



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Amar Telidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

AMADJ Nabila MIZAT Imane

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie chimique

Thème

**Fonctionnalisation des Nanoparticules d'Argent par
N-Acétyl-L-Cystéine pour la détection sélective de L-
Tyrosine**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
BOUKHALKHAL Sarah	MCA	Présidente
TAOUTI Mohamed Benabdallah	Pr	Examineur
BOUSSOUAR Imène	MCA	Rapporteuse

Année Universitaire : 2023-2024

Remerciements

On remercie notre dieu miséricorde de nous avoir amener à réaliser ce projet et de nous avoir donner la possibilité de poursuivre nos études supérieures et de les réussir et d'avoir la chance d'atteindre le niveau MASTER II .

On tient à exprimer nos vifs remerciements :A notre encadreur madame I.BOUSSOUAR pour sa prise en charge et pour avoir.

Nous aimerions remercier sincèrement Mr, Benalia Mokhtar chef de Département.

Nous aimerions également qu'exprimer notre gratitude a madame BOUKHALKHAL Sarah et Mr, TAOUTI Mohamed Benabdallah pour avoir accepté de juger notre travail.

Nous remercions tous les enseignants du département de Génie des procédés et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet de fin d'études.

Merci



Dédicace

*Je dédie ce travail modeste À mes chers parents
chaabane et Taklit À ma chère frère Abdou À
mes chers amis Khadija Rania, Aicha, Maroua
Nadia pour leur encouragement constant envers
moi.merci à mon chère ami Imane pour tout ce
que vous faites pour moi.*



Nabila

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents

Toumi et Fraiha

À mes chers frères et sœurs

À mon chers professeur de Primaire

Grinat Lahouel



Imane

Sommaire

LISTE DES FIGURES.....	I
LISTE DES TABLEAUX	II
LISTE DES ABREVIATIONS	III
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Nanoparticules.....	5
I.1.1 Introduction.....	5
I.1.2 Définition.....	5
I.1.3 Propriétés.....	6
I.1.3.1 Propriétés mécaniques.....	7
I.1.3.2 Propriétés électriques.....	7
I.1.3.3 Propriétés optiques.....	7
I.1.3.4 Propriétés magnétiques.....	7
I.1.3.5 Propriétés thermiques.....	7
I.1.3.6 Propriétés catalytiques.....	7
I.1.4 Classification.....	8
I.1.4.1 Classification des nanoparticules selon leur taille.....	8
I.1.4.2 Classification des nanoparticules basé sur leur composition.....	9
I.1.4.2.1 Nanoparticules organiques.....	9
I.1.4.2.2 Nanoparticules inorganiques.....	9
I.1.4.3 Nanoparticules à base de carbone.....	10
I.2 Argent.....	11
I.2.1 Définition.....	11
I.2.2 Propriétés.....	11
I.3 Nanoparticules d'argent.....	12
I.3.1 Définition.....	12
I.3.2 Propriétés des nanoparticules d'argent.....	13
I.3.2.1 Propriétés physiques.....	13
I.3.2.2 Propriétés chimiques.....	13
I.3.2.3 Propriétés biologiques.....	14
I.3.3 Procédés de fabrication.....	14

I.3.4 Méthodes de synthèse.....	15
I.3.4.1 Méthodes physiques.....	15
I.3.4.2 Méthodes chimiques.....	15
I.3.4.3 Méthodes biologiques.....	16
I.3.4.4 Méthodes mécaniques.....	16
I.3.5 Domaines d'applications.....	16
I.3.6 Acides amines.....	17
I.3.6.1 Définition.....	17
I.3.6.2 Propriétés.....	18
I.3.6.3 Propriétés physiques.....	18
I.3.6.4 Propriétés chimiques.....	18
I.3.7 Applications des acides aminés pour modifié la surface des NPS.....	18
I.3.8 Détection colorimétrique.....	19
I.3.8.1 Définition.....	19
I.3.8.2 Applications de la détection chirale colorimétrique.....	19
I.4 Conclusion.....	19

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1 Introduction..	21
II.2 Synthèse chimique par réduction chimique	21
II.3 Facteurs qui influencent la réaction d'élaboration des NPs Ag.....	21
II.4 Matériels et produits utilisés.....	22
II.5 Protocole expérimentale.....	24
II.5.1 Nitrate d'argent.....	24
II.5.2 Citrate de sodium.....	24
II.5.3 Acide aminé N-Acétyl Cystéine.....	25
II.6 Élaboration des nanoparticules d'argent.....	26
II.6.1 Synthèse des nanoparticules bares NPs Ag.....	26
II.6.2 Protocoles de (préparation de N-Acétyl-L-Cystéine NPs Ag)	28
II.6.3 Détection sélective (les tests colorimétriques)	29
II.7 Méthodes de caractérisation des nanoparticule d'argent.....	29
II.7.1 Spectroscopie UV-visible.....	29
II.7.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	31
II.7.3 Microscopie électronique en transmission.....	32

II.8 Logiciels utilisés.....	34
II.8.1 Origin.....	34
II.8.2 ChemDraw.....	34
II.9 Conclusion.....	34

CHAPITRE III :RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction	36
III.2 Caractérisation des nanoparticules d'argent synthèses.....	36
III.2.1 Spectres UV-Visible des nanoparticules d'argent nues et modifiées « NPsAg et N-Acétyl-L-Cys-NPsAg»	37
III.2.2 Spectres infrarouges des nanoparticules nues et modifiées NPsAg et N-Acétyl-L-Cys-NPsAg»	38
III.2.3 Mécanisme schématique des nanoparticules d'argent modifiées par N-Acétyl-Cystéine.....	39
III.2.4 Taille et la dimension des nanoparticules synthétisées N-Acétyl-L-Cys- NPsAg..	41
III.3 Détection chirale colorimétrique.....	42
III.3.1 Spectres UV-Visible de La détection colorimétrique.....	42
III.3.2 MET images des solutions des nanoparticules synthétisées N-Acétyl-L-Cys-NPsAg avant et après la détection chirale de L-Tyrosine.....	43
III.3.3 Mécanisme proposé de la détection colorimétrique de L-Tyrosine.....	44
III.3.4 Nano-capteurs N-Acétyl-L-Cystéine-NPsAg pour la détection sélective de L/DTyrosine.....	45
III.4 Conclusion.....	46
Conclusion générale.....	48
Références bibliographique.....	51
Résumé.....	57

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 :Nanoparticules de phosphate d'argent.....	5
Figure I.2 :Classification des nanomatériaux en fonction de la dimensionnalité.....	8
Figure I.3 :Classification des nanoparticules selon leur composition.....	10
Figure I.4 :Argent brut	11
Figure I.5 :Photo en microscopie de la taille et la forme des deux types de NPs	12
Figure I.6 :Représentation schématique des deux types de préparation de nanoparticules Bottom up"et"Top down".....	14

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Figure II.1 :Structure chimique du nitrate d'argent.....	24
Figure II.2 :Structure moléculaire de Tri-citrate de sodium hydraté.....	25
Figure II.3 :Structure moléculaire de la N-Acétyl-L-Cystéine (acide aminé).....	25
Figure II.4 :Synthèse des NPs Ag par la voie citrate.....	26
Figure II.5 :Schéma de la synthèse des NPsAg bares NPs Ag.....	27
Figure II.6 :(a) Montage de préparation des NPsAg ,(b) Solution de NPsAg.....	28
Figure II.7 : Schéma présente le (préparation de N- Acétyl-L-Cystéine NPsAg).....	28
Figure II.8 :Image de NPsAg avant et après la modification par N-Acétyl-L-Cystéine.....	29
Figure II.9 : Image d'un spectrophotomètre ultraviolet.....	30
Figure II.10 :Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible.....	31
Figure II.11 :Image d'un spectrophotomètre infrarouge (IVILBER).....	32
Figure II.12 :Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	32
Figure II.13 :Microscope électronique q transmission (MET).....	33
Figure II.14 :Schéma de microscopie électronique a transmission.....	33

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III.1 :Spectres UV-Visibles de nanoparticules d'argent.....	36
Figure III.2 :(a) Spectres UV-vis des solutions NPsAg bares et N-Acétyl-L-Cys-NPsAg (b) Images de NPsAg avant et après modification par N-Acétyl -L-Cystéine.....	37
Figure III.3 :Spectres infrarouges des composés N-Acétyl-L-Cystéine, NPsAg et N-Acétyl- L-Cys-NPsAg respectivement.....	38
Figure III.4 : Schéma proposé représentatif de principe de la modification des NPsAg par N-	

Acétyl-L-Cystéine.....	40
Figure III.5 : Images de MET des N-Acétyl-L-Cys-AgNPs et distribution granulométrique des N-Acétyl-L-Cys-AgNPs.....	41
FigureIII.6: (a) Images photographiques et (b) Spectres UV-vis des solutions N-Acétyl-L-Cys-NPsAg en présence de 10mM des différentes solutions (2 sucres et 4 acides aminés).....	42
Figure III.7: Images MET des solutions N-Acétyl-L-Cys-NPsAg avant et après la détection de L-Tyrosines avec barres d'échelle de 50 nm.....	43
FigureIII.8 : Schéma représentatif du principe de la détection sélective de L-Tyrosine.....	44
FigureIII.9 : Spectres UV-Visible du système N-Acétyl-L-Cystéine-NPsAg changent, lorsque l'acide aminé L/D Tyrosine a été ajoutésrespectivement.....	45
FigureIII.10 : Images MET de N-Acétyl-L-Cystéine-NPsAg lors de l'ajout d'acide D-Tyrosine (A), N-Acétyl-L-Cystéine-NPsAg lors de l'ajout d'acide aminé L-Tyrosine(B).....	46

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 :Evolution des propriétés des particules à l'échelle nanométrique.....	6
Tableau I.2 :Propriétés principal de l'argent.....	12
Tableau I.3 :Réduction chimique de l'argent en solution.....	15
Tableau I.4 :Exemples d'applications des nanomatériaux.....	17

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau II.1 :Matériels utilisés	22
Tableau II.2 :Produits utilisés.....	23

LISTE DES ABREVIATIONS

UV-Vis :Spectroscopie ultraviolet–Visible.

NPs :Nanoparticules.

NPsAg :Nanoparticules d’argent.

nm:Nanomètre.

PUF :Particules atmosphériques «ultrafines».

NPM :Nanoparticules manufacturées.

ARN :Acide Ribonucléique.

LSPR :Localized Surface Plasmon Resonance.

SPR :Résonance plasmonique de surface.

PVP :Poly(vinylpyrrolidone).

PEG :Poly(éthylène glycol).

AAO :Oxyde d'aluminium anodisé.

DMF :Diméthylformamide.

DDT :Dichlorodiphényltrichloroéthane.

NALC :N-Acétyle-L-Cystéine.

FTIR :Spectrométrie infrarouge a transformée de Fourier.

MET :Microscopie électronique en transmission.

µm :Micromètre.

pH :Potentiel d’Hydrogène.

MEB :Microscopie électronique à balayage.

D-Suc :D-Sucrose.

D-Glu :D-Glucose.

L-Try :L-Tryptophane.

L-Lys :L-Lysine.

L-Tyr :L-Tyrosine.

L-Arg :L-Arginine.

TPPS :Mésotétrakis-(4-sulfonatophényl) porphyrine.

Introduction Générale

Introduction générale

La nanoscience étudie les phénomènes et les propriétés à l'échelle nanométrique, tandis que les nanotechnologies sont les applications pratiques de cette connaissance pour produire des objets et des matériaux à cette échelle. Elles sont devenues nécessaires pour fabriquer des matériaux avec de nouvelles et meilleures propriétés, qui peuvent avoir un impact dans de nombreux secteurs scientifiques tels que la physique, la chimie, la biologie, la santé. [1]

Les nanoparticules sont de petites structures composées d'atomes (1 à 100 nm) et peuvent être faites de métaux, semi-conducteurs, céramiques ou polymères. Elles prennent différentes formes selon leurs dimensions : points quantiques, nanosphères, nanocubes et nanocages. Elles se classent en trois types : organiques, inorganiques et à base de carbone [2], les nanoparticules possèdent des propriétés magnétiques, optiques, électroniques et catalytiques uniques, différentes de celles du matériau massif ou de la molécule, liées à leur taille et à leur forme[3].

Les nanoparticules sont de petites particules composées d'atomes métalliques, de taille 1-50 nm[4], dispersées dans l'eau ou des solvants organiques. Elles sont largement utilisées dans les domaines biomédical, électronique, textile, cosmétique, revêtement et catalyseurs [5].

Les propriétés des nanoparticules (NPs), en particulier métalliques [6] comme surface-volume élevé, stabilité, excellente biocompatibilité, faible toxicité, [7] et la facilité de fonctionnalisation rendent très attractifs pour des applications biomédicales [8].

L'argent est largement utilisé pour son activité antibactérienne dans les produits médicaux et de la consommation en raison de son large éventail d'activité et de sa toxicité moindre par rapport à d'autres bactéricides[9].

Les nanoparticules d'argent, nanomatériaux des métaux nobles, sont largement étudiées en raison de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes. Leur utilisation croissante dans des produits permet une activité bactéricide plus efficace. Les nanoparticules d'argent se révèlent prometteuses en tant que matériaux antibactériens et antiviraux [10-11].

La synthèse de nanoparticules métalliques se fait par voie physique « top-down » (fragmentation) ou voie chimique « bottom-up » (assemblage des atomes réduits). La réduction chimique est largement utilisée pour produire des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques, permettant un contrôle précis de leur taille et forme. Pour les

nanoparticules d'argent, la réduction chimique avec des agents réducteurs organiques ou inorganiques est l'approche la plus couramment utilisée [12-13-14].

Les agents réducteurs forts comme NaBH_4 ou citrate de sodium ont été utilisés qui peuvent contaminer les nanoparticules [15], dans la méthode de réduction de citrate, une stratégie simple pour le contrôle de la taille des nanoparticules est de changer le rapport molaire de citrate et de l'argent ou l'or précurseurs [16], un autre facteur important lié avec les nanoparticules, c'est la stabilité des nanoparticules dans la solution colloïdale et après l'isolement des nanoparticules à partir de la solution colloïdale [17].

La caractérisation des NPs Ag est essentielle pour évaluer leurs propriétés fonctionnelles. Elle est réalisée à l'aide de techniques analytiques telles que la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FTIR, la spectroscopie photoélectronique XPS, la MEB et la MET. Des ouvrages et revues spécialisés traitent des principes et de l'utilisation de ces techniques analytiques pour la caractérisation des NPs Ag [18].

L'analyse chirale est importante pour comprendre les différences entre les énantiomères des médicaments chiraux en termes de pharmacologie et de pharmacocinétique. Les nano-objets, tels que les nanoparticules à cœur magnétique, ouvrent de nouvelles opportunités de recherche en permettant le traitement du cancer, l'injection de particules nanométriques contrôlées en quantité et la localisation de certains types de cellules [19].

Les acides aminés sont essentiels aux protéines, ils s'assemblent par des liaisons peptidiques pour former des chaînes polypeptidiques. Dans la fabrication de nanoparticules biocompatibles, un mélange aqueux avec acide aminé, agent oxydant et eau est utilisé. Sous des conditions de température spécifiques, ce mélange forme efficacement des nanoparticules. Elles peuvent être associées à des agents biologiquement actifs [20].

La détection colorimétrique est une méthode couramment utilisée en chimie analytique pour détecter et quantifier des substances chimiques spécifiques. Elle repose sur le changement de couleur qui se produit lors d'une réaction chimique entre la substance cible et un réactif approprié. Elle peut détecter une variété de substances comme les ions métalliques, les composés organiques, les protéines, les enzymes, etc [21].

Dans notre étude, nous décrirons la méthode opérationnelle de synthèse des nanoparticules d'argent par réduction chimique par la voie citrate, ainsi que leur caractérisation par spectroscopie infrarouge et UV-Visible, qui sera au cœur de notre travail. Une

discrimination chirale raisonnable a été obtenue en utilisant la technique des nanoparticules d'argent, tout en améliorant la sensibilité de la reconnaissance chirale qui est essentielle mais reste une tâche difficile. On s'attend à ce que la spectroscopie UV-Visible soit une méthode réalisable pour améliorer la discrimination analytique.

Nous présentons dans ce manuscrit, un travail qui s'articule autour de la Fonctionnalisation des Nanoparticules d'Argent par N-Acétyl-L-Cystéine pour la détection sélective de L-Tyrosine . La sensibilité de la détection s'est mieux améliorée en utilisant la synthèse chimique des nanoparticules d'argent. Il est plus facile que les analyses instrumentales conventionnelles.

Dans le premier chapitre, nous discuterons des informations générales relatives à la nanotechnologie et nanoscience et les nanoparticules d'argent, nous découvrirons leurs importances, caractéristiques, méthodes de fabrication et applications dans différents domaines.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la méthode de la réduction par la voie citrate et les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation des NPsAg ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre, comprend une analyse détaillée des résultats obtenus et leurs discussions et en fin, on termine par une conclusion générale, résumant les informations principales obtenues dans cette étude.

CHAPITRE I
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Nanoparticules

I.1.1 Introduction

Dans ce chapitre nous fournirons des informations générales sur les nanoparticules en mettant particulièrement l'accent sur les nanoparticules d'argent, nous aborderons leurs définitions, leur classification, ainsi que leurs différentes caractéristiques et les applications spécifiques des nanoparticules d'argent, notamment dans les domaines médicaux tels que le traitement du cancer et la purification de l'eau, la nanotechnologie et les nanoparticules d'argent sont des outils essentiels pour réaliser des avancées remarquables dans les domaines de la médecine, de la purification et de la technologie.

I.1.2 Définition

On appelle "nanoparticules" les particules qui ont au moins une dimension inférieure à 100 nm, avec un rayon typique d'un atome d'environ 0,1 nm, une nanoparticule peut être constituée de quelques dizaines à plusieurs centaines d'atomes. Les fullerènes, qui ne comportent que 60 ou 70 atomes de carbone, sont les nanoparticules les plus connues. En raison de leur très petite taille, les nanoparticules ont des surfaces spécifiques très importantes.

