimicrobiennes, le mécanisme détaillé doit être étudié plus avant [15].

### 11.2. Mécanismes antimicrobiens des AgNPs :

L'effet antimicrobien des AgNPs a été largement étudié et les mécanismes sont en cours explorés. Il est observé que les AgNPs peuvent s'ancrer et puis pénétrer la membrane bactérienne, et déclencher ensuite la destruction de la membrane cellulaire et la fuite du contenu. En outre, les AgNPs peuvent influencer des activités intracellulaires cruciales, telles que attaquer la chaîne respiratoire, perturber la réplication de l'ADN et l'inhibition de la division cellulaire. Le site mécanismes antibactériens des AgNPs sont illustrés dans la figure (I.11).



**Figure I.11** : Représentation schématique des mécanismes des AgNPs contre les bactéries [15].

Les AgNPs ont également un bon effet microbicide dans les champignons résistants aux médicaments en influençant les cibles cellulaires qui sont impliquées dans la résistance aux médicaments et la pathogénicité.

Par exemple, Venkatraman et al ont démontré que les AgNPs pouvaient affecter la sensibilité aux médicaments en agissant sur de multiples cibles cellulaires de *Candida albicans*, y compris les acides gras comme l'acide oléique, qui étaient importants dans la morphogénèse hyphale impliqués dans la pathogénicité. Certaines études spéculent que les AgNPs peuvent saturer et adhérer à l'hyphes du champignon et hyphes fongiques et finalement inactiver le champignon. Le site mécanisme antiviral des AgNPs a également été profondément exploré en profondeur. Les AgNPs peuvent être utilisées pour prévenir l'infection virale contre plusieurs virus en bloquant le virus avec les cellules et les étapes d'entrée, ou en inactivant directement le virus, notamment le virus de l'herpès simplex (HSV), le virus de la para influenza humaine 3, le virus de la vaccine, le virus du chikungunya et le virus respiratoire syncytium. Ces études indiquent que les AgNPs peuvent être utilisées comme un nouvel agent virucide prometteur. Afin de développer des agents antimicrobiens sûrs et efficaces, les mécanismes des propriétés antimicrobiennes des AgNPs, qui n'ont pas encore été déterminés, doivent être étudiés plus en détail [15].

### **11.3. Activité nématode et anthelminthique :**

L'infection par les vers par contact avec un sol contaminé est l'une des maladies les plus courantes chez les enfants des pays à revenu moyen et faible. Les infections vermineuses entraînent souvent un retard de croissance, malnutrition et un retard dans les résultats scolaires. Selon des études récentes, les AgNPs peuvent devenir un candidat comme nouvel insecticide. Saha et al ont confirmé que les AgNPs étaient efficaces pour tuer les filaires et les larves. Les AgNPs ont induit l'apoptose des cellules et ont détruit les parasites principalement par la génération d'anticorps.

Il convient de noter que l'hydrate de carbone a non seulement participé à la synthèse des AgNPs, mais aussi à l'activité filaricide des AgNPs.

Ceci suggère que les AgNPs peuvent être une préparation potentielle pour le contrôle de la filariose. En outre, ils ont aussi essayé d'utiliser les AgNPs synthétisées par *Acacia auriculiformis* pour tuer les filaires, et ont également obtenu des résultats impressionnants. Tomar et al se sont rendu compte que les AgNPs synthétisées biologiquement pouvaient inhiber à la fois l'éclosion des œufs et la motilité des adultes de manière en fonction de la dose.

C'est-à-dire qu'une dose plus élevée d'AgNPs pourrait présenter une meilleure activité anthelminthique. Shabad et al ont confirmé que les AgNPs synthétisés par l'extrait de feuilles de *Zizyphus jujube* ont montré une activité ovicide et anthelminthique idéale contre *Haemonchus contortus* via l'appauvrissement en nutriments. La combinaison des AgNPs et des composants organiques séparés des plantes peut produire un synergisme qui peut augmenter l'activité anthelminthique. Mamun et al ont spéculé que les substances organiques dans les extraits de fruits de *M. Charantia*, tels que les glycosides, alcaloïdes, sucres réducteurs et acides libres, peuvent contribuer à la biosynthèse des AgNPs pour protéger contre les infections parasitaires. Les substances photochimiques pourraient exercer effet en adhérant au tractus gastro-intestinal ou aux cuticules des parasites.

Les AgNPs ont montré des activités larvicides contre les larves d'*Anopheles stephensi* et de *Culex quinquefasciatus*, contribuant ainsi à la prévention de la malaria et de la filariose.

En conclusion, les AgNPs peuvent être utilisés comme agent insecticide efficace pour tuer les œufs, les larves et les parasites adultes. Cependant, les mécanismes doivent encore être explorés plus avant [15].

## **12. Propriétés anticancéreuses des AgNPs :**

Le cancer est actuellement considéré comme un facteur important facteur de morbidité et de mortalité dans le monde entier.

On prévoit environ 14 millions de nouveaux cas de cancer d'ici à 2035, ce qui aura un impact considérable sur la santé publique. L'économie et la société dans le monde entier.

Il est donc urgent de mettre au point des méthodes de traitement efficaces et avancées pour réduire la mortalité liée au cancer afin de réduire les effets néfastes de l'incidence du cancer. Les traitements courants du cancer ou des tumeurs sur le site comprennent la chirurgie, la chimiothérapie et la radiothérapie. Cependant, les effets secondaires et les limites des traitements conventionnels influencent les résultats. Par exemple, la chimiothérapie standard peut provoquer des effets secondaires graves, notamment des réactions locales, telles que la thrombophlébite et la nécrose tissulaire, ainsi que des réactions systémiques, notamment le mélo suppression, le dysfonctionnement du foie et des reins et l'immunosuppression. En outre, les tumeurs malignes peuvent développer une multi résistance aux médicaments (MDR), ce qui peut conduire à l'échec de la chimiothérapie. Par conséquent, il est essentiel de développer de nouveaux médicaments pour améliorer les effets thérapeutiques.

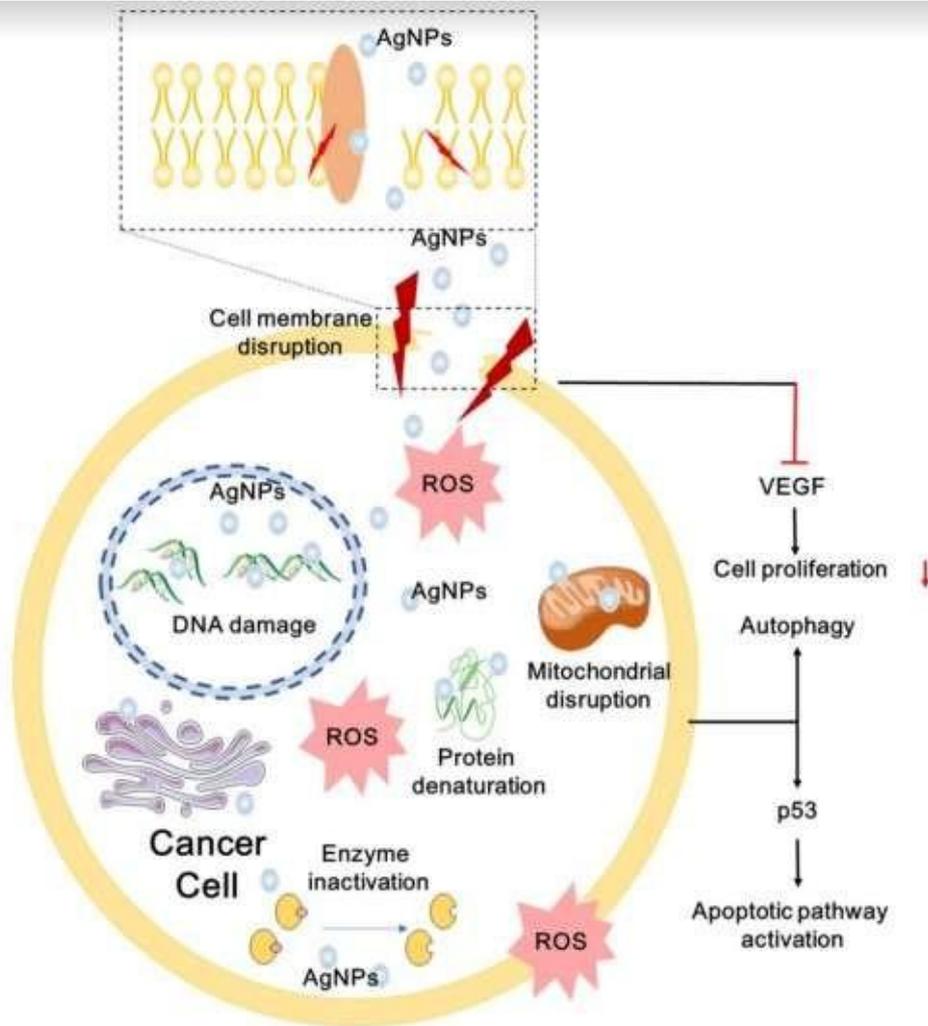
Ces dernières années, les nanoparticules ont attiré davantage d'attention dans la thérapeutique du cancer en raison de leurs propriétés physiques particulières et chimiques particulières, ce qui a donné naissance à un nouveau domaine de la anticancéreux - la nano médecine du cancer.

Par rapport aux agents anticancéreux traditionnels, les métalliques (MNP) peuvent être utilisées comme de nouveaux agents thérapeutiques ou des transporteurs de médicaments en avec des candidats médicaments, et les effets secondaires indésirables peuvent être évités en fournissant une approche ciblée. Parmi ces nanoparticules, les AgNPs représentent un idéal pour la recherche d'anticipes.

On a observé que les AgNPs présentent de bonnes activités anticancéreuses dans le cancer du sein et le cancer du col de l'utérus, du côlon, de l'ovaire, l'adénocarcinome du canal pancréatique, le cancer du poumon, carcinome hépatocellulaire, mélanome, l'ostéosarcome, etc. Plusieurs études confirment que les activités anticancéreuses des AgNPs de tailles, de formes et de doses/concentrations différentes sont discordantes sur différentes cellules cancéreuses.

En outre, d'autres facteurs, tels que le pH des lésions, le temps d'exposition, les lignées cellulaires et le microenvironnement tumoral, influencent également l'activité anticancéreuse des AgNPs.

D'une manière générale, Les AgNPs présentent un large spectre d'activité anticancéreuse dans les domaines suivants en fonction de la taille, de la dose/concentration et du temps. Les AgNPs de plus petite taille peuvent induire une meilleure endocytose, et induire une cytotoxicité et une génotoxicité plus importantes. Par rapport aux autres formes, sphériques présentent une meilleure cytotoxicité en raison du rapport surface/volume plus élevé. Et une dose plus élevée d'AgNPs conduit généralement à plus d'apoptose qu'une dose plus faible. Dans cette section, nous soulignons ces facteurs [15].



**Figure I.12** : Un diagramme schématique des mécanismes anticancéreux des AgNPs [15].

### 13. La réparation des plaies :

La cicatrisation des plaies est étroitement liée au pronostic du traitement chirurgical. Le développement rapide des nanotechnologies ces dernières années a fourni une nouvelle stratégie thérapeutique pour des plaies, mais les mécanismes spécifiques des AgNPs sur la cicatrisation des plaies doivent encore être explorés. Jun Tian et al ont découvert que les AgNPs pouvaient augmenter la cicatrisation avec moins de cicatrices hypertrophiques dans le modèle de blessure thermique. Comparé au temps de cicatrisation des plaies profondes d'épaisseur partielle traitées à la sulfadiazine d'argent, le groupe traité avec les AgNPs a pu guérir plus rapidement et une apparence cosmétique supérieure a été observée, y compris une apparence presque normale.

Dans le processus de guérison, un niveau plus faible de TGF- $\beta$  et un niveau accru d'interféron- $\gamma$  ont été détectés en même temps dans le groupe traité aux AgNPs, alors que le premier était lié aux chéloïdes et aux cicatrices hypertrophiques et le second était impliqué dans l'inhibition adprolifération des fibroblastes. En outre, un niveau plus élevé d'ARNm du VEGF a été détecté dans les kératinocytes du bord de la cicatrice. AgNPs pourrait favoriser la guérison des plaies en induisant une l'angiogenèse. Ces résultats indiquent que les AgNPs pourraient participer à la cicatrisation des plaies en régulant diverses cytokines et obtenir des effets cosmétiques. D'autres mécanismes des AgNPs dans la réparation des plaies sont en cours d'exploration. Les AgNPs peuvent rester dans le cytoplasme de fibroblastes dans les biopsies de la peau et favoriser la reconstruction du derme et de l'épiderme. Certaines études sur études prouvent que les AgNPs peuvent induire la prolifération et la migration des kératinocytes, diminuer les quantités de collagène et d'hydroxyproline et favoriser la différenciation des fibroblastes en myofibroblastes, ce qui peut aider l'adhésion, la contraction et la fermeture précoces de la plaie.

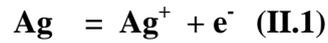
En outre, les AgNPs peuvent favoriser la cicatrisation des plaies en régulant la production de cytokines ou de protéines, telles que les cytokines inflammatoires, le VEGF et les MMP. Les études ci-dessus sur la réparation des plaies élargissent notre compréhension de l'activité des AgNPs. Le rôle des AgNPs dans la réparation des plaies est positif pour le soin des plaies cliniques et les résultats postopératoires [15].

## CHAPITRE II

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### 1. Mécanisme de la méthode électrochimique :

a. L'oxydation de l'argent à l'anode comme indiqué ci-dessous :



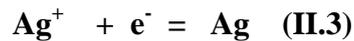
b. Le dégagement d'oxygène gazeux dû à l'électrolyse de l'eau :



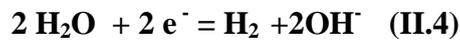
En même temps, la couche de dépôt de sur la surface de l'anode.

c. L'immigration des ions d'argent vers la cathode [23].

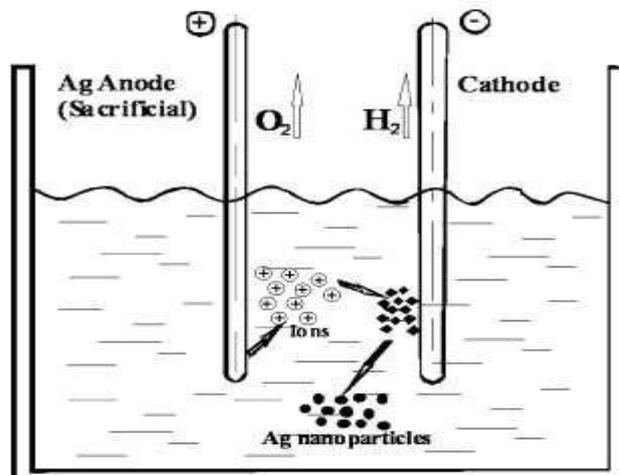
d. Réduction des ions et formation des atomes d'argent sur la cathode :



e. Le dégagement d'hydrogène gazeux pendant le processus :



f. Pendant l'échange de polarité, l'argent formé sur l'anode avant sera hydraté pendant l'interaction d'Ag<sub>2</sub>O avec l'hydrogène gazeux :



**Figure II.1 :** Formation électrochimique de nanoparticules d'argent dans l'eau distillée [15].

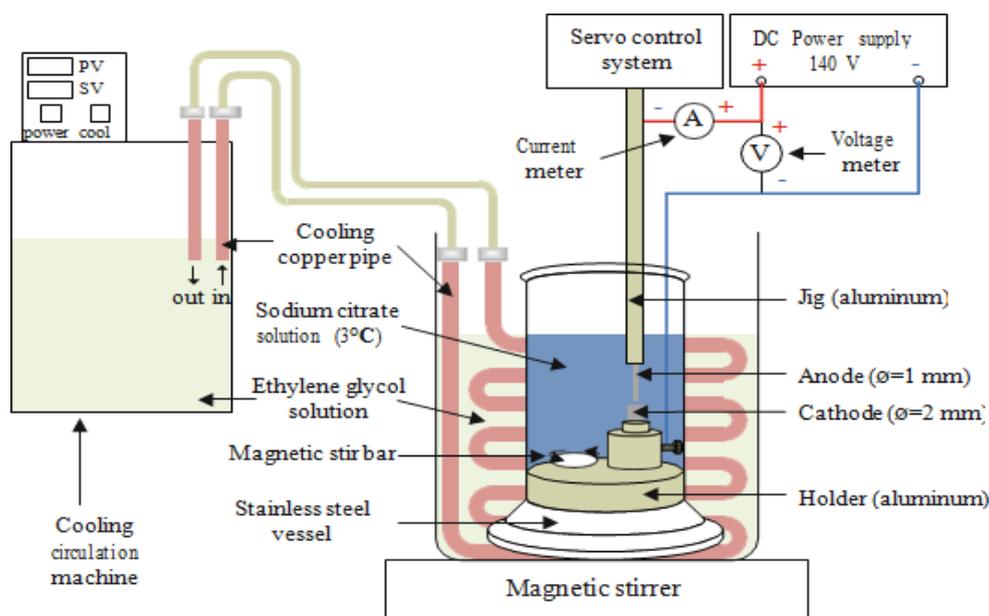
**S.Rahmah et al (2009)** ont synthétisés à l'aide d'une cellule d'électrolyse avec un ensemble d'électrodes d'argent comme support. Par ailleurs, 400 ml d'eau distillée sont portés à ébullition et maintenue à une température de 60°C. Ensuite, 10 ml de citrate de sodium 0.2M est ajouté à l'eau distillée et mélangé à l'aide d'un agitateur magnétique [16].

**R.R. Khaydarov et al (2009)** ont utilisé un montage à deux électrodes peu coûteux dans lequel l'anode et la cathode faites à partir de l'Ag massif sont placées verticalement, face à face, à 10 mm de distance. Les électrodes sont immergées dans une cellule électrochimique remplie de 500 ml d'eau distillée obtenue avec un distillateur d'eau. L'électrolyse a été réalisée pendant 1 h à une température comprise entre 325 et 340 K avec une tension constante de 20 V.

Le changement périodique de la polarité du courant continu entre les électrodes avec une période de 4 min et une agitation vigoureuse pendant le processus d'électrolyse ont été appliqués afin de réduire l'agglomération des particules. Les solutions de nanoparticules d'argent synthétisées ont été stockées dans des conditions ambiantes dans des récipients en verre.

La morphologie des nanoparticules d'argent obtenues a été étudiée à l'aide de la microscopie électronique à transmission (MET), de la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à balayage (SEM) et la diffusion dynamique de la lumière (DLS). La concentration des nanoparticules d'argent dans les solutions a été déterminée par activation neutronique [17].

**K.Tseng et al (2011)** ont utilisées un appareil de décharge, dans cette étude était simplement composé d'un récipient ouvert, d'électrodes en argent, d'une alimentation en courant continu et d'un système d'asservissement. La configuration instrumentale et la procédure de fonctionnement étaient similaires à celles rapportées précédemment. L'anode en argent poli (diamètre 1 mm) et la cathode (diamètre 2 mm) ont été immergées dans de l'eau ultra pure et fermement maintenues à la verticale. Après le démarrage de la décharge en arc, l'espace entre les électrodes a été maintenu à environ 30 µm tout au long du temps de traitement. La température élevée (2000 à 3000 °C) de la décharge en arc provoque la vaporisation ou la fusion des pôles d'électrodes en argent en amas d'argent. Les nanoparticules formées sont rapidement retirées de la zone de décharge au moyen d'une agitation constante [18].



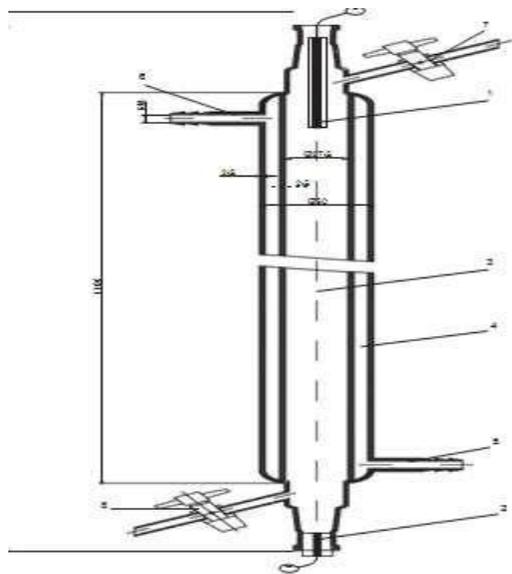
**Figure II.2 :** Système de décharge à arc électrique pour créer de l'argent colloïdal [18].

Les paramètres importants utilisés dans la méthode de décharge à l'arc sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau II.1 :** Les paramètres utilisés dans la méthode de décharge à l'arc.

Paramètres clés	Valeurs
Pas de tension de charge (valeur moyenne)	140 V
Voltage de décharge (valeur moyenne)	75 V
Courant de décharge (valeur moyenne)	1-1, 4A
Cathode d'argent (diamètre)	2 mm
Anode d'argent (diamètre)	1 mm
Sur la durée	50 $\mu$ s
Durée d'arrêt	50 $\mu$ s
Température de solution de citrate de Sodium	3°C
Pression	Pression standard (1 atm)
Volume de solution de citrate de sodium	250 ml
Poids de citrate de sodium	10 mg in 250 ml eau (40 ppm)
Temps de décharge	90 s

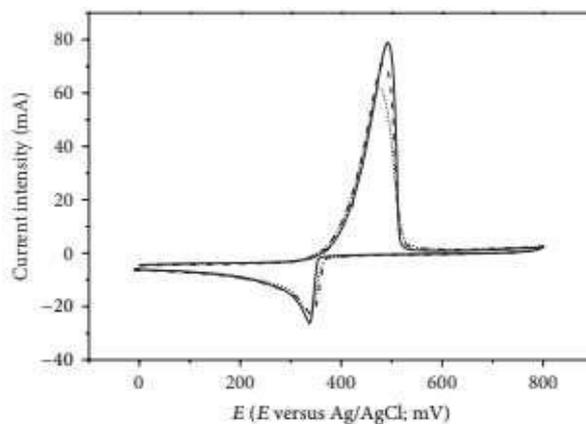
**N.D.Hung et al (2013)** ont synthétisés à l'aide d'une cellule d'électrolyse avec un ensemble d'électrodes d'argent comme support, comme anode et cathode. De l'eau de refroidissement circulait à partir d'un thermostat pour maintenir la température initiale de la cellule dans une fourchette de 5 à 55°C. La cellule était installée sur un support vertical avec deux électrodes fixées aux extrémités du tube interne par des bouchons standard en verre rodé de 14,5 mm. Les électrodes cylindriques en argent de 3 mm de pureté 99,99 % ont été isolées par de l'époxy thermo durci et fixés dans les bouchons en verre. La cellule a été protégée par une boîte cubique en plastique transparent afin d'éviter toute explosion causée par la combinaison d'oxygène et d'hydrogène. La tension continue moyenne appliquée est de 10 kV, et le courant de la cellule varie entre 80 et 100 mA selon le diamètre des électrodes [19].



**Figure II.3 :** la cellule du réacteur pour la dissolution anodique : 1, 2) Anode et cathode, 3) Compartiment d'eau distillée, 4) Compartiment d'eau de refroidissement, 5, 6) Entrée et sortie de l'eau de refroidissement, 7) Valve de décharge, 8) Sortie de collecte du produit [19].

**M.V.Roldan et al (2013)** Les nanoparticules d'argent ont été préparées par réduction électrochimique dans une cellule simple à deux électrodes. Le volume de la cellule d'électrolyse était de 50ml. Une feuille de platine (0,5 × 7 cm) a été employée comme cathode et une tige de platine (0,1 × 7 cm) comme anode. La cellule a été maintenue dans un bain à ultrasons. Le nitrate d'argent a été utilisé comme précurseur de l'ion argent et du polyéthylène glycol (PEG, Aldrich) avec différentes longueurs de chaînes  $M_w = 400$  (PEG-400), 600 (PEG-600), 1450 (PEG-1450), 2000 (PEG-2000), et 6000 (PEG-6000) qui a été employé comme agent stabilisateur. Dans une synthèse typique, le milieu réactionnel a été préparé pour obtenir une solution aqueuse de nitrate d'argent 2,5mM avec 0,5 à 2% p/v de PEG [20].

La solution a été mélangée et purgée avec du N<sub>2</sub> pendant 20 minutes, puis l'électrolyse a été réalisée sous ultra sonication à courant constant et à température constante sous ultrasonication à courant constant et sous atmosphère de N<sub>2</sub> pendant 30 minutes. Le courant choisi (7mA, 10mA, ou 13mA) a été donné en ajustant le potentiel appliqué.



**Figure II.4 :** Voltammogrammes cycliques de solutions aqueuses d'AgNO<sub>3</sub> 2,5 mM avec 1 % p/v (ligne pointillée), 2 % p/v (ligne pointillée) et sans PEG-2000 (ligne pleine) [20].

**N.Dobre et al (2014)** ont utilisé des électrodes d'Ag de 99,999% de pureté avec des dimensions de 105×30 mm, immergées dans de l'eau dé ionisée comme milieu de dispersion (sa conductivité électrique étant plus faible que celle de l'eau), la conductivité électrique utilisé étant inférieure à 1μS/cm. Le courant qu'ils ont utilisé est de 5-10 mA (continu) appliqué et 3-7 heures pour le temps de traitement. Les auteurs utilisent deux stabilisateurs qu'ils sont le PVP avec un poids moléculaire 55000 comme stabilisateur non ionique et le sulfate de Na-lauryl (Na-LS) comme stabilisateur ionique.

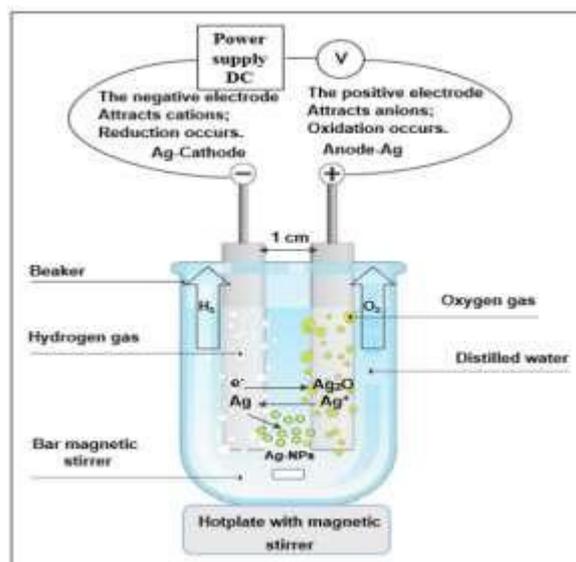
Sur la base de la technique dite de l'anode sacrificielle, l'utilisation du stabilisateur PVP associé au co-stabilisateur Na-lauryl sulphate stabilisateur a facilité une dispersion adéquate des nanoparticules d'argent formées et a empêché leur agglomération [21].

**A.Suhail et al (2014)** ont proposé un procédé pour obtenir des nanoparticules d'argent est basé sur l'utilisation d'un montage à deux électrodes dans lequel l'anode et la cathode sont fabriquées à partir du métal Ag être transformé en particules colloïdales d'argent. Les deux plaques d'argent pur (99,2%) ont des dimensions (60, 25, 1 mm) .La méthode électrochimique consiste à utiliser une cellule électrochimique. 500ml rempli d'eau distillée, deux électrodes d'argent placées verticalement face à face avec une petite distance entre elles, et en appliquant 20 volts sur l'électrode et en changeant la polarité du courant continu toutes les 4 minutes, et chauffer l'eau distillée dans la gamme 53- 60°C [22].



**Figure II.5 :** l'installation expérimentale [22].

**Dr. Mohammed et al (2015)** ont utilisé dans la synthèse de l'argent colloïdal deux électrodes sont l'anode et la cathode Argent d'une grande pureté atteignant 99,99 %, dimensions (4 mm x 10 mm x 80 mm), Les deux électrodes sont placées l'une en face de l'autre de manière verticale avec une distance de 10 mm l'une par rapport à l'autre. L'ensemble est placé dans une cellule électrique contenant 500 ml d'eau déminéralisée d'eau doublement distillée et dés ionisée. Les particules d'argent précipitent sur la cathode pendant l'électrolyse, L'électrolyse a été employée avec les températures (30-70) K avec des tensions diverses continues (25-28V). Le courant passé dans le circuit a été contrôlé avec un voltmètre. Le circuit électrique a été contrôlé pour changer la polarité entre les électrodes selon la période optimale de 4 minutes. La production de nanoparticules de manière de réduction électrochimique réside dans le changement de la polarité du courant continu entre les pôles en plus de la direction pendant le processus d'électrolyse afin d'empêcher la précipitation [23].



**Figure II.6 :** Le schéma de la formation de nanoparticules d'argent par méthode électrochimique [23].

**C.W.Lai (2017)** utilise le dispositif expérimental consiste à d'immerger deux tiges d'argent polies à 99,99% de pureté (7 mm de diamètre) distantes de 10 mm l'une de l'autre dans 50 ml d'eau distillée comme électrolyte et connectées à une alimentation en courant continu (DC) et à un ampèremètre. L'électrolyte a été agité à une l'électrolyte à un taux constant de 100 rpm pour homogénéiser l'électrolyte et maintenir un courant uniforme pendant le processus d'électrolyse. Les deux tiges d'argent servent de source de nanoparticules d'argent colloïdal et une alimentation en courant continu a été utilisée comme source d'énergie pour forcer la dissolution des électrodes d'argent à se produire puisqu'il s'agit d'une réaction non spontanée. Ensuite, l'ampèremètre a été employé pour mesurer le courant qui indique le taux de réaction ou le taux de dissolution des électrodes d'argent. D'autre part, l'électrolyte utilisé était de l'eau distillée afin de produire un colloïde plus pur. L'eau distillée afin de produire des nanoparticules d'argent colloïdal plus pures et d'éviter les impuretés, la petite quantité d'impuretés présentes dans l'eau distillée augmente en fait la augmente la conductivité de l'électrolyte qui facilite le taux de dissolution des de dissolution des électrodes d'argent. L'effet des différentes tensions appliquées utilisées dans l'électrolyse a été étudié dans le premier essai. L'électrolyse a été étudiée dans le premier essai où le processus d'électrolyse a été effectué à température ambiante en utilisant une tension comprise entre 2 et 10 V pendant une période de 15 minutes. D'autre part, dans le deuxième essai, l'effet de différents temps d'électrolyse a été étudié, l'effet de différents temps de réaction d'électrolyse sur la conductivité de la solution et la production de colloïdes de la solution et la production des nanoparticules d'argent colloïdal (ppm) a été étudié en fixant la tension maximale à 60 V à température ambiante et en faisant varier le temps de réaction de 30 minutes à 5 heures. Dans les deux essais, le changement de masse des électrodes d'argent a été mesuré avec précision à l'aide d'une balance de pesée. D'autre part, la conductivité de la solution a été mesurée en utilisant un conductimètre [24].

**O.Kuntyi et al (2020)** ont synthétisés l'argent colloïdal par une étude électrochimique, ils ont été réalisées par voltampérométrie cyclique en utilisant un galvanostat /potentiostat. Une plaque d'argent (99,99% pure) (21 mm × 35 mm) et une plaque de platine (25 mm × 28 mm) ont été utilisées comme électrodes de travail et auxiliaire. Une électrode au chlorure d'argent saturé (Ag/Ag Cl) montée avec un capillaire de Luggin contenant 1 mol/l  $\text{KNO}_3$  a été utilisée comme électrode de référence. RL qui est le produit tensioactif de la synthèse microbienne Les expériences ont été réalisées dans des solutions aqueuses de mono-rhamnolipide (RL) à une concentration de 0,5, 1 et 2 g/l température 40 - 60°C et pH = 8.5. La valeur du pH a été fournie par l'addition d'acétate de sodium 2M.

L'électrode d'argent a été polarisée entre les potentiels de + 1,0 et -1,5 V à un taux de balayage de 20 mV/s. L'étude électrochimique et la synthèse des Ag NPs ont été réalisées dans une cellule thermostatée à trois électrodes [25].

**P.Sierra et al (2021)** ont été synthétisées à température ambiante, Les auteurs prennent deux tiges cylindriques en argent de haute pureté (99,99%), de 10 cm de longueur et de 3 mm de diamètre séparées de 2 cm ont été utilisées comme électrodes et couplées à un générateur, avec une différence de potentiel de 24 V. Le système utilisé pour la synthèse des AgNPs est :

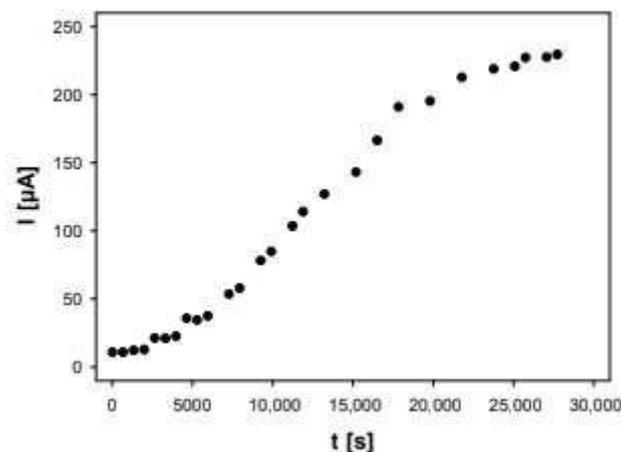


**Figure II.7 :** Système colloïdal, utilisé pour la synthèse ; AgNPs à température ambiante. (a) Générateur : argent colloïdal, (b) Solution de nanoparticules d'argent [26].

Une quantité de 200 ml d'eau dés ionisée Milli-Q a été utilisée comme milieu électrolytique. La durée totale de la synthèse était de 1 heure. La valeur TDS a été déterminée toutes les 5 minutes à l'aide du multiparamètre HandyLab 680 FK de SI-Analytics®, le taux d'AgNPs au fil du temps dans la solution électrolytique a été mesuré à l'aide du logiciel Microcal Origin version 6.0 (Mode 6.0). Une série de dilutions a été réalisée en triple à 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L, 8 mg/L, 10 mg/L, 12 mg/L, 14 mg/L et 16 mg/L qui nous a permis de construire la courbe d'étalonnage des AgNPs, selon la loi de Lambert Beer. La morphologie des AgNPs a été étudiée en TEM, avec une source d'émission de champ de résolution 0,1 nm à 200 KV, et un grossissement maximum 1,0 MX, couplée à la caméra GATAN US 1000XP-P, et au détecteur EDX Oxford Instruments XMAX, avec lequel la composition chimique élémentaire a été déterminée au moyen d'EDS. L'échantillon a été préparé en prélevant une goutte de la solution et placé sur une grille en cuivre avec membrane en carbone (Lacey carbon/carbon 200) [26].

**M.Adamowska et al (2022)** sont réalisées La synthèse des nanoparticules d'argent dans un système à deux électrodes en utilisant un potentiostat contrôlé par logiciel par un PC. Un fil d'argent a été utilisé comme anode et une électrode en carbone vitreux a été utilisée comme cathode. La cellule électrochimique a été remplie de 100 ml d'eau ultra pure et la température a été réglée à la valeur souhaitée (de préférence à 15 °C). La cellule est enveloppée d'eau, la température dans la cellule a été contrôlée à l'aide d'un circulateur réfrigéré, l'électrode en argent de 8 cm immergée dans de l'eau ultra pure a été dissoute électro chimiquement dans des conditions chrono ampérométriques (potentiel et durée d'impulsion : 3,5 V et 3-8 h, respectivement).

La surface électro chimiquement active du fil d'argent a été maintenue constante pour toutes les expériences et était égale à  $5 \pm 0,2 \text{ cm}^2$ . Les conditions expérimentales (c'est-à-dire la température de 15°C et le potentiel appliqué), employées pour ces études résultaient de nos essais précédents (au cours desquels ces paramètres étaient variables) et ont été sélectionnées comme les plus optimaux. Le chronoampérogramme exemplaire de la dissolution de l'argent métallique dans l'eau est présenté



**Figure (II.8) :** Courbe chronoampérométrique de l'électrodissolution du fil d'argent dans le système aqueux [27].

Les ions d'argent sont réduits par le citrate de sodium dans de l'eau ultra pure. Fabriquer de l'argent colloïdal. En règle générale, le nitrate d'argent (18 mg) a été dissous dans 100 ml d'eau ultra pure et porté à ébullition. Une solution de citrate de sodium à 1 % en poids (2 ml) a été ajoutée, puis la solution a été bouillie pendant 1h [27].

**Tableau (II.2) :** Tableau récapitulatif des paramètres opératoires de la synthèse de l'argent colloïdal par voie électrochimique.

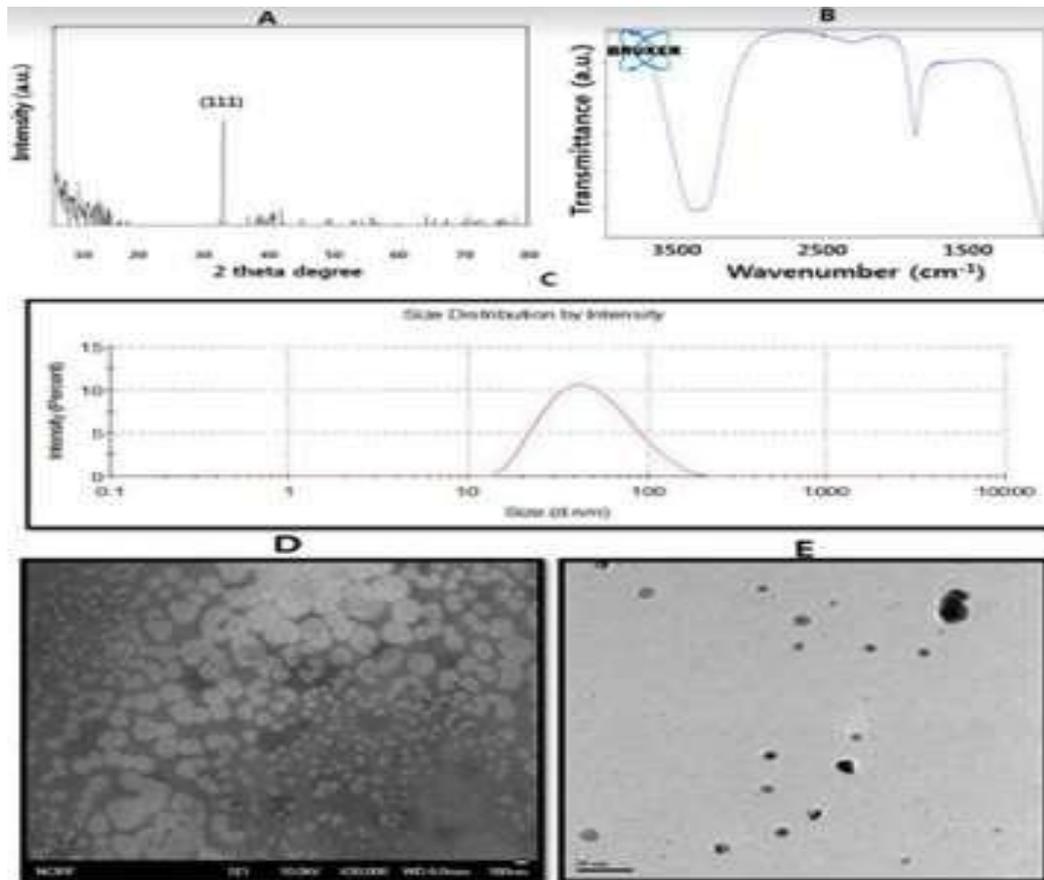
Les auteurs	Paramètres	Conditions opératoires
<b>S.Rahmah et al (2009)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Température</li> <li>• Tension</li> <li>• Temps</li> <li>• électrolyte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 60°C</li> <li>• 10 V</li> <li>• 30 min</li> <li>• eau distille 100 ml et citrate de sodium 0.2M</li> </ul>
<b>R.R.Khaydarov et al (2009)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Températures</li> <li>• Tension</li> <li>• Temps</li> <li>• électrolyte</li> <li>• Distance entre les électrodes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Entre 52 et 67 °C</li> <li>• 20 V</li> <li>• 1h</li> <li>• eau distillée 500 ml</li> <li>• 10 mm</li> </ul>
<b>N.D.Hung et al (2013)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Températures</li> <li>• Tension</li> <li>• Courants</li> <li>• électrodes Cylindrique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 5°C a 55 °C</li> <li>• 10KV</li> <li>• 80 et 100 mA</li> <li>• diamètre 3mm</li> </ul>
<b>M.V.Roldan et al (2013)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrolyte</li> <li>• Eléctrodes</li>   <li>• Temps</li> <li>• Courant</li> <li>• Distance entre les électrodes</li> <li>• Stabilisant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eau distillé 50 ml</li> <li>• Une feuille de platine (0,5 × 7 cm) a été employée comme cathode et une tige de platine (0.1 × 7 cm) comme anode.</li> <li>• 30 min</li> <li>• 7,10 et 13 mA</li> <li>• 3 cm</li>   <li>• PEG (0.5-2 % w/v)</li> </ul>
<b>N.Dobre et al (2014)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• électrodes</li> <li>• Courants</li> <li>• Temps</li> <li>• Stabilisants</li> <li>• électrolyte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• dimension de 105×30 mm</li> <li>• 5-10 mA (continu)</li> <li>• 3-7 h</li> <li>• sulfate de Na-lauryl et PVP</li> <li>• eau ionisé</li> </ul>