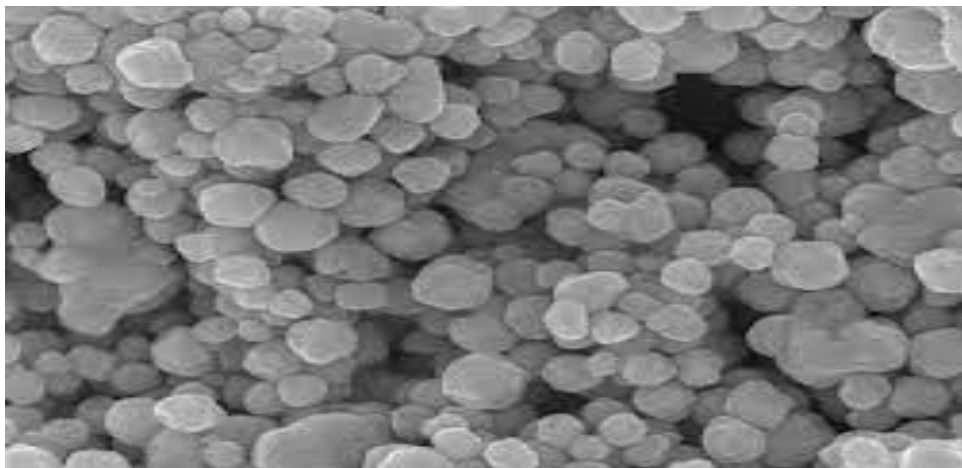


Figure I.1 : Nanoparticules de phosphate d'argent [22].

Les nanoparticules possèdent des propriétés uniques liées à leur taille, ce qui les rend très intéressants pour de nombreuses applications, les nanotubes de carbone, par exemple, sont remarquables pour leur résistance, étant environ 100 fois plus résistants que l'acier [23].

Le terme de nanoparticules fait référence à différentes familles de particules telles que :

- Les oxydes de métaux (titane, cuivre, zinc, aluminium, silicium) .
- Les nanotubes de carbones, qui forment des fibres solides aux propriétés électriques particulières.
- Les fullerènes [C60, C70], utilisées pour améliorer les propriétés électriques et optiques de polymères ou pour des applications pharmaceutiques [24].
- Les nano poudres d'argent, dont les propriétés antibactériennes sont mises à profit notamment dans le textile [25].

I.1.3 Propriétés

Les propriétés physiques des nanoparticules sont largement déterminées par leur taille, leur Composition et leur méthode de fabrication, leur origine, toutes les nanoparticules partagent des propriétés physiques communes résultant principalement de leur petite taille (Tableau I.1) [26,27]

Tableau I.1 : Evolution des propriétés des particules à l'échelle nanométrique [26].

Propriétés	Exemple
Catalytique	Surface spécifique élevé est responsable de l'efficacité catalytique élevée.
Electrique	Augmentation de la résistance électrique des métaux.
Magnétique	Coercivité magnétique augmente , un comportement super paramagnétique est observé.
Mécanique	Métaux et les alliages deviennent plus durs et résistants, tandis que les céramiques deviennent plus ductiles et super-élastiques.
Optique	Modification du spectre d'absorption optique ,des propriétés fluorescentes ainsi que l'augmentation de l'efficacité quantique sont observées dans les cristaux semi-conducteurs.
Stérique	Sphères creuses offrent une sélectivité accrue pour le transport spécifique de médicaments,une distribution contrôlée.
Biologique	Perméabilité vis-à-vis des barrières biologiques telles que les membranes et les barrières épithéliales est augmentée, ainsi que la biocompatibilité.

I.1.3.1 Propriétés mécaniques

Les nanoparticules, grâce à leur petite taille et à leur structure cristalline à l'échelle nanométrique, ont des propriétés mécaniques spécifiques. Elles sont plus résistantes, moins ductiles, plus rigides et peuvent présenter une meilleure ténacité [28].

I.1.3.2 Propriétés électriques

Les nanoparticules présentent des propriétés électriques uniques. Elles améliorent la conductivité électrique, facilitent le guidage du courant électrique à travers les nanotubes, offrent un contrôle précis des propriétés électriques et ont une capacité de charge élevée [28].

I.1.3.3 Propriétés optiques

Les principales caractéristiques optiques des nanoparticules sont la résonance plasmonique de surface, l'absorption et la diffusion sélective de la lumière [29].

I.1.3.4 Propriétés magnétiques

Les matériaux ferromagnétiques ont des moments magnétiques alignés dans la même direction, contrairement aux matériaux paramagnétiques qui ont une orientation aléatoire. À haute température, les matériaux ferromagnétiques deviennent paramagnétiques. La température de transition s'appelle température de Curie [29].

I.1.3.5 Propriétés thermiques

Les nanoparticules métalliques et les oxydes, tels que le cuivre et l'alumine, ont des conductivités thermiques beaucoup plus élevées que les fluides tels que l'eau et l'huile moteur, l'ajout de nanoparticules en suspension dans des fluides peut considérablement améliorer leur conductivité thermique par rapport aux fluides conventionnels de transfert de chaleur [30].

I.1.3.6 Propriétés catalytiques

Les nanoparticules ont une grande surface par rapport à leur volume, ce qui affecte leurs propriétés, en particulier leurs interactions avec l'environnement. Le grand nombre d'atomes de surface les rend très réactives chimiquement [29].

I.1.4 Classification

Les nanoparticules peuvent être classées en fonction de leur taille, de leur morphologie, de leurs propriétés physiques et chimiques.

I.1.4.1 Classification des nanoparticules selon leur taille

En fonction de leurs dimensions, les nanomatériaux sont classés en quatre catégories différentes.

1. Les nanomatériaux de dimension zéro (0-D) : cette classe ont toutes leurs trois dimensions dans la plage nanométrique, tels que les points quantiques, les fullerènes.
2. Les nanomatériaux unidimensionnels (1-D) : cette classe ont une dimension en dehors de l'échelle nanométrique, comme les nanotubes, les nano fibres , les nano fils .
3. Les nanomatériaux bidimensionnels (2-D) : cette classe ont deux dimensions à l'extérieur de l'échelle nanométrique. comme des nano feuilles, des nano films
4. Les nanomatériaux tridimensionnels (3D) dans cette classe, les matériaux ne sont pas confinés à l'échelle nanométrique dans n'importe quelle dimension. Cette classe contient des poudres , des réseaux de , etc [31].

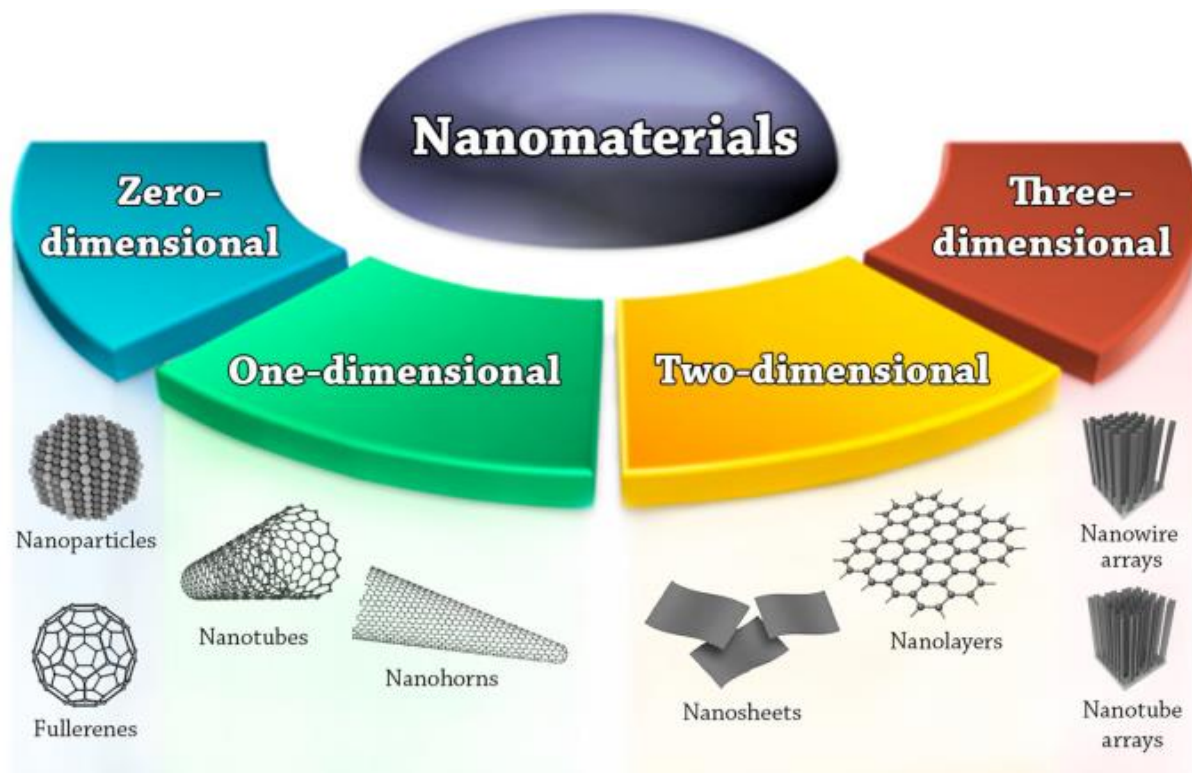


Figure I.2: Classification des nanomatériaux en fonction de la dimensionnalité [31].

I.1.4.2 Classification de nanoparticules basées sur leur composition

I.1.4.2.1 Nanoparticules organiques

Cette classe comprend des nanoparticules fabriquées à partir de protéines, de glucides, de lipides, de polymères ou de tout autre composé organique, elles sont sensibles aux radiations thermiques et électromagnétiques telles que la chaleur et la lumière [31].

A. Nanoparticules polymériques

Les nanoparticules polymériques à base d'organiques, les nanoparticules polymériques ont des structures en forme de nano-capsules ou de nano sphères, elles ont des applications dans la délivrance de médicaments et les diagnostics [31].

B. Nanoparticules lipidiques

Les nanoparticules lipidiques sont généralement sphériques avec un diamètre entre 10 et 100 nm, leur structure est composée d'un noyau solide fait de lipides et d'une matrice contenant des molécules lipophiles solubles, elles ont des applications en tant que vecteurs de médicaments et de libération d'ARN dans la thérapie contre le cancer [31].

I.1.4.2.2 Nanoparticules inorganiques

Les nanoparticules inorganiques sont des matériaux composés de métaux ou d'oxydes métalliques, ont des applications dans de nombreux domaines, y compris l'électronique, la médecine et l'énergie [31].

A. Nanoparticules céramiques

Ces nanomatériaux sont des solides inorganiques composés d'oxydes, de carbonates et de phosphates, elles ont une grande résistance à la chaleur et ont des applications en photocatalyse, en photodégradation de colorants, en livraison de médicaments et en imagerie biologique [31].

B. Nanoparticules métalliques

Les nanoparticule métalliques composé par des métallique élément [32], il existe deux types de nanoparticules métalliques, les nanomatériaux composés d'un seul élément métallique,

appelés "nanométaux" [33], et les nano-alliages métalliques sont des nanoparticules composées de plusieurs métaux ou d'un métal associé à d'autres éléments chimiques [34].

C. Nanoparticules semi-conductrices

Les nanoparticules semi-conductrices ont des propriétés semblables à celles des métaux et des non-métaux, et se trouvent dans le tableau périodique dans les groupes II-VI, III-V ou IV-VI. , elles sont utilisées dans la photo catalyse, les dispositifs électroniques, la nano photonique [31].

I.1.4.3 Nanoparticules à base de carbone

Les nanoparticules de carbone sont des matériaux constitués uniquement d'atomes de carbone, tels que les fullerènes, elles sont connues pour leur conductivité électrique, leur résistance élevée et leur affinité électronique, elles sont utilisées dans de nombreux domaines, tels que l'électronique et les applications biomédicales [31].

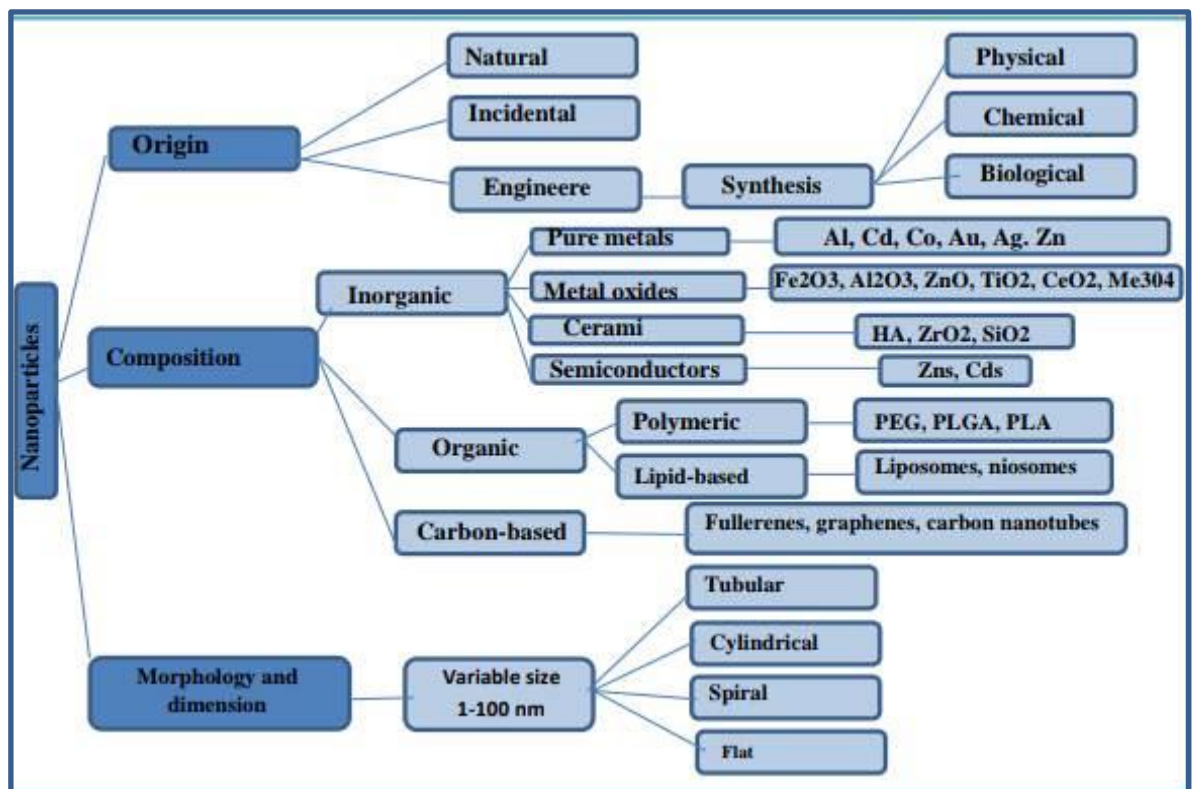


Figure I.3 : Classification des nanoparticules selon leur composition [35-36]

I.2 Argent

I.2.1 Définition

L'argent est l'un des métaux les plus anciens et les plus célèbres et datant de plus de 7000 ans. Il possède de nombreuses propriétés bénéfiques pour la santé et est utilisé pour limiter la propagation des infections [37], l'argent est un élément naturel qui se trouve souvent en combinaison avec d'autres éléments tels que les sulfures, les nitrates et les chlorures. L'argent pur a une couleur argentée, tandis que le nitrate d'argent et le chlorure d'argent sont blancs en poudre. Le sulfure d'argent et l'oxyde d'argent, quant à eux, ont une couleur gris foncé qui tend vers le noir [38].

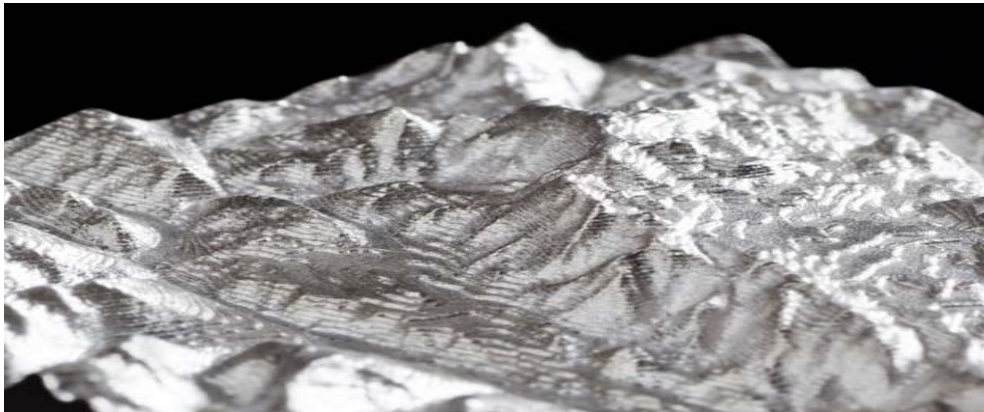


Figure I.4 : Argent brut [38].

I.2.2 Propriétés de l'argent

- l'argent classé dans le premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique, l'argent (Ag) est un métal noble plus réactif que l'or .
- L'ajout de cuivre peut améliorer sa résistance mécanique.
- Sa conductivité est excellente.
- . L'argent métallique est facilement déformable, et peut être facilement ciselé [39].

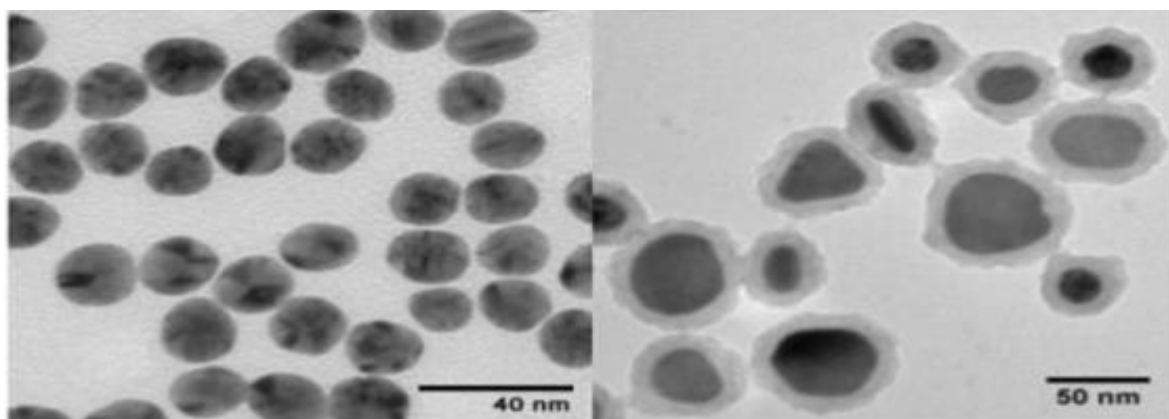
Tableau I.2 : Propriétés principales de l'argent [40].

Propriétés	Ag
Configuration électronique	$[\text{kr}]4d^{10}5s^1$
Numéro atomique-poids	47-107,87
Structure cristalline	CFC
Densité (g/cm ³)	10,5
Rayon atomique(nm)	0,153
Première énergie d'ionisation(kJ/mol)	758
Vitesse de Fermi(m/s)	$1,39 \cdot 10^6$
Energie de Fermi(ev)	5,49
Résistivité électrique ($\mu\Omega\text{cm}$)	1,59 (20 C °)
Température de fusion(k)	1235,43
Température d'ébullition(k)	2485
Conductivité thermique (W/m.K)	429
Conductivité électrique(s/m)	$63 \cdot 10^6$
Potentiel standard(v)	0,779(Ag ⁺ /Ag)
Electronégativité	1,93

I.3 Nanoparticules d'argent

I.3.1 Définition

Le nano-argent est une molécule d'une taille de 5-40 nm composée à 80% d'atomes d'argent et à 20% d'ions argent, est la nanoparticule la plus largement vendue et diffusée dans l'environnement [41].

**Figure I.5** : Photo en microscopie de la taille et la forme des deux types de NPs[41].

I.3.2 propriétés

Les propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'argent dépendent de la méthode de synthèse utilisée, notamment leur chimie de surface, leur taille, leur forme, leur morphologie, leur composition [40].

I.3.2.1 Propriétés physiques

A. Propriétés de Taille

Les NPsAg ont une taille comprise entre 1 et 100 nm, ce qui leur confère des propriétés physiques particulières liées à leur grande surface/volume [40].

B. Propriétés de Forme

Les NPsAg peuvent adopter différentes formes, telles que des sphères, des bâtonnets, des triangles, des octaèdres [40].

C. Propriétés de Couleur

La couleur des NPsAg dépend de leur taille et de leur forme, et peut varier du jaune pâle au brun foncé [40].

D. Propriétés électriques et magnétiques

Les nanoparticules d'argent ont une conductivité électrique élevée [40], la conductivité électrique des nanoparticules d'argent est proche de l'ordre de grandeur de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$.

E. Propriétés optiques

Les nanoparticules d'argent ont des propriétés optiques uniques qui les rendent utiles comme capteurs chimiques par détection colorimétrique des composés, grâce à la sensibilité de leur signal LSPR, qui est spécifique à la taille et à la forme des nanoparticules, ils présentant une bande SPR étroite ont une activité antimicrobienne supérieure à celle des nanoparticules avec une bande SPR plus large [40]

I.3.2.2 Propriétés chimiques

A. Propriété de réactivité

Les NPs Ag sont hautement réactives en raison de leur grande surface/volume [40].

B. Propriété de stabilité

La stabilité des NPs Ag peut être influencée par différents facteurs, tels que le pH, la température, la concentration ionique [40].

C. Propriétés catalytiques

Les NPs Ag peuvent être utilisées comme catalyseurs pour des réactions chimiques telles que l'oxydation, la réduction, la dégradation de polluants, la réduction de la taille des nanoparticules augmente le rapport surface sur volume ce qui augmente considérablement la réactivité chimique par rapport au matériau massif [40].

I.3.2.3 Propriétés biologiques

Les NPs Ag sont largement utilisées comme agents antimicrobiens en raison de leur capacité à inhiber la croissance bactérienne et fongique et leur capacité à pénétrer les cellules et à se concentrer dans les tissus malades [42].

I.3.3 Procédés de fabrication

L'approche ascendante ou "bottom-up" construit les nanoparticules atome par atome ou molécule par molécule . Elle offre un meilleur contrôle de l'état nanométrique (tailles et distribution granulométrique mono-disperse, positionnement des molécules[43].

L'approche descendante ou "top-down" consiste à réduire progressivement une grande structure jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques , l'un des avantages de cette méthode est sa capacité à produire des quantités plus importantes, mais le contrôle de l'état nanométrique est plus délicat [43].

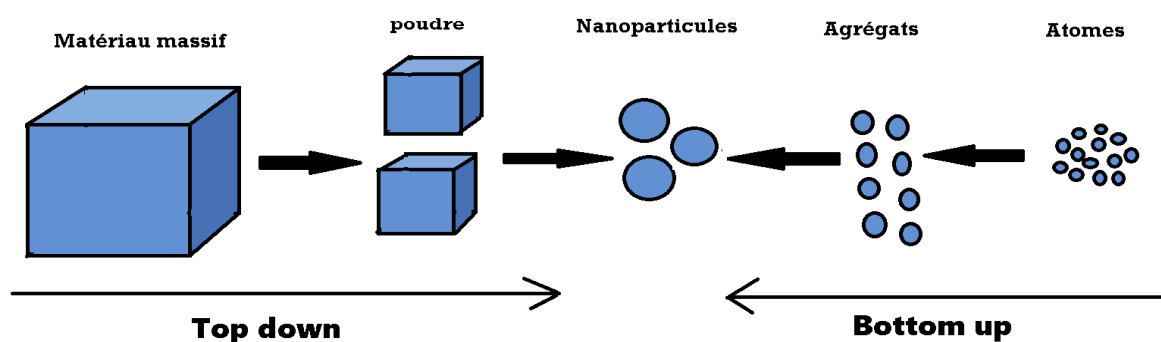


Figure I.6 : Représentation schématique des deux types de préparation de NPs "Bottom up" et "Top down" .

I.3.4 Méthodes de synthèse

I.3.4.1 Méthodes physiques

Les 2 méthodes physiques principales de synthèse des nanoparticules d'argent sont :

- évaporation/condensation

Le métal est chauffé au moyen d'un four tubulaire de laboratoire puis refroidi rapidement. Les inconvénients de cette technique sont sa grande consommation d'énergie et sa lenteur pour atteindre la stabilité thermique [43].

- Ablation laser

L'ablation laser sans liquide permet d'obtenir directement des nanoparticules, mais la méthode est énergivore, prend du temps et produit peu de matière [44].

I.3.4.2 Méthodes chimiques

La méthode chimique est couramment utilisée en raison de sa facilité d'utilisation en solution aqueuse. Cette méthode nécessite l'ajout d'un agent stabilisant, d'un agent réducteur le précurseur AgNO_3 est souvent utilisé en conjonction avec des citrates de sodium comme agent réducteur et stabilisant. Pendant la réaction, les ions Ag^+ sont réduits pour former de l'argent métallique (Ag°) [45].

Tableaux I.3 : Réduction chimique de l'argent en solution [45].

solvant	Réducteur	Agent stabilisant	Morphologie et taille des particules
eau	Chlorhydrate d'hydroxylamine		Nanosphères
	Citrate de sodium	Citrate de sodium	Nanofils ou nanosphère 50-100 nm
	Réactif de Tollens		Nanosphères
	Nickel de Raney		Structure squelette d'Ag
	NaBH_4	Dodécane-thiol	Nanosphères 2-7nm
	Ethylène glycol	pvp	Nanofils 30- 60nm
	Ethylène glycol	pvp	Nanocubes
	Genamin T020 (agent tensio-actif non ionique)	Vésicules multilamellaires	Nanosphères 3-9,5nm
	Ion phosphotungstate	Ion phosphotungstate	Réseau de nanoparticule
Organique	Diméthylacétamide	PEG	Nanosphères
	DMF	PVP	Nanoprismes, Nanosphères
	Acétonitrile	Tétrathiafulvalène	Nanoparticules dendritiques
	Acide ascorbique	Micelles sous forme de tige	Nanotriangles
	Radicaux libres	AAO	Nanofils

I.3.4.3 Méthodes biologiques

La synthèse biologique utilise des plantes et algues sont avec des protéines ou des sucres comme agents réducteurs et stabilisants, elles contrôlent facilement la forme, la taille et la distribution des nanoparticules [46].

I.3.4.4 Méthodes mécaniques

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon plusieurs méthodes mécaniques telles que la mécano-synthèse, la consolidation et la densification [28].

I.3.5 Domaines d'applications

Les nanoparticules permettent d'accroître les performances de nombreux produits. Les performances particulièrement recherchées sont l'absorption des rayons ultraviolet, l'amélioration des qualités textiles, l'effet antimicrobien, l'apport d'une fonction autonettoyante ou antiadhésive de surface, l'augmentation de la dureté ou encore l'apport d'une fonction antiagglomérante ou fluidifiante [47] Tableau I.4.

Tableau I.4 : Exemples d'applications des nanomatériaux [47].

Le domaine	Exemple d'application
Aéronautique et espace	Matériaux renforcés et plus légers, peintures, capteurs pour optimiser les performances des moteurs, détecteurs de glace sur les avions.
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et des processeurs miniaturisés, des cellules solaires, des bibliothèques électroniques portables, des ordinateurs et des jeux électroniques ultra-rapides, des technologies sans fil et des écrans plats.
Chimie et matériaux	Pigments, poudres céramiques, inhibiteurs de corrosion, catalyseurs multifonctionnels, vitres antisalissure et autonettoyantes.
biomédical	Développement de médicaments et agents actifs, de surfaces de médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis.
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes, pâtes à dentifrice plus abrasives, maquillage et notamment rouge à lèvres avec une meilleure tenue.
Santé	Analyses d'ADN, membranes pour dialyse, destruction de tumeurs par chauffage .
Energie	Cellules photovoltaïques ,batteries, matériaux isolants.
Environnement	Production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer, pesticides et fertilisants plus efficaces.
Défense	Détecteurs et correcteurs d'agents chimiques et biologiques systèmes .

I.3.6Acides aminés

I.3.6.1 Définition

Les acides aminés sont des substances bioactives importantes de base des protéines, les acides aminés sont des solides blancs cristallisés, solubles dans l'eau et donnant des solutions incolores , il existe 20 acides aminés différents dans les protéines humaines, dont neuf sont essentiels (le tryptophane, la lysine, la méthionine, la thréonine, la valine, la leucine, le tyrosine, l'histidine et la phénylalanine)[48].

I.3.6.2 Propriétés

I.3.6.2.1 Propriétés physiques

Les acides aminés sont solubles dans l'eau, mais leur solubilité varie en fonction de leur taille et de leurs groupes fonctionnels, elles absorbent la lumière ultraviolette à des longueurs d'onde inférieures à 230 nm grâce à des chromophores spéciaux dans leur structure. et existent sous les formes L et D, La plupart des acides aminés naturels appartiennent à la série L, mais des acides aminés de la série D ont été découverts chez les micro-organismes [49].

I.3.6.2.2 Propriétés chimiques

Les acides aminés ont des propriétés chimiques liées à la présence d'un groupe carboxyle, et d'un groupe amine et à la structure du radical R. Le groupe carboxyle permet des réactions d'estérification utilisées en chromatographie gazeuse pour analyser les acides aminés, la décarboxylation des acides aminés conduit à la formation d'amines ayant des rôles biologiques importants, comme l'histamine impliquée dans les allergies [49].

I.3.7 Applications des acides aminés pour modifier la surface des NPs

La recherche sur la reconnaissance énantiomérique des acides aminés peut fournir des informations importantes conduisant à une meilleure compréhension de la reconnaissance chirale dans les systèmes biologiques et au développement de dispositifs moléculaires utiles dans les études biochimiques et pharmaceutiques [50].

Ces dernières années ont vu le développement d'un dosage colorimétrique utilisant des nanoparticules d'argent (AgNPs) comme élément de détection en exploitant leurs propriétés uniques de résonance plasmonique de surface, qui peuvent induire l'agrégation des nanoparticules en présence d'analytes [51], la capping des AgNPs avec une sélection de ligands chiraux a attiré l'attention et offre des perspectives intéressantes dans le domaine des technologies chirales, des efforts considérables ont été consacrés à la synthèse et à la caractérisation de ligands chiraux et optiquement actifs revêtus de nanoparticules d'argent [52]. Par exemple, Graham et ses collaborateurs ont rapporté que des conjugués oligonucléotide-nanoparticules d'argent permettent la détection d'une concentration plus faible d'une séquence d'ADN spécifique [53], Ye a également démontré que les nanoparticules d'argent revêtues de nucléotides peuvent être utilisées comme une plateforme d'énantioséparation et de détection à ultra-haute efficacité pour la cystéine D- et L- [54].

I.8. Détection colorimétrique des nanoparticules

I.8.1 Définition

La détection colorimétrique des nanoparticules est une méthode d'analyse qui repose sur la réaction chimique des nanoparticules avec des réactifs, cette méthode permet de détecter la présence de nanoparticules dans un échantillon en mesurant l'intensité de la coloration produite par la réaction chimique[21].

I.8.2 Applications de la détection chirale colorimétrique

La reconnaissance énantiomérique des molécules biologiques, telles que les glucides, les peptides et les acides aminés, est le domaine de recherche le plus actif ces dernières années [19], parmi ces substrats, les acides aminés sont des substances bioactives très importantes [55], la reconnaissance énantiomérique des acides aminés peut avoir des applications potentielles dans la livraison de médicaments, les capteurs biologiques et les sciences de la vie [56], de nombreux efforts ont été déployés pour explorer de nouveaux moyens d'améliorer la sensibilité des capteurs [57], de nos jours, la technique d'auto-assemblage est considérée comme une stratégie simple et polyvalente, Zeng et al, ont rapporté que la méso-tétrakis-(4-sulfonatophényl) porphyrine (TPPS), induite par la D- et L- alanine, s'assemble en agrégats pour obtenir une amplification du signal chirale [58].

Plus récemment, Velders et al. ont rapporté l'assemblage de nanoparticules d'or décorées avec de la bêta-cyclodextrine en amas, ce qui a entraîné une amélioration significative de la sensibilité pour la détection enzymatique [59], par conséquent, nous pensons que l'auto-assemblage de nanoparticules en amas est une approche efficace pour améliorer la sensibilité de la détection chirale, cependant, à notre connaissance, la reconnaissance chirale basée sur des amas de nanoparticules d'argent reste encore inexplorée [60,61].

I.4 Conclusion

À partir des informations présentées dans ce chapitre sur les nanoparticules en générale et les nanoparticules d'argent particulièrement, on peut conclure que ces domaines suscitent intérêt dans les domaines scientifiques et technologiques. Ces particules se distinguent par leur petite taille et leurs propriétés uniques, ce qui en fait des matériaux innovants pouvant être utilisés dans de nombreux domaines tels que la médecine et l'environnement.

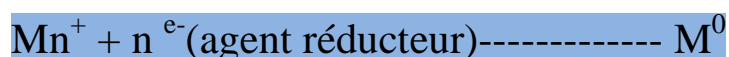
CHAPITRE II
PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1 Introduction

Nous allons présenter dans ce chapitre la méthode de synthèse des NPs Ag choisie ainsi que les différents protocoles expérimentaux utilisés. Nous aborderons également les diverses techniques de caractérisation que nous avons employées dans notre étude.

II.2 Synthèse chimique par réaction chimique

La réduction chimique est la technique préférée pour synthétiser des nanoparticules d'argent et former des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques, elle offre un contrôle optimal de la taille et de la forme, surpassant les autres méthodes de synthèse, l'agent réaction, le citrate de sodium, joue le rôle de réducteur en fournissant les électrons nécessaires à la transformation des précurseurs métalliques (Mn^+) en atomes métalliques (M^0), en résumé, la réduction chimique avec le citrate de sodium permet de convertir les précurseurs métalliques en nanoparticules solides d'argent, tout en offrant un contrôle précis de leurs caractéristiques de taille et de forme [20].



II.3 Facteurs qui influencent la réaction d'élaboration des NPs Ag

A. Température

La température de la réaction peut influencer la cinétique de la réduction et la croissance des nanoparticules, des températures plus élevées peuvent accélérer la réaction, tandis que des températures plus basses peuvent favoriser la formation de nanoparticules de taille plus petite[62].

B. Temps de réaction

La durée de la réaction peut également influencer la taille et la morphologie des nanoparticules d'argent formées, un temps de réaction plus long peut permettre une croissance supplémentaire des nanoparticules[63].

C.Présence de stabilisants





















l'ajout de stabilisants, tels que des agents de surface ou des polymères, peut aider à stabiliser les nanoparticules et prévenir leur agrégation ou leur précipitation[64] .

D.L'agitation


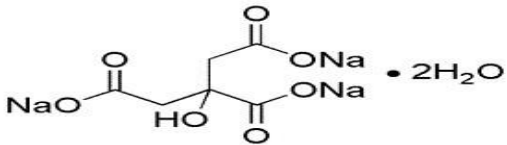
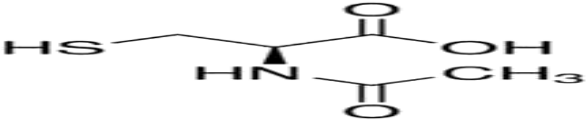
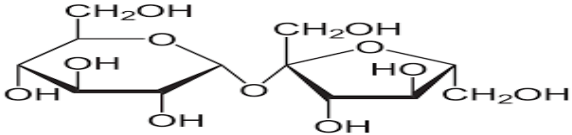
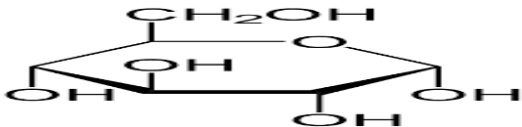
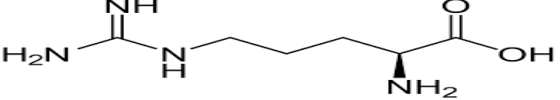
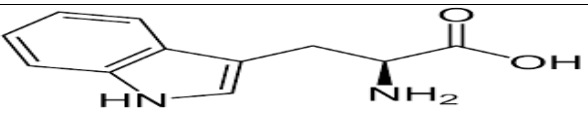
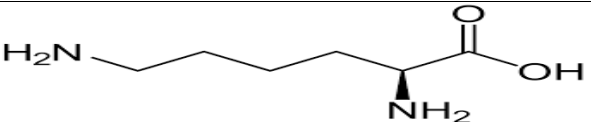
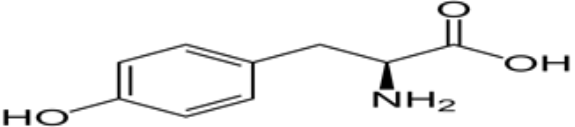

le degré d'agitation de la solution réactionnelle peut affecter la distribution des tailles et la forme des nanoparticules formées, une agitation vigoureuse peut favoriser une dispersion plus homogène des nanoparticule[63].