<b>Dr. Mohammed et al (2015)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrodes</li> <li>• distance entre les électrodes</li> <li>• électrolyte</li> <li>• Température</li> <li>• Tension continu</li> <li>• Temps de contrôle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• dimensions (4 mm x 10 mm x 80 mm)</li> <li>• 10 mm</li> <li>• 500 ml d'eau déminéralisée</li> <li>• (30-70) k</li> <li>• (25 -28) V</li> <li>• 4 min</li> </ul>
<b>C.W.Lai (2017)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrodes</li> <li>• Distance entre les électrodes</li> <li>• électrolyte</li> <li>• Température</li> <li>• Tension</li> <li>• Temps</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (7 mm de diamètre)</li> <li>• 10 mm</li> <li>• eau distille 50 ml</li> <li>• ambiante</li> <li>• (2 -10) V</li> <li>• 30 min-5h</li> </ul>
<b>O.Kuntyi et al (2020)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• électrodes</li> <li>• tension</li> <li>• Température</li> <li>• Stabilisateurs</li> <li>• PH</li> <li>• un taux de balayage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Une plaque d'argent (21 mm × 35 mm) et une plaque de platine (25 mm × 28 mm) ont été utilisées comme électrodes de travail et auxiliaire.</li> <li>• Une électrode au chlorure d'argent saturé (Ag/Ag Cl) montée avec un capillaire a été utilisée comme électrode de référence.</li> <li>• + 1,0 et -1,5 V</li> <li>• 40 -60°C</li> <li>• mono-rhamnolipide (RL) à une concentration de 0.5, 1, 2 g/L</li> <li>• ph = 8.5. La valeur du ph a été ajustée par l'addition d'acétate de sodium 2 M.</li> <li>• 20 mV/s</li> </ul>
<b>M.damowska (2022)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Température</li> <li>• électrolyte</li> <li>• Tension</li> <li>• Temps</li> <li>• électrodes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 15°C</li> <li>• eau ultra pure 100 ml</li> <li>• 3,5 V</li> <li>• 3-8 h</li> <li>• 8 cm</li> </ul>

<b>P.Sierra Et al (2021) :</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Température</li> <li>• distance entre les électrodes</li> <li>• électrodes cylindriques</li> <li>• Tension</li> <li>• Temps</li> <li>• électrolyte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ambiante</li> <li>• 2cm</li> <li>• 3 mm de diamètre et 10 cm de longueur</li> <li>• 24 V</li> <li>• 1h</li> <li>• eau dés ionisée 200 ml</li> </ul>
<b>K.Tseng Et al (2011) :</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• température</li> <li>• Electrodes</li> <li>• Electrolyte</li> <li>• Temps</li> <li>• Courant</li> <li>• Tension</li> <li>• distance entre les électrodes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (2000-3000) °C</li> <li>• L'anode 1 mm et la cathode 2 mm de diamètre</li> <li>• Eau ultra pure (100ml) et citrate de sodium (2ml)</li> <li>• 1h</li> <li>• 1-1.4 A</li> <li>• 75V</li> <li>• 30 µm</li> </ul>

## 2. Techniques de caractérisation des nanoparticules d'argent :

Les propriétés physicochimiques des nanoparticules sont importantes pour leur comportement, leur bio distribution, leur sécurité et leur efficacité. Par conséquent, la caractérisation des AgNPs est importante afin d'évaluer les aspects fonctionnels des particules synthétisées. La caractérisation est réalisée à l'aide d'une diverses techniques analytiques, notamment la spectroscopie UV-vis, la diffractométrie des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS) dynamique (DLS), microscopie électronique à balayage (SEM), microscopie électronique à transmission (MET), microscopie à force atomique (AF) et la microscopie à force atomique (AFM). Plusieurs ouvrages et revues qualifiés ont présenté les principes et l'utilisation de différents types de techniques analytiques pour la caractérisation des AgNPs ; cependant, les bases des techniques importantes utilisées pour la caractérisation des AgNPs sont détaillées ci-dessous pour faciliter la compréhension. Par exemple, la caractérisation des AgNPs à l'aide de diverses techniques analytiques préparé à partir du surnageant de culture de l'espèce Bacilles a été donné dans la figure [14].



**Figure II.9** Caractérisation des nanoparticules d'argent (AgNPs) préparées [14].

## 2.1. Ultraviolet Visible (UV-Vis) :

La spectroscopie UV-vis est une technique très utile et fiable pour la caractérisation primaire des nanoparticules synthétisées, elle est également utilisée pour surveiller la synthèse et la stabilité des AgNPs.

Les AgNPs ont des propriétés optiques uniques qui les font interagir fortement avec des longueurs d'onde spécifiques de la lumière. En outre, la spectroscopie UV-vis est rapide, facile, simple, sensible, sélective pour différents types de NP, et ne nécessite qu'un seul appareil, ne nécessite qu'une courte période de temps pour la mesure, et enfin un étalonnage n'est pas nécessaire pour la caractérisation des particules dans les suspensions colloïdales dans les NP d'Ag, la bande de conduction et la bande de valence sont très proches l'une de naissance à une bande d'absorption de résonance plasmatique de surface (SPR), qui se produit en raison de l'oscillation collective des électrons des nanoparticules d'argent dans l'espace.

Electrons des nanoparticules d'argent en résonance avec l'onde lumineuse. L'absorption des AgNPs dépend de la taille des particules, du milieu diélectrique et de l'environnement chimique.

L'observation de ce pic, attribué à un plasmon de surface, est bien documentée pour diverses nanoparticules métalliques dont la taille varie de 2 à 100 nm avec une bande de 300-500 nm. La stabilité des AgNPs préparées à partir de méthodes biologiques a été observée pendant plus de 12 mois, et un pic SPR à la même longueur d'onde en utilisant la spectroscopie UV-vis a été observé [14].

## **2.2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) :**

La technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS) mesure optiquement le mouvement en enregistrant le signal de lumière diffusée à un angle fixe. Les particules sont éclairées par une source de lumière cohérente monochromatique (laser) et la lumière diffusée par les particules est enregistrée [14].

## **2.3. Microscopie à force atomique (AFM) :**

En général, l'AFM est utilisé pour étudier la dispersion et l'agrégation des nanomatériaux, ainsi que leur taille, leur forme, leur sorption et leur structure ; trois modes de balayage différents sont disponibles à savoir le mode avec contact et le mode sans contact intermittent de l'échantillon L'AFM peut également être utilisé pour caractériser l'interaction des nanomatériaux avec les bicouches lipidiques supportées en temps réel, ce qui n'est pas réalisable avec les techniques actuelles de microscopie électronique (ME).

En outre, l'AFM n'a pas besoin de surfaces exemptes d'oxyde et électriquement conductrices pour effectuer des mesures, ne de nombreux types de surfaces natives et elle peut mesurer jusqu'à l'échelle sub-nanométrique dans les fluides aqueux.

Cependant, un inconvénient majeur est la surestimation des dimensions latérales des échantillons en raison de la taille de la boîte. Par conséquent, il faut faire très attention pour éviter les mesures erronées .En outre, le choix du mode de fonctionnement - sans contact ou avec contact - est un facteur crucial pour l'échantillon [14].

## **2.4. Le potentiel zêta :**

Le potentiel zêta est un terme scientifique désignant le potentiel électrocinétique dans les dispersions colloïdales. Dans la littérature sur la chimie colloïdale, il est généralement désigné par la lettre grecque zêta ( $\zeta$ ), d'où  *$\zeta$ -potentiel*. Les unités habituelles sont les volts (V) ou plus communément, les millivolts (mV).

D'un point de vue théorique, le potentiel zêta est le potentiel électrique dans la double couche interraciale (DL) à l'emplacement du plan de glissement par rapport à un point du fluide en vrac éloigné de l'interface. En d'autres termes, le potentiel zêta est la différence de potentiel entre le milieu de dispersion et la couche stationnaire de fluide attachée à la particule dispersée [14].

## **2.5. Analyse de diffraction des rayons X (DRX) :**

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques [14].

## **2.6. Microscope électronique à transmission (MET) :**

La MET est une technique précieuse, fréquemment utilisée et importante pour la caractérisation des nanomatériaux utilisée pour obtenir des mesures quantitatives de la taille des particules et/ou des grains, de la distribution des tailles, et de la morphologie. Le grossissement d'un MET est principalement déterminé par le rapport de la distance entre l'objectif et l'échantillon et la distance entre l'objectif et son plan d'image. La MET présente deux avantages par rapport au MEB : elle peut fournir une meilleure résolution spatiale et la possibilité d'effectuer des mesures analytiques supplémentaires. Les inconvénients sont les suivants. Les inconvénients incluent un vide poussé, une section d'échantillon mince, et l'aspect vital du MET est que la préparation de l'échantillon prend du temps.

Par conséquent, la préparation de l'échantillon est extrêmement importante afin d'obtenir des images de la plus haute qualité possible [14].

**Tableau II.3** : Méthode de caractérisation utilisée dans les articles récents.

Article	Méthode de caractérisation utilisée	Référence
<b>S.Rahmah et al (2009)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• UV-Visible</li><li>• DRX</li></ul>	<b>[16]</b>
<b>R.R.Khaydarov et al (2009)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• MET</li></ul>	<b>[17]</b>
<b>N.D.Hung et al (2013)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• UV-Visible</li><li>• MET</li></ul>	<b>[19]</b>
<b>M.V.Roldan et al (2013)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• UV-Visible</li><li>• DRX</li><li>• AFM</li></ul>	<b>[20]</b>
<b>N.Dobre et al (2014)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• UV-Visible</li><li>• DLS et MET</li><li>• Potentiel Zeta</li></ul>	<b>[21]</b>
<b>Dr. Mohammed et al (2015)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• UV-Visible</li><li>• AFM</li><li>• Potentiel Zeta</li></ul>	<b>[2]</b>
<b>C.W.Lai (2017)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• UV-Visible</li></ul>	<b>[23]</b>
<b>O.Kuntyi et al (2020)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• UV-Visible</li><li>• MET</li></ul>	<b>[24]</b>
<b>Monika Adamowska (2022)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• MET</li><li>• DLS</li></ul>	<b>[26]</b>
<b>P.Sierra et al (2021)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• UV-Visible</li><li>• MET</li></ul>	<b>[25]</b>
<b>K.Tseng et al (2011)</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• UV-Visible</li><li>• Potentiel Zeta</li></ul>	<b>[18]</b>

## CHPITRE III

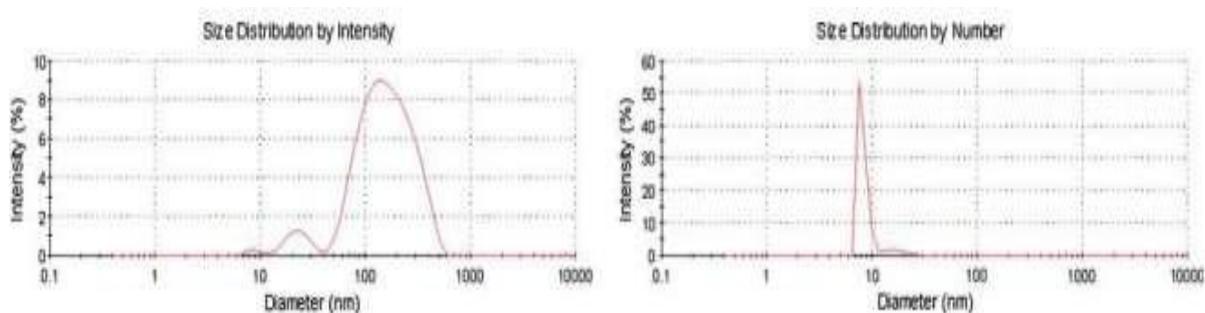
### RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre on va présenter les résultats de chaque article précédent et faire une discussion pour savoir quelles conditions sont nécessaires pour obtenir des particules d'argent colloïdal de petites tailles.

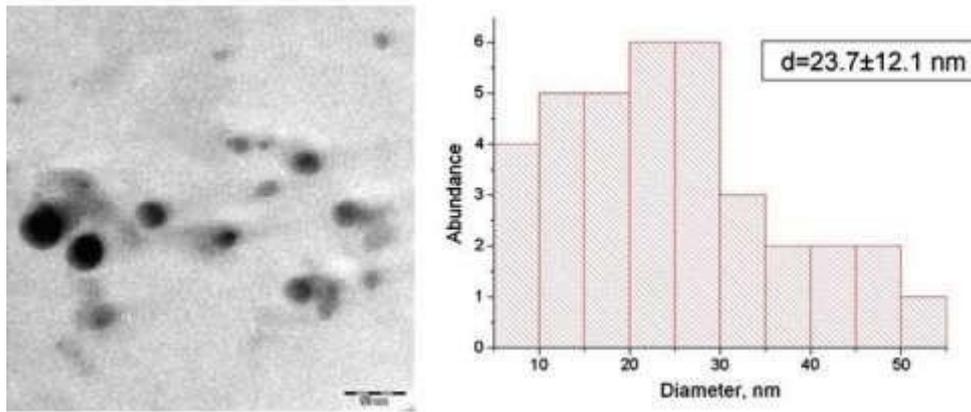
**S.Rahmah et al (2009)** ont observé la formation de nanoparticules d'argent en 5 jours, le pic plasmonique à 445 nm est typique des nanoparticules d'argent. La valeur d'absorbance et la longueur d'onde fournissent des informations sur le nombre de particules et la taille des particules respectivement, plus la valeur d'absorbance est élevée, plus le nombre de nanoparticules formées est important. La stabilité du colloïde d'argent peut être observée à partir des changements du pic d'absorbance.

Si le changement du pic d'absorption est plus élevé, cela indique que la solution colloïdale de nanoparticules d'argent est moins stable en raison de l'apparition d'agglomérations. Dans ce cas, la couleur de la solution obtenue de couleur jaune identifié les AgNPs

L'analyse par DRX montre la bonne cristallinité et sa grande pureté de l'argent colloïdal. Ils ont trouvés des pics de diffraction à la position  $2\Theta$  de 38.060, 44.140, 64.470, et 77.400. La diffraction de pic produit n'est pas très différente de la diffraction standard et celle des études précédentes. Ces pics confirment la formation de l'Ag [16].



**Figure III.1 :** Images DLS typiques de la distribution de taille par intensité (à gauche) et nombre (à droite) de nanoparticules d'argent obtenues après l'étape [16].



**Figure III.2 :** Image MET typique et la distribution de taille de nanoparticules d'argent [16].

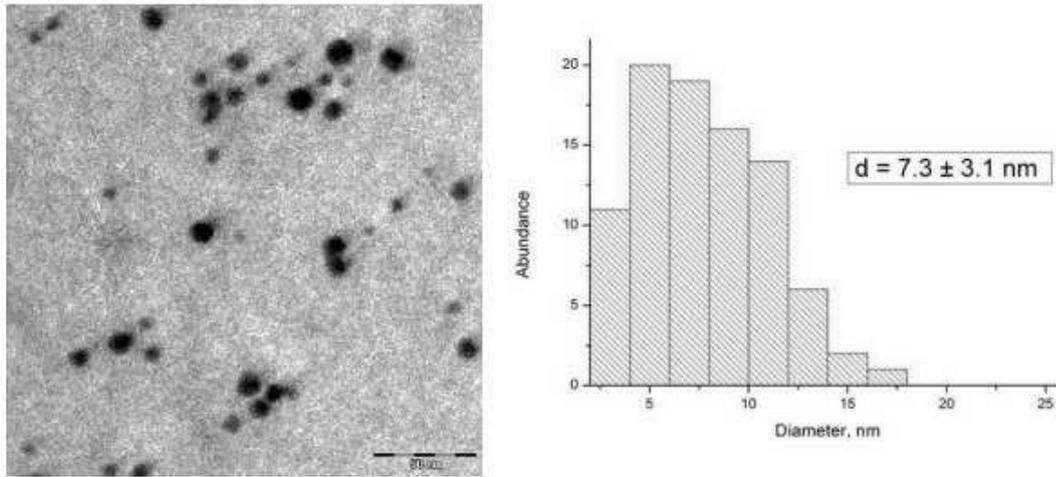
**R.R. Khaydarov et al (2009)** ont démontré que l'analyse par DLS de l'échantillon préparé par la configuration à deux électrodes contient non seulement des nanoparticules de l'argent, mais aussi une petite quantité de grosses particules d'argent colloïdal (>100 nm). Afin d'éliminer ces grosses particules et d'assurer la réduction des ions d'argent présents dans la solution, nous avons utilisé la filtration de la solution par un filtre en papier de porosité de 3µm. Le filtre rétrécit la gamme des distributions de taille des nanoparticules d'argent synthétisées tout en fournissant une réduction supplémentaire des ions Ag selon la réaction suivante :  $\text{Ag} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$  (III.1)

Par conséquent, le rapport entre les concentrations des ions argent et de nanoparticules d'argent en suspension dans la solution est réduit. Une dernière étape de la synthèse des nanoparticules d'argent implique un traitement supplémentaire de la fraction la plus petite des nanoparticules d'argent restant en solution après l'étape de filtration.

Elle consiste à ajouter du peroxyde d'hydrogène dans la solution de pourcentage varie jusqu'à 0,005 %.

En raison de la réaction  $\text{A}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  (III.2) l'oxyde d'argent est réduit en Ag qu'est libéré dans la solution. Grâce à ce processus, la taille des nanoparticules d'argent est réduite, tandis que de nouvelles nanoparticules d'argent peuvent également se former.

L'examen des images MET prises 2 semaines après l'addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a révélé que les nanoparticules d'argent en suspension dans la solution aqueuse étaient presque sphériques et que leur distribution de taille se situait dans la gamme de 2-20 nm, la taille moyenne étant d'environ 7 nm [17].

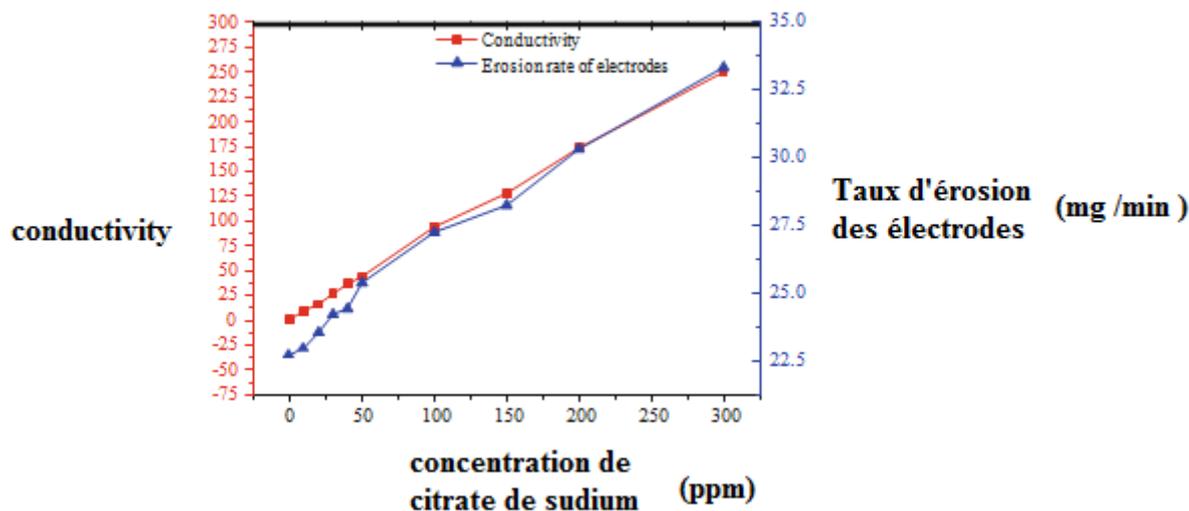


**Figure III.3 :** Image MET typique et distribution de taille des nanoparticules d'argent obtenues par synthèse électrochimique [17].

**K.Tseng et al (2011)** ont étudié l'effet de conductivité, ils ont observé que la perte de poids de l'électrode augmentait avec une augmentation de la conductivité et de la concentration de citrate de sodium. En d'autres termes, la méthode ECD (jusqu'à 33 mg/min avec 300 ppm de citrate de sodium) a produit plus de nanoparticules que la simple décharge à l'arc (23 mg/min sans citrate de sodium).

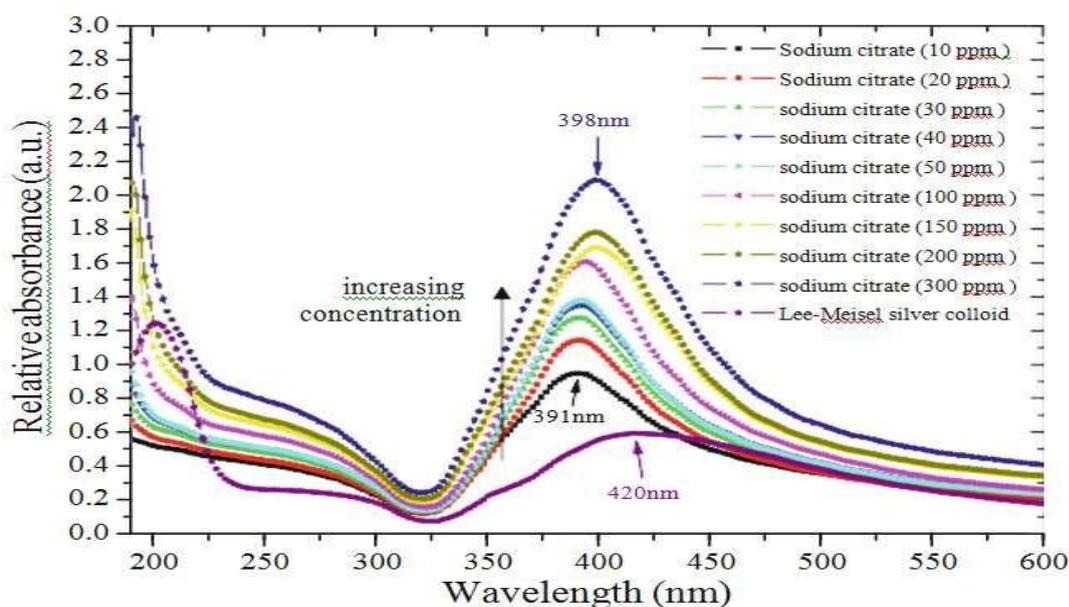


**Figure III.4 :** a : Décharge électrique, b : Méthode ECD (50 ppm de citrate de sodium) et c : Argent colloïdal Lee-Meisel [18].



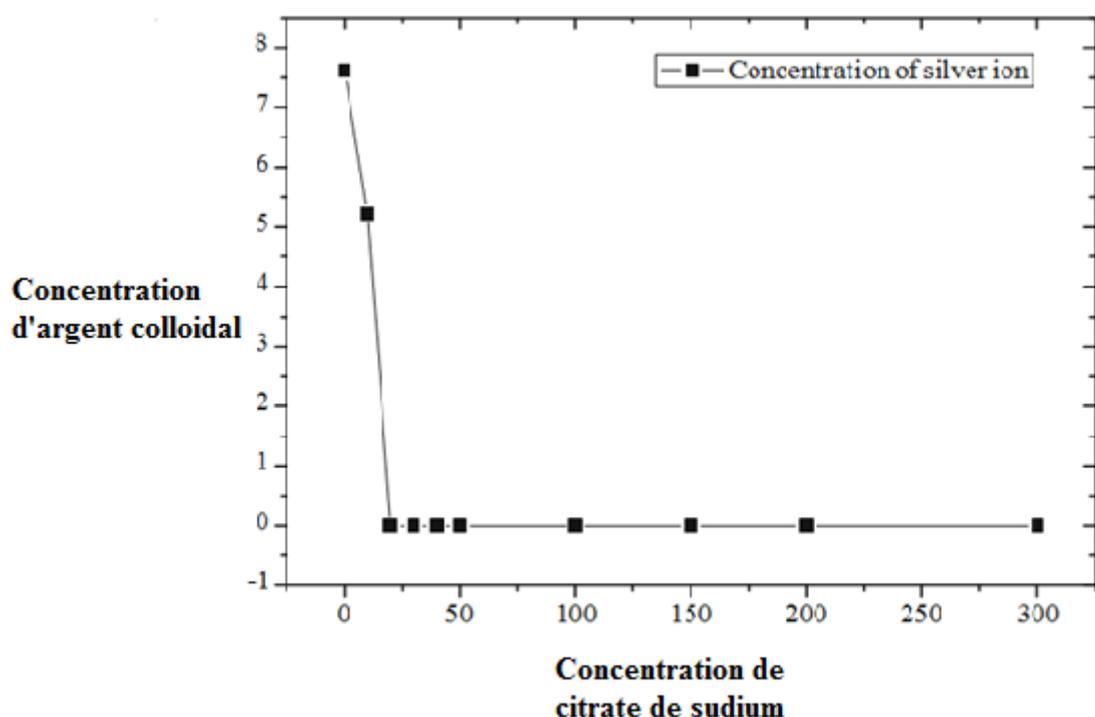
**Figure III.5 :** La relation entre la conductivité et la perte de poids des électrodes [18].

Les spectres UV-Vis de nanoparticules d'argent produites par le procédé ECD. L'absorbance maximale était d'environ 392 à 399 nm et augmentait avec une concentration accrue de citrate de sodium. Ce déplacement de la position du pic indiquait que les ions citrate étaient adsorbés par les nanoparticules d'Ag. Par rapport aux colloïdes d'argent Lee-Meisel, qui ont un maximum d'absorption à 415 nm, il était clair que les surfaces des nanoparticules préparées avec ECD n'étaient pas entièrement recouvertes de citrate en raison de la faible concentration de citrate [18].



**Figure III.6 :** Les spectres UV-Vis de l'argent colloïdal [18].

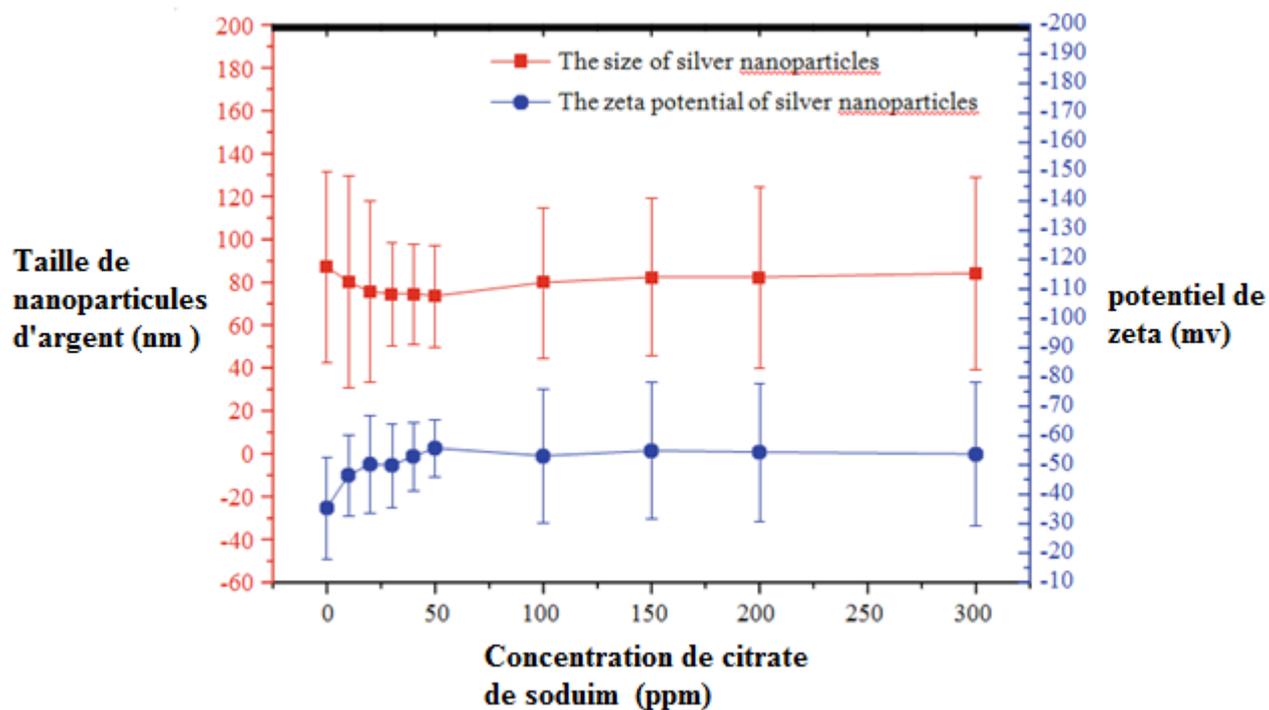
La concentration d'ions argent qui a été mesurée avec un auto-titreur. L'argent colloïdal fabriqué par la méthode de décharge à l'arc contient à la fois des nanoparticules d'argent et des ions d'argent. Dans la méthode ECD, à mesure que la perte de poids de l'électrode augmente avec une conductivité plus élevée, davantage d'ions d'argent sont attendus. Cependant, avec une concentration plus élevée de citrate (20 ppm), il n'y avait aucune preuve d'ions argent dans la solution, indiquant que le sous-produit ionique produit lors de la décharge est réduit en argent métallique par les ions citrate [18].



**Figure III.7 :** La concentration d'ions d'argent dans l'argent colloïdal [18].

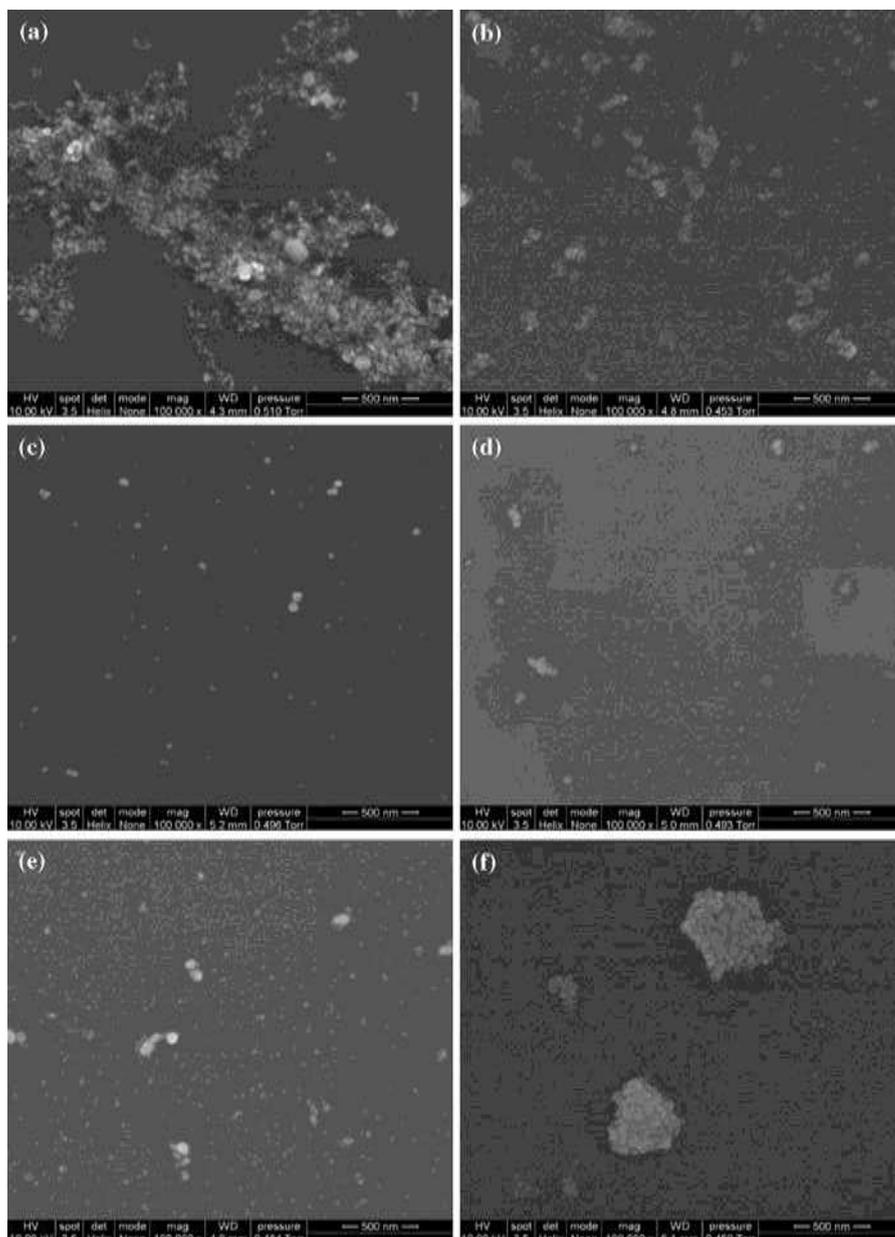
Le potentiel zêta de l'argent colloïdal fabriqué pour cette recherche. Le pH était presque neutre. Il est clair que l'argent colloïdal fabriqué par simple décharge à l'arc (sans l'utilisation de citrate de sodium) avait le potentiel zêta le plus bas.

Avec la méthode ECD, l'augmentation de la concentration a également augmenté le potentiel zêta, la solution colloïdale obtenue était extrêmement stable. Ce potentiel zêta élevé est également cohérent avec le fait que l'argent colloïdal ECD est plus stable que celui fabriqué par simple décharge en arc. De plus, on a observé que le potentiel zêta diminuait légèrement avec une concentration extrêmement élevée de citrate en raison de la variation de la taille des particules.



**Figure III.8 :** La taille et le potentiel zêta des nanoparticules d'argent. Les barres d'erreur indiquent les largeurs des distributions [18].

Les nanoparticules d'argent produites par la méthode ECD étaient plus petites que le colloïde d'argent Lee-Meisel. Ce résultat montre que les nanoparticules d'argent produites par la méthode ECD sont meilleures que le colloïde d'argent Lee-Meisel en termes de taille de particule et de stabilité [18].

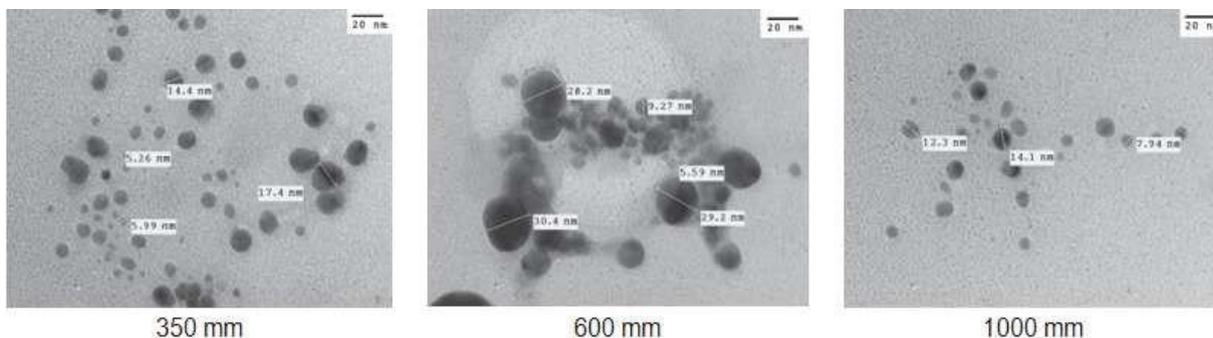


**Figure III.9** : a : nanoparticules d'argent sans citrate de sodium, b : avec 20 ppm de citrate de sodium, c : avec 40 ppm de citrate de sodium, d : avec 50 ppm de citrate de sodium, e : avec 150 ppm de citrate de sodium et f : le colloïde d'argent Lee-Meisel [18].

**N.D.Hung et al (2013)** ont changé la distance entre l'anode et la cathode, le temps de réaction ainsi que la température de la solution colloïdale et l'eau de refroidissement avant et après la réaction a été étudiés.

Au début, Ils ont commencé à changer la distance à chaque fois (350, 600, 1000nm) et Ils ont analysés la solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, Il a été clairement observé que les pics d'absorption se produisent à 412 nm, ils ont connaitre la taille des nanoparticules à partir des images MET, ils trouvent que les nanoparticules formées dans des formes sphériques avec des tailles irrégulières,

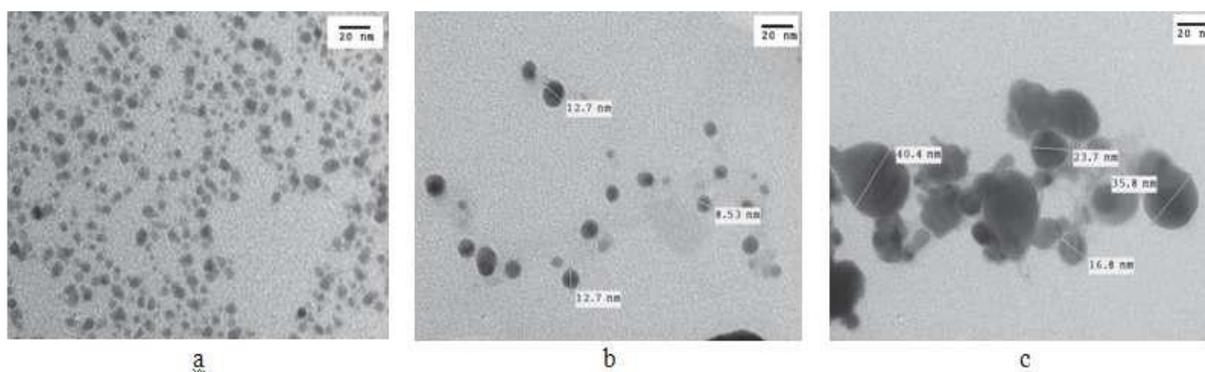
Cela démontre que les nanoparticules d'argent, générées à l'origine à une petite taille, ont tendance à grossir au cours de l'expérience. Par conséquent, la taille des particules en solution colloïdale entraîne des inhomogénéités micro structurales, allant de 2 à 40 nm [19].



**Figure III.10 :** Images MET de nanoparticules d'argent préparées par dissolution anodique en mode galvanostatique à différentes distances de l'électrode [19].

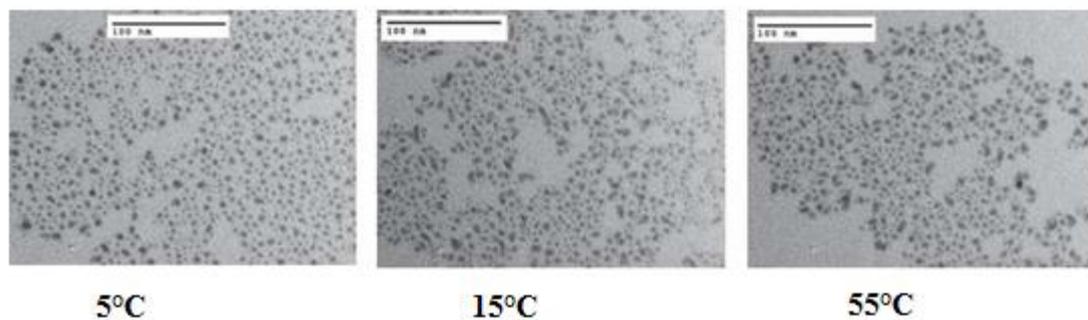
Deuxièmement, le changement de temps de réaction (5, 15, 50 min), ils ont trouvés que la taille des particules sphériques de nano-argent est inférieure à 20 nm et que les particules ont tendance à s'agréger à 40 nm pendant la réaction à partir des images MET.

D'après tout ce qu'ils ont fait, ils ont trouvés que les valeurs des concentrations de nano-argent augmentent avec le temps de réaction pour la dissolution anodique à la température ambiante et avec la dissolution anodique et avec une distance anodique de 650 mm. Cela signifie que le courant utilisé pour la réaction de dégagement gazeux sur les électrodes est élevé.