II.4 Matériels et produits utilisés

Tableaux II.1 : Matériels utilisés .

entonnoir	bécher	2 barreaux magnétiques	verre de montre
			
Ballon de 250 ml	cristallisoir	Réfrigérant	Spatule
			
Pissette	2 pince	agitateur magnétique	Eprouvette graduées de 50ml
			
thermomètre	plaques chauffantes	pro pipete	support
			
Tube d'essais	Balance de précision	pipetes de 5 ml	pipetede 10ml
			

Tableaux II.2 : Produits utilisés.

produits	Formule	M (g/Mole)	Structure
Nitrate d'argent	AgNO_3	169,87	
Tri-citrate de sodium Hydraté	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$	258,23	
N-Acétyl-L-Cysteine	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$	163,195	
D-Sucrose	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	342,3	
D-Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180,16	
L-Arginine	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$	174,2	
L-Tryptophane	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	204,23	
L-Lysine	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	146,19	
L-Tyrosine	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$	181,19	
L'eau distillée	H_2O	18	

II.5 Protocole expérimental

Les produits utilisés comme précurseur sont : le nitrate d'argent AgNO_3 comme source des ions d'Ag et tri-citrate de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ comme agent réducteur.

II.5.1 Nitrate d'argent

Le nitrate d'argent est un composé chimique de formule AgNO_3 , c'est un composé inorganique qui se présente sous forme de cristaux blancs inodores, solubles dans l'eau à température ambiante, il est largement utilisé dans divers domaines en raison de sa disponibilité et de sa facilité d'utilisation, notamment en raison de sa réduction facile et directe sans nécessiter de préparations complexes, le nitrate d'argent peut noircir après exposition à la lumière.

L'équation chimique pour sa dissolution dans l'eau est $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ [49].

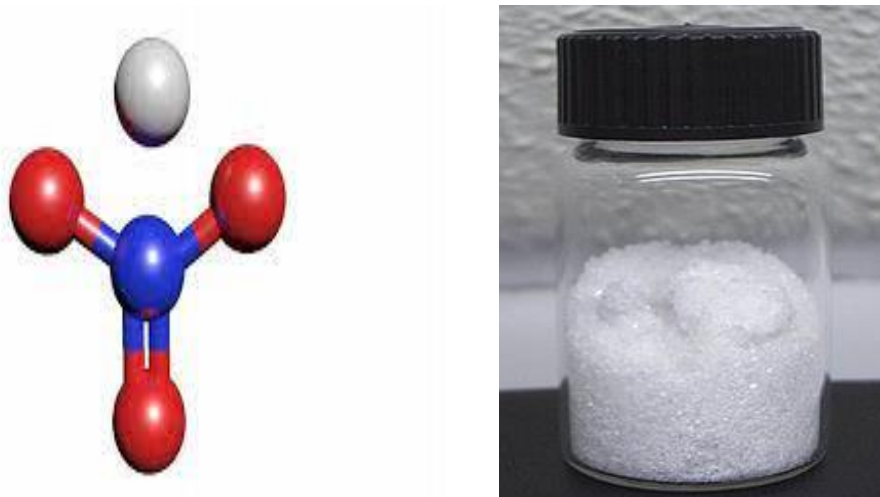


Figure II.1 : Structure chimique du nitrate d'argent.

II.5.2 Citrate de sodium

Le citrate de sodium est une poudre cristalline blanche utilisée comme additif alimentaire et en médecine, il stabilise l'acidité dans les bonbons, les gelées et les boissons gazeuses, en médecine, il agit comme expectorant, alcalinisant urinaire, chélateur et anticoagulant sanguin, il a également des propriétés régulatrices d'acidité, d'émulsification, de séquestration et de stabilisation [65].

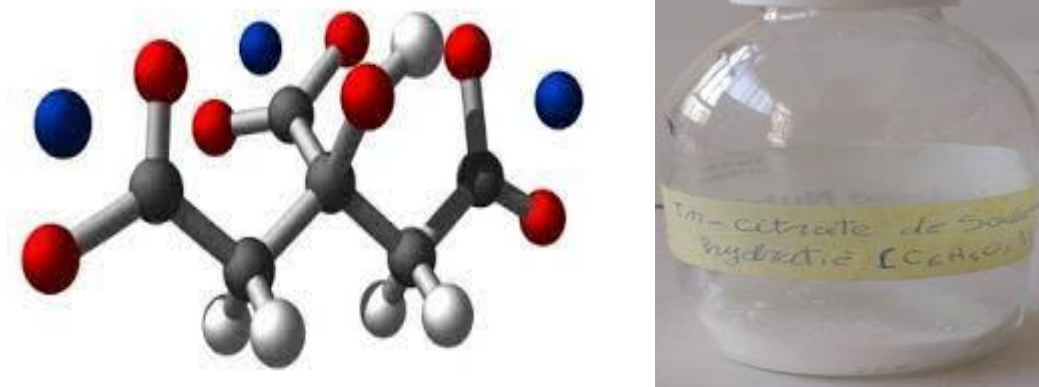


Figure II.2 : Structure moléculaire de Tri-citrate de sodium hydraté.

II.5.3 Acide aminé N-Acétyl-Cystéine :

la N-Acétyl-L-Cystéine (NAC) est présente naturellement dans le corps humain, Elle est dérivée de l'acide aminé cystéine, qui est un constituant essentiel des protéines, la NALC est utilisée par le corps pour produire du glutathion, un puissant antioxydant qui joue un rôle crucial dans la protection des cellules contre les dommages oxydatifs.

La NALC se trouve principalement dans les poumons, le foie et les reins, ainsi que dans le sang et d'autres tissus du corps.

La N-Acétyl-L-cystéine (NALC) est un médicament utilisé pour traiter les surdoses de paracétamol et soulager les mucosités épaisses dans les troubles respiratoires, la NALC présente divers avantages pour la santé, notamment en réapprovisionnant les antioxydants, en soutenant la détoxification, en favorisant la santé de la peau et en renforçant la fonction immunitaire [19].

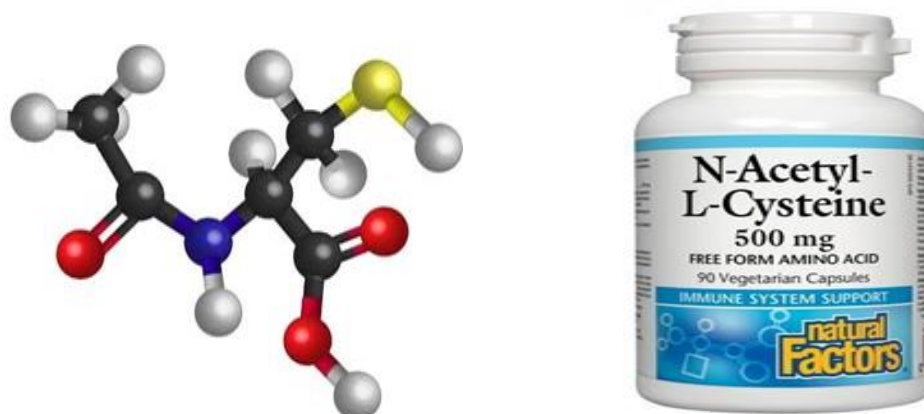


Figure II.3 : Structure moléculaire de la N-Acétyl-L-Cystéine (acide aminé).

II.6 Élaboration des nanoparticules d'argent

La synthèse par réduction de citrate est la première méthode qui permet d'obtenir une solution colloïdale d'argent en réduisant le nitrate d'argent avec du citrate en solution aqueuse[66], cette synthèse a été rapportée par Lee et Meisel en 1982 et reste une approche classique pour générer rapidement et facilement des colloïdes d'argent, dans cette synthèse, on ajoute rapidement une solution aqueuse de citrate de sodium à une solution d'AgNO₃ portée à ébullition sous agitation vigoureuse, on laisse réagir pendant une heure après quelques minutes, la couleur de la solution passe du jaune clair au rouge vin, puis on refroidit le milieu réactionnel, les ions citrate agissent à la fois comme agent réducteur et stabilisant dans ce processus [67].

Les NPs obtenues par cette méthode sont stables thermiquement avec une taille variant de 1 à 5-20nm.

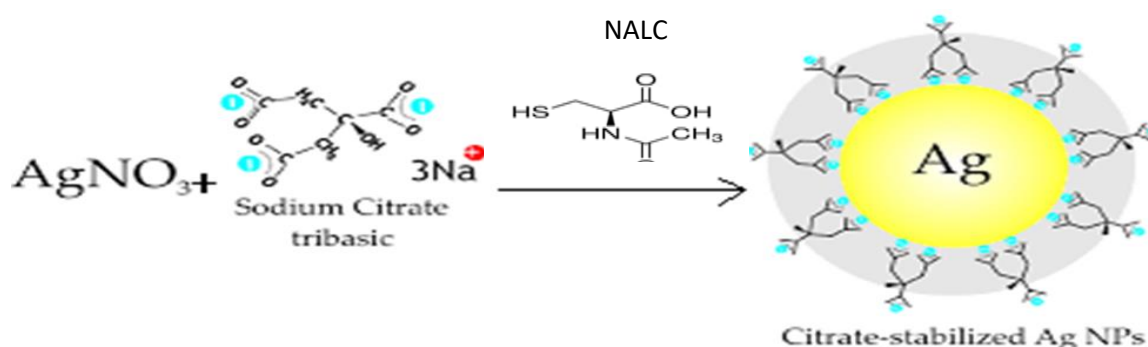


Figure II.4: Synthèse des NPs Ag par la voie citrate[68].

Le mécanisme de réaction peut être exprimé comme suit :



II.6.1 Synthèse des nanoparticules bares NPs Ag

Nous dissolvons 115 mg de AgNO₃ dans 200 ml d'eau que nous versons dans un ballon de 250 ml (revêtement en aluminium) muni d'un réfrigérant à eau, puis nous portons le mélange à reflux à une température de 70°C, lorsque nous sommes à reflux, nous rajoutons rapidement une solution contenant 266 mg de citrate de sodium dissous dans 10 ml d'eau ultra pure, nous laissons la réaction se dérouler pendant 45 minutes sous agitation modérée, cette

solution est chauffée jusqu'au reflux, on remarque un changement de couleur de la solution vire vers l'or jaune indiquant la formation des nanoparticules d'argent.

La solution obtenue est ensuite refroidie à la température ambiante.

La formation des nanoparticules d'argent a également été confirmée par la spectroscopie UV-Vis.

Remarque

- ✓ De commencer la synthèse des nanoparticules, il faut nettoyer précautionneusement l'ensemble de la verrerie. Une méthode efficace est de tout laver à l'eau régale (mélange de solutions concentrées d'acide nitrique HNO_3 à 70% et d'acide chlorhydrique HCl à 37%) et cela doit se faire sous hotte avec des gants. Il faut ensuite rincer abondamment la verrerie avec de l'eau distillée. puis nous séchons les outils dans la tuve.
- ✓ Couvre le ballon contre la lumière pendant la réalisation.
- ✓ Ne laisse pas la solution exposé à la lumière après le refroidissement.
- ✓ Conservé la solution dans une température 2-8 °C.

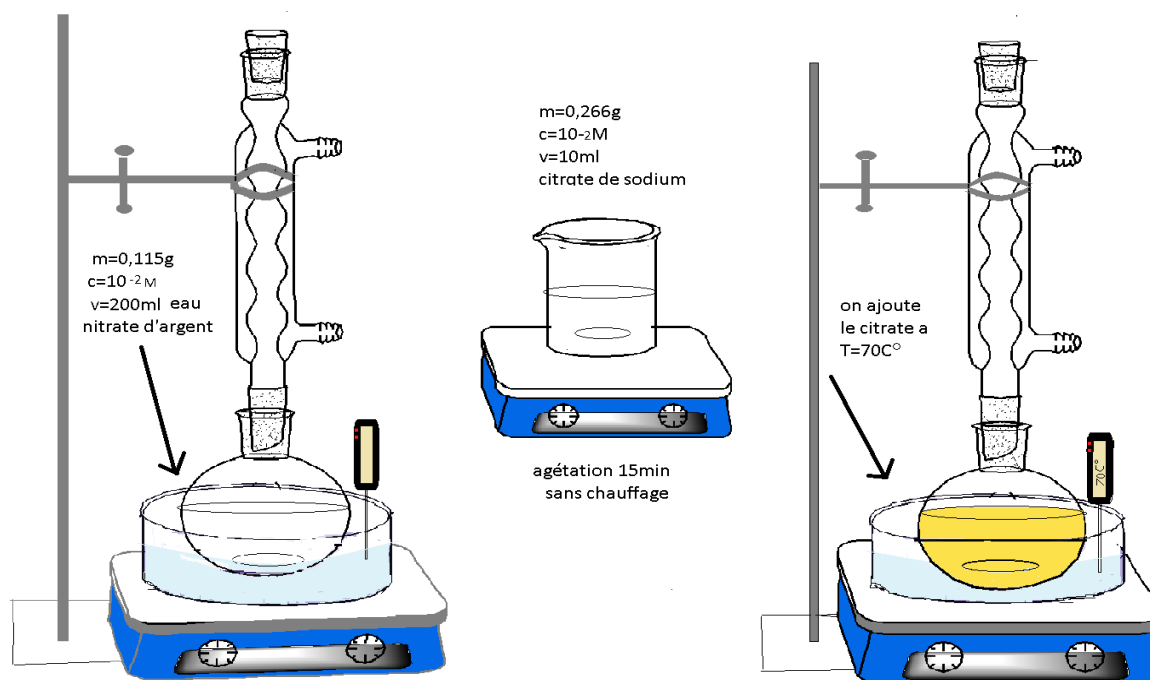


Figure II.5: Schéma de la synthèse des NPsAg bares .

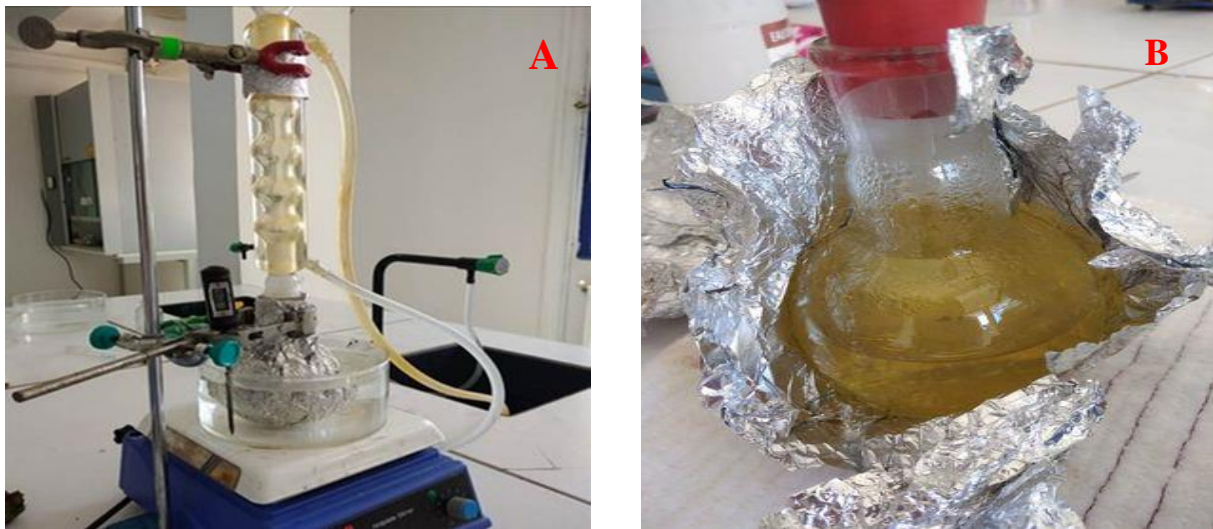


Figure II.6 : (a)Montage de préparation des NPsAg , (b)Solution de NPsAg

II.6.2 Protocoles de (préparation de N-Acétyl-L Cystéine NPsAg)

- Après la synthèse des nanoparticules d'argent nues, on préparer dans un flacon de 100 ml, 6 mg (10^{-2} M) de l'agent N-Acétyl-L-Cystéine dissous dans 55 ml de l'eau distillés.

-On prend 5 ml de cette solution et ajouter dans 10 ml de la solution colloïdale des NPsAg obtenue avec une agitation vigoureuse pendant 2h.

-Dans cette étude , nous avons aussi utilisé la spectroscopie UV-Vis et la spectroscopie Infrarouge des solutions colloïdale de NPsAg modifiées et nue pour faire la comparaison.

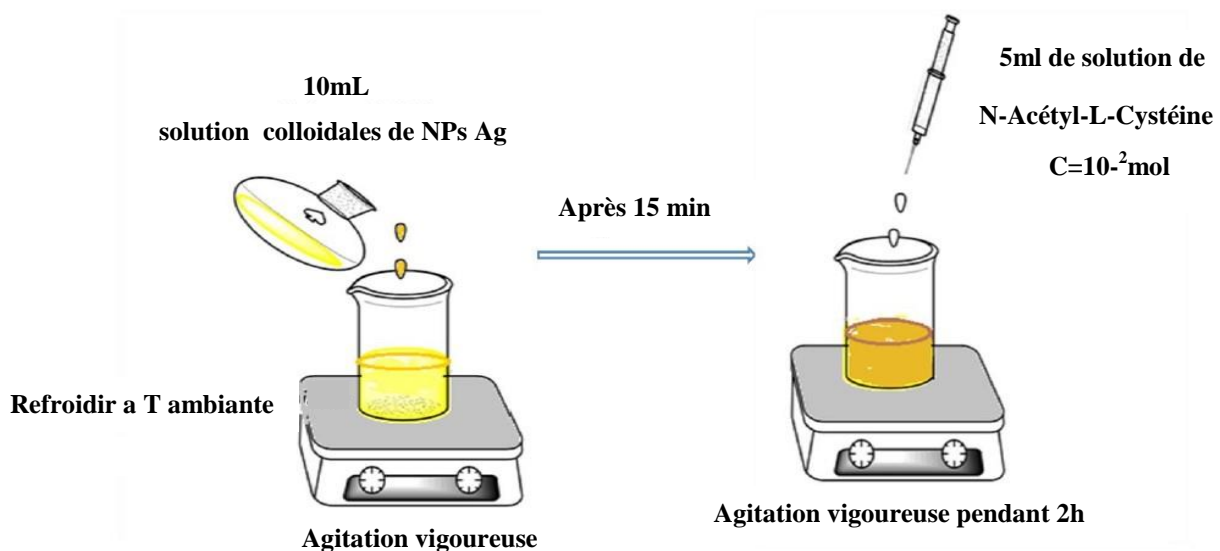


Figure II.7 : Schéma présente le protocole de (préparation de N-Acétyl-L-Cystéine NPsAg).