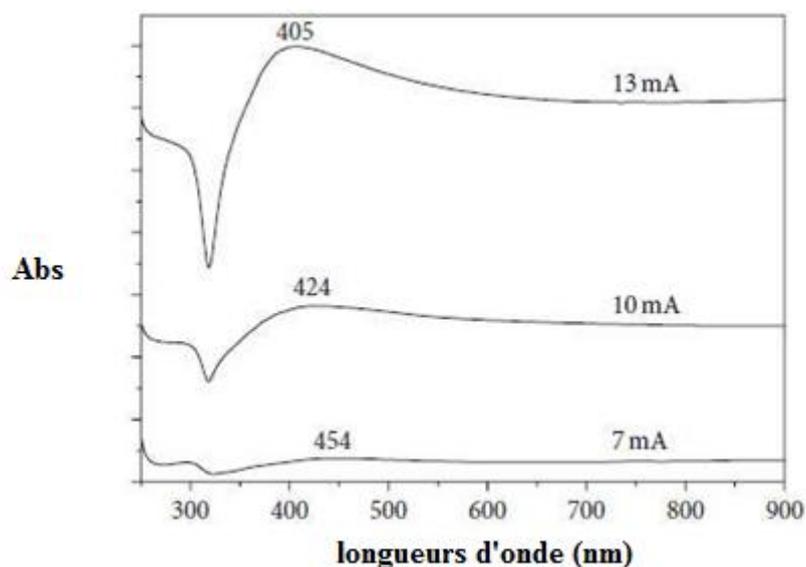
**Figure III.11 :** Images MET de nanoparticules d'argent préparées par dissolution anodique galvanostatique à différents temps de réaction : a) 5min ; b) 15min ; c) 50min [19].

Finalement, ils sont trouvés qu'avec l'augmentation de la température, la taille des particules augmente également, et elles semblent être de plus grande taille dans la zone inférieure. Il est suggéré qu'il existe un lien entre la formation et la croissance des nanoparticules d'argent et la génération et la diffusion de l'hydrogène sur l'électrode, la concentration de la solution colloïdale de nano-argent calculée par la méthode de perte de poids est plus faible que celle calculée par le courant de dissolution de l'anode (loi de Faraday) mais la même relation croissante est appliquée avec l'augmentation de la température de réaction de dissolution de l'anode à une distance fixée de 650 mm et avec un temps de réaction de 50 min. Cela démontre également que le courant pour la réaction d'émission de gaz sur les électrodes est élevé [19].



**Figure III.12 :** Images MET de particules de nano-argent préparées par dissolution anodique galvano statique à plusieurs températures [19].

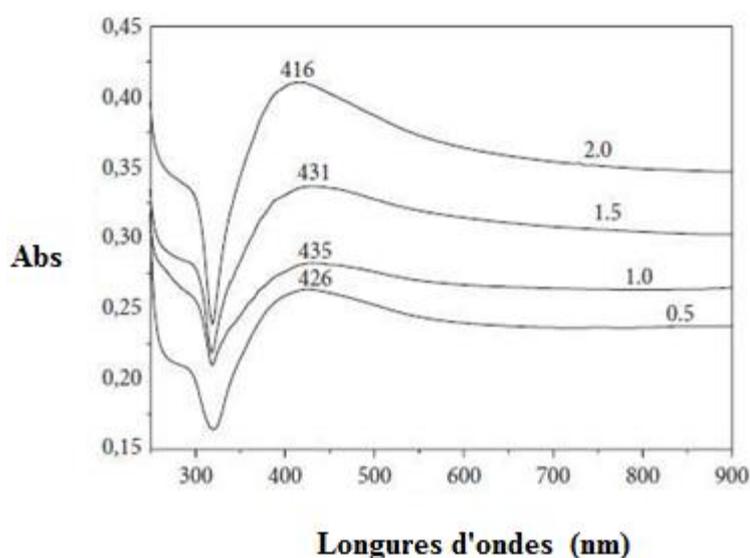
**M.V.Roldan et al (2013)** ont trouvé que la taille des particules des clusters de Pd obtenus par réduction électrochimique peut être contrôlée par la variation de la densité de courant Afin de déterminer si la densité de courant a un certain effet sur la taille des particules d'argent, la synthèse a été répétée en utilisant des courants de 7, 10 et 13mA, respectivement, alors que les autres conditions étaient les mêmes pour ces échantillons, les autres conditions étaient les mêmes pour ces échantillons : 2.5mM AgNO<sub>3</sub> et 1%w/v PEG-2000. La figure (III.13) montre les spectres UV-Vis des colloïdes obtenus. Un déplacement vers le bleu du pic plasmon est observé au fur et à mesure que le courant augmente de 454nm pour l'échantillon préparé à 7mA à 405 nm pour l'échantillon préparé à 13mA. Cela signifie que pour nos échantillons, l'utilisation d'une densité de courant plus élevée au cours de la synthèse produit de petites quantités d'énergie. Ce comportement est similaire à d'autres rapports de plusieurs auteurs pour différents systèmes avec d'autres ions métalliques ou stabilisateurs [20].



**Figure III.13 :** Spectres UV-Vis des nanoparticules d'Ag obtenues en utilisant différentes densités de courant pendant le processus de synthèse [20].

#### **Stabilisons PEG :**

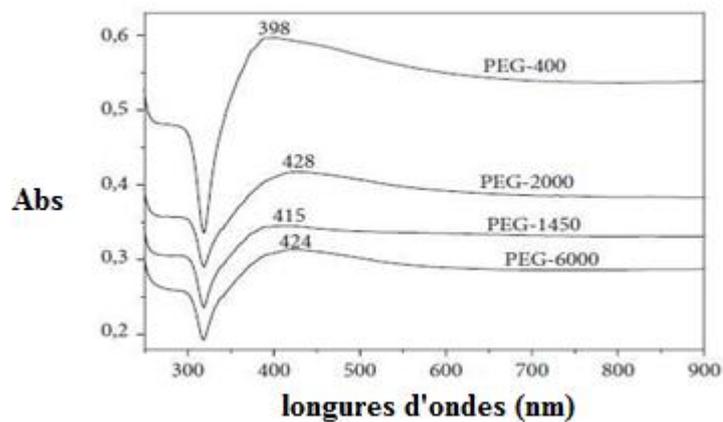
La taille des particules obtenues diminue. On peut donc conclure qu'il est possible de renforcer le contrôle de la taille des particules en ajustant la concentration de PEG-2000. Ce comportement était similaire lorsque la même expérience a été répétée en utilisant PEG-6000 dans la gamme entre 1 et 2% w/v [20].



**Figure III.14 :** Effet de stabilisons PEG [20].

Parallèlement, avec le PEG-600, un comportement non systématique de la position du maximum d'absorption en fonction de la longueur d'onde a été trouvé (Figure III.14), et la même chose au PEG-400 (non montré ici). On peut donc conclure qu'il est possible de contrôler la taille des particules en ajustant la concentration de PEG-2000 et de PEG- 6000 entre 1 et 2% w/v [20].

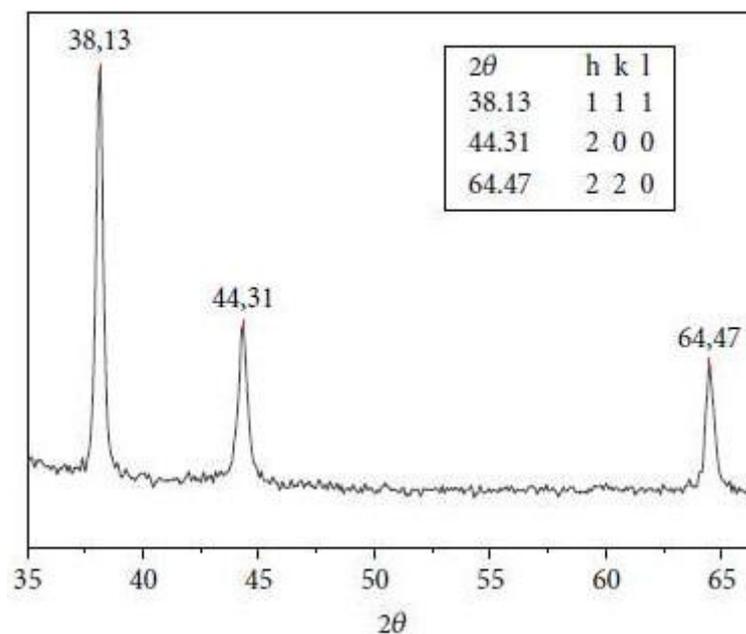
La longueur de la chaîne PEG a également été étudié par spectroscopie UV-Visible, Des polymères de plusieurs poids moléculaires ont été utilisés :  $M_w = 400, 1450, 2000,$  et  $6000$ . Néanmoins, dans toutes nos expériences, un seul maximum d'absorption entre 400 et 430 nm semble être attribué à l'aspect sphérique des nanoparticules (Figure III.15).



**Figure III.15 :** L'effet de la longueur de la chaîne PEG sur la taille des particules [20].

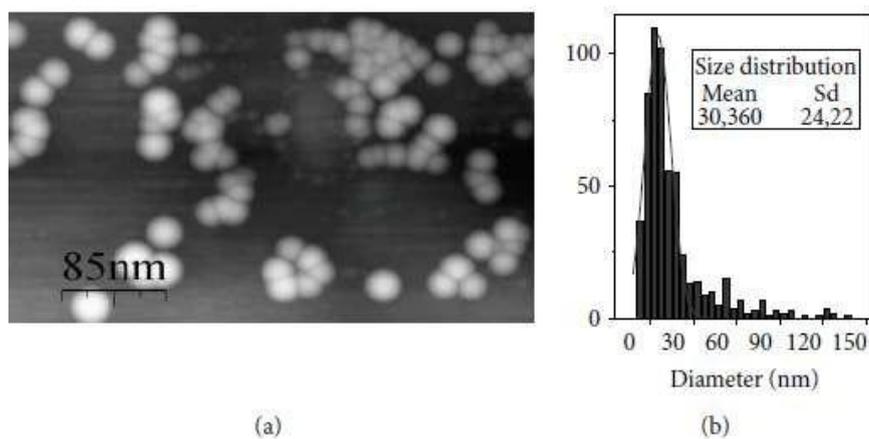
On peut donc conclure que les  $M_w$  n'ont pas influencé la forme des particules et que des nano sphères sont obtenues pour tous les cas. Avec toutes les études montrées au cours de ces recherches, nous obtenu des nanoparticules stables en utilisant le PEG comme stabilisateur et nous avons trouvé les paramètres expérimentaux corrects qui contrôlent la morphologie. Ces nanoparticules ont la possibilité d'être utilisées à plusieurs fins, notamment comme bactéricide, car elles peuvent être manipulées comme une poudre.

Les nanoparticules ont été caractérisées par DRX, microscopie AFM et spectroscopie UV-Visible. Dans la figure, le schéma DRX des nanoparticules, est montré où trois pics de diffraction distincts ont été observés à des valeurs  $2\theta$  de  $38.13^\circ, 44.31^\circ,$  et  $64.47^\circ$ , correspondant aux phases (111), (200) et (200) correspondant respectivement aux plans cristallins (111), (200) et (220) de l'Ag cubique [20].



**Figure III.16 :** Schéma de diffraction des rayons X des nanoparticules d'argent [20].

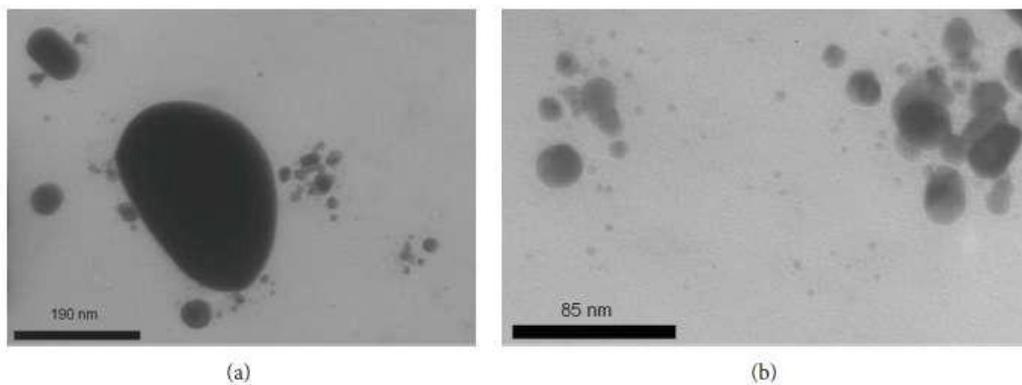
La nature large des pics DRX est attribuée à la taille nanométrique du matériau. La nature large des pics DRX est attribuée à la taille nanométrique des particules. Afin de déterminer la taille et la forme des particules, des images AFM ont été enregistrées. La figure (III.17) montre une image AFM typique. Les particules sont de forme uniformément sphérique avec un diamètre moyen de 30,36 nm.



**Figure III.17 :** Image AFM de nanoparticules d'argent protégées par PEG [20].

Le diamètre moyen a été déterminé par analyse statistique à partir des histogrammes de plusieurs images AFM des nanoparticules. Ce diamètre moyen est proche de la valeur obtenue à partir du spectre DRX. Une taille moyenne des nanoparticules de 45,85 nm a été obtenue sur le site largeur de la ligne de diffraction (111) à sa demi-intensité, avec un élargissement instrumental de  $0,25^\circ$ , en utilisant l'équation de Scherrer. Si l'on compare les tailles moyennes des nanoparticules d'Ag estimées par la technique microscopique et la DRX, il semble que le calcul de Scherrer ait surestimé le rayon.

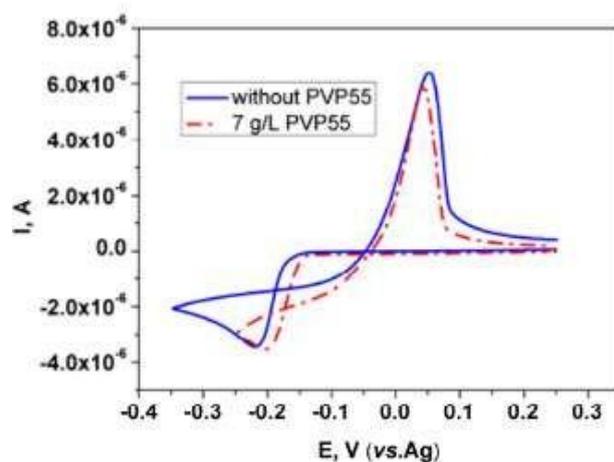
Ce fait est dû au fait que l'échantillon est poly dispersé et que la DRX est particulièrement sensible aux plus grandes particules ou cristallites, donc, ce résultat semble être raisonnable. Les images MET (Figure III.18) montrent principalement des particules sphériques entre 10 et 30nm de taille et quelques nano sphères plus grandes, avec un diamètre de 200 nm environ. Ces dernières seraient responsables de l'effet de dispersion qui est observé comme un léger déclin du signal vers les plus grandes longueurs d'onde dans les spectres d'extinction UV-Vis [20].



**Figure III.18** : Images MET des nanoparticules d'argent protégées par le PEG [20].

**N.Dobre et al (2014)** ont insisté beaucoup plus sur l'effet de stabilisant PVP pour la formation des nanoparticules d'argent.

De plus, leur ajout a augmenté la vitesse de formation des nanoparticules, de sorte que des solutions nano-colloïdales contenant 40-60 ppm Ag ont été obtenues pour des durées de traitement allant jusqu'à 5 h [21].



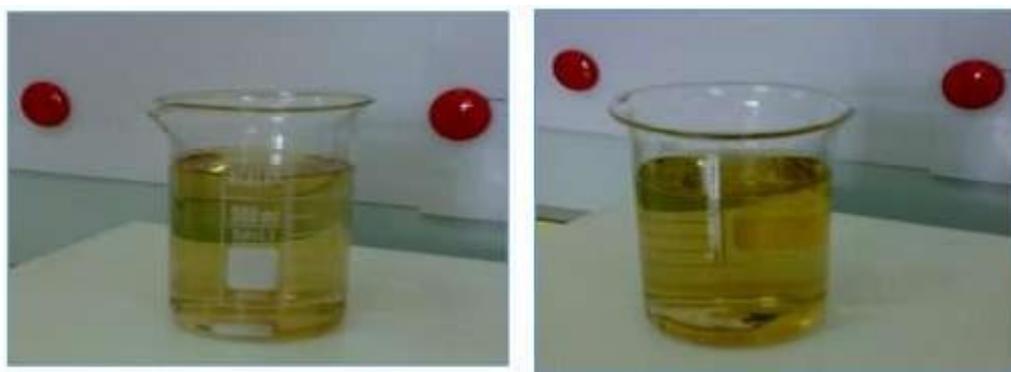
**Figure III.19 :** Voltammogrammes cycliques pour les processus redox des espèces ioniques d'argent dans une solution de 5 mM  $\text{AgNO}_3$  + 0.1 M  $\text{KNO}_3$ , sans et avec PVP 55 (7 g/L).  $\text{SWE} = 0.03 \text{ mm}^2$ , vitesse de balayage 100 mV/s [21].

Les spectres UV-Vis ont mis en évidence la présence d'une bande d'absorption centrée à 420 nm, caractéristique de la présence de nanoparticules d'Ag dans une solution colloïdale.

Les mesures DLS et les micrographies MET ont montré la formation de nanoparticules Ag sphériques ayant des tailles d'environ 10-55 nm. Les valeurs du potentiel zêta entre -17 mV et -35 mV suggèrent une stabilité convenable, cependant avec une légère tendance à l'agglomération [21].

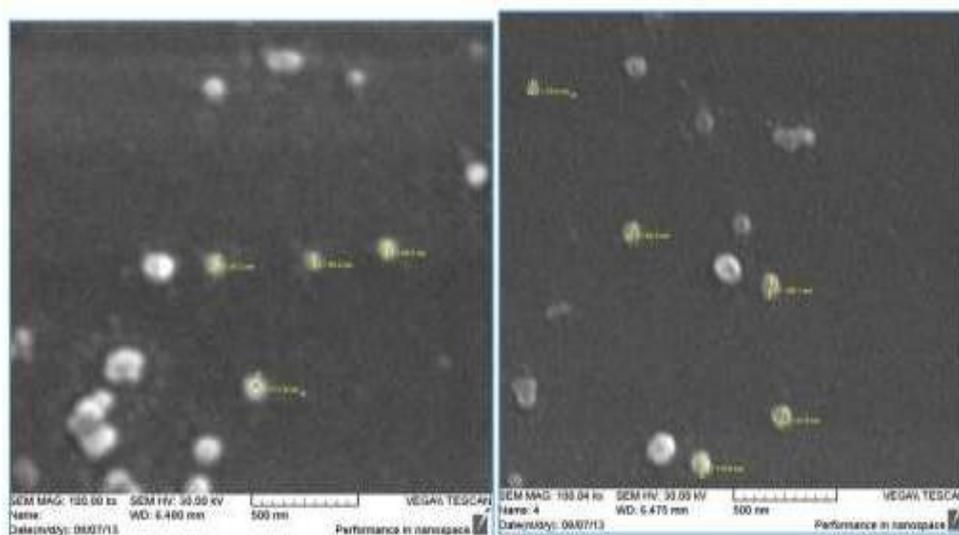
**Dr. Mohammed et al (2015)** ont observé qu'il aura un changement de couleur vers le jaune brun, cette couleur est un indice de formation des NPs d'argent et pour confirmer, ils ont analysé par des mêmes moyens (UV-visible, potentiel zêta, AFM, SEM, MET).

L'augmentation de la durée de préparation rend la couleur de la solution plus foncée et devient plus trouble en raison de l'agrégation des particules.



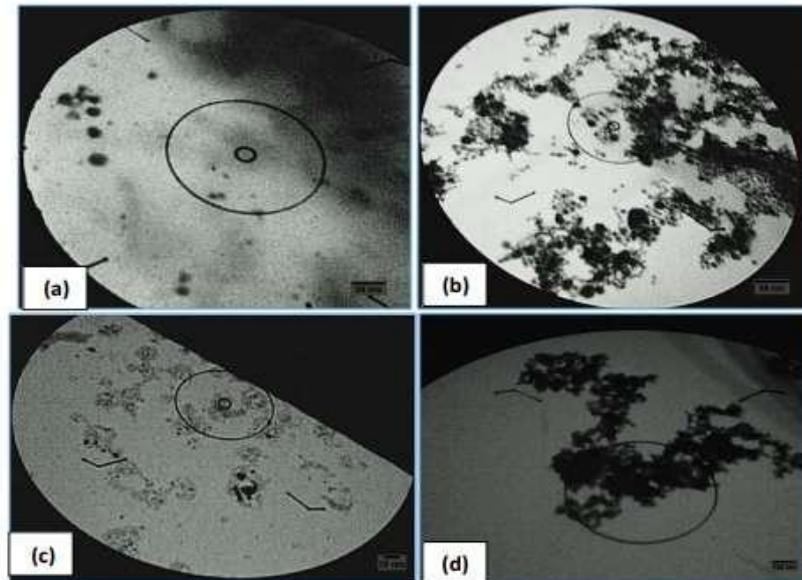
**Figure III.20 :** La production de l'argent colloïdal- NPs pour différents échantillons [21].

Pour confirmer que la solution obtenus d'argent colloïdal, ils ont analysés la solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, qui apparait un pic dans la longueur d'onde entre (403-429) nm, puis ils ont caractérisé à l'aide de microscopie électronique à balayage (SEM) pour identifier la forme et les structures des nanoparticules d'Ag en plus de mesurer la taille des grains pour les échantillons préparés par la méthode électrochimique [2].



**Figure III.21 :** Image SEM pour les échantillons préparés par voie électrochimique dans DDDW [2].

Et pour déterminer la taille des particules et la morphologie des nanoparticules, ainsi que les propriétés de l'argent, puis l'uniformité de la dispersion, ils sont utilisé la microscopie électronique à transmission (MET)



**Figure III.22 :** L'image MET des nanoparticules d'argent colloïdales préparées par la méthode électrochimique [2].

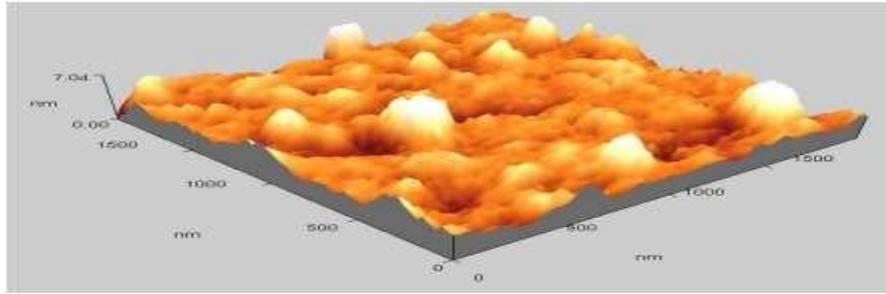
**Tableau III.1 :** Taille des nanoparticules d'argent fabriquées par réduction électrochimique méthode.

échantillon-no	Figure no	Magnification	taille, nm
échantillon -3	(22) a	130 000	10-12
échantillon -4	(22) b	92 000	15
échantillon -8	(22) c	92 000	15-20
échantillon -13	(22) d	92 000	30-44

A partir de microscopie à force atomique (AFM), ils sont trouvés qu'à chaque fois ils augmentent la valeur de courant, la taille des particules va augmenter [2].

**Tableau III.2 :** Les valeurs de RMS et de taille de grain principal prises à partir des images AFM obtenues par la méthode électrochimique.

Courant (mA)	Taille (nm)
0.4	50
0.8	180



**Figure III.23 :** L'image 3D de l'AFM pour le film de NPs d'argent [2].

L'auteur **C.W.Lai (2017)** a étudié dans leur expérience, l'influence de différentes tensions appliquées pendant l'électrolyse sur la formation de nanoparticules d'argent colloïdal est discutée. Le site courant moyen de l'électrolyse sous différentes tensions appliquées allant de 2 V à 10 V pendant 15 min est résumé dans le tableau (III.3).

**Tableau III.3 :** Les différentes tensions appliquées et les différents courants produits pendant l'électrolyse.

Tension (V)	Temps (min)	Courant (mA)
2	15	0.01
4	15	0.26
6	15	0.50
8	15	0.74
10	15	0.97

Les résultats obtenus montrent que la tension appliquée affecte le courant du processus d'électrolyse de manière significative. Il a été constaté que le taux de génération de courant augmente linéairement avec la tension appliquée. Ceci révèle que le taux de dissolution de réaction élevé de l'électrode d'argent s'est produit lors de l'application d'une tension plus élevée. Néanmoins, une génération maximale de courant est <1 mA a été atteint avec une tension appliquée élevée de 60 V. En outre, le temps de réaction de l'électrolyse est connu pour jouer un rôle important dans la formation de l'argent colloïdal. Par conséquent, dans cette partie de l'expérience, l'expérience d'électrolyse a été fixée à 60 V et différents temps de réaction d'électrolyse ont été étudiés. Sur la base de la discussion susmentionnée, la génération de courant formation de nanoparticules d'argent colloïdal à partir de l'électrode d'argent. L'objectif de cette section est d'observer la formation de nanoparticules d'argent colloïdal en optimisant le temps de réaction de l'électrolyse.

Il est important de mentionner que le changement de masse de l'électrode en argent avant et après la réaction d'électrolyse était insignifiant. La raison principale pourrait être attribuée à l'argent chargé qui se forme lorsqu'un atome, ou un groupe d'atomes, perd ou gagne des électrons pendant la réaction d'électrolyse [23].

Dans la présente étude, les nanoparticules d'argent colloïdal pour différentes durées de réaction d'électrolyse ont été évaluées à l'aide d'un conductimètre pour indiquer la présence de nanoparticules d'argent dans le colloïdal.

En général, les nanoparticules d'argent colloïdal à haute concentration ont montré une valeur de la conductivité dépend de la pureté de l'eau, de l'argent, et de la propreté de tous les équipements utilisés lors de la fabrication de l'argent colloïdal. La lecture de la conductivité moyenne ( $\mu\text{S/cm}$ ) pour différents temps de réaction d'électrolyse basés sur le conductimètre, sont résumées dans le tableau (III.4).

**Tableau III.4 :** Lecture de la conductivité moyenne ( $\mu\text{ S/cm}$ ) pour différents temps de réaction d'électrolyse obtenus par un conductimètre.

Tension (V)	Temps de réaction (h)	lecture de conductivité ( $\mu\text{s/cm}$ )	Conductivité moyenne	Courant (mA)
60	0.5	3.08 3.09 3.13	3.10	6.23
60	1	3.82 3.81 3.83	3.82	6.23
60	2	4.34 4.33 4.33	4.33	6.23
60	3	4.58 4.55 4.56	4.56	6.23
60	4	4.86 4.90 4.89	4.88	6.23
60	5	5.04 5.06 506	5.05	6.23

La conductivité primaire de l'eau distillée utilisée dans l'étude était d'environ  $0,5 \mu\text{ S/cm}$  avant de conduction du processus d'électrolyse.

Le courant qui traverse l'eau distillée comme électrolyte, deux tiges métalliques argentées s'y trouvaient qui, à son tour, est reliée aux extrémités d'une source d'énergie. Dans ce cas, les mouvements des ions libres ( $\text{Ag}^+$ ) générés pendant le flux d'électrons dans et hors de la cellule d'électrolyse ont été observés. Ces cations libres ( $\text{Ag}^+$ ) se déplacent vers la cathode (électrode négative) et les anions vers l'anode (électrode positive). Ce libre mouvement des deux types d'ions donne lieu à une conduction électrolytique en produisant des nanoparticules d'argent dans la solution colloïde. Une analyse AAS a été réalisée afin de déterminer la teneur moyenne en parties par million (ppm) des nanoparticules d'argent présentes dans la solution colloïdale avec différents temps de réaction d'électrolyse. Les résultats obtenus par AAS ont été présentés dans le tableau III.5.

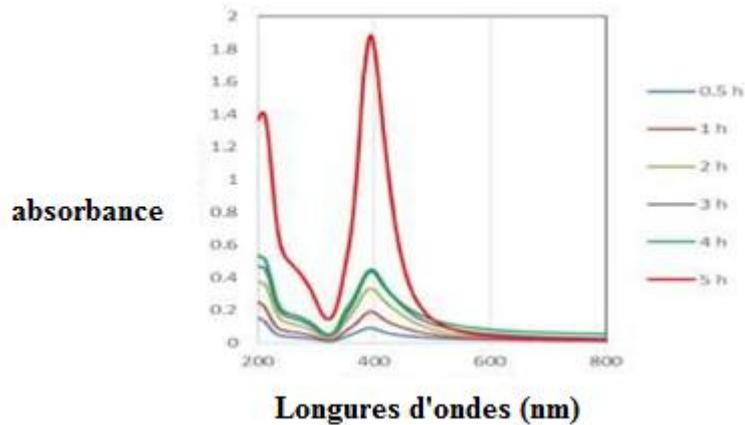
**Tableau III.5 :** Parties par million (ppm) moyennes des nanoparticules d'argent présentes dans le colloïdal à différents temps de réaction d'électrolyse, obtenues par analyse AAS.

<b>Différent temps de réaction d'électrolyse (h)</b>	<b>Concentration des ions de l'argent produits (ppm)</b>
0.5	0.0165
1	0.0193
2	0.0429
3	0.2225
4	0.2344
5	0.5575

De manière intéressante, on a pu constater que l'augmentation de la moyenne des parties par million (ppm) des nanoparticules d'argent jusqu'à 0,5575 ppm a été trouvée après 5 h de temps de réaction d'électrolyse est probablement attribuée au fait que plus de nanoparticules d'argent ont été formées avec succès pendant cette heure plus longue de réaction d'électrolyse.

En fait, une concentration élevée de nanoparticules d'argent dans la solution colloïdale permet d'obtenir une meilleure conductivité, les électrons provenant de la source d'énergie s'écoulaient à travers l'électrode négative (argent) de la cellule d'électrolyse. Ces électrons sont utilisés dans la réaction de réduction.

Les spectres UV-vis montre des nanoparticules d'argent colloïdales préparées avec différentes concentrations d'ions argent. Avec l'augmentation la concentration des nanoparticules d'argent, Le pic d'absorption à environ 390 nm qui confirmer que notre solution est l'argent colloïdal [23].



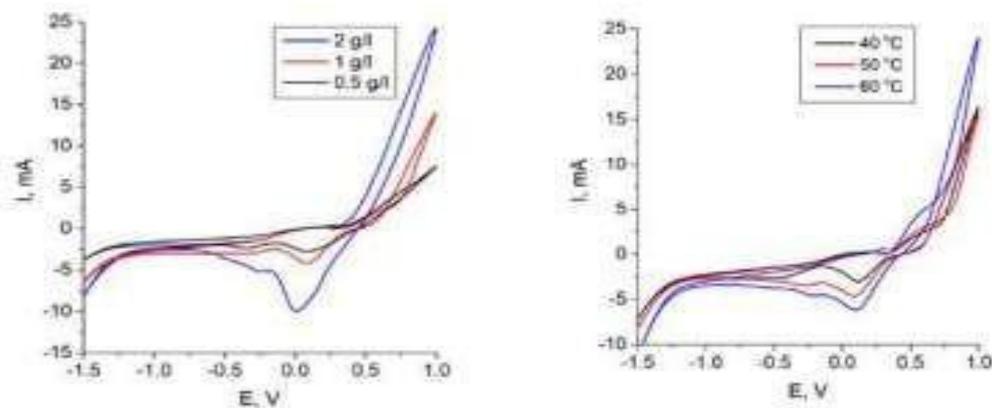
**Figure III.24 :** Spectres d'absorption UV-vis des nanoparticules d'argent colloïdales préparées par électrolyse de la tige d'argent avec différents temps de réaction [23].

**O.Kuntyi et al (2020)** ont traité l'influence de stabilisant RL.

La méthode électrochimique de synthèse de nanoparticules d'argent (AgNPs) utilisant une anode d'argent "sacrificielle" comme source d'Ag<sup>+</sup> d'origine microbienne un tensioactif (rhamnolipide, RL) comme stabilisateur des AgNPs et un courant électrique comme réducteur. En utilisant la voltampérométrie cyclique, Il a été déterminé que la concentration de RL et la température sont les principaux facteurs influençant la vitesse de dissolution anodique de l'argent de la réduction cathodique du complexe formé [AgRL<sup>+</sup>]. L'augmentation de la concentration de RL mène à l'augmentation des courants cathodiques qui indiquent l'augmentation de la vitesse de dissolution des AgNPs.

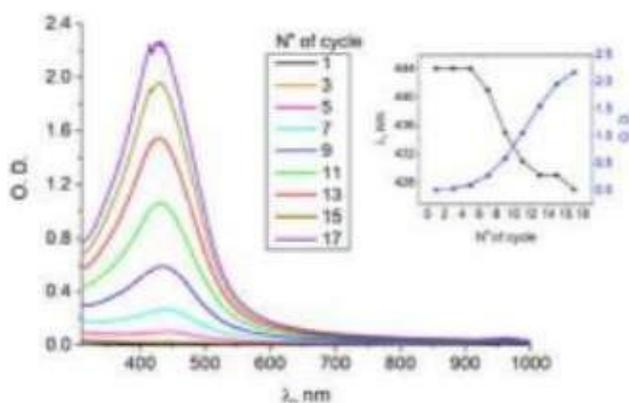
Avec l'augmentation de la température de 40 à 60°C les valeurs des courants anodiques et cathodiques augmentent jusqu'à 1,5 fois, ce qui indique la nature prédominante de la diffusion de l'influence de la température sur la synthèse des AgNPs.

Les AgNPs obtenues ont été étudiées par microscopie électronique à transmission et il a été constaté que l'augmentation de la concentration du surfactant conduit à une diminution de la taille des AgNPs, alors que l'augmentation de la température, au contraire, conduit à une augmentation de la taille moyenne des AgNPs. Les AgNPs synthétisées ont montré une activité antimicrobienne significative contre les phytopathogènes bactériens *Xanthosomas campes ris* et *Agro bactérien tuméfactions*. Il a été démontré que les AgNPs stabilisées par RL sont caractérisées par un faible python toxicité [24].



**Figure III.25 :** Voltammogrammes cycliques de l'argent [24].

Pour confirmer que la solution obtenus d'argent colloïdal, ils ont analysés la solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, qui apparait un pic dans la longueur d'onde (450) nm.

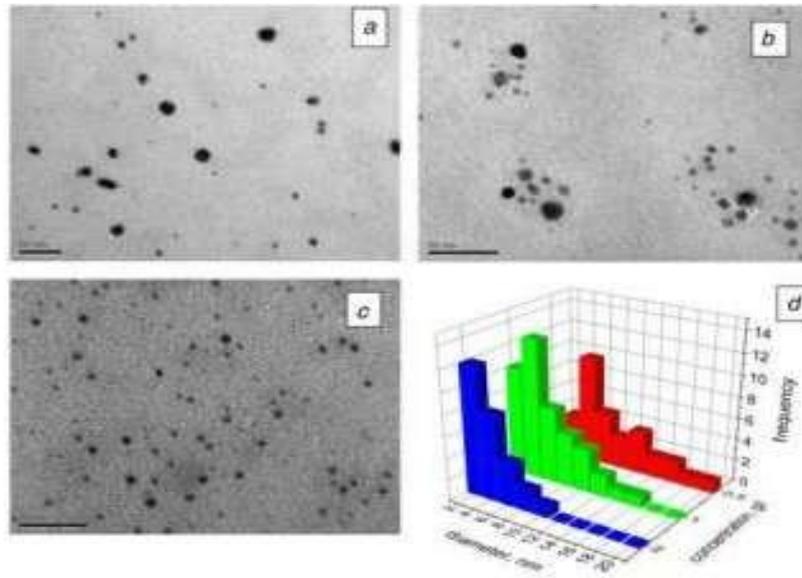


**Figure III.26 :** Spectres UV-vis de la solution d'AgNPs [24].

Il faut noter que les changements similaires des spectres UV-vis ont été observés pour toutes les conditions de réalisation des expériences. Dans le même temps solutions d'AgNPs obtenues ont été stockées à des conditions ambiantes pendant 2 mois et aucun changement des spectres UV-vis n'a été observé .ce qui indique la stabilité des AgNPs dans le temps.

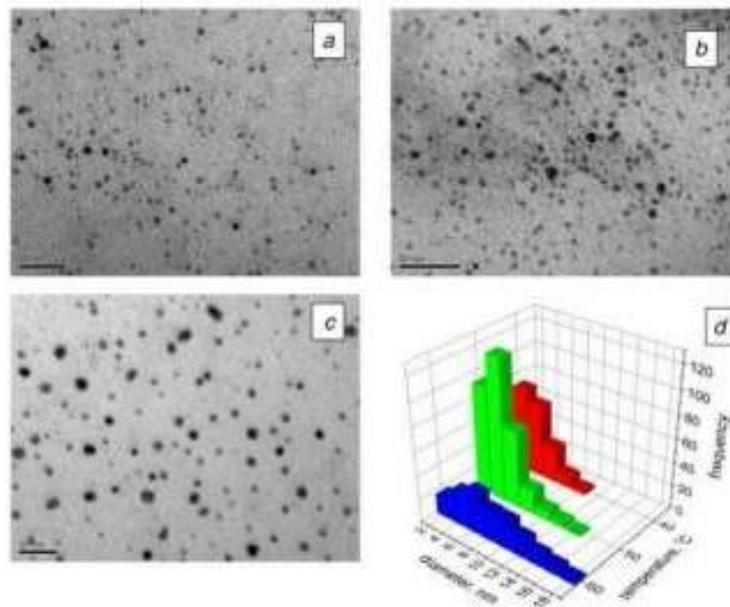
Les études MET ont montré qu'à une concentration de RL comprise entre 0,5 et 2,0 g/l et dans la température 40-60°C, des solutions d'AgNPs d'une taille de 2-20 nm sont formées.

De plus, avec une augmentation de la concentration de RL en solution, une tendance à la diminution de la taille des AgNPs est observée et avec l'augmentation de la température, la tendance inverse est observée une augmentation de la taille des AgNPs et de leur distribution de taille et cet effet est similaire à celui observé précédemment lors de la synthèse d'AgNPs en solution [24].



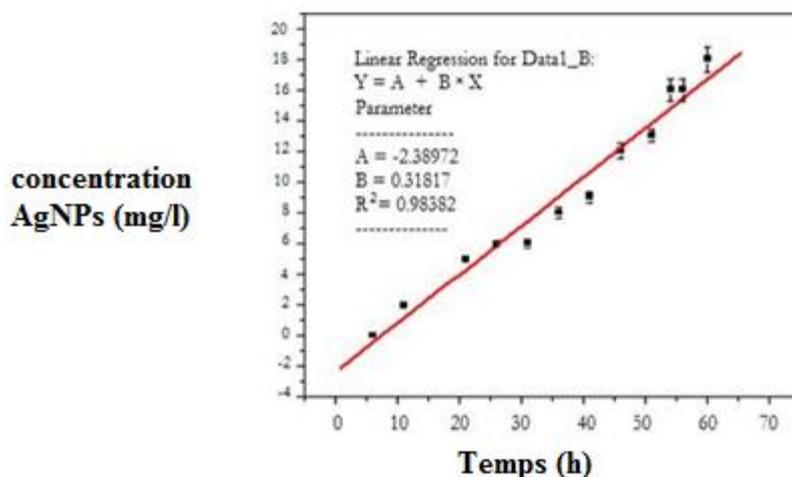
**Figure III.27 :** Images MET des AgNPs obtenues dans la solution RL

a : C= 0.5 g/l    b : C= 1.0 g/l    c : C =2.0 g/l [24].



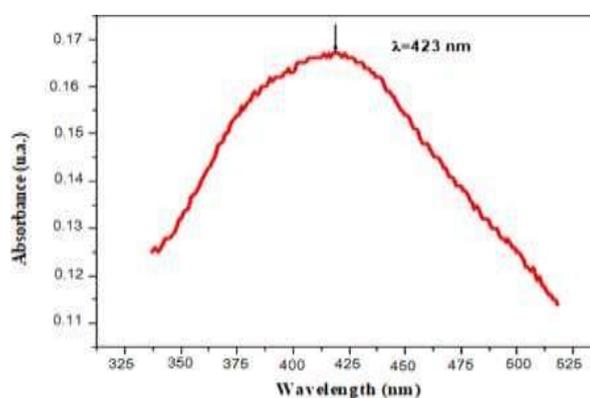
**Figure III.28 :** Images MET des AgNPs obtenues dans la solution RL C = 2.0 g/l a : t=40°C b : t= 50°C c : t=60°C [24].