Avant

Après

Figure II.8 : Image de NPsAg avant et après la modification par N-Acétyl-L-Cystéine.

II.6.3 Détection sélective (les tests colorimétriques)

On préparer six solutions différentes de chaque molécules (D-Sucrose, D-Glucose, L-Arginine, L-Tryptophane, L-Lysine, L-Tyrosine) de concentration 10^{-2} M., on dissoudre dans 5 ml.

On verse 1,5 ml de la solution des nanoparticules d'argent (NPsAg) dans des petits flacons. Puis nous ajoutons 0,5 ml de diverses solutions dans chaque flacon, et après 5 min, les solutions ont été testées.

II.7 Les méthode de caractérisation des nanoparticules d'argent

II.7.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode quantitative qui mesure l'absorbance d'une substance en solution limpide à l'aide d'une lumière monochromatique, permettant ainsi de déterminer la concentration d'une substance de manière non-destructrice, cette méthode s'applique à de nombreux dosages et peut également être utilisée pour déterminer la concentration précise d'un composé absorbant en utilisant son coefficient d'extinction molaire. La spectrométrie d'absorption repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine de l'ultraviolet et du Visible (190-800 nm), les nanoparticules métalliques d'argent,

d'or et de cuivre ont des propriétés optiques particulières en raison de l'effet de confinement diélectrique .

On peut considérer le rayonnement UV-VIS comme une onde électromagnétique qui transporte une énergie E liée à sa fréquence ν par la relation :

$$E = h.\nu = h.c / \lambda$$

Avec h constante de Planck ($h= 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), c vitesse de la lumière dans le milieu où se propage l'onde (dans le vide), λ longueur d'onde du rayonnement, exprimée habituellement en nanomètres (nm) [69].

Spectroscopie UV-Visible utilisée de modèle : Optizen2120UV, Tension nominale : tension libre, Courant évalué : 1A, Serial Numbers : 2U0101-1408029-05, Compagnie : Ltd / Fabriqué en CORÉE. L'appareil est relié à un microordinateur. Le logiciel UV-Probe, permet l'enregistrement et la visualisation des spectres des échantillons analysés.



Figure II.9: Image d'un spectrophotomètre ultraviolet.

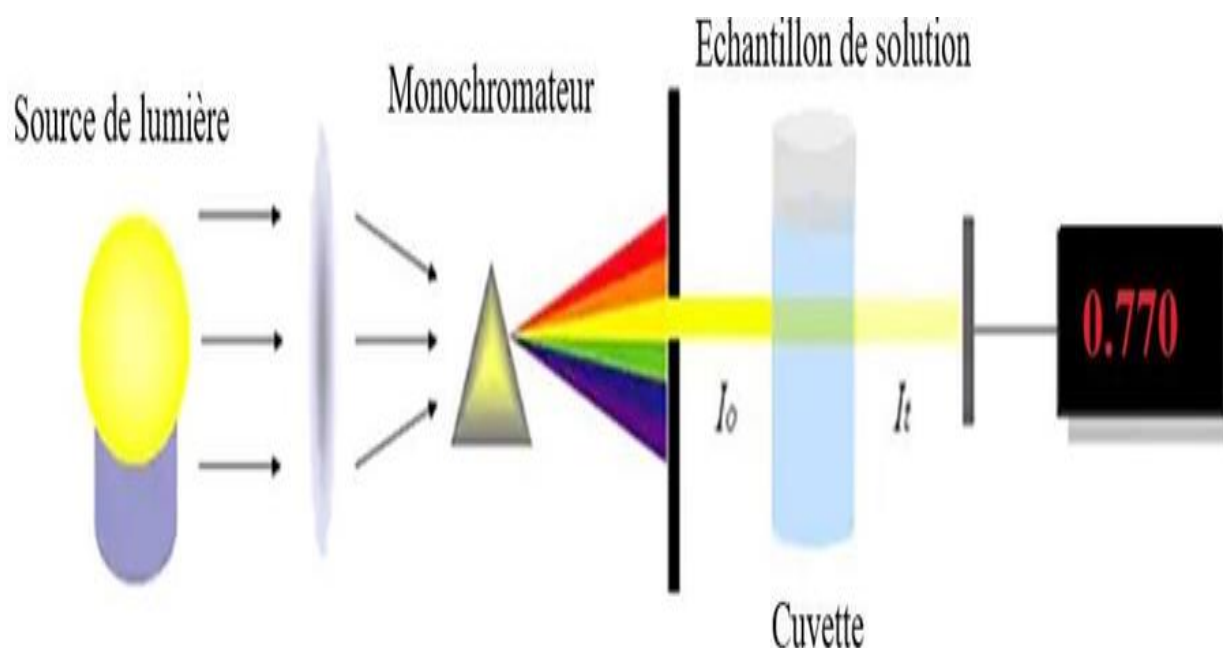


Figure II.10: Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV Visible.[70]

II.7.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour confirmer l'interaction entre l'argent et les bioréducteurs, est une technique qui permet d'analyser la composition des molécules en mesurant les fréquences de vibration moléculaire correspondant au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Les molécules peuvent absorber l'onde électromagnétique à chaque fois que la fréquence de l'onde correspond à l'une de leurs fréquences de vibration, ce qui permet d'identifier la composition de la molécule étudiée cette technique permet des mesures très précises à faible quantité de matière, ainsi que l'analyse de la composition et de la structure moléculaire des matériaux en détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques [71].

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) de modèle FT/IR- 4200 disponible au Laboratoire de Recherche. Serial Nombres : C083761018, puissance : 170 VA, Compagnie : Jasco corporation 192-8537 / Fabriqué en JAPON. Il est piloté par un micro-ordinateur, Les spectres sont enregistrés dans l'intervalle 4000 à 400 cm^{-1} à température ambiante.



Figure II.11: Image d'un spectrophotomètre infrarouge (IVILBER).

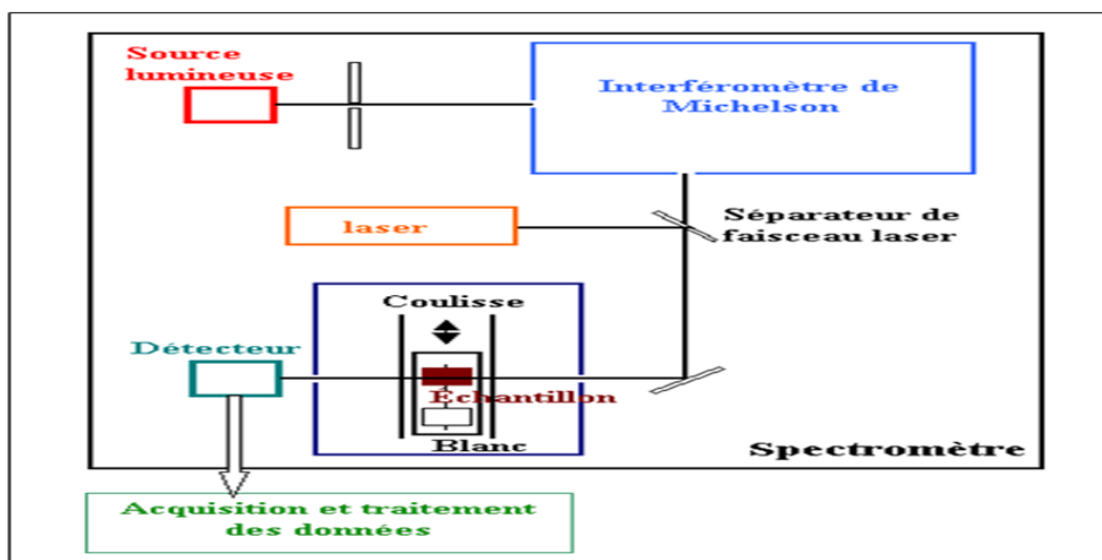


Figure II.12 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier[72].

II.7.3 Microscopie électronique a transmission

La microscopie électronique a transmission (MET) est une technique d'imagerie utilisant un faisceau d'électrons pour observer des échantillons à l'échelle nanométrique. Elle permet d'obtenir des images à haute résolution en faisant passer le faisceau d'électrons à travers l'échantillon, puis en détectant les électrons transmis. La MET est largement utilisée pour l'étude des matériaux, des nanomatériaux et des structures biologiques à un niveau atomique [73], la morphologie de nouvelles nanoparticules synthétisées a été caractérisée par microscopie électronique à transmission (MET) de type JEOL-JEM 2010 fonctionnant à 200

KV. Les mesures du nano-détecteur ZetaSize ont été effectuées sur un instrument Zetasizer Nano-ZS90.



Figure II.13: Microscopie électronique à transmission (MET).

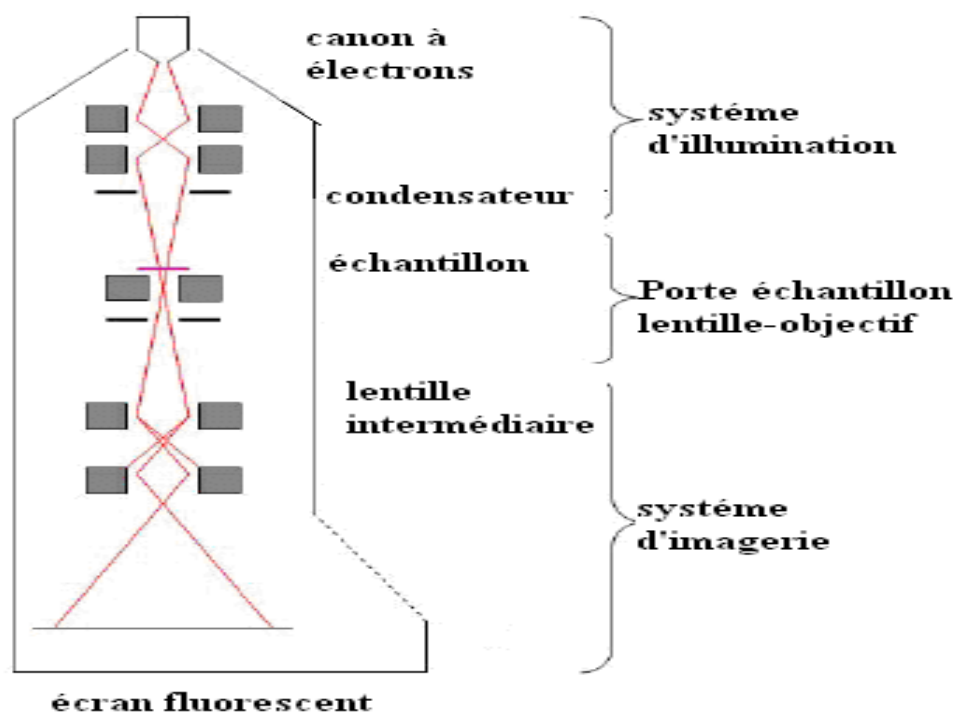


Figure II.14: Schéma de microscopie électronique à transmission [74].

II.8 Logiciels utilisés

II.8.1 Origin

Origin est un logiciel d'analyse de données et de création de graphiques largement utilisé dans divers domaines tels que la recherche scientifique, l'industrie et l'enseignement. Il offre une plateforme complète pour importer, traiter, analyser et visualiser des données, ainsi que pour créer des graphiques de haute qualité. Le logiciel offre également une large gamme d'options de graphiques, permettant de créer des graphiques en 2D et 3D avec divers types de tracés, des axes personnalisables, des légendes, des annotations et des mises en forme esthétiques [65].

II.8.2 ChemDraw

ChemDraw est un logiciel utilisé pour créer et éditer des structures chimiques, des réactions et des diagrammes. Il est développé en 1985 par David A. Evans et Stewart Rubinstein (plus tard par la société de transformation informatique Cambridge Soft). Il offre une interface conviviale et une large gamme d'outils et de fonctionnalités spécifiquement conçus pour les chimistes et les chercheurs travaillant dans le domaine de la chimie. Avec ChemDraw, les utilisateurs peuvent dessiner des structures chimiques en utilisant différents outils de dessin, tels que des liaisons, des atomes et des groupes fonctionnels [75].

II.9 Conclusion

Dans notre expérience, nous avons réussi à fabriquer des nanoparticules d'argent modifiées par l'acide aminé N-Acétyl-L-Cystéine. Nous avons ensuite testé leur capacité à détecter des différentes molécules. Nous avons obtenu des résultats en utilisant des techniques de caractérisation (la spectroscopie UV-visible et l'infrarouge, microscopie électronique en transmission) que nous interpréterons dans le prochain chapitre.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction

Dans ce chapitre on fait l'interprétation des résultats obtenus avant et après la modification des nanoparticules d'argent à l'aide de "N-Acétyl-L-Cys-NPsAg", en utilisant plusieurs techniques d'analyse. nous analyserons les résultats obtenus à partir des mesures de spectres UV-Visibles, de spectres infrarouges, de microscopie électronique en transmission et de détection chirale colorimétrique.

III.2 Caractérisation des nanoparticules d'argent synthétisées

Les nanoparticules de métaux nobles ont la particularité d'absorber dans le domaine visible du spectre. Cette bande d'absorption dite " bande plasmon " (BP) permet d'identifier les caractéristiques des nanoparticules. En fonction de la largeur et de la position de cette bande, on peut déduire des informations sur l'homogénéité et la taille des nanoparticules [76]. Dans un premier temps, les ions Ag forment des complexes avec la cystéine par liaison thiolate (Ag-SH) qui arrête la réduction rapide des ions Ag [77].

De manière générale, les nanoparticules sphériques d'argent sont caractérisées par une bande d'absorbance autour de 410-440 nm [78]. La figure III.1 représente la largeur et la symétrie de la bande caractéristique de la distribution de taille des nanoparticules.

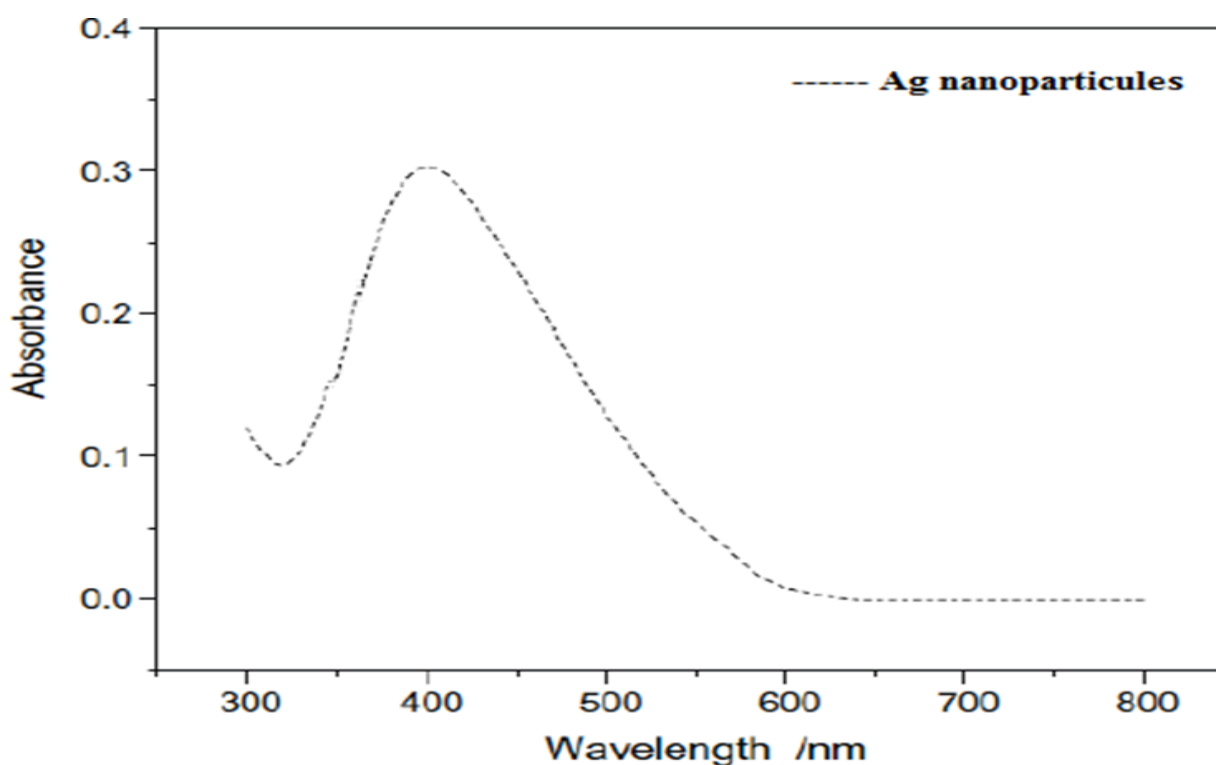


Figure III.1 : Spectres UV-Visibles de nanoparticules d'argent.

III.2.1 spectres UV-Visible des nanoparticules d'argent nues et modifiées « NPsAg et N-Acétyl-L-Cys-NPsAg »

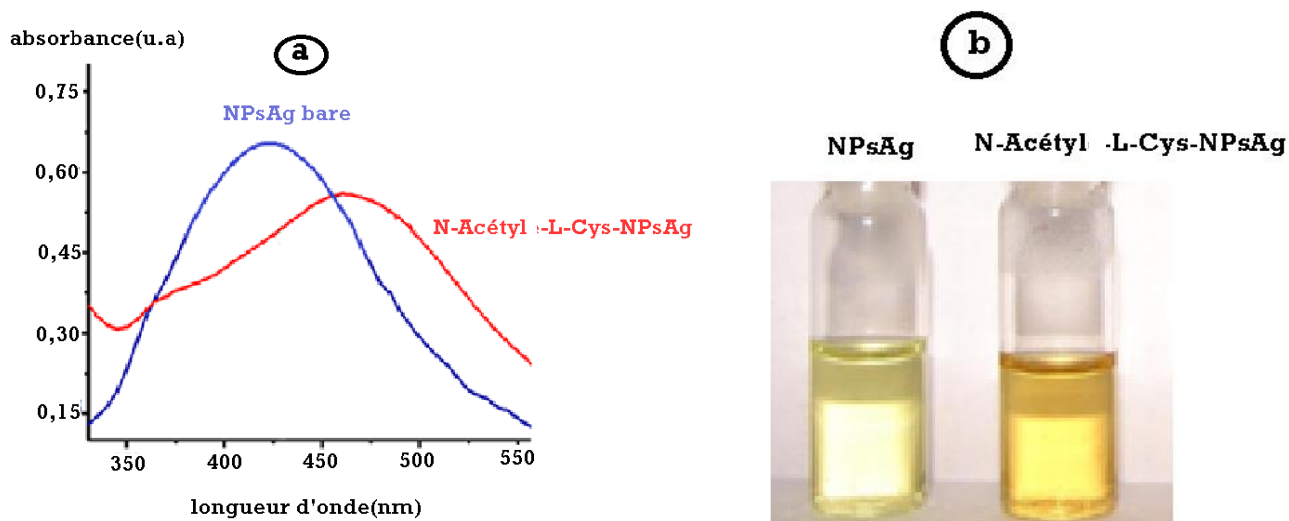


Figure III.2 : (a) Spectres UV-vis des solutions NPsAg bares et N-Acétyl-L-Cys-NPsAg (b) Images de NPsAg avant et après modification par N-Acétyl-L-Cystéine.