**P.Sierra et al (2021)** ont représenté le comportement de croissance des AgNPs dans le milieu électrolytique en fonction du temps sur la figure ci-dessous, le meilleur ajustement linéaire ( $R^2=0,98$ ) aux données expérimentales obtenant une pente d'une valeur de 0,32 mg/min.L, qui représente la vitesse de synthèse des AgNPs en suspension. En revanche, on apprécie qu'à 1heure du procédé on enregistre 18 ppm (mg/L) de nanoparticules en suspension dans l'eau.



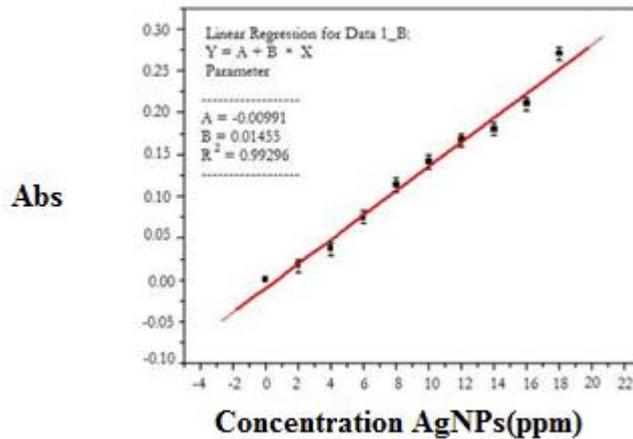
**Figure III.29 :** Concentration d'AgNPs (mg/L) en fonction du temps (min). La ligne représente le meilleur ajustement linéaire aux données expérimentales [25].

A partir de cette concentration, des dilutions en triple ont été réalisées à 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm, 10 ppm, 12 ppm, 14 ppm et 16 ppm, afin de réaliser la courbe d'étalonnage de l'échantillon à partir de l'absorbance mesurée par spectrophotométrie en la gamme UV-Vis, pour laquelle l'échantillon a été scanné avec 14 ppm dans la gamme de longueur d'onde de 350 nm à 525 nm. L'absorbance maximale a été obtenue pour une longueur d'onde de 423 nm [25].



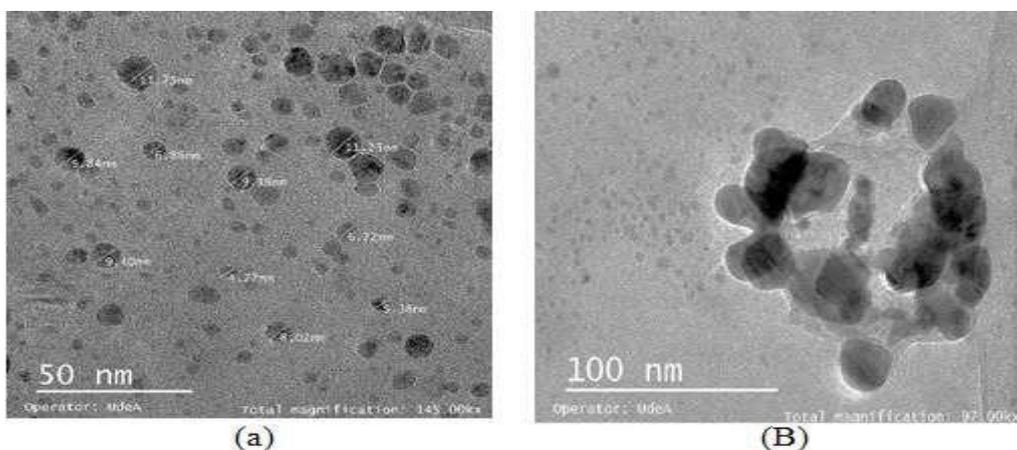
**Figure III.30 :** Spectre d'absorption pour l'échantillon d'AgNPs dilué à 14 ppm, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis [25].

La courbe d'étalonnage de l'absorbance pour  $\lambda = 423 \text{ nm}$ , des différentes dilutions est représentée sur la figure (III.31), où la linéarité est appréciée selon la loi de Lambert Beer. Le coefficient de corrélation de l'ajustement ( $R^2$ ) est très proche de un, ce qui valide l'ajustement expérimental.



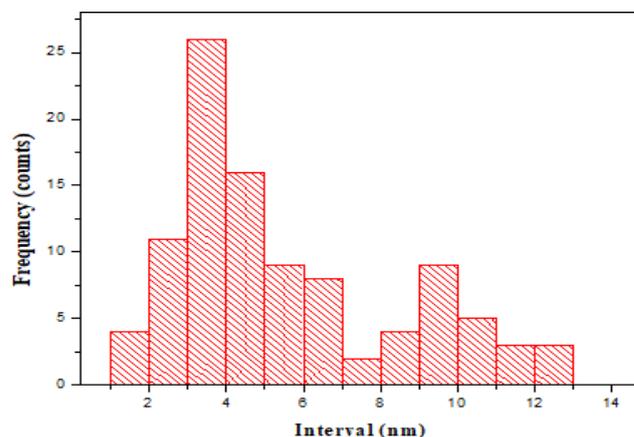
**Figure III.31 :** Courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration (mg/L) d'AgNPs. Obtenue par spectroscopie d'absorption dans le domaine UV-Vis, pour  $\lambda = 423$  nm. La ligne pleine représente le meilleur ajustement aux données expérimentales avec  $R^2 = 0,99$  [25].

Les images MET pour AgNPs montrent une particule pratiquement sphérique avec une distribution de taille moyenne de  $5,63 \text{ nm} \pm 2,91 \text{ nm}$  (minimum 1,56 nm et maximum 12,85 nm) informations obtenues à l'aide du logiciel Image J pour cent particules tirées de la figure ci-dessous ((a) et (B)).



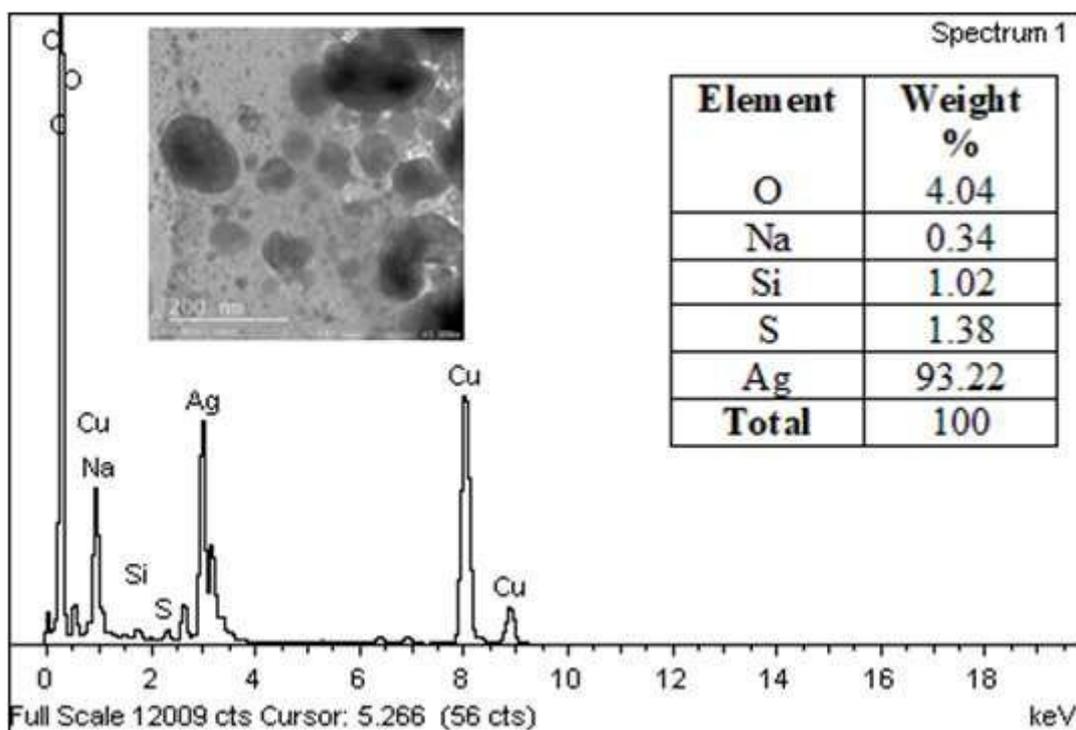
**Figure III.32 :** Images MET des AgNPs, (a) : 145 KX, (b) : 97 KX [25].

De même, la plus grande et la plus petite quantité de nanoparticules se situent respectivement dans les plages de 3 nm à 4 nm et de 7 nm à 8 nm, ainsi qu'un comportement bimodal peut être déduit en effectuant un ajustement log-normal de l'histogramme, le premier avec un pic à 3,5 nm et le second à 9,5 nm [25].



**Figure III.33** : Histogramme de fréquence pour la taille des particules [25].

La microanalyse chimique des AgNPs est présentée sur la figure (III.34) Pour sa quantification, la concentration massique en cuivre a été éliminée, puisque cet apport correspond à la grille du même élément dans le porte-échantillon. Cette analyse montre que la concentration en argent en pourcentage en poids de l'échantillon est de l'ordre de 93,22 %.



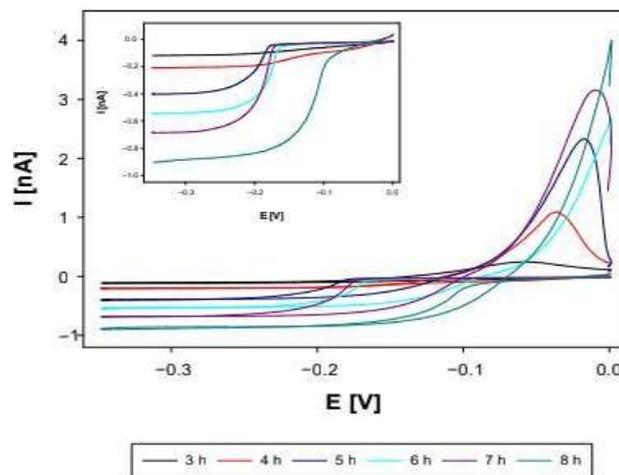
**Figure III.34** : Spectre de diffusion d'énergie des rayons X pour AgNPs [25].

**M.Adamowska et al (2022)** ont trouvé que le modèle théorique dérivé pour le chrono ampèremètre et les résultats expérimentaux obtenus peuvent expliquer le comportement chrono ampérométrique de l'électro synthèse des AgNPs.

L'intensité du courant augmente lorsque la conductivité du système (support ionique) augmente pour atteindre le niveau d'équilibre. Selon le modèle théorique publié, la progression du processus d'électrode fait diminuer la chute de potentiel ohmique et par conséquent, le potentiel réel de l'électrode de travail se rapproche de la magnitude de l'électrode appliquée. Ceci est une raison directe de l'augmentation progressive de l'intensité du courant faradique de l'électro-oxydation de l'argent.

Les produits générés par l'électro-oxydation de l'électrode d'argent ont été visualisés à l'aide de la technologie MET. Les AgNPs dans les échantillons obtenus sont de tailles différentes (3-45 nm de rayon). De plus, les images MET confirment que les AgNPs électro générés ne forment pas d'agrégats même plus de six mois après la synthèse. La plupart des nanoparticules ont une forme sphérique, mais il y en a aussi quelques-unes de forme cubique [26].

Selon le modèle conçu, les cations d'argent électro générés stabilisent le système de nanoparticules. D'autre part, leur présence permet de caractériser voltampérométriquement et chrono ampérométriquement les échantillons préparés. Les réponses volta métriques de la microélectrode de Pt en disque dues à la réduction des cations Ag dans les conditions d'excès d'électrolyte de support sont conditions d'excès d'électrolyte de support sont présentées dans la Figure (III.35).



**Figure III.35 :** Voltammogrammes cycliques à la microélectrode du disque de Pt des processus de réduction/oxydation  $Ag^+/Ag$  enregistrés pour des échantillons d'AgNPs provenant de l'électro synthèse à certains moments (3-8 h) [26].

Les données dans cet article présentent les caractéristiques physicochimiques de deux systèmes AgNP synthétisés pendant 8 h dans des conditions chrono ampérométriques. Le premier système AgNP (I) a été utilisé pour étudier la dépendance temporelle des caractéristiques des AgNP en analysant des échantillons prélevés dans la cellule électrochimique toutes les heures. L'information quantitative est apparue après la troisième heure. On constate pour le système AgNP (I) que les amplitudes de la concentration totale de l'argent ionique et de son coefficient de diffusion effectif augmentent au fur et à mesure que l'expérience chrono ampérométrique progresse. Ceci est une conséquence directe de l'augmentation de l'intensité de la génération de cations d'argent due à la dissolution anodique du fil d'argent dans des conditions de conductivité accrue de la solution [26].

Les valeurs de la concentration totale des espèces ioniques ont été déterminées indépendamment en utilisant les mesures de conductance et de voltamétrie. Les résultats obtenus concordent bien (à un niveau de confiance de 95%), Les chiffres indiqués dans le tableau III.6 représentent donc la moyenne des déterminations obtenues par ces deux approches.

De plus, la synthèse est longue, plus les systèmes de nanoparticules sont stables, sont obtenus d'après les mesures du potentiel zêta. Les différences observées pour les paramètres caractérisant les deux systèmes AgNP 8h (I et II) indiquent la forte sensibilité des résultats finaux aux conditions expérimentales, surtout au stade initial de l'expérience. Les conditions qui modifient les caractéristiques finales des systèmes AgNP. Les conditions qui altèrent les caractéristiques finales des systèmes AgNP peuvent inclure le conditionnement l'électrode de travail (défauts non contrôlés et existence de dépôts d'oxydes) et la présence d'impuretés indéterminées qui peuvent agir comme des germes de nucléation, etc [26].

**Tableau III.6 :** Caractéristiques déterminées expérimentalement et prédites théoriquement des systèmes d'AgNPs synthétisés.

AgNPs	Temps (h)	C <sub>free</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	Potentiel zeta (mV)	r <sub>MET</sub> (nm)	r <sub>DLS</sub> (nm)
I	3	0.0347	-2.0	-	-
	4	0.0478	-2.6	-	103.7
	5	0.0734	-5.91	-	127.1
	6	0.2178	-9.96	-	128.7
	7	0.1279	-19.2	-	75.8
	8	0.1383	-20.3	≤40	130.4
II	8	0.1445	-19.0	≤50	45.0

**Tableau III.7 :** Tableau récapitulatif des résultats de la synthèse de l'argent colloïdal par voie électrochimique.

Article	Méthode de caractérisation	Résultats	Référence
<b>S.Rahmah et al (2009)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• UV-Visible</li> <li>• DRX</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pic d'absorbance 445 nm</li> <li>• Pics de diffraction à la position <math>2\theta</math> de 38.060, 44.140, 64.470, et 77.400</li> </ul>	<b>[16]</b>
<b>R.R.Khaydarov et al (2009)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• MET</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• la solution aqueuse était presque sphérique et que leur distribution de taille se situait dans la gamme de 2-20 nm.</li> </ul>	<b>[17]</b>
<b>N.D.Hung et al (2013)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• UV-Visible</li> <li>• MET</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pic d'absorbance 412 nm</li> <li>• les nanoparticules formées dans des formes sphérique avec des taille irrégulières, taille des particules de 2-40 nm</li> </ul>	<b>[19]</b>
<b>M.V.Roldan et al (2013)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• UV-Visible</li> <li>• DRX</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pic d'absorbance : 405 nm (13mA), 424 nm (10mA), 454 nm (7mA) 398nm (PEG-400), 428nm (PEG-2000), 415nm (PEG-1450), 424nm (PEG-6000)</li> <li>• trois pics de diffraction distincts ont été observés à des valeurs <math>2\theta</math> de 38.13°, 44.31°, et 64.47°, correspondant aux phases (111), (200) et (200), Une taille moyenne des</li> </ul>	<b>[20]</b>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• AFM</li> </ul>	<p>nanoparticules de 45,85 nm</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les particules sont de forme uniformément sphérique avec un diamètre moyen de 30,36 nm</li> </ul>	
<b>N.Dobre et al (2014)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• UV-Visible</li> <li>• DLS et MET</li> <li>• Potentiel Zeta</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• bande d'absorption centrée à 420 nm</li> <li>• la formation de nanoparticules Ag sphériques ayant des tailles d'environ 10-55 nm.</li> <li>• entre -17 mV et -35 mV</li> </ul>	<b>[21]</b>
<b>Dr. Mohammed et al (2015)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• UV-Visible</li> <li>• AFM</li> <li>• Potentiel Zeta</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• bande d'absorption entre 403-429 nm.</li> <li>• 50 nm de taille (0.4 mA) et 180 nm (0.8 mA)</li> <li>• -53.18 mV</li> </ul>	<b>[2]</b>
<b>C.W.Lai (2017)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• UV-Visible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• bande d'absorption à 390 nm</li> </ul>	<b>[23]</b>
<b>O.Kuntyi et al (2020)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• UV-Visible</li> <li>• MET</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• bande d'absorption à 450 nm</li> <li>• taille de 2-20 nm</li> </ul>	<b>[24]</b>
<b>Monika Adamowska (2022)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• MET</li> <li>• DLS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• tailles différentes 3-45 nm de rayon</li> <li>• 103.7 nm (3h), 127.1 nm (5h), 128.7nm (6h), 75.8nm (7h) et 130.4</li> </ul>	<b>[26]</b>

		nm (8h)	
<b>P.Sierra et al (2021)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• UV-Visible</li> <li>• MET</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pic d'absorption à 423 nm</li> <li>• Particules de formes sphérique de taille moyenne 5.63 nm (minimum 1.56 nm et maximum 12.85 nm)</li> </ul>	<b>[25]</b>
<b>K.Tseng et al (2011)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• UV-Visible</li> <li>• Potentiel Zeta</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pic d'absorption entre 392 à 399 nm (le procédé ECD) et 415 nm (Lee-Meisel)</li> <li>• Diminuit légèrement avec l'augmentation de concentration de citrate de sodium.</li> </ul>	<b>[18]</b>

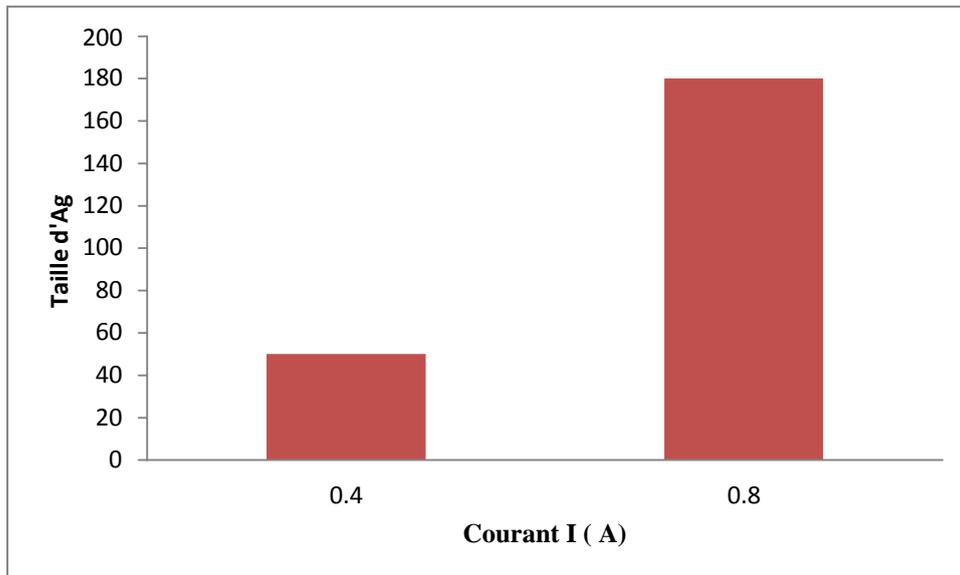
## 1. Les facteurs influencent sur la formation des AgNPs :

Il existe nombreux facteurs qui influencent sur la synthèse ; la caractérisation et l'application des nanoparticules. Parmi les facteurs dominants qui affectent la biosynthèse des NPs les suivants :

### 1.1. Effet de courant:

Le courant électrique est un paramètre physique provoqué par la circulation d'électrons ou ions migrent sous l'effet d'un champ électrique. Par convention, on considère que le courant est un flux de charges positives.

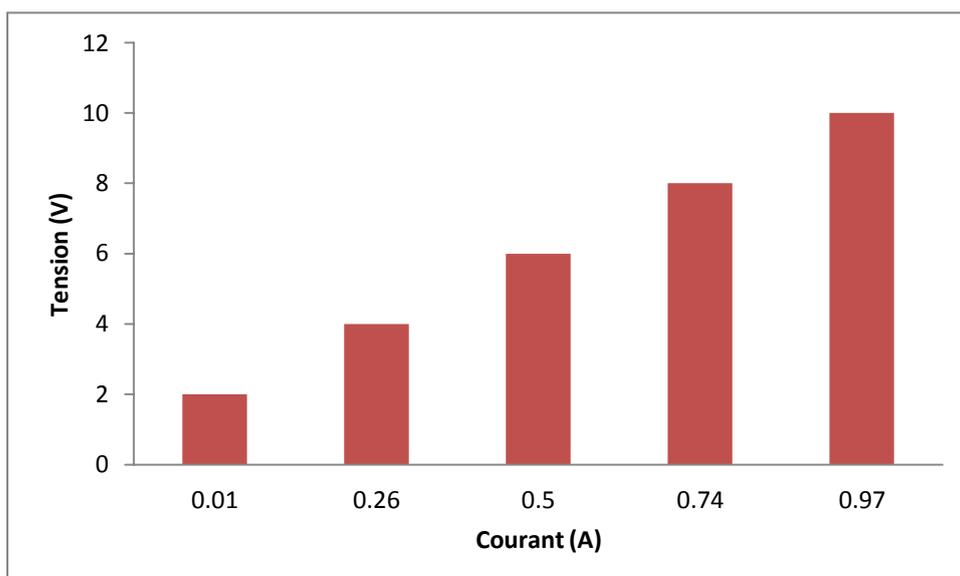
L'intensité du courant est la quantité de charge qui passe dans un conducteur par unité de temps. Le courant est un paramètre très important qui influence sur la formation des nano particules d'argent, ils trouvent les autres Dr. Mohammed et al et l'auteur C.W.Lai : Chaque fois ils ont évaluée la valeur de courant, la taille des nano particules d'argent augment [2,23].



**Figure III.36 :** Effet de courant [2,23].

## 1.2. Effet de tension :

La tension appliquée affecte le courant du processus d'électrolyse de manière significative. Il a été constaté que le taux de génération de courant augmente linéairement avec la tension appliquée. Ceci révèle que le taux de dissolution de réaction élevé de l'électrode d'argent s'est produit lors de l'application d'une tension plus élevée, donc la taille des particules augment [23].



**Figure III.37 :** Effet de tension [23].

### 1.3. Effet de temps sur la concentration des nanoparticules :

A chaque fois on augmente la durée de réaction de l'électrolyse, la concentration de nanoparticules d'argent évalué, comme on a observé dans les résultats de l'auteur C.W.Lai [2].

Une analyse AAS a été réalisée afin de déterminer la teneur moyenne en parties par million (ppm) des nanoparticules d'argent présentes dans la solution colloïdale avec différents temps de réaction d'électrolyse comme il a présenté dans la figure suivante :

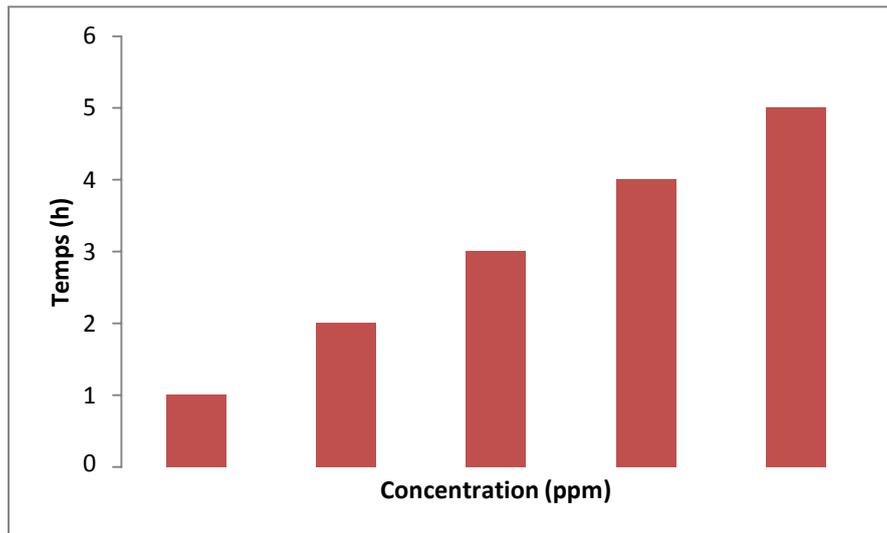


Figure III.38 : Effet de temps [2].

### 1.4. Effet de la distance entre les électrodes :

La distance entre les électrodes affecte également la formation d'argent colloïdal, comme ils trouvent les auteurs N.D.HUNG et al que les nanoparticules formées dans des formes sphériques avec des tailles irrégulières, Cela démontre que les nanoparticules d'argent, générées à l'origine à une petite taille, ont tendance à grossir au cours de l'expérience. Par conséquent, la taille des particules en solution colloïdale entraîne des inhomogénéités micro structurales, allant de 2 à 40 nm [19].

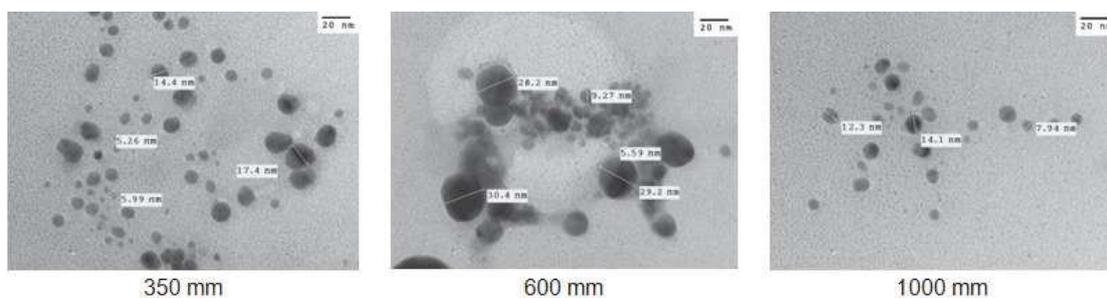


Figure III.39 : Effet de la distance entre les électrodes [19].

### 1.5. Effet de température :

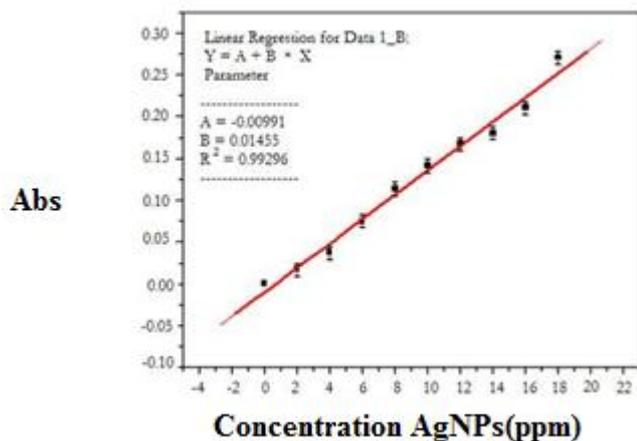
Il y a une relation directe avec la température et la formation de nanoparticules d'argent, on a confirmé cette formation avec les résultats des auteurs Orest Kuntiyi et al: Avec l'augmentation de la température de 40 à 60°C les valeurs des courants anodiques et cathodiques augmentent jusqu'à 1,5 fois, ce qui indique la nature prédominante de la diffusion de l'influence de la température sur la synthèse des AgNPs [24].

### 1.6. Effet de concentration :

La concentration des nanoparticules a une influence sur la taille des nanoparticules d'argent, d'après les résultats des auteurs M.Adamowska et al l'augmentation de concentration évaluée la taille des nanoparticules [24].

**Tableau III.8 :** Caractéristiques déterminées expérimentalement et prédites théoriquement des systèmes d'AgNPs synthétisés.

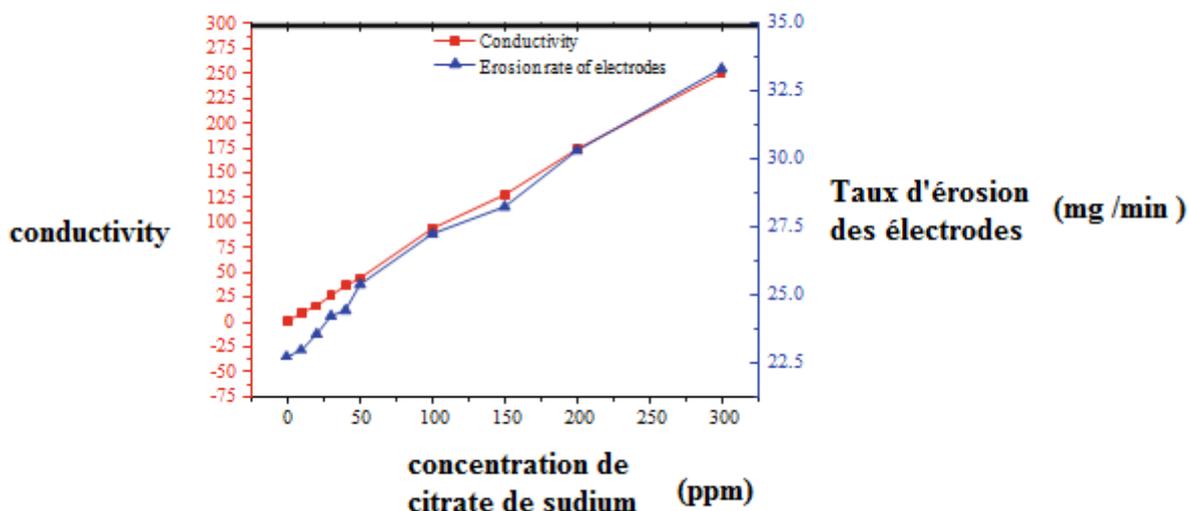
AgNPs	Temps (h)	C <sub>free</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	D <sub>eff</sub> 10 <sup>9</sup> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	I (mV)	r <sub>TEM</sub> (nm)	r <sub>DLS</sub> (nm)
I	3	0.0347	0.834	-2.0	-	-
	4	0.0478	0.967	-2.6	-	103.7
	5	0.0734	1.043	-5.91	-	127.1
	6	0.2178	0.448	-9.96	-	128.7
	7	0.1279	1.139	-19.2	-	75.8
	8	0.1383	1.155	-20.3	≤40	130.4
II	8	0.1445	1.072	-19.0	≤50	45.0



**Figure III.40 :** Courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration (mg/L) d'AgNPs. Obtenu par spectroscopie d'absorption dans le domaine UV-Vis, pour  $\lambda = 423$  nm. La ligne pleine représente le meilleur ajustement aux données expérimentales avec  $R^2 = 0,99$  [24].

### 1.7. Effet de conductivité et l'ajustant de citrate de sodium :

Ils ont observé que la perte de poids de l'électrode augmentait avec une augmentation de la conductivité et de la concentration de citrate de sodium [18].



**Figure III.41 :** La relation entre la conductivité et la perte de poids des électrodes [18].

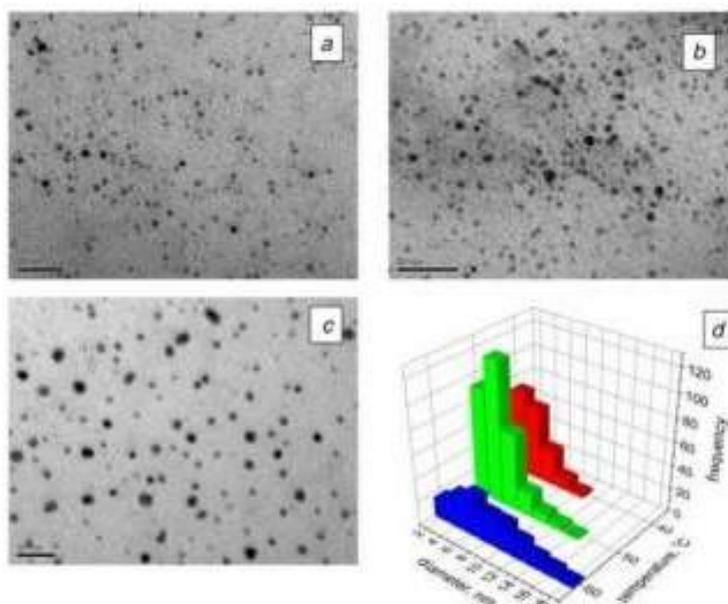
### 1.8. Effet de qualité l'eau :

L'argent colloïdal doit être préparé avec une eau de haute qualité (double ou triple distillation ou dés ionisation). En effet, si l'eau utilisée contient trop de solides dissouts, les ions d'argent produits vont se combiner avec ces solides pour former des sels d'argent potentiellement toxiques. En outre, une telle eau possède une conductivité élevée qui engendre la formation de grosses particules. L'eau du robinet, l'eau minérale et même une eau filtrée par osmose inverse sont donc proscrites. Les chercheurs qui ont étudié les propriétés et la structure de l'eau ont même conclu que l'eau distillée était une eau "morte" et qu'il fallait lui préférer une eau non dénaturée par la chaleur, l'eau dés ionisée.

### 1.9. Effet de stabilisant chimique :

A travers les articles que nous avons étudiés, les auteurs ont utilisé plusieurs types de stabilisants chimiques. la plupart auteurs ont utilisé PVP (polyvinylpyrrolidone) est listé comme raffermissant, stabilisant et agent de dispersion.

O.Kuntyi et al ont utilisé le stabilisant RL est un stabilisant biologique d'origine microbienne un tensioactif (rhamnolipide, RL), ils ont trouvée que les solutions d'AgNPs obtenues ont été stockées à des conditions ambiantes pendant 2 mois et aucun changement des spectres UV-vis n'a été observé .ce qui indique la stabilité des AgNPs dans le temps [24].



**Figure III.42 :** Images MET des AgNPs obtenues dans la solution RL C = 2.0 g/l a : t=40°C b : t= 50°C c : t=60°C [24].

## CONCLUSION

Ce travail avait pour but de faire une synthèse bibliographique sur l'élaboration des nanoparticules d'argent par un procédé simple, moins coûteux et respectueux de l'environnement, il s'agit de la méthode électrochimique.

Dans la synthèse électrochimique de l'argent colloïdal selon les travaux déjà effectués, ils ont utilisé un montage à deux ou à trois électrodes, dont l'électrode de travail est à base de l'argent d'une grande pureté atteignant 99,99 %. L'électrolyte utilisé est de l'eau de différentes conductivités et ils ont employés des conditions opératoires variables comme suit:

- ✓ La tension [1-75] V.
- ✓ Le courant [5mA-1.4A].
- ✓ Le pH [8.5].
- ✓ La température [5-67] °C.
- ✓ La distance entre les électrodes [30 µm-8cm].
- ✓ Diamètres des électrodes [1-7] mm.
- ✓ Nature de l'eau [distillée, ionisée, dés ionisée, ultra pure, déminéralisée].
- ✓ Le temps [30min – 8h].

Les résultats de caractérisation de AgNPs synthétisé à partir des recherches réalisées par plusieurs auteurs montrent que : l'analyse spectrale UV-visible peut être utilisée pour surveiller la synthèse et la stabilité des AgNPs. La mesure de DLS et le potentiel zêta ont révélés la présence d'argent colloïdal et les résultats de MET, AFM, DLS, DRX nous donnent la morphologie, la forme et la taille des nano particules d'argent. Les résultats de caractérisation sont cités ci-dessous :

- ✓ UV-Visible : pic d'absorption entre [300-500] nm.
- ✓ .DRX : pics de diffraction à la position  $2\theta$  de [38.06°-77.4°].
- ✓ MET : taille dans la gamme [1.56-55] nm.
- ✓ AFM : valeur du diamètre entre [30-180] nm.
- ✓ DLS : taille des AgNPs entre [10-130.4] nm.
- ✓ Potentiel zêta [-17, -53.18] mV.

L'argent colloïdal se caractérise par une solution de couleur jaune.

La lecture des résultats indique que l'augmentation du courant, de la tension, de la température et de la distance entre les électrodes croit la taille des nanoparticules d'argent et donne plusieurs forme de AgNPs tel que : sphériques, cubiques, Aléatoire...etc.

Les auteurs ont utilisés le PVP (polyvinylpyrrolidone) comme stabilisant et comme agent de dispersion.



## Références

- [1] Argent colloidal, J.Perros, 2011
- [2] Synthesis of Silver Nanoparticles by Electrochemical Method, Dr. Mohammed, J. Haider, Eng. &Tech.Journal, Vol.33, Part (B), No.7, 2015.
- [3] Microwaves in Nanoparticle Synthesis, S.Horikoshi et N.Serpone, 2013
- [4] Les nanotechnologies et les risques de santé, M. Tchangna, Nature, pp. 1–42, 2008.
- [5] Synthesis and applications of silver nanoparticles, K.M.M.Abou El-Nour, A. Eftaiha, A. Al-Warthan, and R. a Ammar, Arab. J. Chem., vol. 3, no. 3, pp. 135–140, 2010.
- [6] Synthesis Characterization and Application of Silver-Based Antimicrobial Nanocomposites, LD. Wang, J. An, Q. Luo, X. Li, and L. Yan , 2012.
- [7] Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, technique de l'ingénieur, Dominique DI BENEDETTO, Philippe BREUIL, 2010
- [8] Maurice Legrand, Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, technique de l'ingénieur, N.Chouhan, journal, V , page , 2011
- [9] Pr Jean-François Nicoud ; Faculté de Chimie ; Université de Strasbourg, 'PRINCIPES DE SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE'), journal , Advances in Social Science, Education and Humanities Research, volume 100, 2008
- [10] DS SCIENCES PHYSIQUES MATHSPÉ “ Spectrophotomètre à réseau”, pp. 1– 31, 2008
- [11] “Military nanomaterials applications”, M. Czerwińska, 2014 no. 6, pp. 4–7.
- [12] “Military nanotechnology”, A. Tiwari, no. 4, pp. 825–830, 2012
- [13] “Nanotechnology in the Military.”, N. Defense and H. Security,
- [14] Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications, N.Chouhan, journal, V, page, 2018
- [15] Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety, L.Xu1, Theranostics , Vol. 10, 2020.

- [16] Electrochemical Methods for Manufacturing Silver Nanoparticles, A.Press, journal, Advances in Social Science, Education and Humanities Research, volume 100, 2009.
- [17] Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles, Rashid A.Khaydarov, Springer Science+Business Media B.V, 2009.
- [18] Continuous synthesis of colloidal silver nanoparticles by electrochemical discharge in aqueous solutions, K.H.Tseng, Y.C.Chen, J.Shyue, journal Nanopart Res, 2011.
- [19] Preparation of Nanosilver Colloidal Solution by Anodic Dissolution under High DC Voltage, N.D.Hung, Electrochemistry, 81(6), 454•459, 2013.
- [20] Electrochemical Method for Ag-PEG Nanoparticles Synthesis, M.V.Roldán, H.Publishing Corporation, , Article ID 524150, 7 pages, 2013.
- [21] Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in aqueous electrolytes, N.DOBRE, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 76, Iss. 4, 2014.
- [22] Synthesis of silver nanoparticules by electrochemical méthode, A.M Suhil 2013, volume3 , issue5, Indian journal.
- [23] Facile formation of colloidal silver nanoparticles using electrolysis technique and their antimicrobial activity, C.W.Lai, Micro & Nano Letters, Vol. 13, Iss. 3, pp. 407–410, 2017.
- [24] Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solutions of rhamnolipid, O.Kuntyi1, Micro & Nano Letters, Vol. 15, Iss. 12, pp. 802–807, 2020.
- [25] Silver colloidal nanoparticles by electrochemistry: temporal evaluation and surface plasmon resonance, P.Sierra1, P.Rodríguez1, C.Bedoya, Journal of Physics: Conference Series, 2021.
- [26] Electrochemical Determination of Nanoparticle Size: Combined Theoretical and Experimental Study for Matrixless Silver Nanoparticles, M. Adamowska, Molecules, 27, 2022.