Remarque

On observe à partir de la figure III.2 (a) que le spectre UV-Visible (bleu) représente une bande absorption maximal de 430nm de la solution colloïdal d'argent, et le spectre rouge de la solution des nanoparticules argent modifiées par N-Acétyl-L-Cystéine obtenu présente une bande d'absorption maximal de 450nm. Ainsi que la figure III.2 (b) représente des images photographiques des nanoparticules d'argent NPsAg avant et après modification par N-Acétyl-L-Cystéine.

Discussion

Il ya un maximum d'extinction net et singulier autour de 430 nm, due à l'excitation de résonance des oscillations de plasmons, c'est-à-dire, la résonance des plasmons de surface selon la théorie de Mie, les nanoparticules métalliques comme Ag montrent une bande de plasmons de surface dans la gamme de 400-450 nm [79], le spectre de N-Acétyl-L-CysNPsAg est augmentées environ de 20 nm par rapport à la résonance des plasmons de surface des NPsAg nues de même taille, ce décalage est bien connu et dû à l'augmentation de l'indice optique du milieu environnant, et indique qu'il y a interaction entre les nanoparticules d'argent

avec l'acide aminé N-Acétyl-L-Cystéine, c'est-à-dire la modification de la surface plasmonique des nanoparticules d'argent.

III.2.2 Spectres infrarouges des nanoparticules nues et modifiées NPs Ag et N-Acétyl-L-Cys-NPsAg»

La spectrométrie infrarouge (FT-IR) est utilisée pour confirmer l'interaction entre l'argent et l'acide aminé N-Acétyl-L-Cystéine, la réaction entre les nanoparticules d'argent et l'acide aminé N-Acétyl-L-Cystéine peut être identifiée par le déplacement des bandes caractéristiques attribuées aux différents groupes fonctionnels présents dans les réactifs, comme les groupements carbonyles et sulfhydryle –SH, formant un thiol amines.

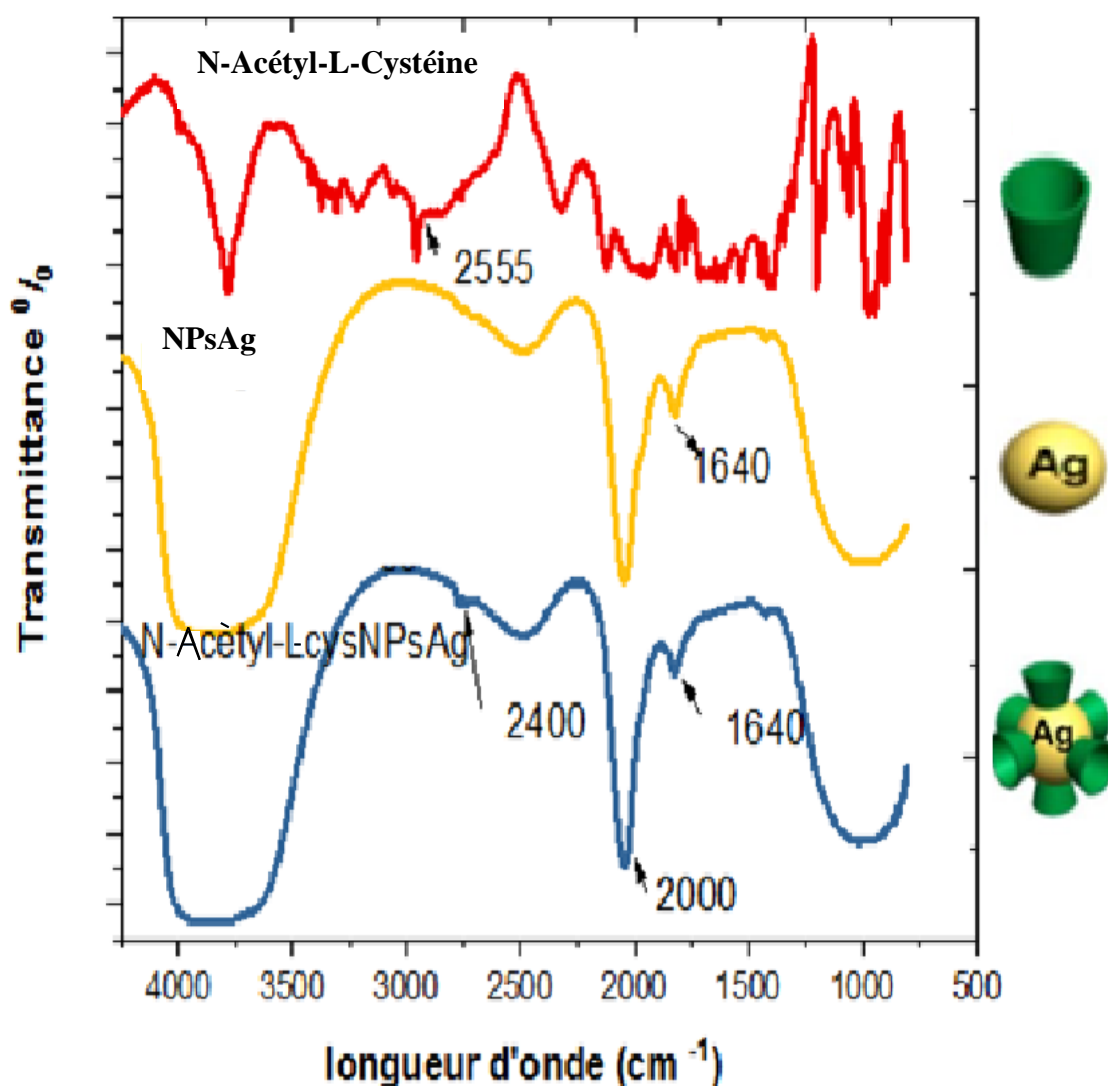


Figure III.3 : spectres infrarouges des composés N-Acétyl-L-Cystéine, NPsAg et N-Acétyl-L-Cys-NPsAg respectivement.

Remarque

La figure ci-dessus, représente les spectres FT-IR typiques de N-Acétyl-L-Cystéine NPs Ag et NPs Ag modifiées par N-Acétyl-L-Cystéine.

Discussion

Le spectre de Fourier de N-Acétyl-L-Cystéine dans la figure précédente, présente l'importance de la liaison S-H de N-Acétyl-L-Cystéine libre. En général on observe ça pour la bande 2555 cm^{-1} qui est décalé vers la valeur 2400 cm^{-1} , et la très large bande de (-NH₃) et (-SH) étirages observés dans la gamme $3500\text{-}3900\text{ cm}^{-1}$, pour le spectre des NPs Ag modifiées par N-Acétyl-L-Cystéine, la très large bande de (-NH₃) est observée dans la gamme $3500\text{-}3900\text{ cm}^{-1}$, qui est attribué à la coordination de ces molécules avec les particules d'argent [80]. Ceci est une preuve forte de la liaison de la surface de l'acide N-Acétyl-L-Cystéine et les nanoparticules d'argent via une liaison thiol.

Murray et ses collègues ont étudié un tel comportement sur la modification d'alcane thiol des nanoparticules d'argent [81]. Autre indication pour la présence de N-Acétyl-L-Cystéine liée à la surface est fournie par FT-IR mesures des N-Acétyl-L-Cys-NPsAg, dans lesquelles la position de la vibration d'étirement du carboxylate est observée à 1640 cm^{-1} suggère qu'une certaine interaction du groupe acide avec des molécules d'argents, éventuellement par liaison hydrogène. Le résultat obtenu prouve qu'il y a une interaction entre les nanoparticules d'argent et l'acide aminé N-Acétyl-L-Cystéine ; c'est-à-dire la modification de la surface plasmoniques de nanoparticule d'argent est réussite.

III.2.3 Mécanisme schématique des nanoparticules d'argent modifiées pr N-Acétyl-L-Cystéine

Les récepteurs d'acides aminés les plus courants utilisent leurs liaisons liantes pour former des liaisons hydrogène telles que la thio-urée, l'urée, l'amide, le peptide,... etc. Le groupe d'acide chirale N-Acétyl-L-Cystéine peut se lier à la particule d'argent par l'intermédiaire de liaisons hydrogène et covalantes, et ce groupe agit comme unité de liaison. Cette construction peut rendre la complication plus stable.

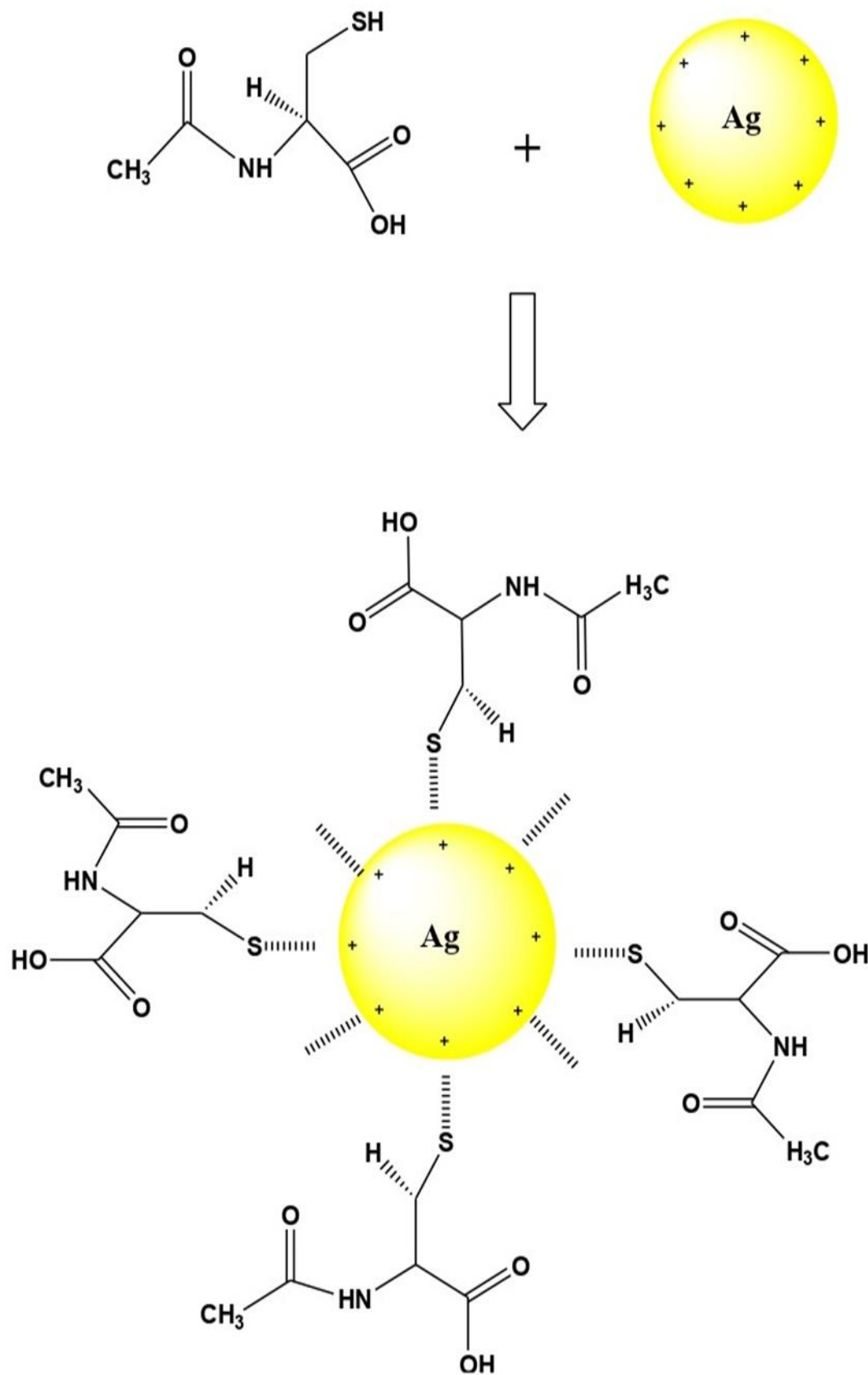


Figure III.4 : Schéma proposé représentatif de principe de la modification des NPsAg par N-Acétyl-L-Cystéine.

III.2.4 Taille et la dimension des nanoparticules synthétisées N-Acétyl -L-Cys-Ag NPs

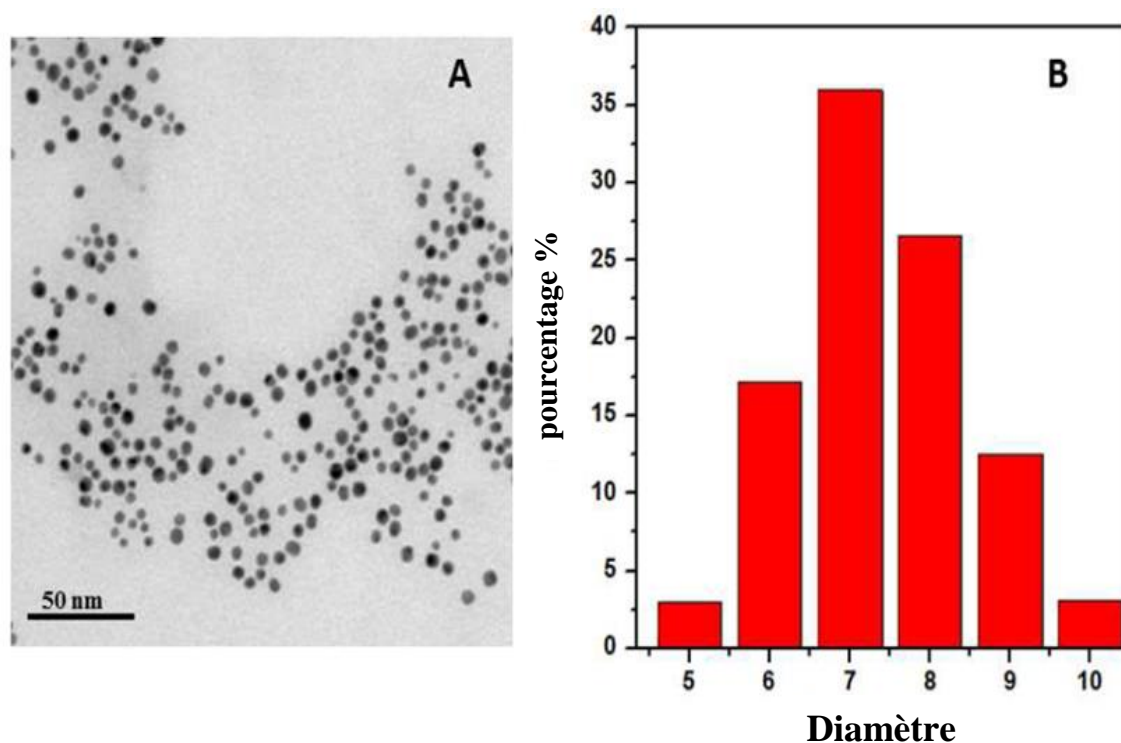


Figure III.5: Images de MET des N-Acétyl-L-Cys-AgNPs et distribution granulométrique des N-Acétyl-L-Cys-AgNPs.

Discussion

La microscopie électronique en transmission (MET) est un outil fondamental pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique. L'image MET montre que les NP Ag modifiées par N-Acétyl-L-Cystéine sont hautement dispersés et uniformes en solution aqueuse qui confirme que l'acide aminé N-Acétyl-L-Cystéine avait été attaché à la surface des NP Ag avec succès et que les particules résultantes présentent une bonne monodispersité, avec une taille extrêmement uniforme de 7,0 nm.

III.3 Détection chirale colorimétrique

III.3.1 Spectres UV-Visible de La détection colorimétrique

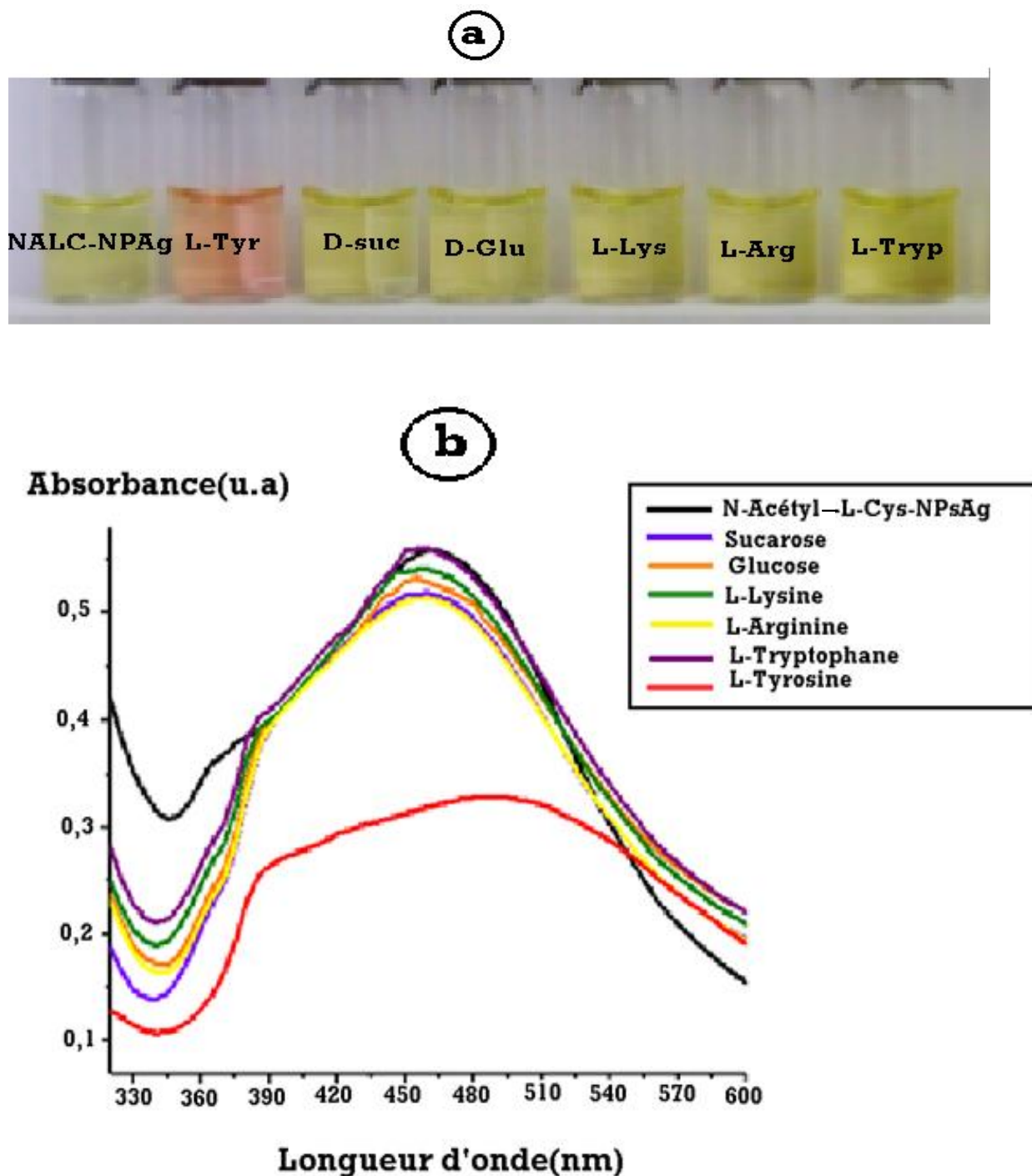


Figure III.6 :(a) images photographiques et (b) les spectres UV-vis des solutions N-Acetyl-L-Cys-NPsAg en présence de 10mM des différentes solutions (2 sucres et 4 acides aminés).

Remarque

On remarque à partir de la Figure III.6 (a) un changement de couleur juste sur le flacon de L-Tyrosine, et on observe aussi une variation sur le spectre de L-Tyrosine par rapport au spectre de la solution contrôle (N-Acétyl-L-Cys-NPsAg), et les autres spectres restent presque stables sans aucun changement Figure III.6(b).

Discussion

Figure III.6 (a) affiche un net changement de couleur du jaune au rouge brique après 5 minutes seulement en présence de la solution d'acide aminé chirale L-Tyrosine, ce qui correspond à une diminution spectaculaire de l'intensité d'absorption et le décalage de longueur d'onde de 440 à 500nm.

Cependant, les autres solutions n'ont eu aucun effet manifeste sur la couleur et l'absorption UV- vis, qui a démontré que les N-Acétyl-L-Cys-NPsAg sont efficacement sélectifs pour L-tyrosine, une réponse qui peut être attribuée à son l'agrégation induit par la Tyrosine. Le mécanisme de ce phénomène est illustré dans le schéma de la Figure III.8.

III.3.2 MET images des solutions des nanoparticules synthétisées N-Acétyl-L-Cys-NPsAg avant et après la détection chirale de L-Tyrosine

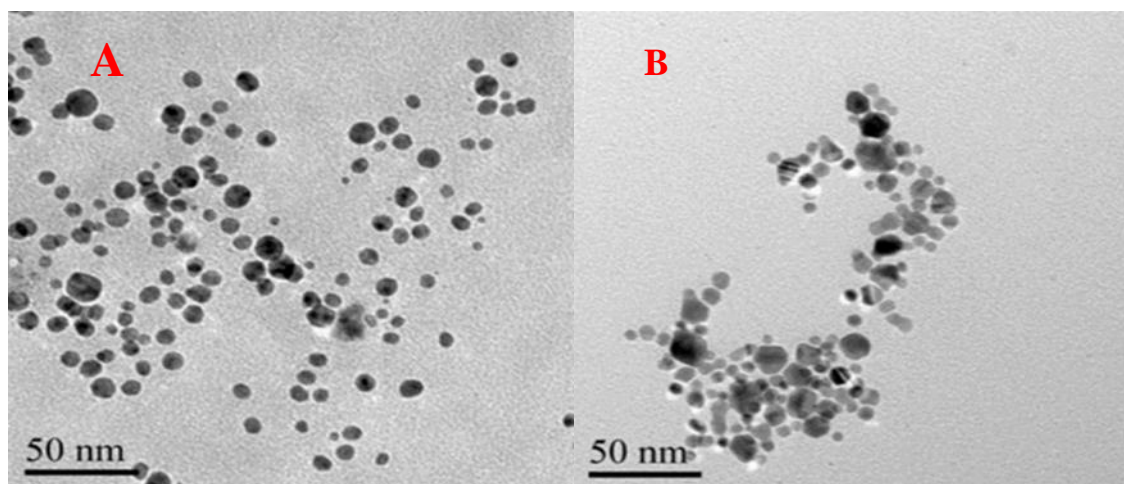


Figure III.7: Images MET des solutions N-Acétyl-L-Cys-NPsAg avant et après la détection de L-Tyrosines avec barres d'échelle de 50 nm.

Afin d'explorer le changement de couleur et les différences d'absorption UV-vis, nous avons observé l'image de MET avant et après addition de L-Tyrosine, la Figure III.7 (A) montre qu'avant l'ajout de L-Tyrosine les nanoparticules sont très dispersés et uniforme en solution aqueuse et la figure III.7 (B) montre qu'après l'ajout de L-Tyrosine, les clusters d'argent était beaucoup plus important avec les grands agrégats de taille ; cela a permis d'agrégation des nanoparticules avec un changement de couleur de jaune à rouge brique.

III.3.3 Mécanisme proposé de la détection colorimétrique de L-Tyrosine

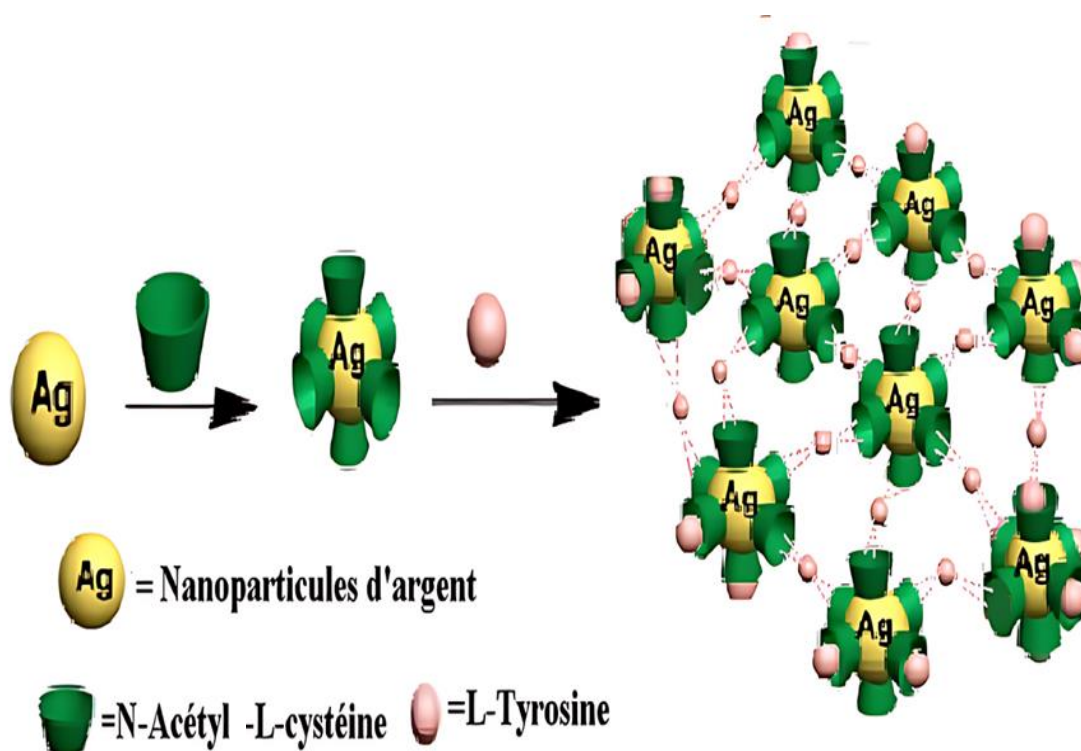


Figure III.8: Schéma représentatif du principe de la détection sélective de L-Tyrosine.

Les nanoparticules d'Ag modifiées par N-Acetyl-L-Cystéine (N-Acetyl-L-Cys-NPsAg) peuvent capturer et regrouper des molécules de L-Tyrosine et sont extrêmement sensibles à la présence de L-Tyrosine et la taille des particules a augmenté et est devenue fortement agrégée. Cette action prouve la sélectivité efficace et sensible pour détecter de la L-Tyrosine.

III.3.4 Nano-capteurs N-Acétyl-L-Cystéine-NPsAg pour la détection sélective de L/D Tyrosine

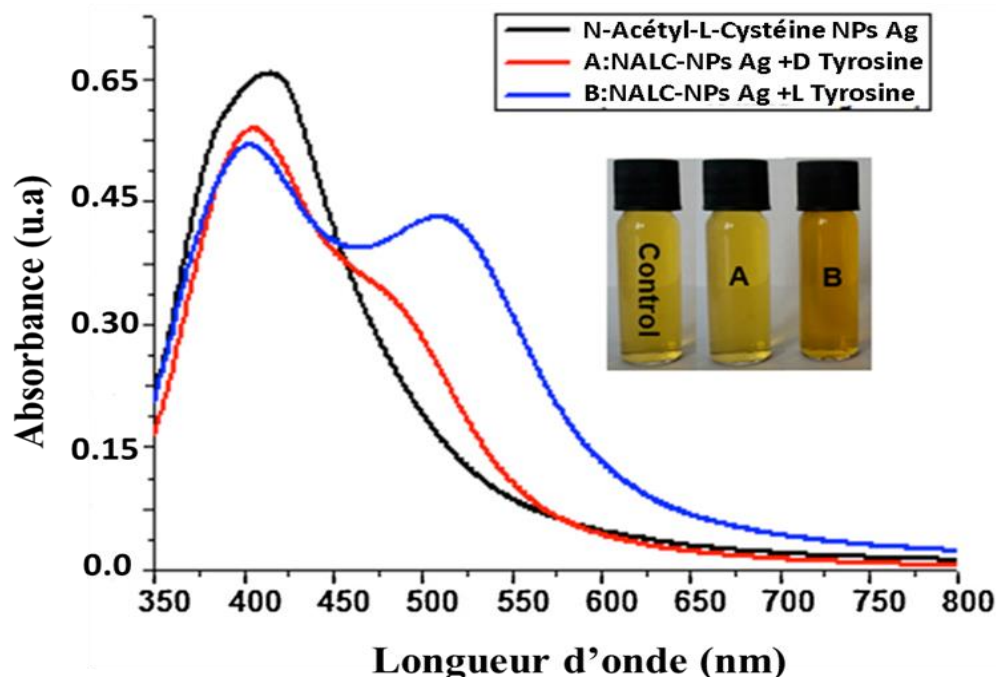


Figure III.9: Les spectres UV-Visible du système N-Acétyl-L-Cystéine-NPsAg changent, lorsque l'acide aminé L/D Tyrosine a été ajouté, respectivement.

Pour étudier la capacité de reconnaissance moléculaire des N-Acétyl-L-Cystéine-NPsAg, plusieurs acides aminés dans la même concentration (figure III.9) ont été ajoutés dans la solution de N-Acétyl-L-Cystéine-NPsAg, respectivement. Sur tous les dérivés d'acides aminés testés, seul le D/L Tyrosine a entraîné un léger changement de couleur et les spectres d'absorption UV-vis des N-Acétyl-L-Cystéine-NPsAg ont changé, ce qui indique que le système peut distinguer le dérivé chiral d'acide tyrosine au préalable. Comme indiqué sur la figure, la couleur du système N-Acétyl-L-Cystéine-NPsAg change légèrement lorsque D-Tyrosine a été ajouté, en comparaison avec le L-Tyrosine conduit à l'UV-vis apparaît un nouveau pic d'absorption à 550 nm, indiquant que les N-Acétyl-L-Cystéine-NPsAg ont une forte interaction avec le L-Tyrosine.

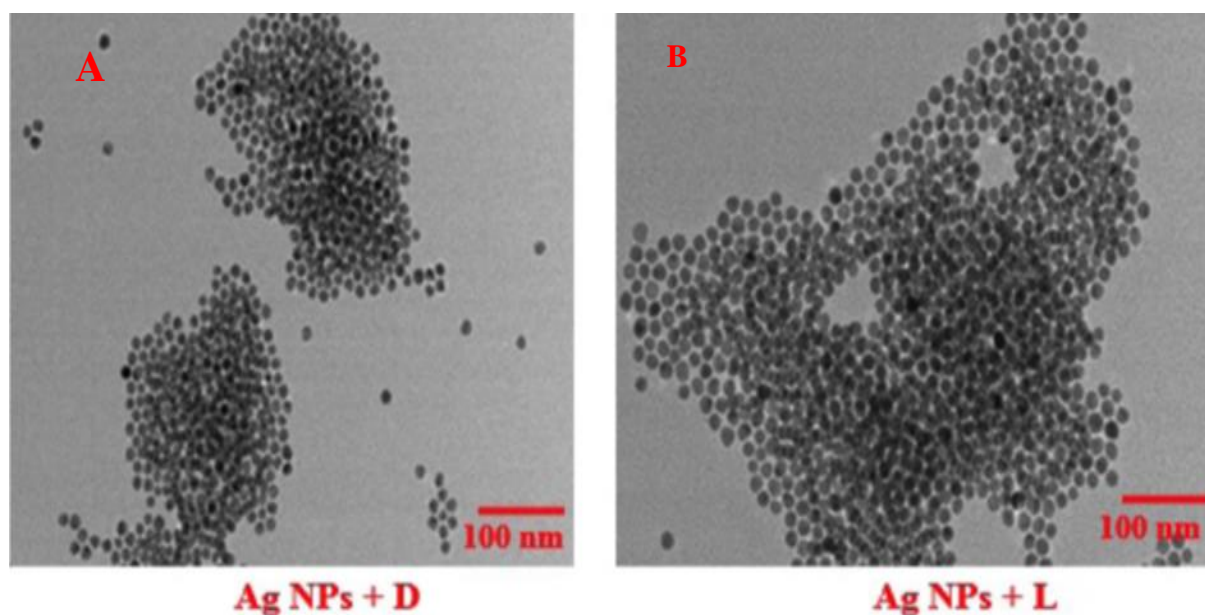


Figure III.10 : Images MET de N-Acétyl-L-Cystéine-NPsAg lors de l'ajout d'acide D-Tyrosine (A), N-Acétyl-L-Cystéine-NPsAg lors de l'ajout d'acide aminé L-Tyrosine (B).

En outre, les capteurs N-Acétyl-L-Cystéine-NPsAg ont également été caractérisées par microscopie électronique à transmission MET, comme le montre la figure (III.10), est supposée être une méthode efficace pour améliorer la sensibilité sélective. Pour ce système, comme présenté à la figure (III.10), les NP Ag modifiées par N-Acétyl-L-Cystéine se sont avérés très sensibles à la présence de L-Tyrosine. À partir de la Fig. B, lorsque le L-Tyrosine a été ajouté aux NP Ag modifiés par N-Acétyl-L-Cystéine, la taille des particules résultantes est relativement plus grande en raison de l'aggrégation par rapport à la Fig. A.

III.4 Conclusion

D'après les explications fournies dans ce chapitre, nous avons conclu que les nanoparticules d'argent modifiées par N-Acétyl-L-Cystéine ont la capacité de détecter L-Tyrosine.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Notre objectif principal est de maîtriser la synthèse de nanoparticules d'argent stables, adsorbées par l'acide aminé N-Acétyl-L-cystéine (NALC) à la surface, afin d'obtenir de l'argent revêtu de NALC. Les nanoparticules d'argent obtenues sont capables de reconnaissance colorimétrique et d'enrichissement de la L-Tyrosine (L-Tyr).

Nous avons choisi la méthode de réduction chimique en raison de sa polyvalence pour nos différentes applications de recherche. Les nanoparticules modifiées par l'acide aminé NALC ont été utilisées comme surfactants hautement sélectifs, associées à des capteurs optiques, pour détecter la L-Tyrosine.

Nous avons utilisé les nanoparticules d'argent dans nos études en raison de leurs propriétés uniques en termes de forme, de volume et de nature. Elles jouent un rôle crucial dans la compréhension et le contrôle de la formation de ces particules, ainsi que dans la prédiction de leurs domaines d'application tels que l'électronique, l'électro-optique et la biologie.

La synthèse des nanoparticules d'argent a été réalisée en utilisant les nitrates d'argent comme précurseur et les citrates de sodium comme agent réducteur ou stabilisant. La formation de nanoparticules de tailles différentes dans les solutions préparées se manifeste par des variations de couleur des solutions.

La synthèse, la fonctionnalisation et la structure de surface des nanoparticules d'argent protégées par une monocouche ont fait l'objet d'études approfondies. De plus, l'agrégation et la dispersion des nanoparticules colloïdales sont des questions clés liées à leurs applications potentielles.

Les nanoparticules d'argent synthétisés ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge et UV-Visible et microscopie électronique à transmission (MET). Le résultat obtenu de la spectroscopie pour absorber les colloïdes d'argent dans un milieu aqueux avec une surface plasmonique. La spectrométrie infrarouge est utilisée pour confirmer l'interaction entre l'argent et l'acide aminé N-Acétyl-L-Cystéine qui mentionne une bande faible attribuée à (-SH) groupe de la molécule de la NALC indique la forte liaison covalente (Ag-S). Ce ,qui assure que la réaction a été faite entre l'argent et l'acide amine N-Acétyl-L-Cystéine .

La morphologie des nanoparticules d'argent modifiées par l'acide aminé N-Acétyl-L-Cystéine est obtenue à l'aide de la microscopie électronique à transmission (MET) qui représente un grand agrégat de taille illustré la détection sélective de L- Tyrosine basé sur l'agrégation des nanoparticules d'argent dans une solution aqueuse par voie spectrophotométrique et visuelle, avec une sélectivité élevée.

En conclusion, nous avons synthétisé des NPs Ag chirale coiffés par l'acide aminé N-Acétyl-L-cystéine pour la reconnaissance énanti-sélective et l'enrichissement à l'œil nu de L-Tyrosine à cause de l'agrégation des nanoparticules. Cette méthode est peu coûteuse et moins fastidieuse par rapport à des procédures décrites précédemment. Par spectroscopie UV-Vis et infrarouge, la L-Tyr accompagnée de nanoparticules agrégées a été détecté .dans la solution, ce qui a fourni une application potentielle pour la séparation énantiomère à haut rendement en énantiomères d'acides aminés.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographique

- [1]: U. Kreibig and M. Vollmer. Optical properties of métal clusters. Springer, Berlin, 1995.
- [2]: T. Panigrahi, mémoire de Master, institut national de Technologie, Orissa Inde (2013) .
- [3]: M.A.D.Ratner, Nanotéchnologie, la révolution de demain. (Nanotechnology: agentle introduction to a bigidia), compus press, upper. Saddle. River, Nj: prentice Hall, 2003.
- [4]: Belfannache Djameleddine, élaboration et étude de nanoparticules. Au/ TiO₂ et Ag/ TiO₂ mémoire présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique. Université Metouri Constantine.
- [5]: S. Nakamura , M. Sato, T. Takayama , 2019 Jul 24, Synthesis and Application of Silver Nanoparticles (Ag NPs) for the Prevention of Infection in Healthcare Workers, National library of medicine, 20(15), PMID: 31344881.
- [6]: Y.C. Yeh, B. Crean, V.M. Retello, Nanoscale 2012, 4, 1871-1880.
- [7]: N. Khlebtsov, L. Dykman, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 1647 – 1671.
- [8]: A. Llevot, D. Astruc, Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 242 –257.
- [9]: L. Dykman, N. Khlebtsov, Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 2256 –2282.
- [10]: A. Gupta, S. Silver, Nat. Biotechnol., 1998, 16, 888, b) S.Y. Liao, D.C. Read, W.J.Pugh, J.R. Furr, A.D. Russell, Lett. Appl. Microbiol., 1997, 25, 279.
- [11]: P. M. Tiwari, K. Vig, V. A. Dennis, S. R. Singh, Nanomedicine 2011, 1, 31–63.
- [12]: G. Franci, A. Falanga, S. Galdiero, L. Palomba, M. Rai, G. Morelli, M. Galdiero, “Silvernanoparticles as potentialantibacterial agents”, Molecules, vol.20, pp.8856-8874,2015.
- [13]: C. S. S. R. Kumar, J. Hormes, et C. Leuschner, Nanofabrication towards biomedical applications : techniques, tools, applications, and impact, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [14]: J. D. Aiken et R. G. Finke, "A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis," Journal of Molecular Catalysis AChemical, vol. 145, no. 1-2, pp. 1-44, 1999.
- [15]: Pyatenko, A.Yamaguchi, M. Suzuki, M.J. Phys. Chem.C2007,111,791.
- [16]: B.izzeddine. (2015) synthèse et caractérisations optique des nanoparticules d'argent Pour des applications médicales (antibactériens) département de physique.Université Aboubekr belkaid Tlemcend .
- [17]: Sharma V K, Yngard R A, Lin Y, Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. Adv Colloid Interface Sci 145, 83–96,(2009).
- [18]: Sharma, V.K.Yngard, R.A.; Lin, Y,Adv. Colloid Interface Sci. 2009, 145,83.
- [19]: J. Zhang, M.T. Albelda, Y. Liu, J.W. Canary, Chiral nanotechnology, Chirality 17(2005)

404–420.

[20]: Wendi Ann Costanzo, Kenneth J. Reed, B. M. Stadler, 17 April 2013, Nanoparticules de cérium et acides amines, semanticscholar.

[21]: Pierre-Jean Debouttière. Elaboration de nanoparticules d'or fonctionnalisées pour la détection et l'imagerie biologiques. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006. Français. ffNNT : ff.fttel-00194115f.

[22]: Zeyons, Ophélie, 20 octobre 2008, Etudes des interactions physicochimiques et biologiques entre des nanoparticules manufacturées et des bactéries de l'environnement.. s.l. : Université Pierre et Marie Curie - Paris, p. 23.

[23]: Chudobova, Dagmar, et al. 28 juin 2013, Complexes of Silver(I) Ions and Silver Phosphate Nanoparticles with Hyaluronic Acid and/or Chitosan as Promising Antimicrobial Agents for Vascular Grafts. s.l: licensee MDPI, International Journal of molecular Sciences, p. 13596.

[24]: M.N., Khebbeb. 2015, Evaluation d'une toxicité induite par des nanoparticules (ZnO) sur deux modèles biologiques unicellulaires (Saccharomyces cerevisiae et Paramecium sp. Thèse de doctorat: toxicologie. Annaba : Université badji mokhtar, p 18.

[25]: Jeevanandam, Jaison, et al. 3 avril 2018, Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. s.l. : licensee Beilstein-Institut, Beilstein Journal of Nanotechnology, pp. 1053-1054.

[26]: Deckers, Angélique. 19 mars 2009, Effets biologiques des nanoparticules manufacturées : influence de leur caractéristique. Simon- s.l. : Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech), , p. 8.

[27]: Lanone, S et Boczkowski, J. 11 mars 2010, Les sources de nanoparticules. s.l. : Elsevier Masson, Revue française d'allergologie, p. 212.

[28]: Avis de l'AFSSET et rapport du groupe d'experts. juillet 2006, Les nanomatériaux effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. s.l. : Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail, Afsset, pp. 11-14.

[29]: Andrieux - Ledier, Amandine. 29 mai 2013, Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques. s.l. : Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, HAL, p. 21.

[30]: Khan, Ibrahim, Saeed, Khalid et Khan, Idrees. 18 mai 2017, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. s.l. : Elsevier B.V. on behalf of King Saud University, Arabian Journal of Chemistry, p.909.

[31]: Nadeem Joudeh , Dirk Linke, 2022, Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists, Journal of Nanobiotechnology, 262, ISSN: 1477-3155.

[32]: Francesc vines,2018,simulating heterogenous catalysis on metallic nanoparticles ,from under-coordinated sites to extended facets .

[33]: j.Mol.Sci,2020, synthesis, properties ,and ,biological applications of metallic alloy nanoparticles ,MDPI,21,issue 14.

[34]:Aurélie Biancarelli-Lopes Modélisation de diagrammes de phase de nanoalliage,application aux systèmes à tendance à l'ordre,sur theses .fr,16décembre2015.

[35]: Mlle Hind,1990, Avantages et inconvénients des nanoparticules ,Systèmes vectorisés nanoparticulaire et place des liposomes dans le traitement anticancéreux, (Page 145-148) .

[36] : Les avantages et les inconvénients des nanoaliments,cordis résultats de la recherche de l'UE .

[37]: Silver", pubchem.ncbi, Retrieved 28-12-2021.

[38]: Joy CADOR,11 March 2020, Comment reconnaître un objet en argent ,Mr.expert ,estimation d'objets d'art en ligne .

[39]: Arora, S., Jain, J., Rajwade, JM., Paknikar, K. M. (2009). Interactions of silver nanoparticles with primary mouse fibroblasts and liver cells. *Toxicol Appl Pharmacol* 236: 310-318.

[40]: Syafiuddin A, Salmiati, Salim MR, Kueh ABH, Hadibarata T, Nur H. A Review of Silver Nanoparticles: Research Trends, Global Consumption, Synthesis, Properties, and Future Challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society* [Internet]. 2017 consulté le 28 déc 2018];64(7):732-56.

[41]: Zhang, X., et al. (2016). Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *Drug delivery*, 23(9), 1867-1885.

[42]: Sweeney, R. Y., et al. (2016). Silver nanoparticles in biological and environmental matrices: a review of their potential for antimicrobial properties. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 34(2), 80-115.

[43]: Guitou, Marie-Anne.23 juin 2014,Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels.L'exemple du TiO2. s.l. : UNIVERSIT DE BORDEAUX, pp. 34-35.

[44]: Bsaibess, Talia.23 octobre 2015,Nanoparticules organiques ultra-brillantes pour l'imagerie biologique. s.l. : Chimieorganique Université de Bordeaux, HAL, p. 19.

[45]: Ostiguy, Claude, et al.mai 2010,Les nanoparticules de synthèse Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST. s.l. : l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), p. 10.

[46]: Sintubin L, Verstraete W, Boon N. Biologically produced nanosilver: current state and future perspectives. *Biotechnol Bioeng.* oct 2012;109(10):2422-36.

- [47]: Kurtz-Chalot , Andréa.28 novembre 2014,Internalisation cellulaire et effets biologiques de nanoparticules fluorescentes de silice. Influence de la taille et de la charge de surface. s.l. : Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, HAL, p. 20.
- [48]: Définition du terme Acide aminé , 19/11/2018, Acide aminé, doctissimo.
- [49]: PierreKAMOUN,15mai2023,proprietes-physico-chimiques-des-acides-amines libres, AMINOACIDES, universalis.fr.
- [50]: C.P. Han, X. Hou, H.C. Zhang, W. Guo, H.B. Li, L. Jiang, Enantioselective recognition in biomimetic single artificial nanochannels, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011)7644–7647.
- [51]: D.J. Xiong, M.L. Chen, H.B. Li, Synthesis of para-sulfonatocalix[4]arene-modified silver nanoparticles as colorimetric histidine probes, *Chem. Commun.* (7)(2008) 880–882.
- [52]: H. Qi, K.E. Shopsowitz, W.Y. Hamad, M.J. MacLachlan, Chiral nematic assemblies of silver nanoparticles in mesoporous silica thin films, *J. Am. Chem. Soc.* 133(2011) 3728–3731.
- [53]: D.G. Thompson, A. Enright, K. Faulds, W.E. Smith, D. Graham, Ultrasensitive DNA detection using oligonucleotide-silver nanoparticle conjugates, *Anal. Chem.* 80(2008) 2805–2810.
- [54]: M. Zhang, B.C. Ye, Colorimetric chiral recognition of enantiomers using the nucleotide-capped silver nanoparticles, *Anal. Chem.* 83 (2011) 1504–1509.
- [55]: C. P. Han and H. B. Li, *Small*, 2008, 4, 1344–1350.
- [56]: M. Trojanowicz and M. Kaniewska, *Electroanalysis*, 2009, 21, 229–238.
- [57]: (a) Y. Choi, N. H. Ho and C. H. Tung, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, 46, 707–709; (b) A. T. Gates, S. O. Fakayode and G. M. Ganea, *Langmuir*, 2008, 24, 4107–4113.
- [58]: L. X. Zeng, Y. J. He, Z. F. Dai, J. Wang, Q. Cao and Y. L. Zhang, *ChemPhysChem*, 2009, 10, 954.
- [59]: R. D. Rica, R. M. Fratila, A. Szarpak, J. Huskens and A. H. Velders, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, 50, 5704.
- [60]: I. S. Lim, D. Mott, M. H. Engelhard, Y. Pan, S. Kamodia, J. Luo, P. N. Njoki, S. Q. Zhou, L. C. Wang and C. J. Zhong, *Anal. Chem.*, 2009, 81, 689.
- [61]: M. Zhang and B. C. Ye, *Anal. Chem.*, 2011, 83, 1504.
- [62]: P. Filipczak, M. Borkowski, P. Chudobinski, April 2020, Sodium citrate stabilized Ag NPs under thermal treatment, electron-beam and laser irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 169, 107948.

- [63]: Simerjeet Parmar , Harwinder Kaur, Jagpreet Singh, 2022 Apr, Recent Advances in Green Synthesis of Ag NPs for Extenuating Antimicrobial Resistance, National library of medicine, 12(7), PMID: 35407234.
- [64]: MEENA Jayaprakash , Santhakumar Kannappan , December 2022, An overview of a sustainable approach to the biosynthesis of AgNPs for electrochemical sensors, Arabian Journal of Chemistry, Volume 15, Issue 12, 104324.
- [65]: T.makiabadi.(2010)etude de surface nanostructures :application a la spectroscopie ramanexaltee de surface et la resonance de plasmonslocalises.ecolepolytrchnique de .universite de nantes.
- [66]: P.C. Lee and D. Meisel, J. Phys. Chem. 86, 3391 (1982).
- [67]: Z.S. Pillai and P. V. Kamat, J. Phys. Chem. B 108, 945 (2004).
- [68]: J.Chem. Educ. 2019. Transformation of Silver Nanoparticles in Phosphate Anions: An Experiment for High School Students ,ACS publication, 546–552.
- [69]: J. Yu, X. Zhou, Adv. Mater. Sci. Eng. (2013).
- [70]: Ayoub Bensakhria ,7 novembre, 2017 , Spectrophotométrie UV et Visible – Considérations générales, Spectrophotométrie, analyticaltoxicology.
- [71]: E.-H. Benyahia, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, Thèse de Doctorat, Département de physique, MENTOURI, Constantine, 2012, p. 97.
- [72]: Dominique Gennet, Publié le 07.01.04 ,Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier ,Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.),CultureSciences-Chimie.
- [73]: B.Nadjat. (2017) synthèse verte, caractérisation et activité antibactérien de films composites alginate – nanoparticules d'argent-chitosane. Département de chimie. Université Abou-BekerBelkaid.Tlemcen
- [74]: Naous Mohamed, Feb2018, Schéma simplifié de l'appareillage du microscope électronique à transmission, researchgate .
- [75]: Halford, Bethany. "Reflections OnChemDraw". Retrieved 20 August 201.
- [76]: J.; Lee, J. Y.; Wang, D. I. C.; Ting, Y. P. ACS Nano 2007, 1, 429
- [77]: https://tel.archives-ouvertes.fr/tel/00827520/file/manuscrit_de_thA_se_final_Amandine_ANDRIEUX.pdf
- [78]: Li, H.;Bian, Y. Nanotechnology 2009, 20, 145502.
- [79]: D.R.B,ae,w.s.han ,J.M.Lin,s.Kang ,J.Y.Lee,Dkang,J.H.Jung. Langmuir 2010, 2181-2185.

[80]: Mandal, S. ; Gole, A.; Lala, N.; Gonnade, R.; Ganvir, V.; Sastry,M.

[81]: Templeton, A. C. ; Chen, S.; Gross, S. M.; Murray, R. W. Langmuir1999, 15, 66.ngmuir
2001, 17,6262.

عنوان المذكرة : عملية تفعيل جسيمات النانو الفضية المعدلة بواسطة ن-استيل-ل-سيسيتين من اجل الكشف الانتقائي عن ل-تيروزين.

المؤطر: بوصوار إيمان

الاسم: نبيلة

اللقب : عماج

ايمان

ميزات

الملخص :

جسيمات النانو الفضية هي جسيمات فضة ذات حجم صغير جداً يتراوح بين 1 إلى 100 نانومتر. تتميز هذه الجسيمات بخصائص فريدة تجعلها مثيرة للاهتمام في مجالات متعددة من أهمها الطب. تمتلك جسيمات النانو الفضية سطحاً كبيراً مقارنة بحجمها الصغير، مما يعزز تفاعلها مع البيئة المحيطة حيث يتم استخدامها في تصنيع الأدوات المضادة للميكروبات .

في هذه الدراسة، قمنا بوصف عملية تفعيل جسيمات النانو الفضية المعدلة بواسطة ن-استيل-ل-سيسيتين من اجل الكشف عن ل-تيروزين وقد تم فحصها بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و الأشعة تحت الحمراء والمجهر الالكتروني . كشفت نتائج التحاليل بان جسيمات لنانو المعدلة بواسطة ن-استيل-ل-سيسيتين اصبحت لديها القدرة على الكشف الانتقائي عن ل-تيروزين.

الكلمات المفتاحية: جسيمات النانو الفضية – سترات الصوديوم – ن-استيل-ل-سيسيتين – ل-تيروزين – الكشف. الانتقائي.

Titre du mémoire : Fonctionnalisation des Nanoparticules d'Argent par N-Acétyle-L-Cystéine pour la détection sélective de L-Tyrosine .

Nom: AMADJ

prénom : Nabila

Encadreur: BOUSSOUAR Imène

MIZAT

Imane

Résumé :

Les nanoparticules d'argent sont de très petites particules d'argent dont la taille varie de 1 à 100 nanomètres. Ces particules présentent des caractéristiques uniques qui les rendent intéressantes dans divers domaines, notamment en médecine. Les nanoparticules d'argent possèdent une grande surface par rapport à leur petite taille, ce qui favorise leur interaction avec l'environnement. Elles sont utilisées dans la fabrication d'outils antimicrobiens.

Dans cette étude, nous avons décrit le processus de la fonctionnalisation des nanoparticules d'argent par N-Acétyle-L-Cystéine pour la détection de L-Tyrosine, Elles ont été analysées à l'aide de la spectroscopie UV-visible, de la spectroscopie infrarouge et de la microscopie électronique. Les résultats des analyses ont révélé que les nanoparticules d'argent modifiées avec la N-Acétyle-L-Cystéine étaient capables de détecter sélectivement la L-Tyrosine.

Mots clés : Nanoparticules d'argent, citrate de sodium, N-Acétyle-L-Cystéine, L-Tyrosine, détection sélective.

Dissertation title: Functionalization of Silver Nanoparticles by N-Acetyl-L-Cysteine for the selective detection of L-Tyrosine.

Name: AMADJ

First name: Nabila

Directed by: BOUSSOUAR Imene

MIZAT

Imane

Abstract:

Silver nanoparticles are extremely small silver particles ranging in size from 1 to 100 nanometers. These particles have unique properties that make them interesting in various fields, particularly in medicine. Silver nanoparticles have a large surface area compared to their small size, which enhances their interaction with the surrounding environment. They are used in the manufacturing of antimicrobial tools.

In this study, we described the process of functionalizing silver nanoparticles using N-Acetyl-L-Cysteine for the selective detection of L-Tyrosine. They were analyzed using UV-visible spectroscopy, infrared spectroscopy, and electron microscopy. The results of the analysis revealed that the silver nanoparticles modified with N-Acetyl-L-Cysteine were able to selectively detect L-Tyrosine.

Key words : Silver nanoparticles, sodium citrate, N-Acetyl L-Cysteine, L-Tyrosine, selective detection.